

Гидрогеохимия урана и тория



Вода является основным компонентом, обуславливающим миграцию радиоактивных элементов в зоне гипергенеза. Благодаря движению раствора и диффузии растворенных компонентов непрерывно совершаются изменения в составе вещества земной коры. Поэтому для геохимии радиоактивных элементов очень важно знание закономерностей их миграции и концентрирования в водах зоны гипергенеза.

Виды вод	Объем, млн.км ³	%
Морские воды	1370	94
Подземные (без почвенных)	61,4	4
Лед и снег горно-складчатых областей	24	2
Поверхностные воды суши (озера, реки, болота, почвы)	0,5	0,4
Атмосферные воды	0,015	0,01
Воды в живых организмах	0,00005	0,0003
Итого	1456	100
Общая масса $1456 \cdot 10^{21}$ г.		

Зональность подземных вод

При анализе миграции элементов в зоне гипергенеза необходимо учитывать вертикальную зональность подземных вод. Принято выделять два типа зональности: 1) в породах с положительной среднегодовой температурой; 2) в многолетнемерзлых породах (Черников, 1981).

В породах с положительной среднегодовой температурой по современным представлениям область циркуляции приповерхностных вод может быть разделена на три зоны:

1. **активного водообмена** (верхняя), воды которой находятся выше базиса эрозии в сфере дренирующего воздействия местной гидрографической сети;
2. **затрудненной циркуляции** (средняя), находящаяся под влиянием отдельных дрен;
3. **застойного водного режима** (нижняя), характеризующаяся сменой вод в течение геологического времени.

