

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В СИСТЕМЕ «ВОДА – ГРАНИТОИДЫ»

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-05-12005-офи и гранта Минпромнауки № НШ-1566.2003.05.

Представлены результаты физико-химического моделирования взаимодействия подземных вод с гранитоидами применительно к условиям зоны гипергенеза ($T = 10^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$; $Eh = 50 \text{ мВ}$): показана изменчивость ионно-солевого состава вод и минерального состава образующейся вторичной твердой фазы, отмечается сложный характер поведения урана в ходе эволюции системы «вода – порода». Наиболее заметные изменения в скорости накопления урана в растворе происходят на этапе формирования содовых вод, а при их минерализации более 1,1 г/л начинается его выпадение во вторичную минеральную фазу.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование; водная миграция урана; комплексообразование; среда миграции; окислительно-восстановительные условия; типы вод; вторичное минералообразование.

Изучению поведения урана в природных водах, роли последних в формировании инфльтрационных месторождений урана посвящено достаточно много работ как отечественных, так и зарубежных учёных. Значительный вклад в исследования 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 и др. [1–13]. В работах этих авторов показаны масштабы накопления урана в водах в условиях окислительных и восстановительных обстановок, определены формы его миграции, установлено, что уран химически активен и вступает во взаимодействие со многими неорганическими и органическими соединениями, показано, что в водах уран встречается главным образом в четырех- и шестивалентной форме, причем в окислительных условиях он лучше мигрирует в шестивалентной форме в виде иона уранила, чрезвычайно склонного к комплексообразованию, а в восстановительных – в четырехвалентной форме. Смена окислительных условий восстановительными 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 [14], есть много неясностей [15], в частности, по вопросу о том, может ли U^{6+} достигать равновесных концентраций и выпадать в виде собственных соединений? Ответ на этот вопрос позволил бы 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 [16–19]. 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.

Целью проводимой нами работы является изучение поведения урана в системе «вода – гранитоиды» в условиях окислительной геохимической обстановки. Такие условия достаточно широко распространены и характерны при формировании подземного стока в районах окраин горно-складчатых областей. Для получения наиболее полной информации об эволюции системы «вода – гранитоиды» во времени и для исследования особенностей поведения урана в ходе этой эволюции использовался программный комплекс HydroGeo, разработанный М.Б. Букаты [18].

Методика исследований

Моделирование взаимодействия воды с гранитоидами проводилось применительно к средним ландшафтно-климатическим условиям Алтае-Саянской складчатой области ($T = 10^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$). Влияние атмосферы вводилось через химический состав первоначального раствора, заданный близким по составу к атмосферным осадкам, выпадающим в пределах территории Кузнецкого Алатау. Роль биосферы учитывалась через парциальное давление углекислого газа (P_{CO_2}), по отношению к которому система рассматривалась как открытая. Парциальное давление углекислоты принималось равным $10^{-3,0}$ атм, что соответствует средним значениям для подземных вод зоны региональной трещиноватости региона.

Содержание урана в породах было принято равным $1 \cdot 10^{-5}\%$. Геохимическая обстановка задана показателем Eh , равным 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 [20]. 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+} , $(UO_2)^{2+}$, e^- , OH^- , $(HCO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, Cl^- , H_2O , SiO_2^0 , и 60 производных ионов и ионных ассоциатов, в том числе 40 урановых: $(CO_3)^{2-}$, CO_2 , Fe^{2+} , U^{4+} , $(SiO_3)^{2-}$, $(HSiO_4)^{3-}$, $(SiO_4)^{4-}$, H_2SiO_3 , $(HSiO_3)^-$, $(H_3SiO_4)^-$, H_4SiO_4 , $(H_2SiO_4)^{2-}$, $(FeOH)^{2+}$, $(Fe(OH)_4)^-$, $Fe(OH)_3$,

$(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, 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 минерала, в том числе 15 урановых (таблица).

