

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПУТЕЙ МИГРАЦИИ И СПОСОБОВ НАКОПЛЕНИЯ U В КОМПОНЕНТАХ ОЗЕРНЫХ СИСТЕМ

Ю.С. Восель¹, В.Д. Страховенко^{1,2}, И.В. Макарова¹

С целью выявления путей миграции урана и способов его накопления в компонентах озерных систем проведены геохимические исследования трех озер Байкальского региона с осадками карбонатного типа. Выбранные озера отличаются гидрологическим режимом водоемов: оз. Аляты – пресное, слабопроточное, Приольхонские озера (соленое Цаган-тырм и пресное Намши-Нур) практически полностью питаются грунтовыми водами, прошедшими метаморфизацию. Методом последовательного выщелачивания (ПВ) почвы водосбора и донные осадки разделены на фракции, в которых методом альфа-спектрометрии определялось содержание изотопов ^{234}U и ^{238}U . Исследования показали, что с помощью метода ПВ и изотопного анализа можно достаточно детально определить пути миграции U. Обнаружено, что формы нахождения U в осадках и его валовые концентрации соответствуют гидрогеографическим и климатическим условиям, в которых находятся озера.

озерные осадки, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, последовательное выщелачивание

APPLICATION OF SEQUENTIAL EXTRACTION AND ALPHA SPECTROMETRY FOR THE STUDY OF MIGRATION PATHS AND FORMS OF U ACCUMULATION IN COMPONENTS OF LAKE SYSTEMS

Yu.S. Vosel, V.D. Strakhovenko, I.V. Makarova

Uranium in bottom sediments of three lakes in Baikal region with the carbonate type of deposition was studied by the geochemical methods, to reveal the ways of its migration and accumulation in the components of lake systems. Lakes are characterized by different hydrological regime of the water body: Lake Alyaty is a fresh, poorly flowing, Lakes in Ol'khon Region (Tsagan-Tyrm - salty and Namshi-Nur - fresh) fed completely by ground waters. Sediments and catchment soil are separated into fractions by method of sequential extraction. In fractions obtained by alpha spectrometry the isotopes ^{234}U and ^{238}U determines. Studies have shown that using the method of sequential extraction and isotopic analysis can be in sufficient detail to determine the migration route of U. According to investigations, the forms of uranium in bottom sediments and its total concentrations meet the hydrogeographic and climate conditions of the described lakes.

lake sediments, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, sequential extraction

Выявление путей миграции и способов накопления элементов в компонентах окружающей среды – один из главных вопросов в современной геохимии. Целью данной работы является апробация методики последовательного выщелачивания (ПВ) в сочетании с методом альфа-спектрометрии для изучения путей миграции и способов накопления урана в компонентах озерных систем (почвы водосборных площадей, вода, донный осадок) в зависимости от гидрогеографических и геолого-геохимических особенностей их бассейнов. Это можно сделать на основании измерения изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и валовых содержаний урана.

Отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ широко используется в современных геохимических исследованиях экзогенных процессов. Много работ посвящено изучению содержания и изотопного отношения урана в водах и осадках континентальных озер. Большое внимание уделялось региону оз. Байкал. Были проведены измерения изотопного отношения в разрезе донных осадков озера, на основании которых сделаны заключения о палеоклимате на обширной территории его водосбора [1, 7]. В недавних публикациях описано разделение урана методами избирательной экстракции [6] и методом ПВ (по методике Тесье) [7].

Данная работа посвящена исследованию накопления урана в эвапоритовых осадках малых соленых озер с карбонатным типом седиментации, находящихся в засушливом Ольхонском регионе (западное побережье Байкала). Для сравнения с озерами Приольхонья мы также исследовали оз. Аляты, которое имеет такой же (карбонатный) тип осадка, но является пресным и слабопроточным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения были выбраны озера Байкальского региона: соленое – Цаган-Тырм, слабосоленое – Намши-Нур и пресное – Аляты. Два первых расположены в Приольхонье ($52^{\circ}51'59''$ N, $106^{\circ}35'33''$ E и $52^{\circ}49'57''$ N, $106^{\circ}35'00''$ E соответственно) в пределах грабеновой структуры, приуроченной к структуре растяжения типа «пулл-апарт». Климат аридный, озера питаются метаморфизованными метеорными водами [2]. Водосборный бассейн сложен гранитогнейсами. Состав вод оз. Цаган-Тырм: $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, общая минерализация 19 г/л; Намши-Нур – $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, общая минерализация 2 г/л. Оз. Аляты расположено в Иркутско-Черемховской впадине ($53^{\circ}12'51''$ N, $102^{\circ}11'43''$ E), состав вод: $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$, общая минерализация 0,28 г/л. Водосборный бассейн покрыт мощным слоем почв (рис. 1).

