

На правах рукописи



Восель Юлия Сергеевна

**ГЕОХИМИЯ УРАНА В СОВРЕМЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР (ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И
ИЗОТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)**

Специальность 25.00.09 - Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Научный руководитель

Страховенко Вера Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН

Официальные оппоненты

Рихванов Леонид Петрович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет».

Киселев Георгий Петрович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экологических проблем Севера УрО РАН.

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

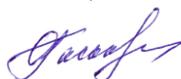
Защита состоится «24» февраля 2016 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 003. 067. 02, созданного на базе ИГМ СО РАН, в конференц-зале.

Адрес 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга 3.

Факс: (383) 333-27-92; e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН. Автореферат разослан «15» января 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,



д.г.-м.н. Гаськова О.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В современных океанических восстановленных осадках многими исследователями установлено накопление урана и резкое увеличение его концентрации в определённых горизонтах (Геохимия диагенеза..., 1980; Klinkhammer, Palmer, 1991; Mangini et al., 2001). Похожая картина наблюдается и в глубоководных озерах, в частности, в озере Байкал (Гавшин, 1998; Гранина, 2008). Накопление U объясняют восстановлением уранил-иона и формированием собственных соединений U(IV). В результате концентрация уранил-ионов в поровом растворе уменьшается, формируется градиент и, как следствие, возникает непрерывная миграция уранил-ионов вглубь осадка из водной толщи (Anderson, 1982). В то же время в верхних горизонтах осадков концентрируются гидроксиды Fe и Mn (Геохимия диагенеза..., 1980). Предполагается, что восстановленные в нижних слоях ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} мигрируют вверх по разрезу, где они вновь окисляются кислородом и выпадают в осадок, образуя окисленный слой (Страхов, 1968). Собственные аутигенные минералы U(IV) обнаружены методом электронной микроскопии и микродифракции только в фосфоритах континентальных шельфов (Батурин, 1975, 2004). В других современных океанических и озерных осадках собственные минералы U(IV) не удалось зафиксировать ни с помощью электронной микроскопии ни других методов. Таким образом, возможность образования соединений U(IV) в осадках до сих пор остается только гипотезой. В то же время изменения валового содержания U в разрезах океанических отложений уже широко используется при палеоклиматических реконструкциях в качестве маркера восстановительных обстановок в этих осадках, поскольку предполагается, что эти резкие изменения происходят благодаря появлению в них фаз U(IV) (Mangini et al., 2001; Charraz et al., 2010). Этот маркер иногда используют также и для описания восстановительных условий в осадках малых озер при локальных палеореконструкциях климата голоцена (Склярков, 2010). В отличие от гидроксидов Mn и Fe минеральные фазы U(IV) химически инертны и их наличие удобно использовать не только как маркер современных восстановительных условий в осадках, но и древних. Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью получения убедительных свидетельств образования соединений U(IV) в осадках, и данных об их содержаниях.

По сравнению с глубоководными водоемами более удобны для исследования малые озера. В частности, есть возможность выбрать озера с

высокими изотопными отношениями $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и высокими содержаниями U в воде и осадках, что облегчает проблемы с точностью измерений.

Цель работы. Изучение форм нахождения урана в современных карбонатных осадках малых озер для обнаружения свидетельств образования собственных минеральных фаз урана (IV) на ранних стадиях диагенеза.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Провести модификацию существующей методики селективного растворения и изучить распределение форм урана в разрезах осадков озер. Выявить присутствие слаборастворимых новообразованных фаз U. Провести проверку их химических свойств.

2) На основании измерения активностей изотопов ^{234}U и ^{238}U разработать подход для оценки количества новообразованных собственных минеральных фаз U в современных осадках. Определить распределение новообразованных фаз U по разрезам изучаемых осадков.

3) Разработать подход, позволяющий измерять количество Mn в окси/гидроксидных фазах карбонатных осадков для оценки окислительно-восстановительных условий в изучаемых разрезах.

Практическая значимость работы. Результаты проведенного исследования позволили обосновать модель концентрирования урана на начальных этапах процесса диагенеза карбонатных осадков. Этот вопрос весьма важен, поскольку информация о точных механизмах накопления урана в экзогенных условиях представляет интерес в свете поисков месторождений урановых руд.

Получены распределения собственных новообразованных минеральных фаз U(IV) в разрезах осадков, что представляет значительный интерес в связи с тем, что их распределение дает ценную информацию о редокс условиях по разрезу осадков, и может быть использовано при палеоклиматических реконструкциях.

Научная новизна. Для более детального разделения аутигенного и литогенного урана в работе применен предложенный автором модифицированный метод селективного растворения донных осадков в сочетании с методом альфа-спектрометрии (использование изотопного отношения). Это позволило получить информацию о распределении собственных минералов урана (IV) в колонках озерных осадков.

Впервые использовано сочетание метода селективного растворения и метода ЭПР для разделения марганца, связанного в оксиды и гидроксиды, от

марганца, входящего в карбонаты, что дало возможность построить кривые распределения его форм вглубь по разрезам карбонатных осадков.

Распределение U(IV) и оксидов Mn по разрезу дало возможность определить положение окислительно-восстановительной границы в осадках.

Защищаемые положения

1) В осадках изученных озер доминируют подвижные (ионообменные и связанные с гидроксидами Fe и Mn, карбонатами и органическим веществом) формы урана. Изотопные отношения этих форм U соответствуют изотопным отношениям озерных вод, что свидетельствует об их аутигенном происхождении.

2) По вертикальным профилям изученных донных осадков выделяются горизонты, где в твердом остатке, оставшемся после четырех стадий селективного растворения, изотопное урановое отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ значительно превышает 1, что свидетельствует о присутствии слаборастворимых новообразованных фаз урана в этих остатках. Показано, что эти формы по своим химическим свойствам соответствуют собственным минеральным фазам U(IV). Данные радиографии не противоречат существованию таких фаз.

3) Новообразованные слаборастворимые формы U распределяются в вертикальном профиле озерных отложений не равномерно и локализованы в восстановленной части разреза, что подтверждает его присутствие в виде собственных минеральных фаз U(IV). В профилях донных осадков не выявлено связи между изменением валовых концентраций урана и сменой окислительно-восстановительных условий.