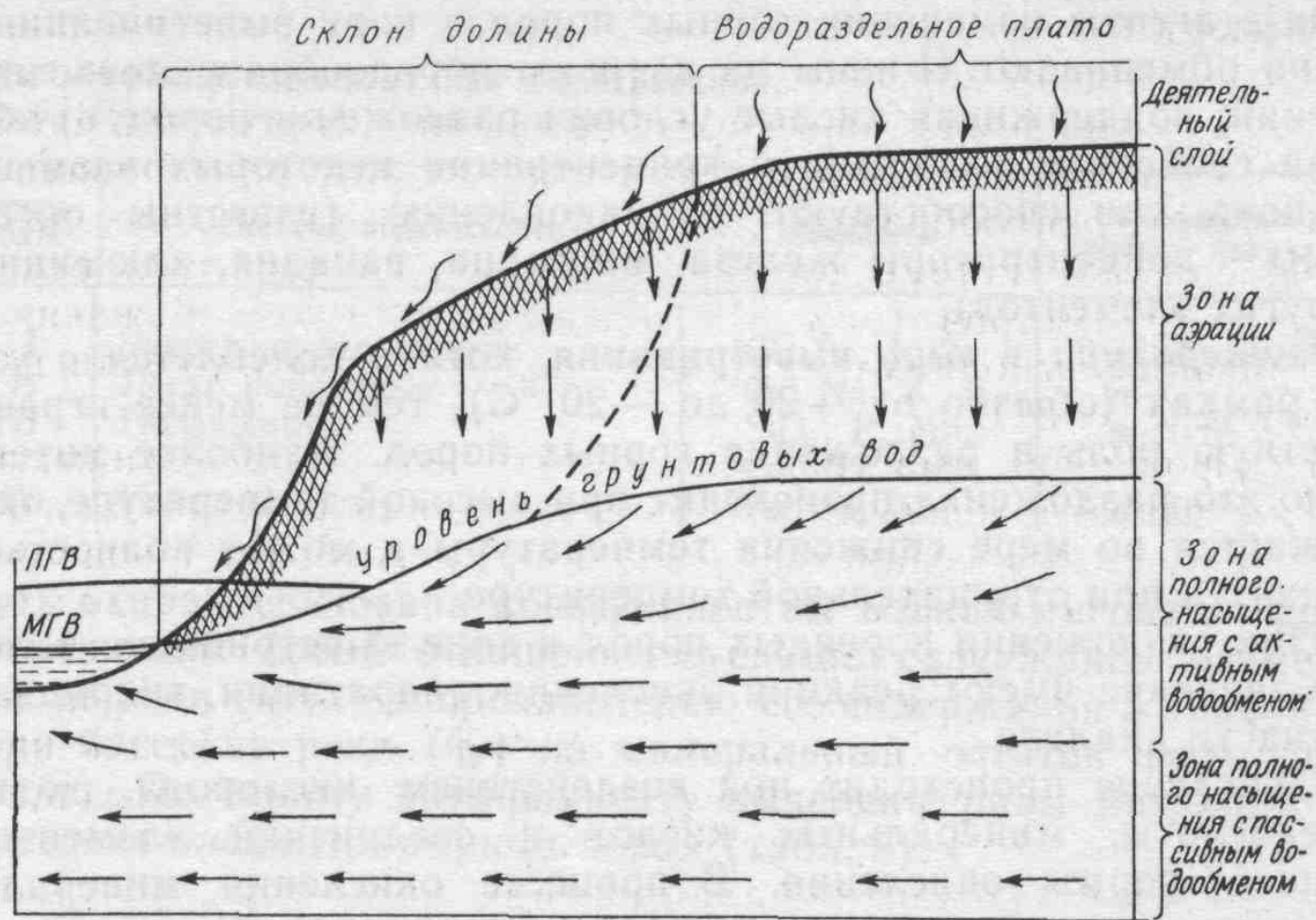


Рис. 83. Схема циркуляции подземных вод при благоприятных условиях инфильтрации осадков. По А. Лыкошину (с добавлениями).
 Горизонты речной воды; ПГВ — паводковый, МГВ — меженный

Зона активного водообмена

Зона активного водообмена как правило *насыщена кислородом и углекислотой*, поэтому обладает значительной окисляющей и растворяющей способностью. Особенно агрессивны воды этой зоны на участках окисления сульфидных месторождений, где они *обогащены сульфат-ионами*. В составе зоны активного водообмена принято выделять три подзоны:

- **Подзона просачивания** – самая верхняя, расположенная между поверхностью и уровнем грунтовых вод. Все поры и трещины этой подзоны не полностью, спорадически, главным образом после дождей и снеготаяния, заполняются водой;
- **Подзона сезонных или многолетних колебаний уровня подземных вод** характеризуется тем, что после снеготаяния и длительных дождей зеркало подземных вод поднимается, а в засушливый период – опускается;
- **Подзона насыщения** характеризуется постоянным заполнением пор и трещин растворами. Питание этой подзоны осуществляется за счет просачивания сверху вод, насыщенных свободным растворенным кислородом, а также за счет подтока из области питания и поступления газов и напорных вод из глубинных источников, лишенных свободного кислорода, а иногда и обогащенных восстановителями.

Зона затрудненной циркуляции

Зона затрудненной циркуляции подземных вод характеризуется напорным режимом. Она наблюдается в глубоких частях проточных артезианских бассейнов. По сравнению с водами верхней зоны растворы здесь **не содержат свободного кислорода и часто насыщены азотом, метаном, сероводородом.**

Зона застойного водного режима

Зона застойного водного режима характерна для глубокозалегающих водоносных комплексов и для гидрогеологических изолированных структур. Растворы этой зоны имеют повышенную минерализацию, часто повышенную температуру, **обогащены азотом, метаном, сероводородом и углекислотой.**

В соответствии с гидродинамической зональностью отмечается **изменение и химического состава водоносной системы**, которое проявляется в увеличении минерализации, изменении состава и количества растворенных солей, газов, органических веществ, величин рН и Eh и др. показателей.

Содержание урана и тория в водах зоны гипергенеза

Поверхностные воды

Вода морей и океанов

Среднее содержание урана и тория в природных водах
(по С.Л. Шварцеву, 1998), мкг/л

Элемент	Речные воды (Livingston, 1963; Turekian, 1969)	Подземные воды зоны гипергенеза	Морская вода (Turekian, 1969)	Коэффициент концентрации в морских водах относительно подземных
U	0,04	1,31	3,3	2,52
Th	0,1	0,24	0,0004	0,002
Th/U	2,5	0,18	0,0001	0,0008

