

Т. 39 № 6

АКАДЕМИЯ НАУК УССР

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ УССР

ОТДЕЛЕНИЕ НАУК О ЗЕМЛЕ

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Научный журнал
Основан в 1934 г.
Выходит 6 раз в год.

ТОМ 39 **6 • 1979**

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА»

УДК 550.42:551.35

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ УРАНА В ЧЕРНОМ МОРЕ

Е. Ф. Шнюков, А. А. Безбородов, В. И. Мельник, А. Ю. Митропольский

Поведению и распределению урана в воде и осадках Черного моря посвящено много работ, но до сих пор в этой проблеме остается много неясного. Подробный обзор исследований по этой теме дан в работах [1, 3]. В работе [2] нами представлен подробный термодинамический анализ поведения урана в черноморской воде и показана возможность его восстановления в наддонной воде. Термодинамические расчеты подтвердились исследованиями по распределению урана в воде Черного моря [1], где было установлено закономерное уменьшение концентрации урана, начиная с глубины около 500 м. Следует отметить, что в более ранних работах этой закономерности обнаружено не было и считалось, что восстановление урана в сероводородной зоне Черного моря невозможно [3].

Цель настоящей работы — выяснение распределения и поведения урана в осадках Черного моря на основании изученных ранее физико-химических равновесий указанного элемента в природных условиях [2, 6, 10].

Основной фактический материал был собран во время экспедиционных работ на НИС «Академик Вернадский» (1972—1973 гг.), НИС «Михаил Ломоносов» (1978 г.) и НИС «Академик Вавилов» (1975 г.). Химический анализ осадков (около 200 проб) проводился по методике П. И. Жарова [9], а также с применением рентгено-спектрального метода на приборе КРФ-4 и радиометрического с помощью гамма-спектрометра (120 проб).

Распределение урана по площади водоема в современных, древне-черноморских и новоэвксинских осадках представлено на рис. 1—3. Кроме наших данных при этом использовались данные Г. Н. Батурина [1]. На всех трех картах хорошо видны пятна повышенной концентрации урана, приуроченные к халистазам. При этом наибольшие его кон-

центрации — $(10-15) \cdot 10^{-4}\%$ — отмечаются в современных осадках. Области повышенных концентраций урана расширяются от новозёвксинского времени к современному. Кроме того, значительно повышается градиент изменения концентрации от центра халистаза к периферии Черного моря. Если в осадках новозёвксинского времени максимальная концентрация урана в халистазах равна $(3-4) \cdot 10^{-4}\%$, а в осадках древнечерноморского — $(6-8) \cdot 10^{-4}\%$, то в современных осадках этот максимум достигает величины $(10-15) \cdot 10^{-4}\%$. При этом концентрация в

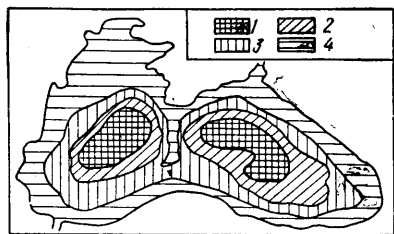


Рис. 1. Распределение урана в современных осадках, $n \cdot 10^{-4}\%$.

1 — $10 \div 15$, редко около 20; 2 — $5 \div 10$;
3 — $3 \div 5$; 4 — $1 \div 3$.

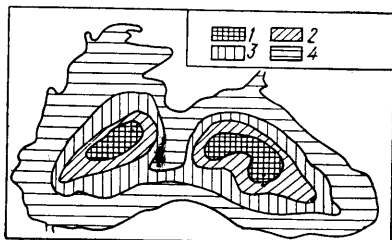


Рис. 2. Распределение урана в древнечерноморских осадках, $n \cdot 10^{-4}\%$.

1 — $6 \div 8$; 2 — $4 \div 6$; 3 — $2,5 \div 4$; 4 — $1 \div 2,5$.