Фактический материал. В основу диссертации положен материал, собранный автором в полевые сезоны 2008-2013гг. В целом отобраны компоненты 6 озерных систем (донные осадки, почвы водосбора, вода). Проведено селективное растворение 42 образцов озерных осадков, 5 образцов почв водосбора. Методами атомной абсорбции, альфа- и гамма-спектрометрии было проведено более 1000 элементоопределений, проведены рентгенофазовый анализ и исследование осадков с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии и ЭПР спектроскопии. Характер пространственного распределения U в осадках изучен с помощью метода нейтронно-осколочной автордиографии.

Апробация работы. Основные результаты были доложены на российских и международных научных конференциях: The 6th International Siberian Early Career GeoScientists Conference, Новосибирск, 2012; IV

Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России ", Владивосток 2012; XXV Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», Иркутск, 2012; Goldschmidt2013 Conference, Флоренция 2013; II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция, Республика Хакасия, 2014; Всероссийская научная конференция с международным участием «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах», Новосибирск, 2014; VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле, Новосибирск, 2014; XXXVI всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», Иркутск, 2015; Вторая Всероссийская конференция «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Владивосток 2015.

Личный вклад соискателя. Автор лично участвовал в полевых работах, в постановке задач, принимал непосредственное участие в планировании, подготовке и проведении экспериментов, в обработке и интерпретации экспериментальных данных, выполнении расчетов и формулировании выводов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов определяется комплексным характером выполненных исследований, большим объемом фактического материала, удачным подбором объектов исследования, тщательной пробоподготовкой, использованием современных высокочувствительных аналитических методов, а также апробацией результатов исследований на российских и зарубежных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения, списка литературы, содержащего 132 наименований, а также 58 рисунков и 13 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность: научному руководителю д.г.-м.н. Страховенко В.Д. за помощь и постоянное внимание к работе, д.г.-м.н. Жмодику С.М., д.г.-м.н. Летниковой Е.Ф., к.г.-м.н. Лазаревой Е.В., д.г.-м.н. Аношину Г.Н., д.г.-м.н. Рослякову Н.А., д.г.-м.н. Леоновой Г.А., к.г.-м.н. Щербову Б.Л., к.г.-м.н. Кропачевой М.Ю. за ценные консультации и советы при подготовке диссертации, вед. инж. Макаровой И.В., к.г.-м.н. Бондаревой Л.Г., к.г.-м.н. Мельгунову М.С., вед. инж. Ивановой Л.Д., к.ф.-м.н. Стасю Д.В. за большую помощь в проведении работы и аналитические измерения. Автор выражает искреннюю благодарность за

поддержку всем коллегам по лаборатории Геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН и всем друзьям.

Работа выполнена в рамках плановых тем НИР ИГМ СО РАН и финансово поддержана грантами РФФИ № 12-05-31087мол_а, 13-05-00341_а, 14-05-00139_а, 15-35-21024мол_а_вед.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, определяются основные цели и задачи исследования, приводятся положения выносимые на защиту, формулируется научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объеме.

Первая глава это литературный обзор, где рассмотрены основные химические свойства природных соединений U, приводятся необходимые сведения о геохимии урана в природных процессах и о применении изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при исследовании современных экзогенных процессов. Рассмотрены процессы, идущие в ходе раннего диагенеза осадков с участием U, Fe и Mn. Констатируется, что увеличение концентраций U в глубине океанических осадков соответствует гипотезе о восстановлении ионов UO_2^{2+} и формировании собственных минеральных фаз U(IV). В озёрных осадках наблюдается более сложная картина, что, однако, легко объясняется разнообразием условий их существования. На примере лабораторных исследований обсуждается роль бактерий в образовании фаз U(IV) в присутствии оксидов Fe и Mn. Сделано заключение, что все полученные ранее данные можно рассматривать лишь как косвенные подтверждения образования собственных минеральных фаз U(IV) в океанических и озерных осадках.

Во второй главе приводится описание методик пробоотбора компонентов озерных систем, аналитических методов измерения (альфа- и гамма-спектрометрия, атомная абсорбция, содержания C-org), методик рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Для измерения количества Mn в кальцитах изучаемых осадков было предложено использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Количество ионов Mn^{2+} в кальцитах образцов получали по интегральной интенсивности низкополевого дублета сверхтонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn^{2+} , которая сравнивалась с интегральной интенсивностью стандартного образца.

В этой главе также приводится описание используемой в работе методики селективного растворения (см. табл.1) и описаны эксперименты по ее модификации и применению для карбонатных осадков.

Таблица 1. Исходная схема селективного растворения (Klemt et al., 2000).

| Фракции | Реагенты + условия | Разрушаемая фракция |
|---------------------------------|--|----------------------------|
| I-обменная | 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (24 ч) | ионообменные формы |
| II-карбонаты | 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HNO_3 до pH 5 (10 ч) | карбонатные формы |
| III- оксиды и гидроксиды Fe, Mn | 0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% CH_3COOH (6ч) | Оксиды и гидроксиды Fe, Mn |
| IV-органические вещества | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ до pH 1.5 (3ч) | Органические вещества |
| VI-аморфные силикаты | 0.1 М NaOH ($T=80\text{C}^0$)(40мин) | Аморфные соединения Si |
| VI-твёрдый остаток | | - |

В третьей главе описаны основные геолого-геофизические и общие минералого-геохимические характеристики выбранных малых озер Западного Прибайкалья с карбонатным типом осадконакопления. Выбор озер именно этого региона был сделан, поскольку климатические условия, в которых они находятся, и их гидрологические режимы отличаются разнообразием, что должно вести к разным окислительно-восстановительным условиям в их отложениях.

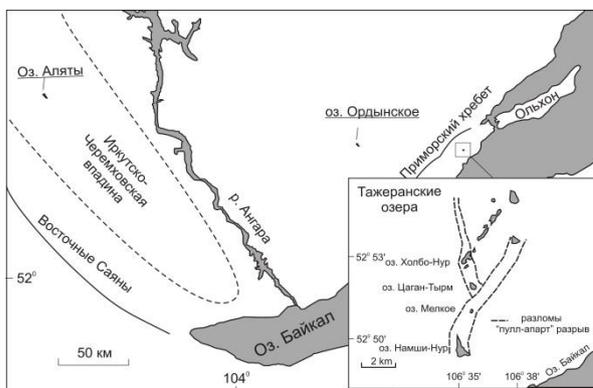


Рис. 1. Карта-схема расположения изучаемых озер. На вставке приведена карта-схема расположения озер Приольхонья

Два озера, Аляты и Ордынское (рис. 1), находятся в лесостепной зоне с уровнем атмосферных осадков 400-600 мм/г. Озера пресные, проточные, с глубиной более 3 м. Выбраны также 4 солёных озера Приольхонья

(Намши-Нур, Мелкое, Цаган-Тырма и Холбо-Нур) (Рис. 1). Озера расположены в микроклиматической аридной зоне (с уровнем атмосферных осадков 200 мм/г) в пределах грабенной структуры, приуроченной к возникшей на ранних стадиях формирования Байкальского рифта структуре растяжения (“пулл-апарт” разрыв), дренирующей глубокие горизонты циркуляции подземных вод.

