

ИММОБИЛИЗАЦИЯ УРАНА ДОННЫМИ ОСАДКАМИ СОЛЕННЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ МОНГОЛИИ

Т.И. Маркович¹, Л.И. Разворотнева¹, В.П. Исупов², Л.Г. Гилинская¹, А.Г. Владимиров¹

*1 – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3,
Россия;*

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,
Россия*

Исследовано содержание урана в донных осадках соленых озер, расположенных в северо-западных районах Монголии. Показано, что щелочные содовые воды озер способствуют накоплению урана в форме карбонатных комплексов уранил-иона. На примере оз. Шаазгай-нуур методом последовательного ступенчатого выщелачивания проведен анализ форм нахождения урана в донных осадках. Комплексом физико-химических методов установлено, что основными участниками процесса мобилизации урана являются глинистые минералы. Более 40 % урана связывается железосодержащими гидроксидными формами осадков. Методом ЭПР установлено окислительно-восстановительное взаимодействие U(VI) с ионами Fe(II), находящимися в октаэдрических позициях структуры монтмориллонита.

радионуклиды, сорбция, геохимические барьеры, уран

URANIUM IMMOBILIZATION BY THE SALINE LAKE BOTTOM SEDIMENTS IN NORTH-WESTERN MONGOLIA

T.I. Markovich, L.I. Razvorotneva, V.P. Isupov, L.G. Gilinskaya, A.G. Vladimirov

The uranium content in the bottom sediments of saline lakes located in the north-western regions of Mongolia is investigated. It is shown that alkaline soda lake waters contribute to uranium accumulation in the form of carbonate complexes of uranyl ion. A sequential graded desalination method was used to analyze the uranium occurrence forms in the bottom sediments by the example of Shaazgay Nuur Lake. Using the complex of physical-chemical methods, it was determined that the clay minerals are the main participants in the uranium immobilization. More than 40% of uranium is binding by iron-bearing hydroxide precipitation forms. The redox interaction between the U(VI) and ions of Fe(II), located in the octahedral positions of montmorillonite structure is identified by EPR method.

radionuclides, sorption, geochemical barriers, uranium

Выяснение геологических и физико-химических условий мобилизации урана в озерных водах и донных осадках является актуальной задачей в связи с разработкой методов поиска гидроминеральных месторождений урана. В качестве источников уранового гидроминерального сырья можно рассматривать соленые озера, накопление урана в которых может происходить за счет процессов выщелачивания урана из горных пород поверхностными и подземными водами. С этой точки зрения представляет интерес исследование содержания урана в соленых озерах, расположенных в урановорудных районах Монголии и прилегающей к ней территории Российской Федерации (Горного Алтая и степных районов Алтайского края). В процессе работ изучен ряд соленых озер, концентрация урана в которых варьирует в широких пределах (табл. 1).

Таблица 1. Содержание урана в кернах донных осадков озер

Озеро	Содержание урана (10^{-5} г/г)
Хяргос	1,01
Шаазгай Нуур (0–5 см)	5,18
Шаазгай Нуур (5–10 см)	10,42
Их-гашун-Нуур	1,58
Бага-Гашуур	1,72

Примечание: В таблице 1 концентрация урана в кернах представлена в г/г, т.е. содержание урана в граммах на грамм сухого вещества керна.

В воде содовых озер, расположенных в урановорудных районах Западной Монголии, содержатся повышенные концентрации урана – достигающие единиц мг/л. Для исследования процессов накопления урана был проведен анализ озерной воды и донных осадков в оз. Шаазгай нуур [3].