Концентрации Ca, Mg и др. в воде, донных осадках, растворах и нерастворимых остатках (НО), получаемых после выщелачивания осадков, определялись методом атомной абсорбции (АА) (спектрофотометр SOLAAR), а содержание изотопов ^{234}U и ^{238}U в воде и растворах – методом α -спектрометрии (полупроводниковый α -спектрометр «Eurisy Mesures» тип 7184, кремниевый детектор, 300мм^2 , разрешение 19 кэВ).

Основным методом исследования осадков был метод ПВ. Он позволяет отделить литогенные фракции осадков от хемогенных, разделить хемогенные фазы на составляющие с определением их количества и измерить содержания изотопов U во всех фазах. В неизменных породах изотопное отношение активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$. В континентальных водах $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, как правило, намного больше [4]. Поскольку все хемогенные фазы должны иметь такое же $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, что и в воде, из которой они образовались, высокое значение этого отношения можно использовать как прямое доказательство хемогенности минерала.

Была выбрана схема последовательного выщелачивания, предложенная Е. Клемтом [5]. Использовались навески по 50 г образца, количество реагента 1:10. Порядок и условия этапов выщелачивания приведены в таблице 1.

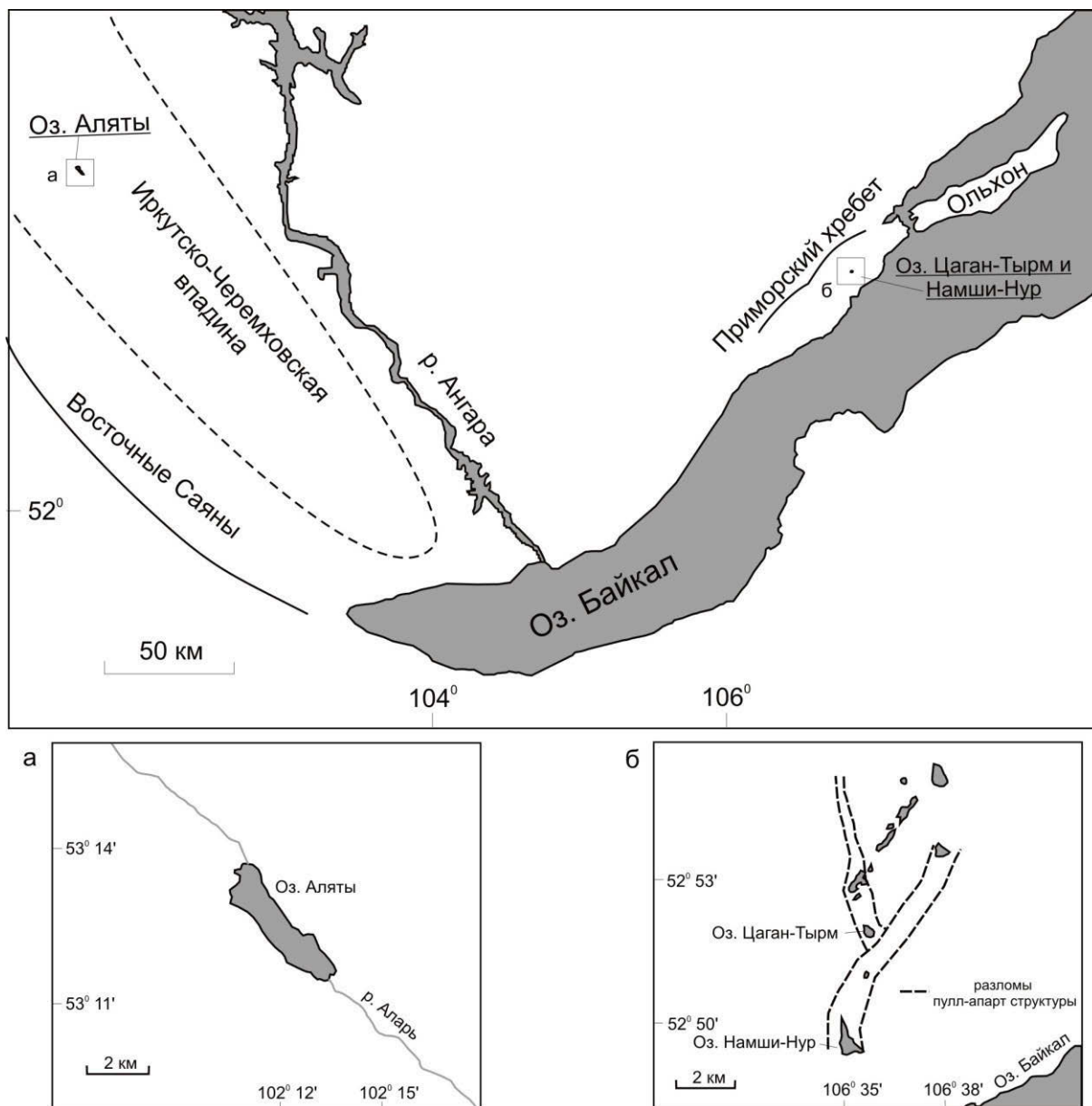


Рис. 1. Расположение изучаемых озер: а – Аляты, б – Цаган-Тырма и Намши-Нур.

Таблица 1. Схема последовательного выщелачивания

<i>Фракция</i>	<i>Реагенты + условия</i>	<i>Разрушаемая фракция</i>
I-обменная	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Ионообменные формы
II-карбонатная	5 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HNO_3 до pH 5	Карбонатные формы
III-полуторных оксидов и гидроксидов	0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25 % CH_3COOH	Полуторные оксиды Fe, Mn
IV-органического вещества	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ до pH 1,5	Органические вещества
V-нерастворимый остаток после растворения и фильтрации	Полное разложение	Терригенная часть осадка

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью метода ПВ в сочетании с методом АА было получено распределение кальция в пересчете на CaCO_3 по разрезу донных отложений озер Аляты, Цаган-Тырма и Намши-Нур, а также распределение ^{238}U по фракциям (рис. 2). В таблице 2 приведены данные измерений методом α -спектрометрии проб, полученных в ходе ПВ донных отложений и усредненных по разрезу почв водосборных площадей. Для всех озер указаны отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в хемогенных (Хем) фракциях (отношение сумм активностей обменной, карбонатной и оксидных фракций) и отдельно во фракции органики (Орг) и в нерастворимом остатке (НО), а также абсолютные активности урана и данные по концентрациям урана в воде озер.