прибрежной области Черного моря остается примерно одинаковой, независимо от геологического времени, и составляет $(1-2,5) \cdot 10^{-4}\%$. Несколько повышена концентрация урана в современных осадках прибрежной области только в юго-восточной части Черного моря и составляет $(3-4) \cdot 10^{-4}\%$. Описанные особенности распределения урана

объясняются изменением гидродинамического режима и физико-химических условий наддонной воды при переходе от новозёвксина к современному периоду.

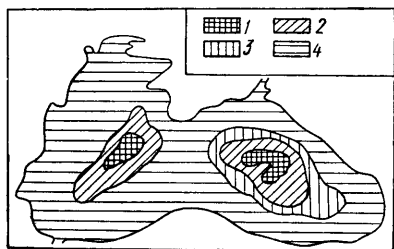


Рис. 3. Распределение урана в новозёвксинских осадках, $n \cdot 10^{-4}\%$.

1 — $3 \div 4$; 2 — $2,5 \div 3$; 3 — $2 \div 2,5$; 4 — $1 \div 2$.

Повышение скорости круговых течений, больший чем в современное время снос терригенного материала и высокие темпы осадкообразования в новозёвксинский период ухудшали дифференциацию осадочного материала. Это в свою очередь приводило к выравниванию относительных концентраций урана как чрезвычайно подвижного элемента по всей площади моря и к уменьшению величины его процентного содержания. Уменьшение терригенного сноса и замедление темпов осадкообразования при переходе от новозёвксина к современному периоду вызвало обратное явление. Улучшилась дифференциация осадочного материала, выпадение абсолютных масс терригенного сноса смещалось все ближе к берегу, что привело к расширению областей повышенной концентрации урана, а также к возрастанию величины его процентного содержания из-за уменьшения разбавляющего действия обломочного материала. Кроме того, появился дополнительный фактор, увеличивающий садку урана, — сероводородное заражение. Сероводородное заражение, прогрессируя, приводило к аналогичному эффекту, т. е. по мере понижения Eh наддонной воды увеличивалось процентное содержание урана в осадках и расширялись области его повышенных концентраций. Как уже отмечалось выше, нами ранее расчетным путем было показано,

что при повышении концентрации H_2S , а значит, и снижении величины Eh , уран в условиях черноморской воды способен восстанавливаться до четырехвалентного состояния [3]. При этом подвижность его резко снижается. Здесь мы приводим некоторые экспериментальные данные в подтверждение этого вывода. Нами изучалась ультрафильтрация и адсорбция урана на SiO_2 и естественном черноморском осадке из морской воды в зависимости от концентрации H_2S . Методика эксперимента описана в работе [5]. Результаты эксперимента представлены в табл. 1, из которой видно, что в отсутствие сероводорода адсорбция урана незначительна, а задерживания его на фильтре вообще не происходит. При появлении сероводорода адсорбция урана увеличивается, а некоторая его часть задерживается на фильтре. Такое понижение, очевидно, обусловлено восстановлением некоторой части урана в присутствии сероводорода. Четырехвалентный уран образует в растворе гидроксид $U(OH)_4$ и активно выводится в осадок путем сорбции. Таким образом, увеличение концентрации H_2S при переходе от новозвксина к современному периоду действительно послужило дополнительным фактором для усиления садки урана.

Таблица 1

Адсорбция и ультрафильтрация урана из морской воды в присутствии сероводорода

Концентрация H_2S , м	Адсорбция на SiO_2 , %	Адсорбция на черноморском осадке, %	Процент взвешенной фракции при фильтрации
0,0	34	22	0,0
$10^{-5,3}$	50	38	24
$10^{-4,8}$	55	40	18
$10^{-4,0}$	54	38	22
$10^{-3,0}$	58	44	29

Возвращаясь к картам распределения урана в осадках и сравнивая их с картами терригенно-минералогических провинций Черного моря [4] и с картами распределения глинистых минералов [7], можно отметить, что достаточно определенной корреляции здесь не наблюдается. Хотя в юго-восточной области, где терригенный материал, сносимый в море,— это глинистый и карбонатный флиш Кавказа (юра—мел) [4], выдерживается общая закономерность тяготения урана к известково-глинистым илам; здесь концентрации урана повышены.