Физико-химические расчеты выполнялись с учетом результатов последовательного взаимодействия обогащенных химическими элементами вод с новыми порциями первичных пород.

Перечень вторичных минералов, используемых при моделировании в системе «вода – гранитоиды»

№ п/п	Название	Формула
Карбонаты		
1	кальцит	CaCO_3
2	арагонит	CaCO_3
3	доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
4	сидерит	$(\text{Fe}^{2+})\text{CO}_3$
Оксиды и гидроксиды		
5	гётит	$(\text{Fe}^{3+})\text{OOH}$
6	гематит	$(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$
7	гибсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Силикаты		
8	аморфный кварц	SiO_2
9	халцедон	SiO_2
10	хлорит (Mg)	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Алюмосиликаты		
11	каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
12	монтмориллонит (Ca)	$\text{Ca}_{0,15}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
13	монтмориллонит (K)	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
14	монтмориллонит (Mg)	$\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$
15	иллит (K-Fe ³⁺)	$\text{K}_{0,5}(\text{Fe}^{3+})\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
16	мушкетерит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
17	бейделлит (Mg)	$\text{Mg}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
18	хлорит (Mg)	$\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_3\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Урановые минералы		
19	UO ₂ аморфный	UO_2
20	уранинит	UO_2
21	скупит	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$
22	резерфордин	UO_2CO_3
23	(UO ₃)(UO ₂) ₂ (чернь)	U_3O_7
24	(UO ₃) ₂ (UO ₂) (чернь)	U_3O_8
25	(UO ₃)(UO ₂) ₂ (чернь)	U_3O_7
26	(UO ₃)(UO ₂) ₃ (чернь)	U_4O_9
27	(UO ₂)O альфа	UO_3
28	UO ₃ бета	UO_3
29	UO ₃ гамма	UO_3
30	бета скупит	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$
31	соддит	$(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
32	коффинит аморфный	USiO_4
33	коффинит	USiO_4

Результаты расчетов всего эволюционного ряда, состоящего из последовательных вычислительных шагов, представлены в виде графиков, позволяющих проследить эволюцию состава твердой и жидкой фаз во всем моделируемом интервале. Адекватность моделей реальным природным объектам оценивалась по соответствию абсолютных величин и соотношений содержания химических элементов в водах и минералогического состава новообразующихся твердых фаз.

Результаты и их обсуждение

Эволюционные изменения моделируемых составов вод и новообразующихся твердых фаз, а также особенности перераспределения урана показаны на фоне ве-

личины общей минерализации, изменяющейся от 0 до 1500 мг/л.

На всех этапах эволюции система характеризуется повышением pH с постепенным переходом вод из слабодиссоциированных в слабощелочные (рис. 1).

Наибольшие изменения в поведении химических элементов в воде присущи элементам, входящим в структуры образующихся вторичных минералов, и изменения эти приурочены к границам минеральных зон. Особенно резкие изменения в содержании в растворе с тенденцией к выводу из него элементов присущи кальцию и магнию – при образовании карбонатов. На протяжении всей эволюции независимо ведет себя натрий, полностью переходящий в жидкую фазу (рис. 2, 3).