Таблица 2. Макроэлементный состав (мг/л) вод изучаемых озер, концентрация в них урана (мкг/л) и величины изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

| | pH | HCO_3^- | SO_4^{2-} | Cl | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Na^+ | K^+ | ^{238}U | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ |
|-------------|-----|------------------|--------------------|------|------------------|------------------|---------------|--------------|------------------|---------------------------------|
| Аляты | 8,6 | 170 | 24 | 16,5 | 17 | 31 | 9,7 | 7,9 | 1,3±0,3 | 1,7±0,3 |
| Ордынское | 7,6 | 378 | 316 | 47,9 | 83 | 58 | 81 | 14 | 6,7±1 | 2,4±0,4 |
| Намши-Нур | 9,0 | 858 | 618 | 99 | 174 | 18 | 315 | 87 | 22±3 | 1,75±0,08 |
| Мелкое | 9,3 | 927 | 2265 | 548 | 554 | 23 | 497 | 185 | 25±3 | 2,66±0,24 |
| Цаган-Тырма | 9,1 | 1647 | 7555 | 8079 | 1172 | 52 | 5906 | 1000 | 22±2 | 2,65±0,15 |
| Холбо-Нур | 9,5 | 536 | 3933 | 606 | 558 | 74 | 1086 | 78 | 22±5 | 2,2±0,1 |

Примечание: ± абсолютная ошибка

В табл. 2 приведены результаты измерений pH и состава вод озер. В воде оз. Аляты концентрация U близка к океанической, во всех остальных она много выше, что облегчает измерения. В данной главе приведены также результаты измерений по разрезу осадков валовых концентраций U (гамма-спектрометрия), Ca (атомная абсорбция) и потерь при прокаливании, результаты рентгенофазовых и электронно-микроскопических исследований. Особое внимание уделено наличию и расположению фрамбоэдального пирита в разрезах осадков (показателя восстановительной обстановки). Наблюдается отсутствие в разрезах корреляции валовых концентраций урана, как с содержанием карбонатов, так и органики. Прослеживается только общая тенденция повышенных валовых концентраций U в осадках озер Приольхонья, в водах которых концентрации U высоки, по сравнению с осадками пресных озер.

Полученных в третьей главе данных не достаточно, чтобы судить о процессах, ответственных за накопление U, в частности, о возможности образования в них собственных минеральных фаз U(IV).

Четвертая глава состоит из двух разделов, посвященных модификации методики селективного растворения для целей обнаружения новообразованных собственных минеральных фаз U(IV) в осадках. В качестве критериев присутствия таких фаз предложено использовать отличие изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от единицы (в качестве доказательства новообразованности фазы) и их химические свойства (в

качестве доказательства того, что эти фазы представляют собой именно собственные минеральные фазы U(IV)). Минеральные фазы U(IV) это весьма инертные вещества, которые хорошо растворяются только растворами минеральных кислот достаточно высокой концентрации. Реагенты в выбранной методике селективного растворения (табл. 1), не взаимодействуют с ними и собственные минералы U(IV) (если таковые имеются) вместе с терригенной фракцией должны оставаться в не растворившемся остатке. Получившийся после проведённой по методике табл. 1 процедуры не растворившийся остаток будем называть твёрдым остатком. Для доказательства присутствия фаз U(IV) нужно провести селективное растворение образца по выбранной методике, и затем исследование химических свойств форм U твердого остатка. Для такого исследования необходимо добавить дополнительные этапы селективного растворения, в качестве которых использована обработка твёрдых остатков сильнокислыми растворами HNO₃.

Первый раздел главы посвящен растворению в HNO₃ терригенной составляющей осадков, особенно слоистых алюмосиликатов. Последнее особенно важно, поскольку можно предположить, что уранил-ионы могут проникать в их межслоевое пространство. Много биотита в осадках озер Приольхонья. Для экспериментов были использованы твёрдый остаток осадка оз. Цаган-Тырм, содержащий 60-70 % биотита, и остаток осадка оз. Аляты, в котором биотита нет. В результате было выяснено, что при комнатной температуре за 1 час в концентрированной HNO₃ полностью растворяется хлорит, частично биотит, амфибол, плагиоклаз, каолинит. Основное количество биотита растворяется за 1 час при 90°C.

Для подбора условий растворения собственных фаз U(IV) была взята большая навеска (50г) из горизонта 33-35 см осадка оз. Цаган-Тырм. Сначала были проведены 5 этапов растворения по методике табл. 1 для удаления основных аутигенных фракций и измерения активностей изотопов ²³⁴U и ²³⁸U в полученных растворах. В результате получено, что изотопное отношение в аутигенных фракциях $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 2,75 \pm 0,08$. Эта величина будет использована ниже для проведения расчётов.

Далее проведено несколько этапов обработки твёрдого остатка. На первом образец обработан разбавленной (0,5 молярной) HNO₃ в течение 40 мин при комнатной температуре. При этом предполагалось, что могут раствориться относительно легко растворимые в HNO₃ собственные фазы U(IV), например, коффинит, однако будет замедлено растворение

терригенных минералов. На втором при той же температуре проведена обработка образца концентрированной HNO_3 . Затем его обработка в кипящей (127°C) концентрированной HNO_3 , в условиях быстрого растворения собственных оксидов U(IV) . Последнее растворение проводилось в 4 этапа различной длительности (3, 5, 10 и 10 часов) для исследования кинетики этого процесса. Во всех полученных растворах и конечном остатке измерены активности изотопов U (табл. 3).