Уран в морской воде

Содержание урана в морской воде по разным оценкам колеблется от 0,3 до $3,7 \times 10^{-7}\%$. Согласно наиболее поздним оценкам его среднее содержание в мировом океане составляет $3 \times 10^{-7}\%$. На фоне относительно равномерного распределения солей в морской воде установлена *неравномерность распределения в ней урана как в горизонтальном направлении, так и по вертикали*. Это явление установлено не только для прибрежных участков и внутриконтинентальных морей, но и для открытого океана (Основные..., 1963). По Р. Лофвендаль (1987) содержание урана в морской воде зависит от солёности. При солёности 35‰ оно составляет $3,3 \times 10^{-7}\%$. Вблизи континентов различия в содержании урана вызваны прежде всего влиянием речного стока, в особенности многоводных рек.

Торий в морской воде

Оценки среднего содержания тория в морской воде еще более разнообразны. Многочисленные определения тория в морской воде дают оценки содержания, различающиеся на два порядка – $0,6-280 \times 10^{-4}$ мкг/л. Е. Г. Гуревич с соавторами и В.А. Ветров принимают за среднюю величину содержание 1×10^{-4} мкг/л. При этом в материале взвеси содержится 0,3 г/т тория, в планктоне – 0,1 г/т, т.е. во взвешенном состоянии в океанической воде содержится $0,6 \times 10^{-4}$ мкг/л, в растворенном – 1×10^{-4} мкг/л (около 60%).

Торий-урановое отношение

Очевидно, что при принятии любой из оценок содержания урана и тория в водах морей и океанов, торий-урановое отношение будет довольно низким, менее 0,1. Эти значения существенно ниже средних данных для горных пород и подчеркивают слабые миграционные свойства тория в водах зоны гипергенеза

Речные и озерные воды

Среднее содержание урана в речных водах составляет 0,04 мкг/л, тория – 0,1 мкг/л. Более поздние оценки дают на порядок более высокие значения для урана – 0,4-0,5 мкг/л (Иванов, 1997) Оценки содержания тория в речной воде согласно современным данным В. А. Ветрова (1996) составляют 0,1 мкг/л Th.

Торий-урановое отношение при этом близко к среднему значению для осадочных горных пород и на треть ниже среднего для земной коры. При низкой растворимости тория в водах этот факт говорит о том, что значительная доля урана и тория в речных водах мигрирует в составе взвеси. Согласно Н.А. Титаевой (1992), в речных водах торий распространен в основном в виде тонкой взвеси, а содержание растворимой формы в воде составляет $n \times 10^{-4}$, $n \times 10^{-2}$ мкг/л.

Среднее содержание урана и тория в природных водах, мкг/л (Шварцев, 1998)

Элемент	Речные воды (Livingston, 1963; Turekian, 1969)	Подземные воды зоны гипергенеза	Морская вода (Turekian, 1969)	Коэффициент концентрации в морских водах относительно подземных
U	0,04	1,31	3,3	2,52
Th	0,1	0,24	0,0004	0,002
Th/U	2,5	0,18	0,0001	0,0008

Речные воды

На содержание растворенного урана в речных водах оказывает влияние **климатическая зональность**. Особенно отчетливо это проявлено в отношении малых рек. В засушливых районах в водах рек отмечается более высокое содержание урана, чем в районах с избыточным увлажнением (Основные ..., 1963). При этом *для малых рек из одной климатической зоны* определяющее влияние на содержание в воде урана и тория оказывают **особенности состава области питания**.

Поверхностные воды весьма неоднородны по содержанию урана. Так, исследование коллектива специалистов Томского политехнического университета (Копылова и др., 1996) показало, что в поверхностных водах юга Западной Сибири содержание урана изменяется от 0,025 до 100 мкг/л (табл).