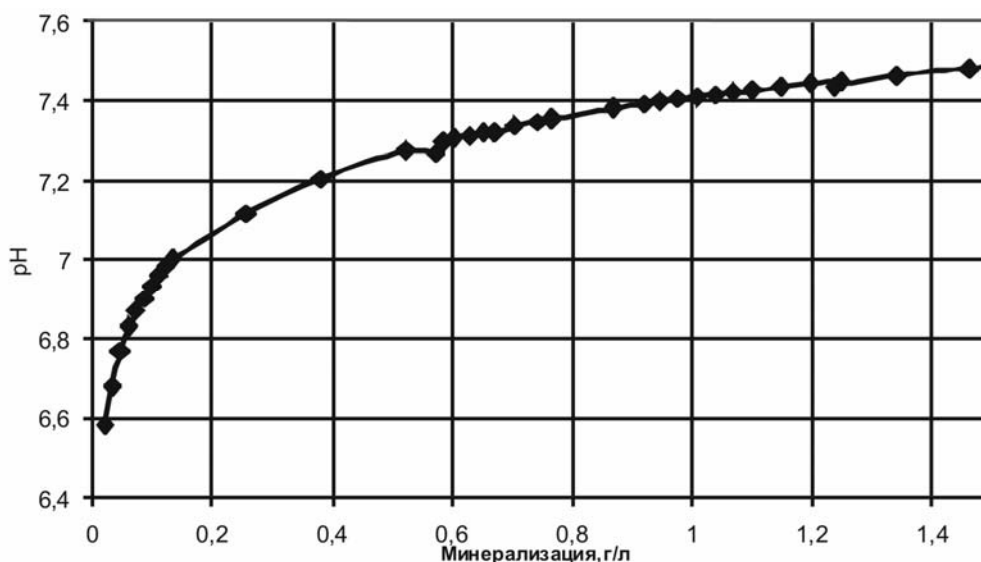


Рис. 1. Зависимость pH от общей минерализации в системе «вода – гранитоиды»

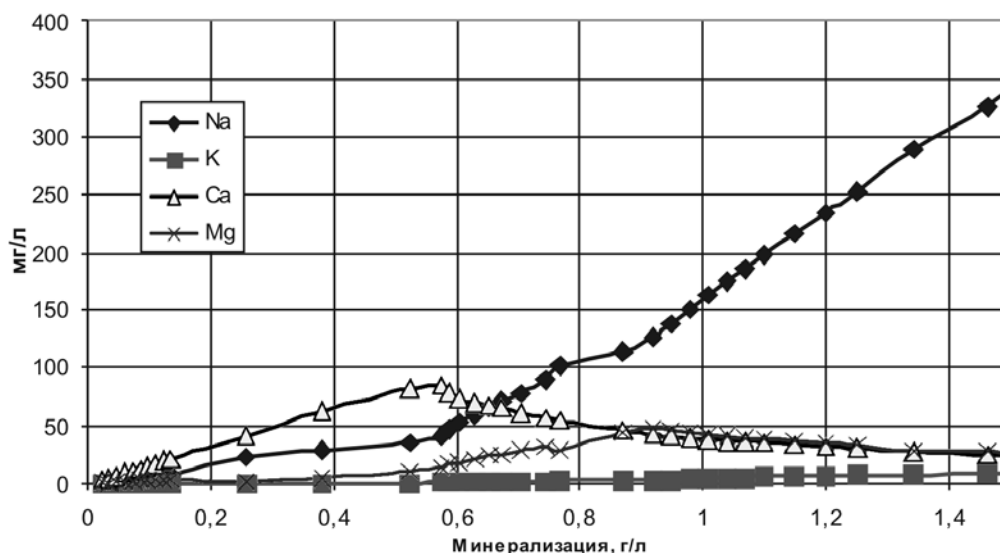


Рис. 2. Зависимость содержания катионов от минерализации в системе «вода – гранитоиды»

На начальных этапах эволюции происходит формирование гидрокарбонатного кальциево-натриевого типа вод. При достижении значения минерализации порядка 0,55 г/л наблюдается снижение содержания кальция с последовательным увеличением интенсивности накопления в растворе натрия. Данный процесс приводит к закономерному формированию содовых вод, обусловленному изменением соотношений содержаний основных ионов раствора в пользу натрия (рис. 3) и образованием вод гидрокарбонатного натриево-кальциевого типа. Следующий этап эволюции системы начинается при минерализации порядка 0,9 г/л, когда начинается выведение из раствора магния.

Все изменения в содержании химических элементов в жидкой фазе отражаются в соответствующих измене-

ниях вторичной твёрдой фазы. Так, уменьшение содержания кальция в растворе при минерализации порядка 0,55 г/л обусловлено началом интенсивного выпадения во вторичную фазу карбонатных минералов (рис. 4).

