

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ УРАНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ СРЕДСТВАМИ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА HYDROGEOЕ.М. Дутова¹, А.Н. Никитенков²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, E-mail: dutova@sibmail.com*

² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, E-mail: nik@tpu.ru*

Аннотация. Статья посвящена рассмотрению физико-химического моделирования взаимодействия подземных вод с породами применительно к условиям зоны гипергенеза. Показана эволюция ионно-солевого состава вод и минерального состава образующейся вторичной твердой фазы, рассмотрен сложный характер поведения урана в ходе взаимодействий внутри системы "вода-порода". Наиболее заметный рост скорости накопления урана в растворе приходится на этап формирования содовых вод, а при минерализации более 1,1 г/л начинается его выпадение во вторичную минеральную фазу.

Abstract. The article is devoted to the physico-chemical modeling of the interaction of groundwater with rocks in relation to the conditions of the zone of hypergenesis. Shows the evolution of the ion-salt composition of water and mineral composition of the produced secondary solid phase, is devoted to the complex nature of the behavior of uranium during interactions within the system "water-rock". The most significant increase in the rate of accumulation of uranium in the solution is found at the stage of formation of sodium water, and at mineralization of more than 1.1 g/l begins U loss as the secondary mineral phase.

Изучением поведения урана в природных водах и условий формирования инфильтрационных месторождений урана занимались многие как отечественные, так и зарубежные учёные. Среди них наиболее заметный вклад в развитие представлений об изучаемых механизмах был внесён А.И. Германовым, Н.П. Лавёровым, А.К. Лисицыным, М.Ф. Максимовой, А.И. Перельманом, А.Н. Токаревым, А.А. Черниковым, Е.М. Шмариовичем, А.В. Щербаковым, В.Л. Барсуковым и многими другими. В работах данных учёных достаточно полно изучены масштабы накопления урана в водах в условиях обстановок с различным Eh, определены формы его миграции, а также установлено, что уран вступает во взаимодействие со многими неорганическими и органическими соединениями. Тогда же было показано, что уран в водах встречается преимущественно в четырех- и шестивалентной форме. Смена условий с окислительных на восстановительные приводит к резкому уменьшению миграционной способности урана и его выведению из раствора в виде вторичных минералов, причем, четко подчеркивается, что для урана основным геохимическим барьером выступает восстановительный.

Несмотря на сравнительно детальную изученность поведения этого элемента, чему способствовали огромные объёмы проведенных лабораторных и экспериментальных исследований, поисково-разведочных работ, есть много неясностей, которые не позволяют более уверенно проводить интерпретацию гидрогеохимических данных с целью исследования условий образования урановой минерализации и оценки возможности ее обнаружения.

В последние годы, с разработкой компьютерных методов физико-химических расчетов и моделирования, позволяющих учитывать изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, появились новые возможности исследования поведения урана в подземных водах [1-3]. Методы физико-химического моделирования создают возможность для количественной оценки массообмена в системе "вода-порода", состава и масштабов формирующихся равновесных продуктов,

позволяют из множества вариантов моделей отобрать те, которые наилучшим образом отражают реальные природные процессы и условия.

В представленной работе показаны два примера, проведенных нами исследований моделирования миграции урана в водных средах [4-5] средствами программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты.

В первом случае моделировалось взаимодействие подземных вод с гранитоидами применительно к условиям зоны гипергенеза ($T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{общ}}=1\text{ атм.}$). Содержание урана в породах было принято равным $1 \cdot 10^{-5}\%$. Геохимическая обстановка была задана окислительной с Eh, равном 50 мВ. Такая обстановка характерна для областей перелива подземного стока с гидрогеологических массивов, в формировании состава которого и участвуют гранитоидные породы, в небольшие по площади артезианские структуры орогенного типа или крупные структуры платформенного типа.

В качестве модельного минералогического состава пород был взят состав гранитоидов Мартайгинского комплекса Кузнецкого Алатау. Принятый для моделирования средний минералогический состав представлен плагиоклазом № 30 (60 %), кварцем (23 %), роговой обманкой (5 %), биотитом (7 %), калиевым полевым шпатом (5 %).