Таблица 3. Активности изотопа ^{238}U (Бк) и отношения активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в кислотных растворах и не растворившемся остатке. В последней колонке приведена рассчитанная по (4) величина активности хемогенного ^{238}U .

| Этапы, условия | ^{238}U | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ | $^{238}\text{U}_{\text{хем}}$ |
|----------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 0.5 М HNO_3 (40мин) | 0,13±0,01 | 2,07±0,09 | 0,080 |
| Конц. HNO_3 Хол. (1ч) | 0,034±0,004 | 1,28±0,20 | 0,006 |
| Конц. HNO_3 Кип. (3ч) | 0,09±0,01 | 1,41±0,22 | 0,020 |
| Конц. HNO_3 Кип. (5ч) | 0,024±0,004 | 1,58±0,24 | 0,008 |
| Конц. HNO_3 Кип. (10 ч) | 0,014±0,002 | 2,01±0,34 | 0,008 |
| Конц. HNO_3 Кип. (10 ч) | 0,032±0,004 | 2,13±0,24 | 0,020 |
| Не раств. остаток | 0,044±0,006 | 1,64±0,21 | 0,016 |
| Сумма | 0,37 | 1,76 | 0,158 |

Примечание: ± абсолютная ошибка

Согласно данным рентгенофазового анализа после 5 стадий селективного растворения в образце остались только терригенные минералы. Изотопное отношение U в таких минералах должно быть равно 1 (вековое равновесие) и таким же оно должно быть в растворах, получаемых при растворении этих минералов. Однако из второй колонки табл. 3 видно, что во всех растворах это отношение больше единицы, что однозначно указывает на растворение достаточно большого количества U , входившего в новообразованные фазы. Это означает, что даже после всех стадий селективного растворения по стандартной методике образец все еще содержит такие фазы. По предположению, этот U может принадлежать только собственным фазам U(IV) .

Был проведен также эксперимент с поэтапной обработкой азотной кислотой песка (навеска 50 г), отобранного у линии приобья озера. Образец удобен тем, что в нем присутствуют только терригенные минералы. Было обнаружено, что во всех полученных растворах и в не растворившемся остатке $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ в пределах точности измерений. Особенно интересно, что это равенство соблюдается ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,03\pm 0,08$) в растворе, полученном после стадии обработки образца при 90°C в течение трёх часов

концентрированной HNO_3 , когда должен полностью растворяться биотит. Таким образом, видно, что «аутигенный» U(VI) в его межслоевых пространствах отсутствует.

Совершенно иная картина наблюдается при обработке твердого остатка. При обработке такого образца разбавленной (0,5 молярной) HNO_3 в раствор переходит большое количество «аутигенного» U (см. табл. 3). Об этом свидетельствует изотопное отношение в полученном растворе равное 2,07, что значительно больше единицы. Однако оно заметно ниже изотопного отношения в хемогенной составляющей образца ($2,75 \pm 0,08$), что означает, что U из терригенной фракции тоже переходит в раствор, идёт её частичное растворение.

После второй стадии растворения, которая производилась в течение 1 часа концентрированной HNO_3 , было обнаружено, что в раствор перешло в 4 раза меньше U , чем после первой, причём отношение $^{234}\text{U}_{\text{хем}}/^{238}\text{U}_{\text{хем}}$ в полученном растворе практически равно 1 (табл. 3). Отсюда однозначно следует, что на предыдущей стадии практически полностью растворилась какая-то фаза, по-видимому, коффинит, а на этой растворяются только терригенные минералы, в которых содержится только «литогенный» уран.

На следующих этапах растворения образца (в кипящей концентрированной HNO_3) вновь наблюдается повышенное значение изотопного отношения U в растворах. При увеличении времени растворения изотопные отношения в получаемых растворах повышаются, что говорит о начавшемся постепенном растворении наиболее труднорастворимой (оксидной) фазы U и о постепенном уменьшении массы растворимых в HNO_3 терригенных минералов. На 4 этапе экстрагирования U кипящей кислотой его изотопное отношение в получившемся растворе ($2,13 \pm 0,24$) уже приближается к изотопному отношению (2,75) в хемогенной составляющей осадка. Однако к концу этапа ещё не все оксиды U растворились, поскольку изотопное отношение в конечном остатке, превышает единицу ($1,64 \pm 0,21$).

На основе знания изотопного отношения U в хемогенных фракциях данного образца $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 2,75 \pm 0,08$ и результатов приведенных в первых двух колонках табл. 3, легко проследить кинетику растворения «хемогенного» U . В первой колонке табл. 3 приведена суммарная активность изотопа ^{238}U , перешедшего в раствор из хемогенных и терригенных минералов (а также оставшегося в не растворившемся остатке). Её можно представить в виде суммы:

$$^{238}U = ^{238}U_{\text{хем}} + ^{238}U_{\text{тер}}, \quad (1)$$

где $^{238}U_{\text{хем}}$ это активность изотопа ^{238}U из хемогенных фракций, а $^{238}U_{\text{тер}}$ - активность изотопа ^{238}U из терригенных фракций. Во второй колонке табл. 3 приведены изотопные отношения ($^{234}U/^{238}U$) в растворах и не растворившемся остатке. Это отношение будем обозначать буквой γ .

$$\gamma = (^{234}U_{\text{хем}} + ^{234}U_{\text{тер}}) / (^{238}U_{\text{хем}} + ^{238}U_{\text{тер}}), \quad (2)$$

где, аналогично, $^{234}U_{\text{хем}}$ это активность изотопа ^{234}U из хемогенных фракций, а $^{234}U_{\text{тер}}$ - активность изотопа ^{234}U из терригенных фракций. Кроме уравнений (1) и (2) выполняется также вековое равновесие:

$$^{234}U_{\text{тер}} = ^{238}U_{\text{тер}} \quad (3)$$

Из системы уравнений (1) – (3) легко получаем, что

$$^{238}U_{\text{хем}} = ^{238}U \frac{\gamma - 1}{\gamma_0 - 1} \quad (4)$$

где введено обозначение $\gamma_0 = ^{234}U_{\text{хем}} / ^{238}U_{\text{хем}}$ - изотопное отношение в хемогенной составляющей образца. Здесь индекс 0 указывает на то, что введённая величина равна изотопному отношению при отсутствии терригенной составляющей. Эта величина известна: $\gamma_0 = ^{234}U_{\text{хем}} / ^{238}U_{\text{хем}} = 2,75 \pm 0,08$, что позволяет, используя уравнение (4), рассчитать активность урана, связанного с хемогенной составляющей.