Содержание урана в водах юга Западной Сибири (по Ю.Г. Копыловой и др., 1996)

Район и год исследования	Среднее (размах колебаний), г/л×10 ⁻⁶	Число точек анализа
Северная часть Горного Алтая, Сараса, 1970	2,3 (<0,025-6,5)	134
Кузнецкий Алатау, западный склон, 1970	0,52 (<0,025-3,3)	144
Кузнецкий Алатау, восточный склон, 1994	0,38 (0,11-5,3)	41
Хакасия, бассейн р. Туим, 1994	6,0 (3,2-24)	10
Салаир, бассейн рр. Ик, Суенга, 1978-1980	0,39 (0,05-19)	286
Салаир, бассейн р. Берди, 1989	0,91 (0,067-5,3)	146
Колывань-Томская зона, 1965	0,79 (0,025-100)	180
г.Томск, 1992	1,0 (0,05-48,9)	119
г.Томск, бассейн р. Б.Киргизка, 1992	0,52 (0,047-19,6)	213
г.Томск, бассейн р. Ушайка, 1993	0,76 (1,1-9,6)	260
г.Томск, снег	0,13 (0,063-0,3)	75

Озерные воды

Распределение урана в озерных водах неравномерно и во многом определяется климатической зональностью. Содержание его варьирует от 3×10^{-2} до $n \times 10^{+2}$ мкг/л. Наиболее низкие концентрации характерны для проточных высокогорных озер и озер северных широт. И те и другие отличаются низкой общей минерализацией. В России климатическая зональность отчетливо проявлена в направлении с севера на юг от областей с избыточным увлажнением к степным засушливым районам. В этом направлении отчетливо **возрастает как общая минерализация озерных водоемов, так и содержание урана.**

Содержание урана в озерах зависит от ряда факторов (речной сток, осаждение с илами и др.), и зависимость концентрации урана от общей минерализации воды более сложная, чем простая арифметическая

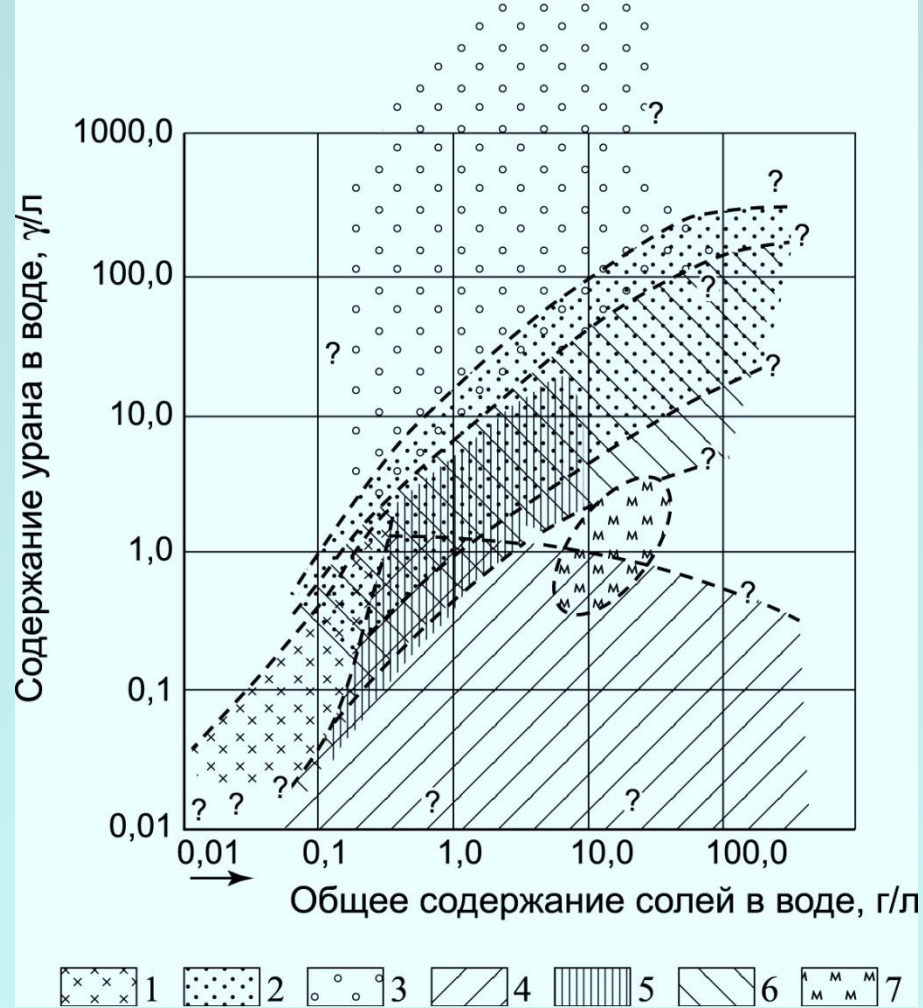


Схема взаимосвязи между общей минерализацией и содержанием урана для различных типов природных вод (по А.И. Германову, 1963).