Гораздо лучше прослеживается связь между ураном и осадками при сравнении распределения урана в поверхностных осадках с распределением гранулометрических фракций [17]. Максимальное развитие пелитовой фракции в пределах халистаз Черного моря полностью отвечает пятнам повышенной концентрации урана. Для подтверждения этой связи мы провели анализы на содержание урана в различных гранулометрических фракциях осадков на двух станциях. Результаты анализов представлены в табл. 2.

Данные таблицы наглядно показывают, что пелитовая фракция обогащена ураном по сравнению даже со всем осадком, не говоря уже о терригенной составляющей. На долю фракции $<0,001$ мм приходится около 50% всего урана осадка, еще 20—40% приходится на фракцию 0,001—0,01 мм, а на фракцию $>0,01$ мм приходится лишь очень незначительная часть всего урана (5—10%). При этом концентрация урана во фракции $>0,01$ мм соответствует таковой для прибрежных областей современных осадков и для всех новозвксинских. Этот факт свидетельствует о том, что содержание урана в новозвксинских осадках и в современных прибрежной области обусловлено в основном терригенным

Таблица 2

Процентное содержание урана в различных фракциях осадков

Горизонт отбора	0,001 мм	0,001 — 0,01 мм	0, 01 мм	Весь осадок
Ст. 428				
0—28	$24 \cdot 10^{-4}/35-69$	$8,4 \cdot 10^{-4}/38,3-22$	$2,5 \cdot 10^{-4}/27-9$	$12,2 \cdot 10^{-4}$
40—52	$9,6 \cdot 10^{-4}/38-51$	$8,8 \cdot 10^{-4}/32-42$	$1,6 \cdot 10^{-4}/30-7$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Ст. 470				
30—40	$17 \cdot 10^{-4}/30-47$	$9,6 \cdot 10^{-4}/5-48$	$2,7 \cdot 10^{-4}/19-5$	$10,2 \cdot 10^{-4}$
40—59	$13,2 \cdot 10^{-4}/31-54$	$6,2 \cdot 10^{-4}/48-39$	$2,5 \cdot 10^{-4}/21-7$	$7,6 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Числитель — процентное содержание во фракции; знаменатель: первая цифра — процент данной фракции в осадке, вторая — процент урана в данной фракции от общего количества в осадке.

сносом, а накопление урана в современных глубоководных осадках происходит в результате его осаждения из воды.

Для рассмотрения изменения содержания урана в разрезе черноморского голоцена приведены данные по нескольким наиболее характерным станциям (табл. 3).

Данные таблицы подтверждают высказанное выше положение о преимущественном концентрировании урана в современных осадках по сравнению с новоэвксинскими и древнечерноморскими. Такое положение, как было показано, объясняется как изменением гидродинамического режима, так и влиянием физико-химических условий наддонной воды. Многие авторы объясняют концентрирование урана также его исключительной сорбцией на органическом веществе. Однако корреляция урана с органическим веществом в колонках осадков не устанавливается. Максимум органического вещества находится в древнечерноморских осадках, а максимум урана — в современных. Кроме того, нами было показано [7], что сорбция урана на органическом веществе не превышает таковой на минеральной составляющей взвеси. Таким образом, нельзя считать, что механизм выведения урана из воды основывается на повышенной его склонности к взаимодействию с органическим веществом.