В составе раствора учитывались 15 базовых ионов: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , $(\text{UO}_2)^{2+}$, e^- , OH^- , $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, Cl^- , H_2O , SiO_2^0 и 60 производных ионов и ионных ассоциатов, в том числе 40 урановых: $(\text{CO}_3)^{2-}$, CO_2 , Fe^{2+} , U^{4+} , $(\text{SiO}_3)^{2-}$, $(\text{HSiO}_4)^{3-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, H_2SiO_3 , $(\text{HSiO}_3)^-$, $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$, H_4SiO_4 , $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$, $(\text{FeOH})^{2+}$, $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^{2-}$, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)^-$, $(\text{UO}_2\text{HCO}_3)^+$, $\text{UO}_2(\text{HCO}_3)_2$, UO_2CO_3 , $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$, $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$, $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{5-}$, $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3)^-$, $(\text{U}(\text{CO}_3)_4)^{4+}$, $(\text{U}(\text{CO}_3)_5)^{6+}$, UO_2SO_4 , $(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2)^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{HSO}_4)_2$, $(\text{UO}_2\text{HSO}_4)^+$, $(\text{USO}_4)^{2+}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, UO_2Cl^+ , $(\text{UCl})^{3+}$, $(\text{UCl}_2)^{2+}$, $(\text{UO}_2)^+$, $(\text{UOH})^{3+}$, $(\text{U}(\text{OH})_2)^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_4$, $(\text{U}(\text{OH})_3)^+$, $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4)^{2+}$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_4)^{2-}$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_3)^-$, $((\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3)^{3+}$, $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7)^-$, $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5)^+$, $((\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2)^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, UO_2OH^+ , $((\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7)^+$, UO_2OH , $(\text{HUO}_3)^-$, $(\text{HUO}_4)^-$, $(\text{UO}_4)^{2-}$, $(\text{UOH})^{2+}$, $(\text{UO}_3)^-$, $(\text{HUO}_2)^+$.

Во вторичной твердой фазе системы рассматривались 33 минералов, в том числе 15 урановых.

Результаты расчетов зависимости минерализации от содержания урана в природных водах представлены на рис. 1.

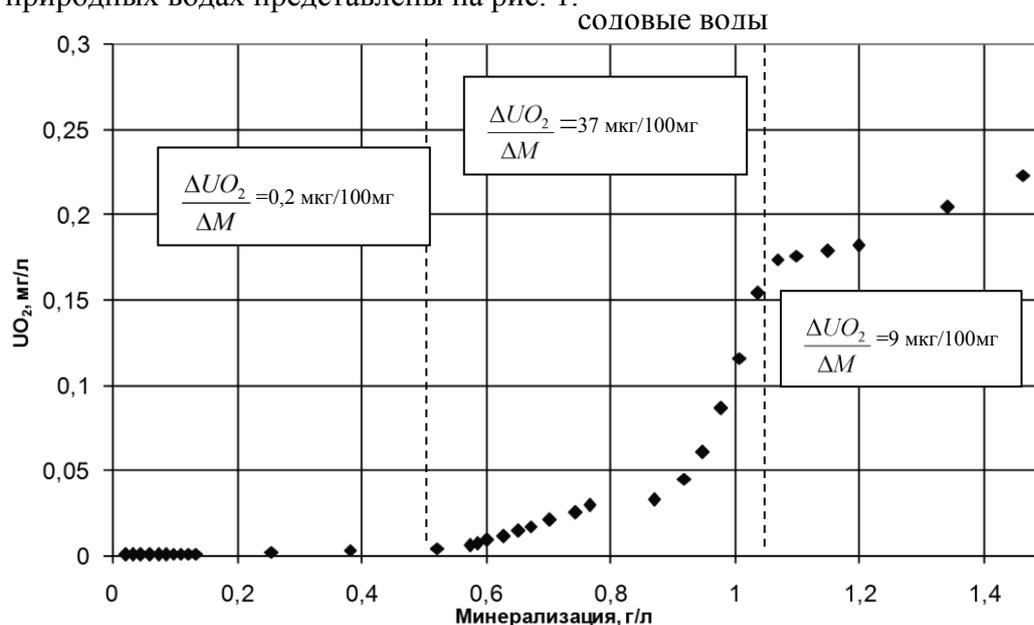


Рис. 1. Накопление урана в жидкой фазе системы вода-гранитоиды

Зависимость концентрации урана от минерализации воды в системе вода-гранитоиды имеет достаточно сложный характер (рис. 1). Наиболее заметные изменения в скорости накопления урана в растворе происходят на этапе формирования содовых вод, а также в моменты наступления условного равновесия раствора с отдельными компонентами твердой фазы. Так, скорость накопления урана в растворе ($\Delta UO_2/\Delta M$, мкг/100мг минерализации) резко нарастает с 0,2 мкг/100мг в интервале минерализации от 0 до 0,55 г/л, соответствующем пресным гидрокарбонатным кальциево-натриевым водам, до 37 мкг/100мг в интервале от 0,55 до 1,1 г/л, соответствующем содовым водам.

Образование вторичной твердой фазы отражено на рисунке 2. Как видно из представленных данных, образование силикатов и алюмосиликатов начинается на самых ранних этапах эволюции системы вода-порода; выпадение в осадок карбонатов, а также окислов и гидроокислов начинается несколько позднее – на этапе формирования содовых вод, которому соответствует повышение скорости перехода в раствор урана.