Наибольшая интенсивность выпадения вторичной карбонатной фазы приходится на интервал минерализации 0,55–0,65 г/л, соответствующий стадии эволюции системы, предшествующей формированию содовых вод. Как только воды становятся содовыми, интенсивность выпадения кальция из раствора резко снижается. Выпадение из раствора магния начинается с минерализации порядка 0,9 г/л, что, в свою очередь, обусловлено закономерным увеличением доли магниевых минералов образующейся вторичной фазы на данном этапе эволюции системы водорода.

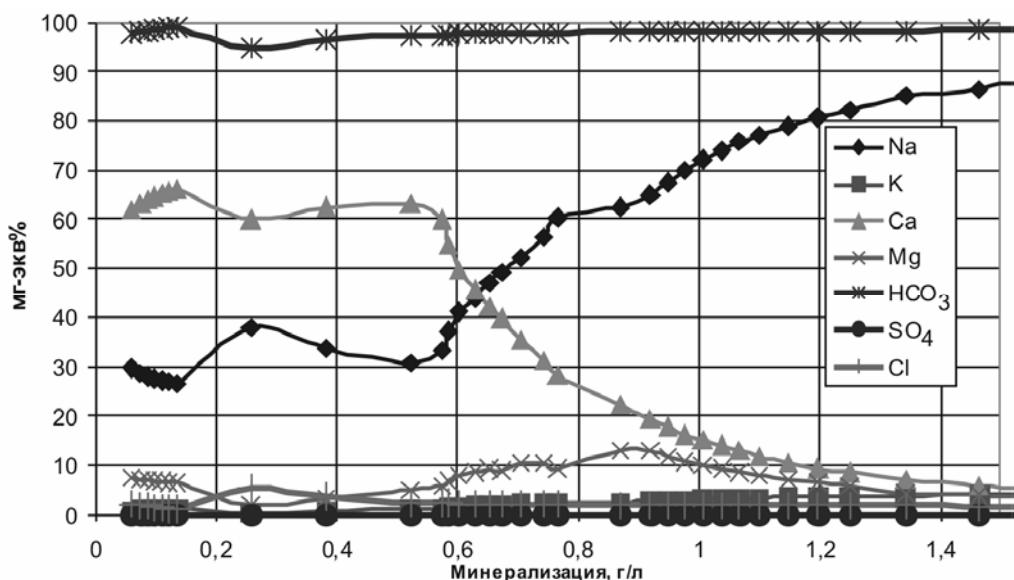


Рис. 3. Соотношения ионов жидкой фазы системы «вода – гранитоиды»

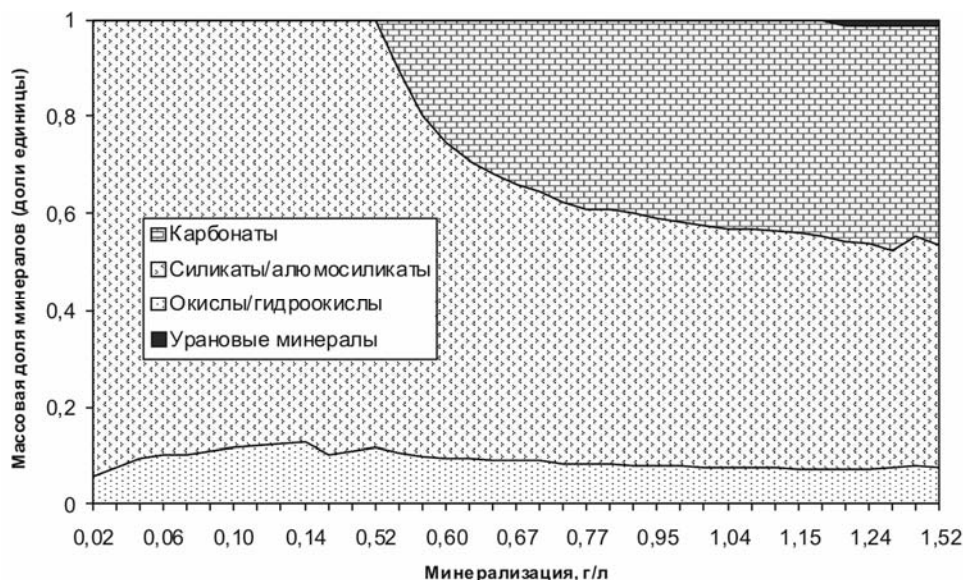


Рис. 4. Соотношение масс вторичных минералов в системе «вода – гранитоиды»