Озеро расположено в межгорной котловине южной части Хархиринского нагорья (Северо-Западная Монголия) на уровне 1696–1700 м. Окружающие озеро горы представлены Хархиринским интрузивным комплексом субщелочных лейкогранитов раннекаменноугольного возраста и Елинским интрузивным комплексом с аляскитовыми лейкогранитами, аляскитами и щелочными аляскитами с рибекитом. К северу от озера, вблизи верховий р. Харгайн-Гол установлено урановое рудопроявление Гоожуур, в минералогическом составе которого выявлены отенит и уранофан. С севера в озеро впадает р. Хайгайн-Гол, которая питается ледниками горного массива Хархира, расположенного к северу от озера. Концентрация урана в верховьях р. Харгайн-Гол невелика – $0,8–0,9 \cdot 10^{-3}$ мг/л, что обусловлено ледовым характером ее питания. По мере продвижения к озеру концентрация урана в речной воде на достаточно коротком участке возрастает в 20 раз, что связано с разгрузкой подземных урансодержащих вод в реку. Содержание урана в подземных водах варьирует от 0,04 до 0,11 мг/л.

По геохимическим свойствам подземные воды вокруг оз. Шаазгай-нуур относятся к содовому типу. Щелочные содовые воды способствуют накоплению урана в форме карбонатных комплексов уранил-иона, который образует легкорастворимые соединения, которые, попадая в озеро, за счет испарения озерных вод в условиях аридного климата могут накапливаться до высоких концентраций урана. Таким образом, разгрузка подземных вод через речную сеть или непосредственно в озеро приводит к накоплению урана в озерной воде и осадках.

Проведенное нами исследование свидетельствует о том, что депонирование урана происходит за счет его накопления не только в озерных водах, но и в донных осадках. Содержание урана в кернах варьирует от $5,18 \cdot 10^{-5}$ (0–5 см) до $10,42 \cdot 10^{-5}$ г/г (5–10 см), что в 50–100 раз превышает массовую концентрацию урана в воде.

Изучение форм нахождения урана актуально в связи с необходимостью решения проблем дифференциации, а также миграции и концентрирования урана в донных осадках различного минерального состава. Для определения степени подвижности и характера

связывания урана природными материалами в лабораторных условиях проведены эксперименты по определению форм нахождения методом ступенчатого выщелачивания [5]. Определение подвижных форм урана из твердых проб проводилось методом пятиступенчатого выщелачивания (табл. 2).

Таблица 2. Типы связывания урана донными осадками исследуемых озер (концентрация урана в %)

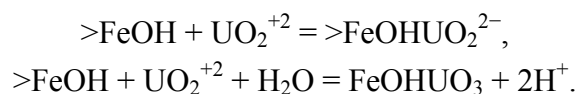
Формы связывания урана	Хяргос	Шаазгай-Нуур (0–5 см)	Шаазгай-Нуур (5–10 см)	Их-Гашун-Нуур	Бага-Гашуур
Водорастворимые	5,3	17,06	12,31	4,8	7,6
Обменные	17,86	33,17	26,41	19,51	16,99
Карбонатные	23,87	12,44	15,05	10,71	36,38
Гидроксидные	48,27	33,43	41,93	59,18	35,93
Органические	4,67	3,94	4,31	5,76	3,12

В осадках оз. Шаазгай-Нуур преобладают два типа связывания урана: за счет обменных катионов и образование поверхностных комплексов. Обменные формы связывания урана возникают за счет взаимодействия с глинистыми минералами [1].

Следует отметить, что с возрастанием глубины осадка роль обменных процессов снижается, а количество поверхностных комплексов увеличивается. Осадок на глубине 0–5 см содержит, наряду с хорошо окристаллизованными минералами (кварцем, плагиоклазом, полевым шпатом, кальцитом, иллитом), значительные количества рентгеноаморфной фазы. В изученных осадках присутствует монтмориллонит в высокодисперсном состоянии. Об этом свидетельствует изменение показателей межплоскостных расстояний на дифрактограммах после пропитки этиленгликолем до 17,4 Å. Наличие монтмориллонитов в озерных осадках подтверждается появлением экзотермических пиков при 220 °С, что свидетельствует о присутствии молекул воды в межслоевом пространстве, свойственном монтмориллонитам. При выделении глинистых фракций из донных осадков были определены удельные поверхности для Na-монтмориллонита – 96 м²/г и для Са-монтмориллонита – 54 м²/г. Минеральная чистота выделения контролировалась рентгеноструктурным методом.

