

УДК 550.4+621.039

© 2001

**ЗАЩИТНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ РАЙОНА ОЗЕРА КАРАЧАЙ
(МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ)****А.К. Лисицин, В.И. Мышкин, Н.И. Ганина, Л.С. Шулик**
*Россия, г. Москва, ИГЕМ РАН***Е.Г. Дрожко, И.А. Иванов, А.И. Алексахин**
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»

Изложен необходимый и достаточный комплекс методов измерений интегральных гидрохимических показателей буферных свойств пород, необходимый для геоэкологической оценки недр по анализам представительных образцов. Этот комплекс включает в себя измерения значений Eh-pH пород, их кислотной, окислительной и катионообменной емкостей, состояний сорбционных равновесий характерных контаминантов в данной гидрохимической среде. Приведены результаты измерений буферных свойств вулканогенно-осадочных пород водоносного горизонта, загрязненного фильтрующимися из оз. Карачай – хранилища жидких радиоактивных отходов ПО «Маяк» – растворами.

В экологической радиогеологии выделяют две важнейшие проблемы. Первая – оценка и прогноз загрязнения геологической среды продуктами деятельности атомной промышленности с обоснованием возможности использования геохимических технологий для реабилитации загрязненных территорий. Вторая – обеспечение безопасного захоронения отходов промышленного производства и обоснование критериев выбора геологических формаций, которые обуславливают достаточно необходимую консервацию и изоляцию долгоживущих радионуклидов от экосферы на геологическую временную продолжительность (тысячи лет и более).

В решении обеих проблем важное значение имеет объективная оценка защитных свойств основных разновидностей горных пород при их взаимодействии с жидкими отходами промышленного производства.

Опыт гидрогеохимического изучения природных и техногенных процессов на месторождениях радиоактивного сырья показывает, что только детальнейшее изучение физико-химического равновесия водных растворов с горными породами (с максимальным приближением к исходным состояниям) приводит к результатам, при которых теоретическое описание явлений и процессов хорошо согласуется с наблюдаемыми фактами. Другими словами – надежная база исходных данных является ключом к достоверному моделированию и прогнозированию.

Взаимодействие стабильных и радиоактивных веществ с геологической средой включает в себя многообразные физико-химические процессы и явления: растворение и гидролиз, радиолиз и влияние радиоактивного распада, ионный обмен и окислительно-восстановительные реакции, сорбцию и соосаждение,

коагуляцию и кристаллизацию и т.д. Многообразие различных протекающих процессов и сложный, часто не полностью установленный химический состав природных и техногенных растворов и твердых минеральных образований, делает практически невозможным последовательное изучение всех вышеуказанных процессов и явлений. Поэтому в геохимии широко и эффективно применяются интегральные количественные показатели и признаки состояний и свойств природной гидрогеохимической среды.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БУФЕРНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

В условиях гипергенеза наиболее общими количественными показателями гидрогеохимической обстановки являются значения pH и Eh . Величина pH , представляющая собой обратный логарифм активности водородных ионов (протонов) в растворе, служит количественной мерой кислотности и щелочности природной среды. Величина Eh , значение окислительно-восстановительного потенциала, измеренного относительно потенциала ионизации газообразного водорода, отражает активность электронов в растворе.

Понятия pH и Eh относятся к жидкой фазе и для характеристики геологической среды измеряются в пробах подземных вод, отобранных с минимальными искажениями исходных свойств водного раствора. Для этого исходную пробу изолируют от воздуха, чтобы избежать дегазации, окисления кислородом и т.п. Практически это достигается измерением указанных параметров в герметичной потенциометрической ячейке, многократно промытой дистиллированной водой или в протоке испытуемого подземного водного раствора. Для оценки состояний равновесия водного раствора с разновидностями пород и минералов применяется измерение их стационарных значений в герметично упакованных водонасыщенных тонко измельченных пастообразных суспензиях [1–3].