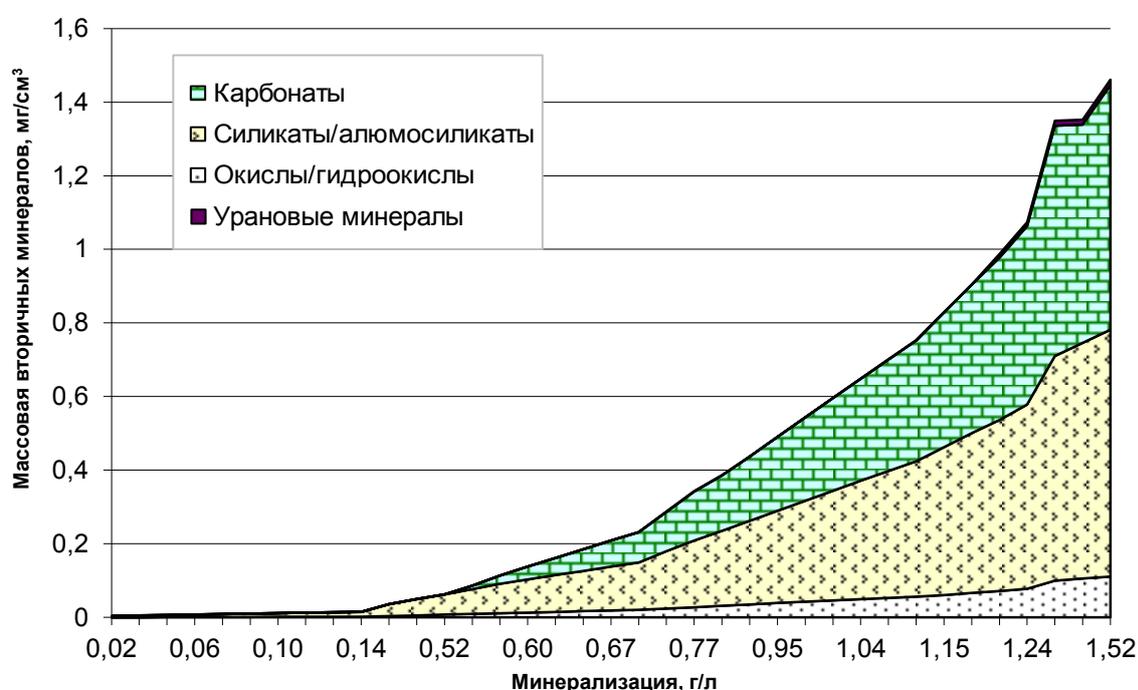


Рис. 2. Характеристика соотношения масс вторичных минералов в системе вода-гранитоиды при $P=10$ атм, $t^{\circ}=10^{\circ}C$, $Eh=50$ мВ, $PCO_2=10^{-3}$

При дальнейшем возрастании минерализации свыше 1,1 г/л происходит значительное снижение скорости накопления урана в растворе (до 9 мкг/100мг). Обусловлено это началом устойчивого выпадения урана во вторичную минеральную фазу, представленную минералами группы урановых черней.

Во втором примере показано моделирование форм миграции и процессов растворения-осаждения минералов урана в зависимости от pH и Eh подземных вод палеогенового, мелового и юрского водоносных комплексов юго-восточных районов краевых Западно-Сибирского бассейна, перспективных на обнаружение урановой минерализации.

Основные результаты исследований свидетельствуют о, в целом, достаточно сложном гидрогеохимическом поведении U, которое контролируется Eh, минерализацией, составом вод и их pH (в порядке убывания значимости). Для вод

палеогенового водоносного комплекса основную садку U можно предполагать в интервале снижения Eh от 100 до 50 мВ при рН 6 и в интервале от 0 до -100 мВ при рН 7. С ростом рН область максимального высаживания U из раствора при снижении его Eh смещается в восстановительную область. При рН 8 ожидаемый интервал максимального накопления U смещается уже в область снижения Eh от -100 до -200 мВ. Параллельно понижается эффективность восстановительных геохимических барьеров, поскольку очевидно, что при примерно равной контрастности вне зависимости от рН, которая составляет около 2 порядков на 100 мВ, она тем выше, чем более высоки содержания U в подземных водах. Аналогично, но с некоторым смещением (примерно на 50 мВ) в область более восстановительных условий ведет себя уран в подземных водах мелового комплекса, отличающихся более высокой минерализацией и хлоридным натриевым составом. В восстановительной области максимальные равновесные концентрации урана, обусловленные растворимостью его минералов, в палеогеновом и меловом комплексах близки между собой, а в окислительных условиях растворимость минералов урана возрастает в водах последнего из них в два и более раза, что должно резко повысить интенсивность извлечения рассеянного урана из пород в воду, протекающего главным образом в окислительной среде. Основным фактором таких различий выступают минерализация вод и связанное с ней комплексообразование как U^{4+} , так и уранил-иона. С этих позиций находит свое объяснение большая ураноносность, связанная с гидрогенным типом оруденения районов аридного климата, где минерализация подземных вод, как правило, существенно повышена в результате их испарительного концентрирования.