Кроме указанных выше фактов, наблюдаемое распределение урана по колонкам осадков связано, видимо, с изменением физико-химической обстановки в илах в ходе диагенеза. Как показано в работе [16], при переходе от современных к древнечерноморским и далее к новоэвксинским осадкам, их Eh повышается. Следовательно, при опускании верхних слоев отложений вглубь, уран частично окисляется вследствие повышения Eh и щелочности и переходит в иловые воды. Таким образом, концентрация урана в иловых водах древнечерноморских отложений должна быть больше, чем в современных. За счет перепада концентраций будет осуществляться диффузия дополнительных количеств урана в современные отложения, где он связывается в результате понижения растворимости его соединений. Для подтверждения этого положения мы определяли подвижность урана в различных типах осадков на двух станциях. Для этого уран выщелачивался из осадков бидистиллированной и искусственной морской водой. Перешедший при этом в раствор уран принимался за уран в подвижной форме. Данные эксперимента представлены в табл. 4.

Результаты проведенного эксперимента подтверждают наш вывод о диффузии урана из древнечерноморских отложений в современные. Необходимо отметить, что между различными микрослоями отложений

Таблица 3

Распределение урана в осадках Черного моря

№ станции, горизонт отбора проб, м	Возраст осадков	Содержание урана, $\mu \cdot 10^{-4} \%$	№ станции, горизонт отбора проб, м	Возраст осадков	Содержание урана, $\mu \cdot 10^{-4} \%$
452			1297		
0—20	Современные	12,0	0—10	Современные	6,5
70—80	Древнечерноморские	9,0	20—30	»	6,8
90—100	»	6,5	70—80	Древнечерноморские	5,1
150—160	Новоэвксинские	2,4	140—150	»	4,3
210—220	»	3,5	160—170	»	3,8
605			300—310	»	4,0
0—10	Современные	7,0	450—460	Новоэвксинские	1,8
60—70	Древнечерноморские	4,5	470		
140—150	»	5,0	0—20	Современные	11,0
180—190	»	4,5	40—50	Древнечерноморские	7,5
240—250	»	4,0	50—70	»	8,0
3157			3189		
0—30	Современные	2,5	0—20	Современные	1,4
488—517	Новоэвксинские	1,7	570—592	Новоэвксинские	0,92
3173			3190		
0—25	Современные	8,5	0—25	Современные	12
405—424	Новоэвксинские	2,1	567—587	Новоэвксинские	1,9
3184			3195		
0—25	Современные	4,6	0—25	Современные	7,1
520—543	Новоэвксинские	1,9	520—545	Новоэвксинские	3,9

Таблица 4

Процентное содержание подвижных форм урана в осадках на ст. 452 и 470

Горизонт отбора пород	Возраст осадков	Общая концентрация урана, $\mu \cdot 10^{-4} \%$	Процент подвижной формы
0—20	Современные	12	34
70—80	Древнечерноморские	9,0	56
90—100	»	6,5	72
150—160	Новоэвксинские	2,4	8
210—220	»	3,5	12
0—20	Современные	11	43
40—50	Древнечерноморские	7,5	47
50—70	»	8,0	64

одного геологического времени, отличающимися между собой вещественным составом, могут также идти аналогичные процессы перераспределения урана. Однако результирующая диффундирующего потока,

видимо, имеет направление, описанное выше. Таким образом, начавшееся в седиментогенезе концентрирование урана в современных осадках продолжается на начальной стадии диагенеза.

Интересно было выяснить баланс и распределение абсолютных масс урана в Черном море, поскольку, как указано Н. М. Страховым [15], рассмотрение этих вопросов может вскрыть новые интересные закономерности поведения элементов.

В табл. 5 приведены данные по балансу абсолютных масс урана в Черном море. Используются наши данные, а также данные других работ [3, 14, 11].

Рассмотрим распределение абсолютных масс урана в современных осадках Черного моря. Используя наши данные по распределению ура-

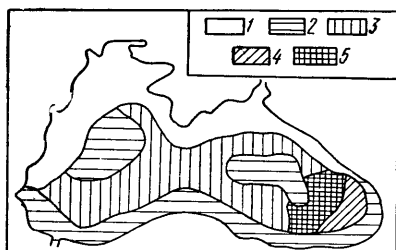


Рис. 4. Распределение абсолютных масс урана в современных отложениях Черного моря, $n \cdot 10^{-2}$ г/см².