В породах с трещинной проницаемостью измерение этих параметров *in situ* достигается с помощью скважинного гидрогеохимического зонда [4].

В зоне гипергенеза полное химическое равновесие подземных вод с горными породами, как правило, не достигается. Измеренные стационарные значения pH и Eh соответствуют в этих условиях парциальному, или частичному, равновесию, т.е. равновесию с минеральными новообразованиями [2, 5]. Такие состояния равновесия близки к условиям взаимодействия техногенных растворов с водовмещающими породами.

Критерием однородных условий взаимодействия в системе раствор–порода считается нормальный закон распределения в условиях парциального химического равновесия. Нарушение этого закона – признак статистически неоднородной совокупности, подчинение ему – указание на существование состояния, близкого к химическому равновесию [6].

В породах с трещинно-поровой проницаемостью взаимодействие раствора с объемом породы развивается в направлении от поверхности трещины или зерна вглубь монолита. Наблюдаемые в образцах пород четкие, не размытые границы между минеральными новообразованиями и исходными породными составляющими свидетельствуют о достижении стационарных состояний равновесия раствор–порода практически без существенной фильтрационной дисперсии с четкими фронтами развития эпигенетической минерализации. Часто развитие таких минералов фиксируется сменой окрасок участков породы и хроматографическим разделением отдельных минеральных новообразований.

При решении геоэкологических задач принципиально важна оценка буферности, или податливости, рассматриваемых систем на внешние воздействия. Емкостные гидрогеохимические параметры, характеризующие буферность и обусловленные составом и свойствами пород и минералов, могут быть измерены путем потенциометрического титрования, т.е. с использованием тех же instrumen-

тов, которые применяются при определении состояния равновесия в системе горная порода-водный раствор.

Горные породы, неравновесные с условиями на поверхности земли, обуславливают повышенные щелочность и восстановленность гидрогеохимической среды. Поэтому кислотная емкость образца породы может быть измерена путем титрования суспензии тонко раздробленного образца кислотой, а окислительная емкость породы — окислителем.

Кислотной (нейтрализационной) и окислительной (восстановительной) геохимической емкостью пород и минералов, в данном случае, можно считать количество кислоты и окислителя, необходимых для подавления исходных показателей их свойств до заданных пределов состояний рассматриваемых стационарных химических равновесий.

Потенциометрическая кислотная геохимическая емкость (КЕ):

$$KE = (V - V_0)N/m,$$

где V и V_0 — объем кислоты, пошедшей на титрование соответственно исследуемой и холостой пробы; m — навеска образца; N — нормальность кислоты.

Преобладание в зоне гипергенеза, особенно под влиянием техногенеза, серно-кислотности делает целесообразным использование для титрования серной кислоты. Удобна для этой цели $2N H_2SO_4$. Титрование заканчивается при достижении $pH=2$, достаточного для подавления гидролитической щелочности и полного выщелачивания из пород урана как важнейшего родоначальника актинидов.

Потенциометрическая окислительная (восстановительная) емкость (ОЕ) может быть измерена по перманганатной окисляемости образца, а также методом потенциометрического титрования, но окислителем в кислой среде (после предварительного определения нейтрализационной (кислотной) емкости):

$$OE = (V - V_0)N8/m,$$

где V и V_0 — объем окислителя ($KMnO_4$), пошедшего на титрование, соответственно, ис-

следуемой и холостой пробы (мл); N — нормальность окислителя; 8 — эквивалентная масса кислорода, пошедшего на окисление химически активных восстановленных веществ, m — масса навески (г). Титрование проводится до Eh около 1200 мВ, т.е. до значения стабильно сохраняющегося после добавления 1–2 капель $0,1N$ раствора $KMnO_4$, используемого для титрования, в холостую пробу (в подкисленную дистиллированную воду).