Зависимость концентрации урана от минерализации воды в системе «вода – гранитоиды» имеет достаточно сложный характер (рис. 5). 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/100 мг минерализации) резко нарастает с 0,2 мкг/100 мг 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.

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 (рис. 6). При этом значимые величины высаждения урановых черней наблюдаются лишь для урановой черни U_4O_9 , содержащей шести- и четырёхвалентный уран в соотношении 1/3: $(UO_3)/(UO_2)_3$.

Вторичная урановая фаза представлена преимущественно урановыми чернями, объем образования которых достигает сотых долей грамма на кубометр породы (рис. 6). Таким образом, можно говорить о том, что равновесная концентрация UO_2 в растворе, требуемая для начала вторичного уранового минералообразования, составляет порядка 0,17 мг/л.

Результаты расчетов подтвердили полученные ранее многими исследователями выводы о том, что в условиях окислительной обстановки уран в водном растворе мигрирует преимущественно в шестивалентной форме (рис. 7).

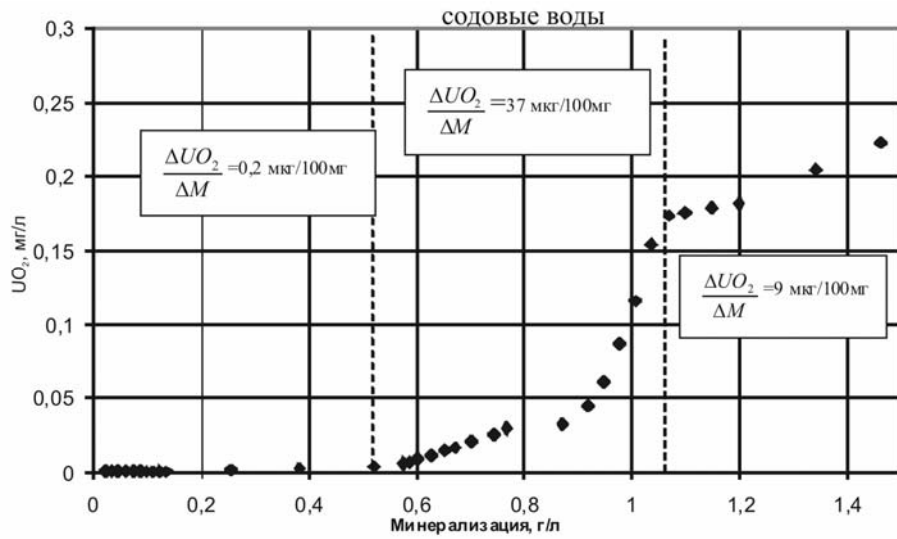


Рис. 5. Накопление урана в жидкой фазе системы «вода – гранитоиды»