Для оз. Бага-Гашуур характерны карбонатный и гидроксидный механизмы связывания урана осадком. Образование поверхностных комплексов в оз. Их-Гашун-Нуур является наиболее характерным. Воды оз. Шаазгай-Нуур пересыщены по отношению к разнообразным карбонатам: кальциту, доломиту и стронцианиту, а также ферригидриту Fe(OH)_{3(s)}. Дополнительное количество этих минералов может выпадать со временем при испарительном концентрировании солей или колебании температур. Определение форм нахождения элементов (истинно растворенных и во взвешенном состоянии) показало, что взвесь гидроксидов железа переводит UO₂⁺² из раствора в твердую фазу за счет высокой сорбционной способности. При этом имеет место сочетание двух процессов: сорбционного и гравитационного. Экспериментальное выщелачивание урана аммонийно-ацетатным буфером подтвердило эффективность (33 и 42 %) сорбционного барьера на основе высокодисперсных

гидроксидов железа. Присутствие железа в озерных осадках усиливает их сорбционный потенциал, однако процесс сильно зависит от pH водной фазы. Экспериментально показано, что оптимален диапазон pH 5,5–8,2. При этом образование поверхностных комплексов происходит по схеме [2]:

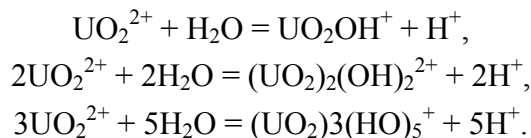


Для сорбционных экспериментов готовился раствор соли урана $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 25 мкг/л. Количество урана в растворе определяли методом ISP-MS высокого разрешения фирмы INNIGAN MAT (Germany) при использовании стандартного раствора 10090a977 фирмы Merck. Погрешность определения 1–5 %.

Суспензию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (из 0,02M FeCl_3 + 0,01M NaOH) готовили при pH 7,8 в течение 48 ч. Образующийся осадок отделялся методом центрифугирования при 15 тыс. об/мин в течение 20 мин. Затем осадок тщательно промывался и высушивался методом лиофильной сушки с замораживанием жидким азотом для сохранения параметров первичной структуры. Поверхность осадка, измеренная методом БЭТ (на приборе ASAP-2400 («Майкромеритикс», США) по адсорбции азота при 77 К), составила 48,3 м²/г.

Методом рентгенофазового анализа показано, что в образующемся осадке присутствуют высокодисперсные фазы FeOOH с низкой степенью кристалличности. Методом ступенчатого выщелачивания установлено, что уран может сорбироваться из растворов как аморфными, так и кристаллическими (гетит) формами донных осадков.

В водной среде уран существует в виде комплексов по реакциям



В содовых озерах уран присутствует в виде растворимых карбонатных комплексов: $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [4]. При pH 7–8 доминирует форма $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. В щелочной среде карбонат-ионы являются преобладающими лигандами, и большая растворимость урана (U(VI)) вызвана, в частности, его склонностью к образованию анионных карбонатных комплексов.

В карбонатных, а особенно в бикарбонатных средах (при pH 9,4 и Eh 107 мВ), уран находится в виде высокозаряженных карбонатных комплексов $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Известно, что степень окисления урана существенно влияет на его подвижность в окружающей среде и, соответственно, на экологические последствия. В отличие от высокоподвижного U(VI) в восстановительных условиях U(IV) становится малоподвижным за счет образования труднорастворимых минералов. Исследования по сорбции урана на минеральных осадках содовых озер показали, что карбонатные комплексообразователи заметно снижают адсорбцию урана.