Для ускорения достижения равновесия твердой фазы с водным раствором при гипергенных условиях (при нормальной температуре и давлении) единственным допустимым активизатором процесса остается механохимический. Раздробление пород увеличивает поверхность их взаимодействия с раствором и ускоряет достижение равновесия во всем их объеме. Результаты потенциометрического титрования тонко растертых образцов, естественно, не адекватны процессу взаимодействия подземного водного раствора с горными породами. Но в стандартизованных условиях измерений они дают сравнительную количественную информацию о различиях свойств пород, проявляющихся при гидрогеохимических процессах в зоне гипергенеза. Измерения в раздробленных образцах отражают свойства пород в объеме, а не только на поверхности исходных минеральных зерен и трещин. Это позволяет интерпретировать измеряемые в раздробленных образцах гидрогеохимические параметры как тот предел, который может быть достигнут при большой продолжительности установления равновесия водного раствора с горной породой в зоне гипергенеза.

Наряду с кислотной и восстановительной (окислительной) емкостью, горные породы при взаимодействии с водными растворами проявляют ионообменные и сорбционные свойства.

Величиной, характеризующей ионообменные свойства минералов и пород, является обменная емкость, определяемая количеством обменных ионов, выраженным в миллиграмм-эквивалентах, приходящихся на единицу массы образца (обычно в мг-экв/100 г). Подавляющее большинство природных неорганичес-

ких ионитов проявляет катионо-обменные свойства. Сорбция анионов заметно проявляется лишь при низких значениях рН, а при средних значениях, характерных для природных условий, практически незаметна [7].

Величина емкости катионного обмена (ЕКО), как и другие вышеуказанные показатели емкостных гидрохимических свойств горных пород, зависит от условий ее определения. Кроме минерального и химического состава пород, величина ЕКО зависит от рН раствора, величины и характера минерализации раствора, используемого для вытеснения обменных катионов. Поэтому численное значение ЕКО также имеет свойство параметра сравнительной количественной характеристики. Для определения содержания обменных катионов производят их вытеснение из образцов пород большим избытком катиона-индекса, в качестве которого чаще других используют аммоний в виде хлорида [4, 8].

При наличии в породе легкорастворимых солей (карбонатов, сульфатов) их предварительно отмывают дистиллированной водой или обрабатывают пробы 60% этанолом [9].

Для определения катионообменной емкости пород навеска (обычно 10 г) в течение нескольких минут обрабатывается 50 мл 1N раствора NH_4Cl . Перенесенный на фильтр осадок многократно промывается этим же раствором до получения 250 мл фильтрата, в котором определяется содержание Са, Mg, Na и К, вытесненных из поглощенного ионно-солевого комплекса ионом NH_4^+ . $\text{ЕКО} = (\text{Са} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{К})$, мг-экв/100 г. Для учета доли водорастворимых солей рекомендуется определять ЕКО в аммонийной вытяжке, SO_4^{2-} и HCO_3^- [10].

Сорбционная способность пород по отношению к типоморфным загрязнителям подземных вод оценивается обычно по коэффициентам их распределения между породой и водным раствором – K_d , который представляет собой величину, равную отношению концентрации химического элемента, поглощенного породой, к равновесному содержанию его в растворе:

$$K_d = (C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot V / (C_{\text{eq}} \cdot m),$$

где C_0 – исходное содержание в растворе; C_{eq} – равновесное содержание в растворе; V – объем раствора; m – масса породы [7].

Зависимость сорбционной способности пород и их селективности по отношению к отдельным ионам от концентрации и состава раствора при геоэкологических исследованиях может быть выявлена моделированием сорбционных равновесий в растворе конкретного состава, имитирующего состав раствора-загрязнителя подземных вод, при нескольких кратных разбавлениях его исходной концентрации.

При оценке буферных свойств горных пород, слагающих водоносный горизонт, загрязненный фильтрующимися из оз. Карачай промышленными радиоактивными и токсичными растворами, применялся нитрат-натриевый раствор, по величине и характеру минерализации подобный внутренней части ореола загрязненных подземных вод с добавками в него стабильных стронция, цезия и урана в концентрациях, достаточных для надежных аналитических определений [3, 11]. Это дало возможность определить значения K_d в ореоле распространения радиоактивного загрязнения без специального оборудования радиохимической лаборатории. Принимая точку зрения идентичности (или весьма близких) химических свойств радионуклидов и их стабильных аналогов, использование последних позволило определить значения K_d более точно, чем радиохимическим методом.