1 – атмосферные осадки; 2 – грунтовые воды вне участков выщелачивания ранее накопленных в породах каменной соли, гипса и других воднорастворимых солей; 3 – воды урановых месторождений в окислительной обстановке; 4 – подземные воды в восстановительной обстановке; 5 – речные воды; 6 – озерные воды; 7 – морские воды.

Подземные воды

Подземные воды являются важным фактором перераспределения первично конституциональных содержаний урана в проницаемых отложениях платформенных артезианских бассейнов и обрамляющих их складчатых областей.

Накопленный к настоящему времени материал по закономерностям распределения радиоактивных элементов в подземных водах свидетельствует об их зональном распределении как в латеральном направлении, так и в разрезе гидрогеологических структур.

В подземных водах содержание урана подвержено большим колебаниям – от 0,1 мкг/л до 2,5 г/л (Иванов, 1997). В районах с фоновым его содержанием в породах, нормальными значениями рН и умеренным климатом они обычно низкие.

А.Н. Токарев (1956) разработал систематику природных вод по степени их ураноносности, не потерявшую своего значения и сейчас. Из нее видно, что воды кор выветривания, глубоких тектонических зон и особенно воды интенсивного водообмена урановых месторождений обогащены ураном.

Группировка природных вод по содержанию U (по А.Н. Токареву, 1956)

Тип вод	Природные обстановки	Содержание урана, г/л	
		От – до	среднее
Поверхностные	Океаны и моря	$3,6 \times 10^{-8} - 2,5 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$
	Озера	$2,0 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-6}$
	Реки	$2,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-7}$
Подземные, осадочных пород	Зона интенсивного водообмена	$2,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
	Зона весьма затрудненного водообмена	$2,0 \times 10^{-8} - 6,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$
Кислых магматических пород	Зона интенсивного водообмена (воды коры выветривания)	$2,0 \times 10^{-7} - 3,0 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-6}$
	Зона затрудненного водообмена (воды глубоких тектонических трещин)	$2,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$
Урановых месторождений	Зона интенсивного водообмена (воды зоны окисления)	$5,0 \times 10^{-5} - 9,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$
	Зона затрудненного водообмена (воды зоны восстановления)	$2,0 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$

С.Л.Шварцевым (1998) приведен обзор данных по содержанию большой группы химических элементов в подземных водах зоны гипергенеза различных ландшафтно-климатических зон (табл.).

Анализ этих данных показывает, что **с аридизацией климата и ростом общей минерализации подземных вод зоны гипергенеза возрастает содержание урана.** Эта тенденции ярко выражена и в пределах одной климатической зоны. Такая закономерность позволяет сделать вывод, что ***климатический фактор при близком составе и проницаемости водовмещающих пород является определяющим для накопления урана в водах.*** При том, что по мере роста солености вод количество химических элементов, способных оставаться и концентрироваться в жидкой фазе неуклонно уменьшается, содержание урана продолжает устойчиво расти.

Несмотря на то, что **торий** отличается существенно меньшей подвижностью в водах зоны гипергенеза, его **распределение по климатическим зонам подчиняется той же закономерности,** что и распределение урана.

Содержание U и Th в подземных водах зоны гипергенеза (по С.Л. Шварцеву, 1998)

Типы вод	U, мкг/л	Th, мкг/л	Th/U
Тропического и субтропического климата, в том числе:	0,90	–	–
Зона субтропических лесов	0,7	–	–
Зона сухих саванн и степей	1,2	–	–
Многолетней мерзлоты, в том числе:	0,25	0,07	0,28
Северо-болотные ландшафты	0,18	–	–
Тундровые ландшафты	0,25	–	–
Северо-таежные ландшафты	0,34	–	–
Умеренно влажного климата, в том числе:	0,51	0,11	0,22
Болотные ландшафты	0,38	0,09	0,24
Смешанно-лесные ландшафты	0,42	0,06	0,14
Южно-таежные ландшафты	0,51	0,08	0,16
Лесостепные и степные ландшафты	0,75	0,21	0,28
Горных областей, в том числе:	0,57	0,14	0,25
Высокогорные и горно-луговые ландшафты	0,1	–	–
Горно-лесные и горно-таежные ландшафты	0,61	0,19	0,31
Горно-степные ландшафты	1,08	0,08	0,07
Аридного климата, в том числе:	4,32	0,8	0,19
Умеренно-континентальная зона	2,83	0,8	0,28
Сухая тропическая зона	5,82	–	–
Среднее для вод зоны гипергенеза	1,31	0,24	0,18