1 — $0,005 \pm 0,015$; 2 — $0,02 \pm 0,022$; 3 — $0,03 \pm 0,035$; 4 — $0,04 \pm 0,045$; 5 — $0,05 \pm 0,06$.

на в современных осадках (см. рис. 1) и данные работы [3], мы построили карту распределения абсолютных масс урана, отложившегося в осадках за современный период развития моря (рис. 4). На схеме видно, что как на шельфе, так и в районе халистаз выпадает минимум урана. Максимальное же его количество приходится на континентальный склон и область раздела халистаз. Зона максимального количества выпавшего урана охватывает периферии халистаз и совпадает с зоной максимального содержания сероводорода в осадках [15]. Такой характер распределения, видимо, обусловлен следующими факторами. В реках уран переносится в основном в растворе, в который при попадании речной воды в море, за счет повышения Eh и щелочности, переходит дополнительное количество урана, и во взвеси его практически не остается. Это способствует проникновению основного количества урана за пределы шельфа. Однако он не доходит до центра халистаз, встречая на своем пути сероводородный барьер, т. е., попадая в область, где начинается заражение воды сероводородом и, кроме того, наблюдается

Таблица 5

Баланс абсолютных масс урана в Черном море

Составляющие баланса	Средняя концентрация, мкг/л (числитель) и общий сток, т/год (знаменатель)	
	Раствор	Взвесь
Приход		
1. Реки (350 км ³)	1,4/490	0,6/210
2. Нижнебосфорское течение (180 км ³)	1,8/325	—
3. Керченский пролив (50 км ³)	2,5/125	—
Всего	940 т/год	210 т/год
Расход		
1. Выпадает в дельте рек	—	20 т/год
2. Верхнебосфорское течение (340 км ³)	2,2/750	—
3. Керченский пролив (32 км ³)	—	—
Всего	810	20

минимум H_2S в осадках, уран переходит в легко сорбируемую форму и эффективно выводится в осадок. Накоплению здесь абсолютных количеств урана способствует, видимо, также и горизонтальная его диффузия в эти слои по причине, описанной выше. Относительное содер-