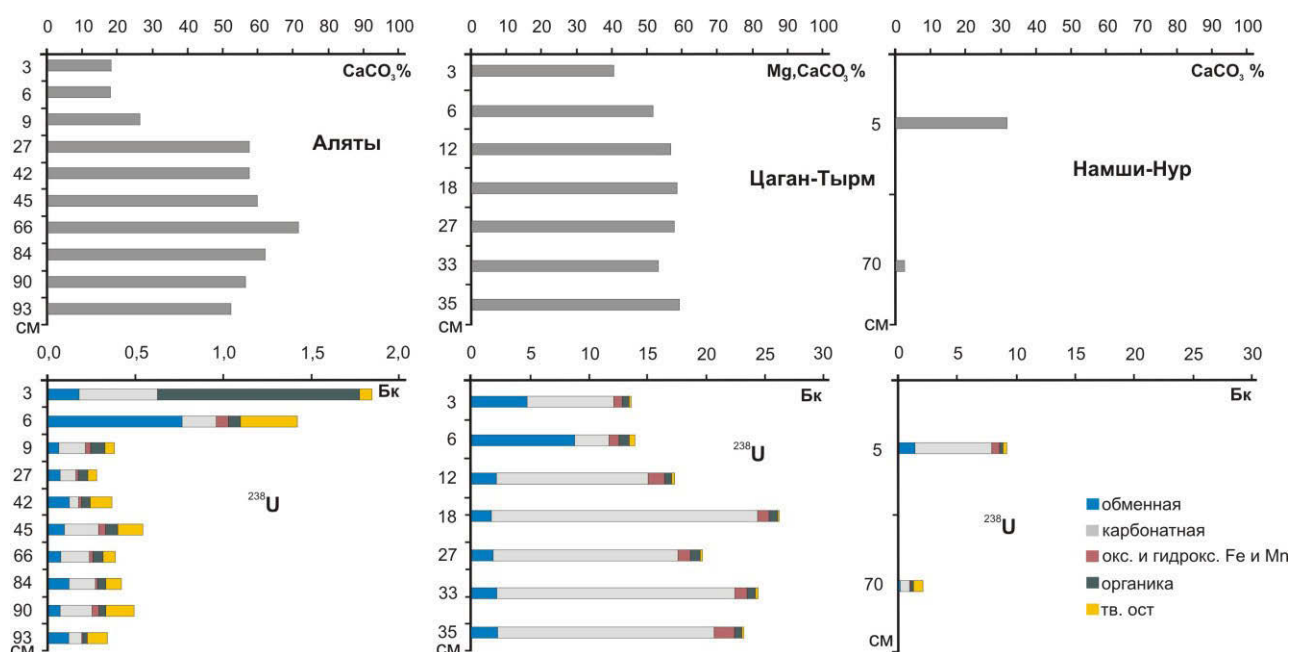


Рис. 2. Распределение по разрезу донных отложений озер Аляты, Цаган-Тырма и Намши-Нур кальция (в пересчете на CaCO_3) и ^{238}U по фракциям.

Урана в донных осадках всех озер в основном хемогенный, который главным образом находится в первых двух фракциях (обменной и карбонатной) (см. рис. 2). Как следует из табл. 2, осадки озер Цаган-Тырма и Намши-Нур резко обогащены ураном относительно почв. Следовательно, поступает он преимущественно из воды. Концентрация урана в воде этих озер одинаковая и на порядок больше чем в оз. Аляты. Соответственно, и концентрация урана в карбонатах верхнего горизонта их осадков (см. рис. 2) также одинаковая (примерно 0,5 Бк/г), и на порядок больше чем в карбонатах верхнего горизонта осадка оз. Аляты (примерно 0,05 Бк/г). Для всех изучаемых озер значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в воде, в органической и хемогенной фракциях донных отложений близки (см. табл. 2), что напрямую указывает на их образование из воды [3], т.е. происходит активное хемогенное осадконакопление. Исключение, однако, составляют верхние горизонты оз. Аляты, где в органике отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ близко к единице. Это указывает на попадание в верхнюю часть осадка большого количества почвы водосбора. Изотопное отношение во всех фракциях почв обычно близко к единице [5], как и в оз. Аляты (см. табл. 2). Наше предположение подтверждается и тем, что

в верхних горизонтах его осадка доля кальцита мала (см. рис. 2), это также легко объяснить активным переносом терригенного материала почвы в озеро в течение последнего столетия, когда земли вокруг него активно распахивались.

Таблица 2. Результаты альфа-спектрометрических измерений