Рассчитанные по уравнению (4) активности, $^{238}U_{\text{хем}}$ изотопа ^{238}U , перешедшего в растворы из хемогенной составляющей твёрдого остатка, а также оставшегося в этой составляющей в его конечном остатке, приведены в третьей колонке табл. 3. Как видно из третьей колонки почти половина суммарной активности изотопа ^{238}U твёрдого остатка образца фактически представляет собой U из аутигенных фаз, причём половина активности этого U перешла в раствор разбавленной HNO_3 . Последний факт можно объяснить растворением образовавшегося коффинита, поскольку, во-первых, другие хемогенные фазы полностью растворяются уже в ходе первых пяти (стандартных) стадий селективного растворения, и, во-вторых, он растворим в сильнокислых средах. Дальнейшее растворение хемогенной составляющей происходит лишь в кипящей HNO_3 . Это медленное растворение можно объяснить присутствием в образце оксидной фазы U .

Итак, в осадке озера Цаган-Тырма были обнаружены новообразованные фазы, по химическим свойствам соответствующие собственным минеральным фазам $U(IV)$. Этот вывод подтверждается также данными нейтронно-осколочной автордиографии (рис. 2).

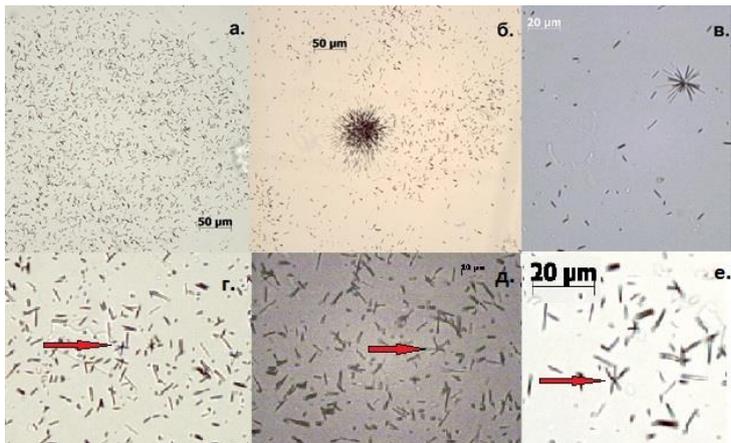


Рис. 2 Нейтронно-осколочные автордиограммы, фиксирующие распределение урана в отложениях оз. Цаган-Тырм; а – уран, связанный с основной хомогенной фазой осадка, б – урансодержащие фазы, такие как монацит и циркон размером выше 50 мкм, в-е – нано размерные урановые фазы.

По результатам анализа локального распределения треков на твердотельных трековых детекторах, в качестве которых использован синтетический мусковит, можно выделить несколько типов пространственного распределения треков (рис. 2), свидетельствующих о различных формах нахождения U в осадке. Валовое соотношение U и Th в осадке позволяет утверждать, что на радиографии фиксируется распределение U, Th не оказывает влияния (его менее 1 %). Методом сканирующей электронной микроскопии были определены большинство минералов и минеральных ассоциаций в препаратах, изученных с помощью радиографии. Наиболее распространённым типом распределения U является равномерно рассеянное, которое характерно для дисперсной составляющей осадка (минералы глины, аутигенные карбонаты и гидроксиды) (рис. 2а). Часто встречающиеся скопления треков – «звезды» (или вернее «ежи») относительно крупных размеров (более 50мкм) соответствуют урансодержащим монацитам и цирконам (рис. 2б). Микро и наноразмерные монациты и цирконы образуют хорошо оформленные звезды (рис. 2в). Кроме того, среди участков с равномерно рассеянными треками встречаются скопления из трех-пяти треков, выходящих из одной точки (рис. 2г, д, е). Такое распределение в полной мере может

соответствовать скоплениям атомов урана в виде наночастиц, с размерами в первые нанометры. Присутствие подобных скоплений как раз и свидетельствует в пользу существования новообразованных собственных фаз U(IV) в осадках озера Цаган-Тырм.

Пятая глава посвящена изучению распределений различных форм U и Mn в вертикальных профилях отложений всех выбранных для данного исследования озёр. Основное внимание уделено обнаружению новообразованных собственных минеральных фаз U(IV) и вопросам локализации таких фаз в разрезах осадков. Рассмотрение локализации представляется весьма важным, поскольку если эти фазы действительно являются собственными минеральными фазами U(IV), образующимися в результате восстановления U(VI), то они должны располагаться исключительно в восстановленной части разрезов и отсутствовать в окисленной. Как обычно, для получения информации об окислительных обстановках в изучаемых колонках осадков использовано распределение в них окси/гидроксидов Mn.

Осадки озера Аляты состоят преимущественно из низкомagneзиального кальцита. В верхних горизонтах осадка (0-30см) наблюдается резкое уменьшение содержаний кальцита, что является следствием попадания почвенных частиц в эти горизонты. Концентрации U также растут, начиная с глубины 30 см, по направлению к границе осадководы, что говорит о связи основного количества U в верхних горизонтах с почвенными частицами. Валовые концентрации Mn постоянны практически по всей колонке, за исключением понижения выше 30 см и затем резкого повышения на отрезке 0-10 см. Mn является одним из основных элементов, участвующих в химических реакциях в осадках. Однако, распределение его валовых концентраций по разрезу дает мало информации о его поведении при раннем диагенезе, поскольку в это распределение дает вклад не только Mn из окси/гидроксидов, но и Mn, входящий в карбонатную, терригенную и органическую составляющие осадка. С целью получения более ясной картины поведения Mn в процессах диагенеза необходимо определить распределение именно окси-гидроксидов Mn. Однако разделить Mn, входящий в карбонаты, и Mn в окси/гидроксидах не возможно, поскольку последние частично растворяются и на карбонатной стадии селективного растворения.