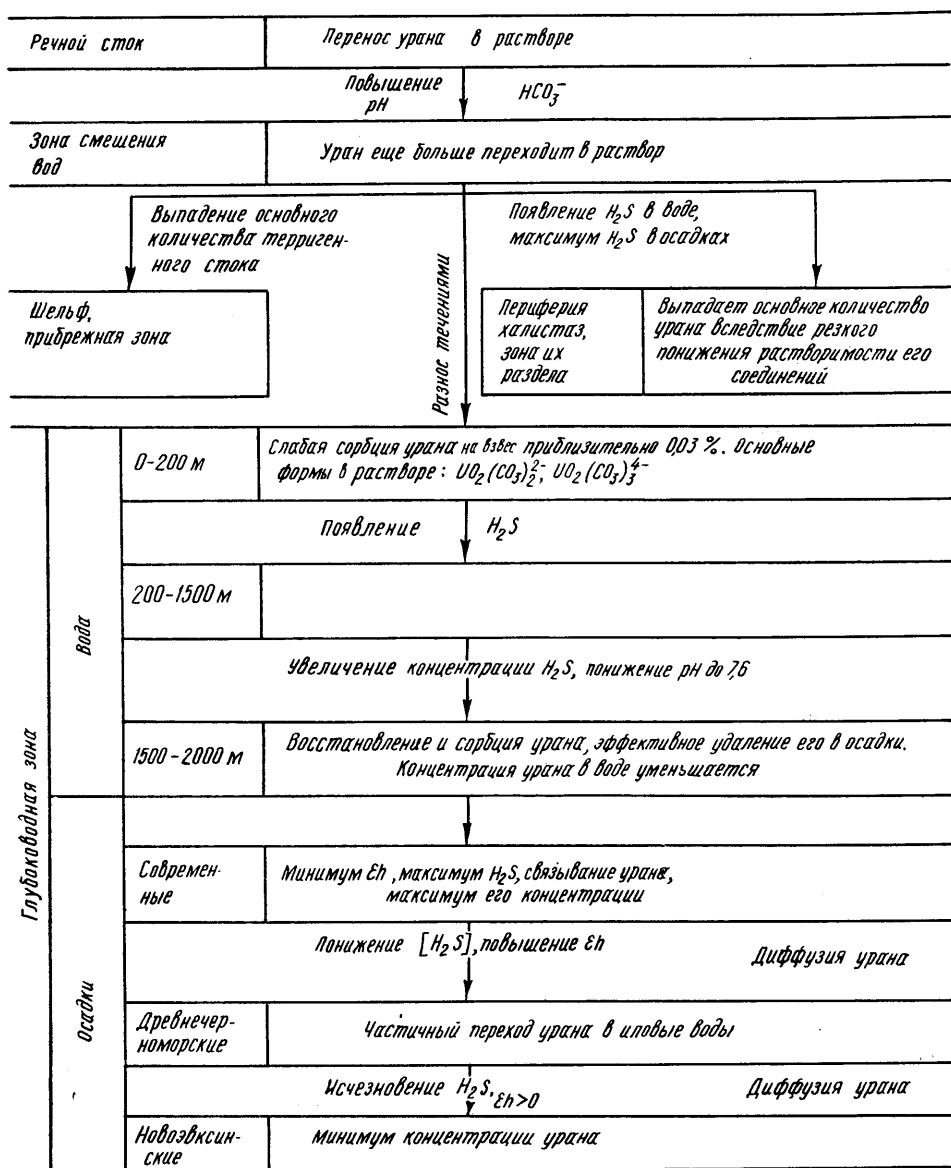


Рис. 5. Схема геохимической эволюции U в Черном море (на стадиях поступления в бассейн, седиментации и начальной стадии диагенеза).

жание урана здесь мало по сравнению с халистазами, так как еще сказывается разбавляющее действие терригенного материала.

Таким образом, распределение абсолютных масс урана отлично от распределения абсолютных масс органического вещества [15], что еще раз указывает на отсутствие между ними тесной связи.

Полученные нами данные по геохимии и физико-химии урана позволяют построить схему его поведения в процессе осадкообразования в Черном море (рис. 5).

При выветривании пород и последующей миграции урана в составе речного стока происходит его дифференциация на растворенный и взвешенный. Примерно 33% урана переносится во взвеси. При попадании в море, из-за повышения щелочности и Eh уран практически полностью переходит в раствор и благодаря своей подвижности продвигается к центральной части бассейна. Встречая на своем пути сероводородный барьер, расположенный по периферии халистаз, уран выпадает в этих районах и в области раздела халистаз, не обнаруживая таким образом никакой связи с органическим веществом. Концентрации его в кислородной зоне распространены равномерно и составляют в среднем 2,0 мкг/л. Основная форма его нахождения в растворе кислородной зоны $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Ниже границы сероводородной зоны происходит уменьшение концентрации урана до 1,2 мкг/л в результате его восстановления. Вследствие этого увеличивается его сорбционная способность, и он более эффективно выводится в осадок. В осадках пределы концентрации урана имеют величину $(2,0—15,0) \times 10^{-4}\%$. Относительно повышенные содержания тяготеют к центральным частям халистаз.

Концентрация урана в осадках контролируется в первую очередь физико-химическими условиями среды — величиной pH , Eh , концентрацией H_2S .

Относительно повышенные содержания урана в современных отложениях обусловлены наличием в современный период развития Черного моря наиболее восстановительной обстановки в придонной воде и перераспределением урана в ходе диагенеза путем диффузии его из иловых вод нижерасположенных слоев отложений.