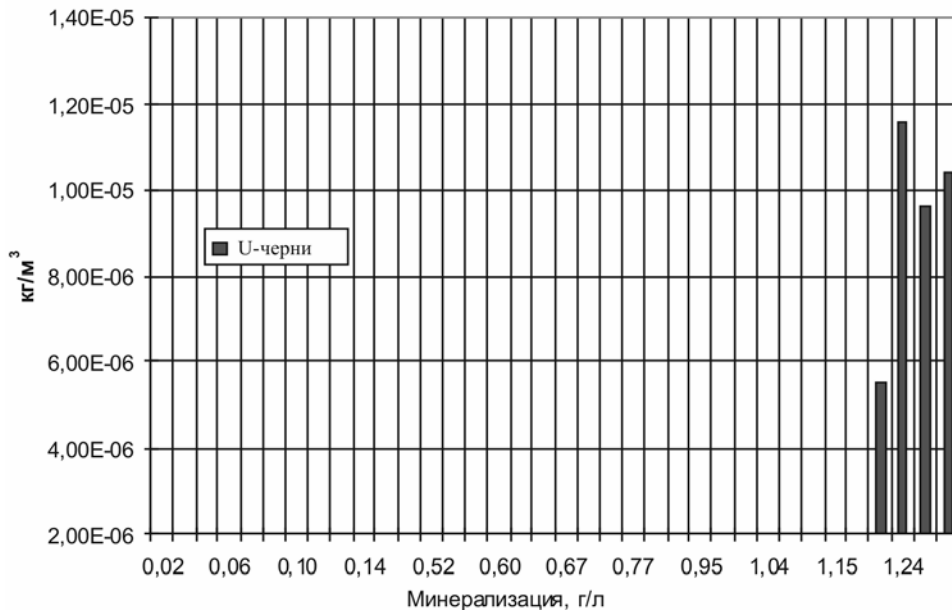


Рис. 6. Масштабы образующихся вторичных урановых минералов в системе «вода – гранитоиды»

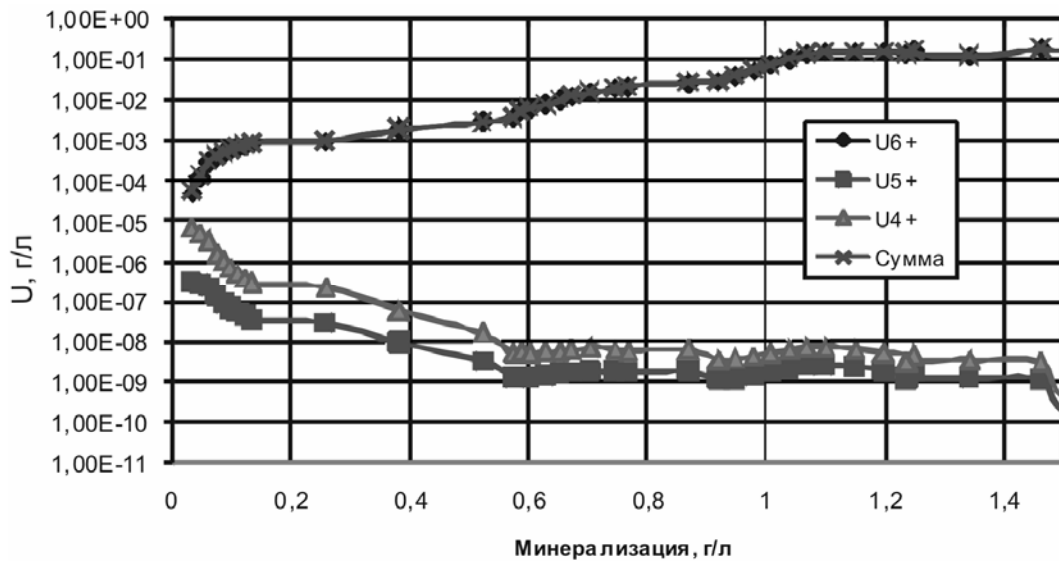


Рис. 7. Формы миграции урана в системе «вода – гранитоиды»

Результаты моделирования позволяют установить минеральный состав образующейся вторичной твердой фазы и изменчивость как содержания химических элементов в водах в ходе эволюции системы «вода – порода», так и типов ионно-солевого состава вод. Эволюция химического состава природных вод в рассмотренных условиях, типичных для зоны гипергенеза ($T = 10^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$; $Eh = 50 \text{ мВ}$), ведет к формированию содовых вод.