Для разделения Mn, входящего в карбонаты, и Mn в оксидных фазах был использован метод ЭПР. На рис. 3 приведено количество Mn в осадках,

входящего в карбонаты, измеренное методом ЭПР (график 1), и изображено суммарное количество Mn, выходящего на II и III стадиях селективного растворения (график 3). Искомое количество Mn, входящего в оксигидроксидные фазы (график 2), получается вычитанием графика 1 из 3. Однако в этом озере в верхних горизонтах очень много принесенного почвенного материала, который «разбавляет» хемогенные фазы. Чтобы избавиться от эффекта «разбавления» в данном случае было взято молярное отношение количества Mn(окс) в оксидных фазах и Ca в кальците (график 5). Это распределение правильнее использовать как индикатор ред-окс условий в осадке оз. Аляты. Для других озер такая нормировка использоваться не будет. На рис. 3 приведено это отношение (график 5), а также молярное отношение Mn/Ca в кальците, т.е. концентрация (мольная доля) в нем Mn (график 4). Как видно из графика 5 в верхних горизонтах осадка, в слое 0-30 см, наблюдается резкий рост Mn(окс)/Ca по направлению к границе осадок-вода. Этот рост трудно объяснить увеличением концентрации Mn в воде озера с течением времени, поскольку в таком случае должна была бы расти концентрация Mn в кальците, но она, напротив, падает (график 4). В то же время рост легко объясняется протеканием активных диагенетических процессов.

Поведение Mn в осадке озера Аляты полностью аналогично его поведению в осадках глубоководных водоёмов, и можно ожидать, что поведение U тоже будет аналогичным, то есть в глубоких горизонтах осадка будут образовываться минеральные фазы U(IV).

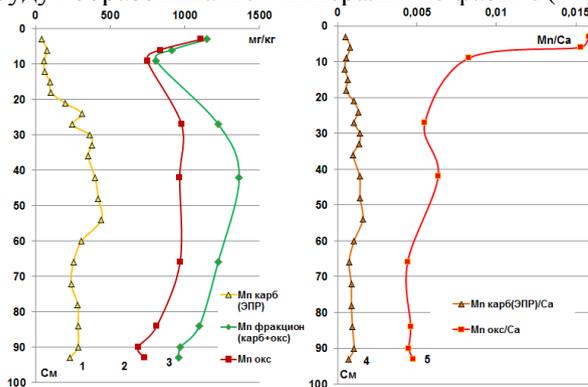


Рис 3. Распределение Mn по разрезу осадка оз. Аляты. 1 – количество Mn, измеренное методом ЭПР, входящего в кальцит; 2 – кол-во Mn в оксидных фазах ($Mn_{окс} = Mn_{фракцион(карб+окс)} - Mn_{карб(ЭПР)}$); 3 – кол-во Mn, вышедшего в раствор на II и III стадиях селективного растворения; 4 – конц. Mn в кальците; 5 – кол-во Mn в оксидных фазах, нормированное на количество Ca в кальците.

Для проверки этого предположения было проведено селективное растворение осадков озера по разрезу для определения форм урана и изотопного отношения в этих формах. Результаты по абсолютным значениям активностей U показывают, что основное его количество находится в аутигенных фазах (в подвижных формах) (Рис 4).

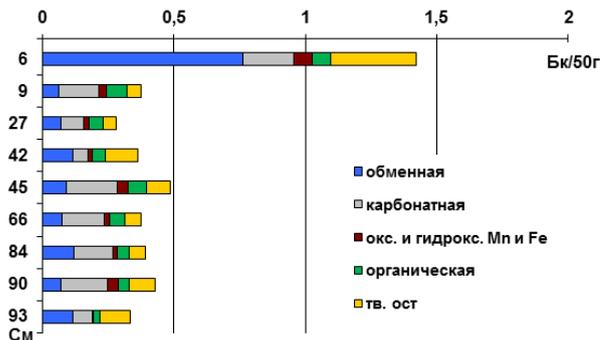


Рис. 4 Распределение абсолютных активностей ^{238}U по фракциям в разрезе осадка оз. Аляты; тв. ост – активность, оставшаяся в образце после четырёх стадий селективного растворения

В целом изотопное отношение хемогенных фаз соответствует изотопному отношению в воде озера ($1,7 \pm 0,3$). Это значение будет принято нами в качестве величины γ_0 при расчёте активности «хемогенного» урана в растворах HNO_3 и конечном остатке.

Таблица 4 Абсолютные активности ^{238}U и отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в концентрированной HNO_3 (90°C) и не растворившихся остатках донного осадка оз. Аляты.

| Глуб. | 0-3 см | 6-9 см | 24-27 | 39-42 | 63-66 | 81-84 | 87-90 | 90-93 |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| HNO_3 | - | - | - | - | - | $1,6 \pm 0,5$ | $1,9 \pm 0,4$ | - |
| тв. ост | $1,0 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,3$ | $1,5 \pm 0,3$ | $1,0 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,2$ | $1,5 \pm 0,3$ |
| HNO_3 , Бк | | | | | | $0,03 \pm 0,01$ | $0,06 \pm 0,01$ | |
| тв. ост., Бк | $0,08 \pm 0,01$ | $0,05 \pm 0,01$ | $0,05 \pm 0,01$ | $0,13 \pm 0,02$ | $0,06 \pm 0,01$ | $0,06 \pm 0,01$ | $0,10 \pm 0,01$ | $0,11 \pm 0,02$ |

Как и предполагалось, в верхних горизонтах от 0 до 42 см изотопное отношение в твердых остатках примерно равно 1, как и должно быть для терригенной составляющей (табл. 4). Это указывает на полное отсутствие труднорастворимых новообразованных фаз U(IV) в этих горизонтах осадка. Появление повышенного изотопного отношения зафиксировано, начиная с горизонта 63-66 см. Была проведена обработка в течение 3 часов горячей (90°C) конц. HNO_3 более глубоких горизонтов (81-84 см и 87-90 см). Обнаружено, что в кислоте появляется U с высоким отношением $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Причем интересно, что этот «хемогенный» U переходит в раствор практически полностью, поскольку в нерастворимом остатке это отношение становится равным единице (табл. 4). То есть в оз. Аляты образуется относительно легко растворимая в кислоте хемогенная фаза U(IV), вероятно, коффинит. Используя формулу (4), можно рассчитать активность изотопа ^{238}U , входящего в эту фазу. Изотопные отношения, γ , и абсолютные активности ^{238}U при этом берутся из табл. 4. Результаты расчетов в сравнении с распределением Mn приведены на рис 5. Важно то, что фаза U(IV) располагается ниже горизонтов, где происходит увеличение вверх по разрезу количества окси-гидроксидов Mn, выпадающих там в присутствии кислорода в осадок (рис. 5). То есть наблюдается картина четкого разделения по разрезу пиков U и Mn. Таким образом, поведение как Mn, так и U в процессах раннего диагенеза, протекающих в осадке озера Аляты, полностью аналогично их поведению в ходе таких же процессов в океанических осадках. Разница имеется только в масштабах эффектов.