Процесс иммобилизации урана на минеральных поверхностях, содержащих в своей структуре ионы железа, изучен методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Сигналы парамагнитных ионов (ЭПР исследования выполнены на радиоспектрометре

Kadiopak SE/X254, $f_{\text{мод}} = 100$ кГц, $T = 293$ К) являются индикаторами при исследовании изоморфизма структуры поверхности. Наиболее распространены ионы железа в двух- и трехвалентном состоянии. В изученных образцах глинистых минералов регистрируются ионы Fe^{+3} в октаэдрических позициях. В ЭПР спектре монтмориллонита с сорбированным на нем ионом уранила фиксируется широкая (80–120 мТл) симметричная линия комплексов с железом в области $g = 2,05$. При экспериментальном отжиге образцов наблюдается возрастание (в 5 раз) интенсивности спектра ионов структурного Fe^{+3} . Это свидетельствует о протекании процесса окисления двухвалентного железа, также входящего в структуру глинистого минерала, до трехвалентного.

В щелочно-земельных бентонитах методом ЭПР обнаружен интенсивный спектр Fe-содержащей примесной фазы – гематита. Из табл. 3 видно, что обнаруженные в образцах бентонитовых глин парамагнитные центры также являются участниками хемосорбционных процессов.

Необходимо отметить следующее.

1. Изменение количества ЭПР центров после иммобилизации урана свидетельствует об их участии в работе поглощающего комплекса, а также о возникновении окислительно-восстановительного барьера.

2. В щелочных бентонитах эффективность работы барьера с участием Fe^{+3} (структурного) выше, чем в щелочно-земельных.

3. В спектрах щелочных бентонитов после сорбции UO_2^{+2} регистрируется появление ряда широких линий (60 мТл) с различными g -факторами. Они обусловлены комплексами ионов Fe^{+3} в соседних катионных позициях, приводящих к эффекту суперобмена.

Таблица 3. Изменение количества парамагнитных центров (ПМЦ) (отн. ед.) в процессах иммобилизации урана щелочными и щелочно-земельными бентонитами

Состав осадка	Тип центров	Кол-во ПМЦ	
		в исходном образце	после сорбции урана (UO_2^{+2})
Щелочной бентонит	Fe^{+3} структурный	247	478
Щелочно-земельный бентонит	То же	281	334
	Fe^{+3} гематит	23220	25015

Таким образом, в озерных осадках уран находится в виде сорбированных, комплексных, осажденных или восстановленных соединений. В зависимости от форм нахождения он обладает различной мобильностью в окружающей среде. Так, карбонатные комплексные соединения, хорошо растворимые в воде, могут мигрировать на значительные расстояния. Фиксирование урана донными осадками может быть обусловлено их составом, физико-химическими особенностями структуры, дисперсностью и пористостью. К сорбирующим фазам, контролирующим сорбцию, относятся оксиды и гидроксиды железа, а

также глинистые минералы, в структуре которых содержатся ионы железа. Механизм контакта растворенного урана с минеральными фазами может быть различным: адсорбция, хемосорбция, ионный обмен или возможно сочетание нескольких механизмов. Любое изменение состава осадков или условий (рН, ионная сила, Eh и т. д.) приводит к смене механизма иммобилизации урана.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 110

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. 162 с.
2. Ho C.H., Doern D.C. The sorption of uranyl species on a hematite sol // Can. J. Chem. 1985. Vol. 63. P. 1100–1104.
3. Isupov V.P., Ariunbileg S., Razvorotneva L.I. et al. Geochemical Model of Uranium Accumulation in Shaazgai Nuur Lake (Northwestern Mongolia) // Dokl. Earth Sci.. 2013. Vol. 448 (1). P. 143–148.
4. Jang J.H., Dempsey B.A., Burgos W.D. A model-based evaluation of sorptive reactivities of hydrous ferric oxide and hematite for U(VI) // Environ. Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P. 4305–4310.
5. Tissier A.P., Campbell G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal.Chem. 1979. Vol. 51. P. 844–851.