Торий-урановое отношение

Хотя уран и торий совместно концентрируются в водах с ростом их минерализации, *торий-урановое отношение при этом уменьшается*. Это связано с более интенсивным накоплением урана в водах, чем тория и подчеркивает более слабую миграционную способность тория в условиях зоны гипергенеза по отношению к урану.

Хлоридные воды более благоприятны для миграции урана, чем сульфатные и содовые??. На это указывает более высокое его содержание в хлоридных водах. Водорастворимые соли грунтовых вод богаче ураном, чем минерализованный остаток пластовых вод. **Количество урана отчетливо снижается с повышением глубины залегания подземных вод.** На глубинах более 1 км не установлено содержания урана более 1 мкг/л и с глубиной оно еще более снижается.

Типы вод умеренно континентальных областей	U, мкг/л	Th, мкг/л
Содовые воды	2,3	—
Сульфатные воды	1,8	—
Хлоридные воды	4,4	—
Среднее	2,8	0,8

Особый тип распределения урана характерен для пластовых вод нефтяных месторождений. Для пластовых вод в зоне водно-нефтяного контакта характерно **высокое содержание радия и низкое содержание урана**. Содержание тория в водах на уровне фона. Отмечено, что содержание урана снижается в направлении к залежи нефти, а в нефтяной залежи, наоборот, увеличивается в направлении к водно-нефтяному контакту (Богомоллов и др., 1982 и др.). Согласно данным Н.А. Титаевой (2005) источником радия, тория и урана в водах являются вмещающие породы. Процесс нарушения радиоактивного равновесия обусловлен слабой подвижностью урана в растворах в связи со значительной долей восстановителей (в основном органики и H_2S) в водах и высокой подвижностью радия. В пластовых водах присутствуют также дочерние продукты распада тория без самого Th^{232} , что свидетельствует о том, что процесс обогащения пластовых вод является современным и достаточно быстрым (через 40 лет они бы полностью распались).

Формы миграции урана и тория в водах зоны гипергенеза.

1. **Механическая миграция.** Уран и торий совместно мигрируют во взвешях в составе устойчивых к химическому выветриванию минералов.
2. **Миграция в форме сульфатных соединений.** Этот тип миграции характерен только для кислых сульфатных вод. Такие условия возможны в зонах окисления сульфидных месторождений. В такой форме мигрирует U^{6+} и U^{4+} , например, в форме $UO_2(SO_4)_2^{2-}$.
3. **Миграция в виде хлоридных соединений.** Характерна для кислых хлоридных вод.
4. Уран мигрирует **в виде ионов уранила** UO_2^{2+} или $UO_2(OH)^+$, а также $UO_3 \cdot H_2O$ и $UO_3 \cdot 2H_2O$ при pH 4,5-7,5.
5. В водах, содержащих ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} установлена миграция урана **в виде уранил-карбонатных комплексных соединений** с Na, Ca и Mg в виде ионов $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ при pH 4,5-6,5 или $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ при более высоких значениях pH.
6. Миграция **в виде органических комплексов**, которые могут существовать как в слабощелочных, так и слабокислых водах. Установлены комплексы урана и тория с фульвокислотами и гуминовыми кислотами.
7. Торий в морской и речной воде может мигрировать **в форме сложных гидроксокомплексов** типа ThO_2OH^+ , $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_4^0$, $Th_6(OH)_5^{9+}$.
8. Торий в морской воде может присутствовать в микроконцентрациях в форме малоустойчивого положительно заряженного комплекса $[Th(CO_3)_5]^{6+}$, легко сорбируемого глинистыми минералами.