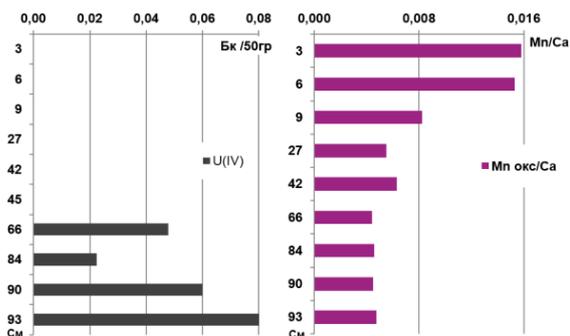


Рис. 5 Распределение по разрезу осадка оз. Аляты активности изотопа ^{238}U хемогенной фазы твердого остатка, и количества Mn в оксидных фазах осадка, нормированного на количество Ca в кальците (взято с рис. 3, график 5).

Во втором проточном озере Ордынское наблюдается похожая картина. Также как и в озере Аляты, новообразованная фаза U(IV) располагается ниже тех верхних горизонтов, где происходит увеличение вверх по разрезу количества окси-гидроксидов Mn.

Оз. Намши-Нур из Приольхонских более всего похоже (соленость, размер, глубина) на предыдущие озера, соответственно можно ожидать, что U и окси-гидроксиды Mn будут распределяться в разрезе его осадков аналогичным образом. К сожалению, основные хемогенные фазы в отобранных колонках осадка озера распределены очень неравномерно, что не позволяет в данном случае использовать Mn как маркер ред-окс условий.

Поэтому в случае оз. Намши-Нур рассмотрено только распределение новообразованных фаз $U(IV)$. Наибольшее количество U , как и в случае озер Аляты и Ордынское сконцентрировано в подвижных формах и связано с основными аутигенными фазами осадка. Исключение составляют некоторые нижние горизонты разрезов, где количество U неподвижных форм (новообразованные аутигенные фазы $U(IV)$ и U терригенных фаз) соизмеримо с количеством U подвижных новообразованных форм (рис. 6). Такая картина объясняется тем, что в нижних горизонтах, особенно в колонке У-277 практически отсутствуют основные аутигенные фазы. Были проведены расчеты активности «аутигенного» урана, растворившегося на каждом из кислотных этапов фракционирования, и «аутигенного» урана, оставшегося в не растворившемся остатке. Для осадков этого озера было четко зафиксировано присутствие двух аутигенных фаз $U(IV)$ (вероятно, коффинит и UO_{2+x}). В нижних горизонтах колонок образуется большое количество U , представляющего собой эти фазы $U(IV)$ (рис. 6), сравнимое в некоторых горизонтах даже с общим количеством в них U . Для сравнения: содержание $U(IV)$ в этих горизонтах превышает максимальные его содержания в разрезах осадков озёр Аляты и Ордынское в 20 раз. В то же время в верхних горизонтах осадка такой U практически отсутствует. Таким образом, в колонках осадка оз. Намши-Нур наблюдается похожая на оз. Аляты и Ордынское картина. То есть поведение U в процессах раннего диагенеза осадков всех этих трех озёр аналогично его поведению в процессах раннего диагенеза осадков глубоководных водоёмов.

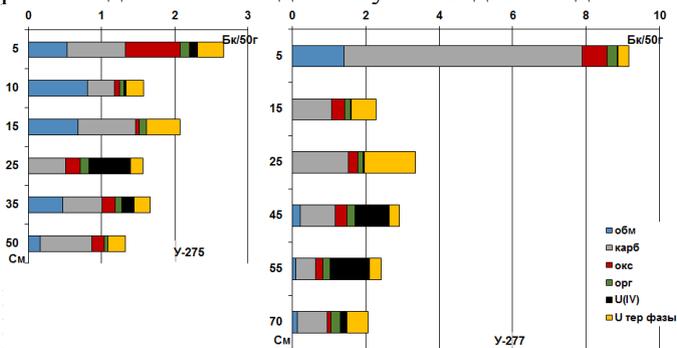


Рис. 6 Распределение активностей ^{238}U по фракциям в кернах осадка оз. Намши-Нур, включая суммарную активность новообразованных фаз $U(IV)$ твердого остатка и активность ^{238}U , входящего в терригенные фазы осадка, $U_{тер}$.

Оз. Цаган-Тырма в сравнении с оз. Намши-Нур можно назвать мелководным. На настоящий момент оно наиболее соленое в системе Приольхонских озер. Результаты селективного растворения показывают, что наибольшая часть U сконцентрирована в основных аутигенных фазах осадка. Доля форм U, сконцентрированных в твердом остатке, очень не велика (рис. 7). Соответственно, даже при наличии в таковом фаз U(IV) количество U в этих фазах не значительно по сравнению с валовой концентрацией U в осадке.

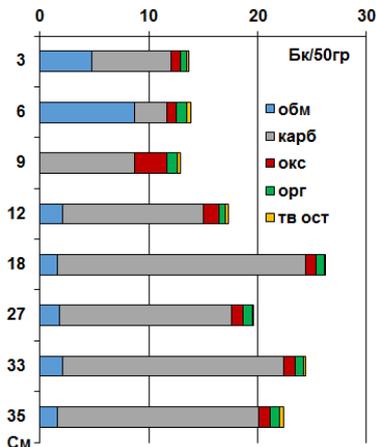


Рис. 7 Распределение абсолютных активностей ²³⁸U по фракциям в разрезе осадка оз. Цаган-Тырма; обм – обменная фракция; карб – карбонатная фракция, окс – фракция оксидов и гидроксидов Fe и Mn; орг – фракция органики; тв. ост. – активность, оставшаяся в образце после четырех стадий селективного растворения.

На рис. 8 приведены результаты расчета количества «аутигенного» урана в твердом остатке, из которого видно, что фазы U(IV) накапливаются в осадке озера Цаган-Тырма не только в нижних, но уже в самых верхних его горизонтах. Эти данные согласуются и с данными по распределению окси/гидроксидов Mn, содержание которых в верхних горизонтах, напротив, уменьшается. Такую картину распределения окси/гидроксидов Mn и фаз U(IV) в осадках можно объяснить тем, что оз. Цаган-Тырма – мелкое, с высокой минерализацией воды. Зимой происходит практически полное его промерзание, что приводит к резкому увеличению концентрации сульфат иона в воде. Это дает толчок к развитию сульфат редуцирующих бактерий и появлению сероводорода, то есть резко восстановительных условий в осадке на границе осадок-вода и, соответственно, наиболее благоприятных условий для растворения оксигидроксидов Mn. В рамках такого объяснения именно в верхних горизонтах

осадка озера должны, в частности, быть наиболее благоприятные условия и для образования восстановленных новообразованных форм U(IV).