Проба	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$			Абсолютные активности		
	Хем	Орг	НО	Хем	Орг	НО
Оз. Аляты						
3	2,00±0,30	1,37±0,19	1,00±0,19	0,636±0,045	1,136±0,227	0,077±0,011
6	2,40±0,30	1,40±0,32	1,03±0,12	1,025±0,150	0,068±0,013	0,325±0,038
9		1,16±0,16	0,91±0,17	0,233±0,032	0,083±0,010	0,050±0,008
27	1,74±0,30	1,13±0,22	0,92±0,15	0,183±0,150	0,050±0,008	0,050±0,007
42	1,69±0,20	1,66±0,36	1,26±0,25	0,191±0,016	0,047±0,009	0,127±0,023
45	1,78±0,25	2,14±0,29	0,97±0,25	0,326±0,046	0,070±0,008	0,144±0,012
66	1,60±0,25	1,46±0,21	1,63±0,25	0,255±0,025	0,060±0,008	0,072±0,012
84	1,78±0,30	1,86±0,48	1,18±0,30	0,284±0,032	0,046±0,010	0,086±0,010
90	1,89±0,30	1,35±0,30	1,34±0,20	0,286±0,036	0,042±0,008	0,158±0,012
93	1,71±0,17	1,64±0,28	1,50±0,29	0,192±0,019	0,027±0,004	0,114±0,022
Почвы	1,08±0,2	1,1±0,1	1,0±0,1	0,042±0,002	0,197±0,014	0,317±0,026
Вода	1,66±0,27			1,3·10 ⁻⁶ г/л		
Оз. Цаган-Тырм						
3	2,56±0,05	2,42±0,30	1,69±0,38	12,88±0,62	0,600±0,098	0,150±0,032
6	2,63±0,06	2,64±0,13	2,14±0,10	12,54±0,84	0,940±0,082	0,428±0,024
12	2,76±0,10	2,45±0,24	2,11±0,19	16,42±2,20	0,640±0,086	0,234±0,024
18	2,69±0,04	2,70±0,17	1,29±0,20	25,30±2,60	0,830±0,100	0,055±0,005
27	2,68±0,06	2,46±0,11	1,01±0,20	18,63±2,40	0,928±0,089	0,098±0,013
33	2,73±0,04	2,64±0,23	1,69±0,12	23,46±1,92	0,740±0,092	0,216±0,012
35	2,83±0,06	2,89±0,35	2,25±1,35	22,44±2,30	0,580±0,092	0,200±0,114
Почвы	2,53±0,30	1,92±0,40	1,10±0,08	0,66±0,18	0,03±0,007	0,52±0,14
Вода	2,36±0,13			25·10 ⁻⁶ г/г		
Оз. Намши-Нур						
5	1,6±0,05	1,63±0,15	1,16±0,16	8,560±0,760	0,280±0,030	0,302±0,014
70	1,42±0,09	1,29±0,09	1,13±0,08	1,060±0,080	0,260±0,022	0,736±0,032
Почвы	1,50±0,30	1,25±0,18	0,91±0,05	0,092±0,009	0,062±0,008	2,34±0,34
Вода	1,85±0,17			28·10 ⁻⁶ г/г		