Из сказанного следует, что во внутренних областях Западно-Сибирской плиты урановая минерализация должна образовываться, главным образом, при нисходящей фильтрации вод, в областях местного питания, причем не вблизи поверхности, где уран только накапливается в водах, а на глубинах свыше 150-300 м, отвечающих указанным переходам окислительно-восстановительного потенциала к восстановительным условиям. Обогащение пород ураном может протекать и ниже этих глубин, но его интенсивность снижается на порядки, требуя значительно более длительных и стабильно сохраняющихся во времени нисходящих потоков подземных вод.

Проведенное моделирование показывает, что гидрогеохимический метод поиска месторождений U, неплохо зарекомендовавший себя в условиях рассматриваемого и других регионов России, требует принципиальной трансформации с целью резкого повышения его информативности и эффективности. Сегодня уже недостаточно ориентироваться на повышенные концентрации U и сопутствующих компонентов в составе вод, которые могут формироваться в силу естественных изменений геохимических условий, вне связи с наличием или возможностью образования рудной минерализации. В каждом конкретном случае делать какие-либо заключения о перспективах ураноносности изучаемых участков следует только после выполнения оценки степени их насыщения относительно рудных урановых и парагенетичных им минералов, которая должна стать сегодня рядовым методом геохимических исследований.

Литература

1. Барсуков В.Л., Борисов М.В. Модели растворения урана в природных водах разного состава. // Геохимия. – 2003. – № 1. - С. 43–69.
2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 1: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – С. 193–220.

3. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. – М.: ВНТИЦ, 2005. – 7 с.
4. Дутова Е.М., Никитенков А.Н. Физико-химическое моделирование поведения урана в системе «вода-гранитоиды» // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 330. – С. 202–208
5. Букаты М.Б., Дутова Е.М., Балобаненко А.А., Кузеванов К.И. Моделирование геохимического поведения урана в подземных водах юго-восточной окраины Западно-Сибирского бассейна // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 11. – С. 49–54

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЯ

Л.В. Замана

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия,
E-mail: l.v.zamana@mail.ru*

Аннотация. Рассмотрены химический (макро- и микрокомпонентный) состав углекислых вод, особенности распределения в них РЗЭ, изотопный состав углерода и кислорода растворенных гидрокарбонатов.

Abstract. The chemical (macro and micro components) composition of CO₂ waters, feature of the distribution of REE in them, the isotopic composition of carbon and oxygen dissolved bicarbonates are considered.

По районированию минеральных вод большая часть территории Восточного Забайкалья, исключая его север, относится к Даурской гидроминеральной области. По разным оценкам в ней насчитывается до 300 источников углекислых вод, из них на 16 выполнены разведочные работы, по 13 месторождениям запасы минеральных вод утверждены ГКЗ СССР. В лечебных целях углекислые воды в регионе официально применяются со второй половины 19 века. В советское время действовало 7 курортов, шесть продолжают функционировать. Многие источники стихийно посещаются населением для лечения и, особенно, для забора воды в качестве лечебно-столовой. На семи источниках вода забирается для промышленного розлива.

Типичными для Восточного Забайкалья являются гидрокарбонатные щелочноземельные (магниево-кальциевые или кальциево-магниевые) воды, выделенные в курортологии в самостоятельный бальнеологический тип дарасунский. Часто дарасуны имеют повышенное содержание железа (до 50 мг/л), некоторые источники – радона (до 130 нанокури/л).

По химическому составу углекислые воды Даурской гидроминеральной области принято подразделять на пять типов: дарасунский – гидрокарбонатный щелочноземельный, кукинский – гидрокарбонатный натриево-щелочноземельный (содержание натрия от 25 до 50 %-экв.), тасеевский (селиндинский) – гидрокарбонатный щелочноземельно-натриевый (натрия от 50 до 75 %-экв.), балейский – гидрокарбонатный натриевый, торейский – хлоридно-гидрокарбонатный натриевый. Воды последних трех типов представлены единичными проявлениями. По литературным данным, минерализация углекислых вод изменяется от 0,3 до 16,5 г/л, а рН колеблется в пределах 5,1-7,9. Наиболее высокие значения обоих показателей установлены в водах балейского типа, вскрытых подземными горными выработками в районе г. Балей на глубинах свыше 200 м. Воды торейского типа распространены локально на юге территории в районе Торейских озер вблизи границы с Монголией. Температура углекислых вод на выходе в основном не превышает 40С, максимальная температура их около 300С. Содержание растворенной углекислоты достигает 4,5 г/л.