Рис 8. Распределения по разрезу осадка оз. Цаган-Тырма активности изотопа ^{238}U , входящего в хемогенные фазы U(IV) твердого остатка, и окси-гидроксидов Mn

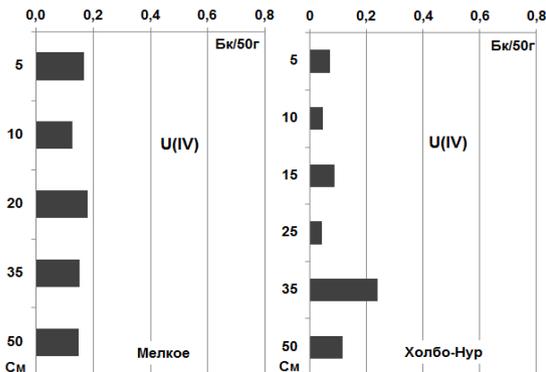


Рис. 9 Распределение по разрезу осадков озер Мелкое и Холбо-Нур активности изотопа ^{238}U , входящего в хемогенные фазы твердого остатка.

Для подтверждения справедливости сделанного предположения были исследованы еще два мелководных озера, Мелкое и Холбо-Нур, которые находятся в непосредственной близости от оз. Цаган-Тырма (рис. 1). В обоих рассматриваемых озерах, как и в оз. Цаган-Тырма, нет резкого роста содержания окси-гидроксидов Mn вверх по разрезу в верхних горизонтах их отложений, как это наблюдалось в осадках озёр Аляты и Ордынское. Основной вклад в распределение U по разрезу вносят, как и в случае оз. Цаган-Тырма его подвижные формы. Как и в оз. Цаган-Тырма, в верхних горизонтах осадков этих мелководных озер присутствуют хемогенные фазы U(IV). Несущественное отличие от осадков оз. Цаган-Тырма заключается

только в том, что хемогенные фазы U(IV) распределены по всему разрезу осадков рассматриваемых озер (рис. 9). В случае озера Мелкое они распределены практически равномерно.

Таким образом, полученные результаты подтверждают наше предположение о том, что в верхних горизонтах осадков мелководных озер периодически могут образовываться условия, приводящие к восстановлению U(VI).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В осадках изученных озер доминируют подвижные (ионообменные и связанные с гидроксидами Fe и Mn, карбонатами и органическим веществом) формы урана. Изотопные отношения растворенных форм U соответствуют изотопным отношениям озерных вод, что свидетельствует о их аутигенном происхождении.

2) Разработан подход, позволяющий на основании измерения изотопных отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ оценить содержание новообразованных слабо растворимых соединений U(IV) в осадках. Подход успешно применён для установления содержания таких форм в отложениях нескольких малых озёр с карбонатным типом осадконакопления.

3) На основе метода ЭПР и методики селективного растворения разработан подход, позволивший измерить содержание Mn, входящего в карбонатную фазу, и отдельно в окси/гидроксидные фазы карбонатных осадков. Подход применялся для реконструкции окислительно-восстановительных условий в различных слоях донных отложений.

4) Экспериментально установлено, что в осадках исследованных озёр новообразованные слабо растворимые соединения U как по химическим свойствам, так и по окислительно-восстановительным условиям их локализации, соответствуют собственным минералам U(IV). Таким образом, получены убедительные экспериментальные свидетельства в пользу справедливости гипотезы об образовании в ходе диагенетических процессов собственных минеральных фаз U(IV).

5) На основе эксперимента выделяются три новообразованные формы U(IV):

Первая форма легко растворяется в 0,5M HNO_3 , что свойственно коффиниту (USiO_4), имеется в отложениях всех изученных озёр.

Вторая - растворяется только в кипящей концентрированной HNO_3 , что является характерным свойством оксидных минералов группы уранинита (UO_{2+x}); она в количествах значительно превышающих пределы обнаружения

методом альфа-спектрометрии присутствует в отложениях озёр Приольхонья. В горизонтах осадка оз. Намши-Нур содержание U такой формы доходит до 2 г/т.

Третья - хорошо растворяется в концентрированной HNO_3 при её нагреве до 90°C , в чётком виде проявляется только в отложениях оз. Мелкое.

6) Показано, что маркером восстановительной обстановки в изученных озерных осадках служит не увеличение валовых концентраций U, а присутствие новообразованных слаборастворимых форм U(IV).

Список публикаций автора по теме диссертации в научных журналах из списка ВАК:

1. Страховенко В.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н., **Восель Ю.С.**, Закономерности распределения радионуклидов и редкоземельных элементов в донных отложениях озер различных регионов Сибири // Геология и геофизика, 2010, т.51, №11, с. 1501-1514.

2. **Восель Ю.С.**, Страховенко В.Д., Макарова И.В., Применение метода последовательного выщелачивания и альфа-спектрометрии для изучения путей миграции и способов накопления U в компонентах озерных систем // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014, №3с, Ч.2, с. 131-135.

3. Росляков Н.А, Жмодик С.М., Страховенко В.Д., **Восель Ю.С.** Геохимия урана в процессах выветривания и гидрогенного рудообразования // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014, №3с, Ч.2, с. 97-102.

4. **Восель Ю.С.**, Страховенко В.Д., Макарова И.В., Восель С.В. Поведение урана и марганца в процессе диагенеза карбонатных осадков малых озер Байкальского региона // ДАН, 2015, т. 463, № 3, с. 335-339.

5. Страховенко В.Д., Солотчина Э.П., **Восель Ю.С.**, Солотчин П.А. Геохимические факторы аутогенного минералообразования в донных отложениях Тажеранских озер (Прибайкалье) // Геология и Геофизика, 2015, т.56, №10, с. 1825-1841.

Подписано в печать 24.12.2015 г. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1
Тираж 110 экз. Заказ № 301

Отпечатано в типографии «Срочная полиграфия»
ИП Малыгин Алексей Михайлович
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф.104
Тел. (383) 217-43-46, 8-913-922-19-07