Поведение урана в растворе обусловлено общей эволюцией системы «вода – гранитоиды», основные закономерности его выражены в следующем:

– интенсификация накопления урана в растворе происходит при переходе от гидрокарбонатных кальциево-натриевых к гидрокарбонатным натриево-кальциевым (образование содовых вод);

– основными формами нахождения урана в природных водах при окислительной геохимической обстановке являются его шестивалентные соединения, что согласуется с данными, полученными в ходе исследований, проводимых в этой области ранее [6];

– при достижении концентраций UO_2 порядка $0,17 \text{ мг/л}$ и минерализации $1,1 \text{ г/л}$ происходит устойчи-

вое выпадение из раствора вторичных урановых минералов, представленных урановыми чернями, формирующимися из соединений шестивалентного и четырехвалентного урана.

Установленные в результате проведенных исследований закономерности могут быть использованы в развитии теоретических аспектов поиска урановых месторождений и геохимии урана. В целом, результаты физико-химического моделирования позволяют проводить ориентировочную оценку возможности уранового рудообразования для геохимических условий юга Западной Сибири. Согласно полученным данным наиболее подходящие условия, при которых возможно формирование инфильтрационных месторождений урана, складываются в областях перелива подземного стока с гидрогеологических массивов в небольшие по площади артезианские структуры орогенного типа (например, Алтае-Саянская складчатая область или крупные структуры платформенного типа краевой части Западно-Сибирского артезианского бассейна) в условиях формирования состава подземных вод в контакте с гранитными породами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Германов А.И. Уран в природных водах // Основные черты геохимии урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 290–336.
2. Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 610 с.
3. Кондратьева И.А., Нестерова М.В. Инфильтрационные урановые месторождения в мезозойских речных палеодолинах Западной Сибири // Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление. М.: Изд-во ВИМСа, 2002. С. 144–158.
4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.
5. Лавров Н.П., Лисицин А.К., Солодов И.Н. Урансодержащие полиэлементные экзогенные эпигенетические месторождения: условия образования и источники металлов, извлекаемых методами подземного выщелачивания // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42, № 1. С. 5–24.
6. Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра, 1975. 247 с.
7. Максимова М.Ф., Шмариович Е.М. Пластово-инфильтрационное рудообразование. М.: Недра, 1993. 160 с.
8. Перельман А.И. Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования. М.: Атомиздат, 1980. 270 с.
9. Радиогидрогеологические исследования при прогнозировании и поисках урановых месторождений, связанных с зонами пластового окисления / Е.В. Анкудинов, А.Г. Арье, А.М. Боголюбов и др. Л.: Недра, 1988. 168 с.
10. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана / А.Н. Токарев, Е.Н. Куцель, Т.П. Попова и др. М.: Недра, 1975.
11. Черников А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 207 с.
12. Abdelouas A, Lutze W, Nuttall E. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site // J. Contam. Hydrol. 1998. № 34. P. 343–361.
13. Salmon S.U., Malmstrom M.E. Geochemical processes in mill tailings: modelling of groundwater composition // Appl. Geochem. 2004. № 19. P. 1–17.
14. Наумов Г.Б. Миграция урана в гидротермальных растворах // Геология рудных месторождений. 1998. № 4. С. 307–325.
15. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода – порода»: В 5 т. Т. 2: Система «вода – порода» в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 389 с.
16. Барсуков В.Л., Борисов М.В. Модели растворения урана в природных водах разного состава // Геохимия. 2003. № 1. С. 43–69.
17. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода – порода»: В 5 т. Т. 1: Система «вода – порода» в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. С. 193–220.
18. 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.
19. Букаты М.Б., Трусова И.В. Особенности поведения урана в подземных водах зоны затрудненного водообмена по данным физико-химического моделирования // Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-Востока России. Томск: ГалаПресс, 2000. Т. 1. С. 361–363.
20. Алабин Л.В. Центральнинский массив Мартайгинского гранитоидного комплекса (Кузнецкий Алатау). Мартайгинские формации Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1971. С. 169–213.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 22 октября 2009 г.