Оз. Цаган-Тырм существенно отличается от оз. Аляты тем, что в почвах его водосбора $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ лишь во фракции НО. Весьма интересно, что в хемогенной и органической фракциях его почв отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ очень велики и приближаются таковым в соответствующих фракциях донного осадка (см. табл. 2). Это можно объяснить тем, что в условиях сухого климата периодически озеро частично или даже полностью пересыхает [2]. Отметим, что некоторые близлежащие мелкие озера периодически полностью пересыхают. В этом случае из-за сильных эоловых процессов, господствующих в данном регионе в

суббореальное время [2], должно происходить выдувание осадка на окружающие территории, что может приводить к увеличению изотопного отношения в почве до его значения в соответствующих фракциях осадков. Таким образом, в данном случае можно предположить активный обратный процесс переноса вещества из озера на окружающие территории. В оз. Намши-Нур ситуация аналогична: изотопные отношения в хемогенных фракциях почв озера хорошо согласуются с изотопными отношениями в соответствующих фракциях осадков (см. табл. 2). Отличие наблюдается лишь в том, что в хемогенных фракциях осадков и почв этого озера $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,5$, а в оз. Цаган-Тырм – 2,7. Это указывает лишь на то, что, несмотря на очень близкое расположение озер, они, вероятно, имеют различные источники питающих вод. По-видимому, можно еще предположить, что, поскольку в почвах озер изотопные отношения сильно различаются, перенос осадков при выдувании идет на небольшие расстояния, исключая их перемешивание.

ВЫВОДЫ

Итак, с помощью метода ПВ и последующего изотопного анализа можно достаточно детально определить пути миграции урана в поверхностных условиях. Использование отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ позволило с достаточной определенностью зафиксировать процессы переноса хемогенного осадочного вещества озер, питающихся подземными водами, на окружающие территории, а в оз. Аляты – усиление за последнее столетие обратного переноса почвенной органики в озеро. В целом, проведенные исследования показали, что и формы нахождения урана в донных осадках, и его валовые концентрации соответствуют гидрологическим и климатическим условиям, в которых находятся озера.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-05-00341, 14-05-00139.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гавшин В.М., Архипов С.А., Бобров В.А. и др. Распределение естественных радиоактивных элементов в голоцен-плейстоценовых глубоководных отложениях озера Байкал и хронологические построения // Геология и геофизика, 1998. Т. 39. № 8. С. 1045–1058.
2. Склярёв Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г. и др. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2010. Т. 51. № 3. С. 303–328.
3. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
4. Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе: Илим. 1975. 236 с.
5. Bondareva L. The relationship of mineral and geochemical composition to artificial radionuclide partitioning in Yenisei River sediments downstream from Krasnoyarsk // Environmental Monitoring and Assessment, 2012. V. 186. P. 3831–3847.
6. Goldberg E.L., Chebykin E.P., Zhuchenko N.A. et al. Uranium isotopes as proxies of the environmental history of the Lake Baikal watershed (East Siberia) during the past 150 km // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol, 2010. V. 294. P. 16–29.
7. Sakaguchi A., Yamamoto M., Keiichi Sasaki K. et al. Uranium and thorium isotope distribution in an off shore bottom sediment core of the Selenga Delta, Lake Baikal, Siberia // J. Paleolimnol, 2006. V. 35. P. 807–818.