Оптимальные условия концентрирования в осадках урана, на наш взгляд, следующие: высокая его концентрация в воде, наличие тонкопелитовой взвеси, минимум терригенной седиментации, низкие темпы осадкообразования, постоянное интенсивное обновление придонных вод. Все эти условия имеются в районах халистаз, и концентрация урана в них относительно более высокая.

Предложенная нами модель геохимической эволюции урана в воде и осадках Черного моря является определенным итогом наших исследований распространения и эволюции этого элемента в Черном море и не может претендовать на полный охват этой проблемы. Потребуется еще немало усилий исследователей различных направлений для всестороннего и полного освещения поднятых вопросов, служащих идее создания теории морского осадочного рудообразования.

SUMMARY

Factors controlling uranium concentration in the Black Sea deposits are considered as based on studying physicochemical equilibria of this element under natural conditions. A model is suggested for geochemical uranium evolution in water and deposits. Charts are first compiled to show uranium distribution in the Old Black Sea and New Euxinian deposits. The optimum conditions for uranium concentration in the deposits are as follows: high uranium concentration in water, presence of fine pelitic suspension, minimum of terrigenous sedimentation, low sedimentation rates, constant intensive renewal of bottom waters.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабинец А. Е., Безбородов А. А., Жоров В. А. и др. Уран в Черном море.— Геол. журн., 1975, т. 35, вып. 6, с. 16—23.
2. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Митропольский А. Ю., Безбородов А. А. Формы нахождения урана в воде Черного моря.— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 5, с. 16—26.

3. Батулин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании.— М.: Атомиздат, 1975.— 152 с.
4. Бутузова Г. Ю. Карбонаты в донных отложениях Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 3, с. 24—29.
5. Безбородов А. А., Жоров В. А. О поведении меди и цинка в сероводородной зоне Черного моря.— Океанология, 1977, т. 17, вып. 4, с. 618—621.
6. Безбородов А. А., Кобылянская А. Г., Жоров В. А. Сорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле.— Физ. химия, 1976, т. 50, вып. 4, с. 1002—1004.
7. Безбородов А. А., Митропольский А. Ю. Геохимическая эволюция микроэлементов в Черном море. Препринт ИГН-78, Киев, 1978.— 60 с.
8. Дегенс Э. Г., Хант Д. М. История черноморского бассейна за последние 250 000 лет.— В кн.: Тез. докл. междунар. геохим. конгр. ВИНТИ, М., 1971, с. 35—38.
9. Жаров П. И. Определение урана в природных водах, осадках и растениях.— Радиохимия, 1975, т. 17, вып. 4, с. 443—449.
10. Касьянов А. В., Безбородов А. А., Жоров В. А., Кобылянская А. Г. Соосаждение урана с гидроокисью титана из морской воды.— Радиохимия, 1975, т. 17, вып. 4, с. 411—414.
11. Ламбат М. С., Николаев Д. С. Формы нахождения урана в водах Азовского моря, некоторых лиманах и реках Азово-Черноморского бассейна.— ДАН СССР, 1962, т. 142, в. 3, с. 681—684.
12. Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П., Усенко В. П. Некоторые особенности вещественного состава донных осадков западной части Черного моря. Препринт ИГФМ-77, Киев, 1977.— 68 с.
13. Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С. Распределение форм соединений серы в донных отложениях Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов.— М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 597—608.
14. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря.— Л.: Гидрометеоздат, 1975.— 226 с.
15. Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976.— 300 с.
16. Шишкина О. В. Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщи четвертичных отложений Черного моря.— ДАН СССР, 1961, т. 139, вып. 5, с. 1216—1219.
17. Müller G., Stoffers P. Mineralogy and petrology of Black Sea basin sediments.— The Black Sea. Geology, Chemistry and Biology. Tulsa, Okl., 1974.

Институт геологических наук АН УССР,
Морской гидрофизический институт АН УССР

Статья поступила
25.VI 1979 г.