Торий

В подземных водах максимальный коэффициент водной миграции тория должен иметь место в кислых и щелочных водах. В этом отношении Th похож на Zr. Основные формы нахождения тория в подземных водах: $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, ThF_n^{4-n} , $\text{Th}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_n^{2-n}$. Самая высокая концентрация тория установлена в водах содовых озер (Cl-CO₃-Na) аридной зоны и в грунтовых водах (HCO₃-Ca, SO₄-Ca) месторождений редких элементов. В первом случае в водах с минерализацией до 100 г/л содержится до $n \times 10$, $n \times 100$ мкг/л, во втором – 0, n , n мкг/л тория.

Уран

Коэффициент водной миграции урана – 3,1 (Са – 3.3, Mg – 2,3), гораздо выше, чем у тория – 0,07 (Cr – 0,08; Zr – 0,02). Шестивалентный уран – ион уранила (UO_2) хорошо растворим в воде. Простые ионы и комплексы U^{6+} , особенно карбонатные (CO_3 , HCO_3), а также OH^- , SO_4^{2-} , J и др легко мигрируют в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах. В океанической воде основной формой нахождения урана является $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Кроме этих соединений уран может содержаться в водах в коллоидной форме, в виде зелей гидрооксида $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^n$, комплексных щелочно-гуматных и уран-органических соединений, а также, возможно, в форме гидроксиуранилсиликатного соединения типа $(\text{UO}_2(\text{OH})) \cdot (\text{HSiO}_3)$ в силикатных водах (Иванов, 1997).

При наличии в водах CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ атм) в системе U-O- H_2O - CO_2 при pH = 6 устойчивы различные **карбонатные комплексы уранила** (UO_2CO_2^0 , $\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}$ и др.). В обычных природных водах большое значение имеют также **фосфатные** ($\text{UO}_2(\text{HPO}_4)^{2-}$ при pH 4-8, а в кислых водах – **сульфатные и фторидные комплексы**. Установлена корреляция между содержанием урана и **хлоридами**.

Присутствие в водах кислорода, уголекислоты, а также кальция и магния способствуют растворимости урана. Обратное воздействие оказывает метан и другие восстановители.

1821 оноос хойш Монголчууд өргөн дэлгэр хэрэглэсээр ирсэн Ар Жанчивлан рашааныг ходоод гэдэс, элэг цес, бөөр нуруу, чихрийн шижин, нойр булчирхай зэрэг дотосд эд эрхтний архаг үрэвслийн үед эмчилгээний журмаар хэрэглэнэ. Мөн дээрх өвчнүүдээс урьдчилан сэргийлэх, биеийн эсэргүүцлийг сайжруулах, бодисын солилцооны үйл ажиллагааг тэнцвэржүүлэх, хоолны шингэцийг сайжруулах болон бүх төрлийн хордлогыг тайлах зорилгоор тогтмол ууж хэрэглэх нь эрүүл мэндэд ач тустай

РАШААНД ЭРДЭСИЙН ТУНАДАС ҮҮСЧ БОЛНО



THE 800th
ANNIVERSARY OF
GREAT MONGOLIAN STATE

Since 1821
MNS 3651-2004

Bottled
at source

AR
Janchivlan

Naturally sparkling mineral water

0.33L

Sodium + Potassium	116.4 mg/L
Calcium	154.3 mg/L
Sodium Chloride	230.21 mg/L
Magnesium	4.9 mg/L
Chloride	13.84 mg/L
Sulphate	33.62 mg/L
Ferrium	-
Radi	10-18.5 mg/L
Ammonium	1.0 mg/L
Cuprium	1.0 mg/L
Mangani	0.5 mg/L
Florid	1.5 mg/L
Selen	0.05 mg/L
Uran	1.8 mg/L
Fenol	0.01 mg/L
Other organic elements	15 mg/L



Bottled by Soft Trade

Утас: 976-11-351044

www.armineral.mn

Хадгалах хугацаа 4 сар

Хадгалах нөхцөл +5 -/+20° гр.цельс



THE 800th
ANNIVERSARY OF
GREAT MONGOLIAN STATE

Цооногос
савлав

AR
Жанчивлан

Байгалаасаа газрт