Определения K_d выполнялись статическим методом (batch method), для чего 1 г навески порошков образцов заливался 50 мл исходного загрязняющего раствора (Ж:Т=50), разбавленного соответственно в 10 и в 100 раз. Суспензии в колбах для установления сорбционного равновесия выдерживались в течение 14 суток при периодическом перемешивании (считается, что сорбционное равновесие устанавливается в течение недели). По истечении двух недель, гарантирующих достижение равновесия, анализируемый раствор отделялся от взвеси в центрифужно-фильтровальных пробирках через фильтр «синяя лента» при частоте вращения 3 тыс. об/мин.

Коэффициент распределения измеряют при разных соотношениях объемов водного раствора (v) и массы твердой фазы (m). Отношения v/m обычно много больше, чем в геологической среде. Поскольку Kd является функцией концентрации сорбированного иона, в жидкой и твердой фазах он принимается не зависящим от отношения v/m и исходной концентрации сорбирующихся веществ. Однако имеются данные, что Kd изменяется с изменением v/m . Систематическое изучение изменений Kd как функции отношения v/m выполнено в [12], чтобы сделать пригодными результаты экспериментальных определений этого параметра для расчетов при моделировании миграции контаминантов. Получена зависимость $Kd = Kd_0(v/m)^y$, где Kd_0 — значение Kd при $v/m=1$, y — константа равная $0,28 \pm 0,04$.

Прочность закрепления контаминанта породой и возможность его десорбции устанавливаются путем обработки образца после определения Kd свежей порцией раствора-имитатора без добавок в него загрязнителей ($C_0=0$).

Ориентировочная оценка скорости продвижения сорбируемого загрязнителя обычно определяется путем замены активной пористости пород в уравнении действительной скорости движения подземных вод эффективной пористостью в этих породах $n_3 = n_0(1+Kd)$. Средняя скорость движения загрязнителя по механизму поршневого вытеснения с учетом сорбции определяется по уравнению $U = K_f I / n_0(1+Kd)$ [13].

В заключение методического раздела можно еще раз отметить, что используемые простые аналитические операции для количественной оценки состояний стационарных химических равновесий водного раствора с разновидностями горных пород, емкостных и буферных гидрохимических параметров (отражающих нейтрализационную, восстановительную и катионообменную емкости, сорбционную способность горных пород, селективность и степень обратимости сорбции по отношению к характерным загрязнителям подземных вод) являются необходимым и достаточным комплексом измерений при геоэкологической оценке геологической среды действующих и проектируемых предприятий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОД РАЙОНА ОЗЕРА КАРАЧАЙ

Озеро Карачай выполняет понижение водораздельной части Теча-Мишелякского междуречья и в гидрогеологическом отношении представляет собой верховое болото, заполненное жидкими отходами радиохимического производства. В настоящее время вода данного природного резервуара представляет собой слабощелочной раствор сложного состава нитратно-натриевого характера минерализации с общей концентрацией техногенных загрязнителей около 10 г/л. Удельная альфа-активность измеряется десятками и сотнями гектобеккерелей, а бета-активность — сотнями мегабеккерелей в литре воды.

Через суглинистые осадки озера, а местами и непосредственно в выветрелые горные породы кристаллического фундамента жидкие отходы производства инфильтруются и растекаются, замещая подземные воды окружающей территории. В настоящее время загрязнено около 4,5 млн м³ грунтово-трещинных подземных вод района. Основные компоненты-загрязнители — нитрат-ион и техногенные радионуклиды (Sr-90, Cs-137, Co-60, Ru-106, тритий, уран, актиниды).

Горные породы под озером и в его ближайших окрестностях относятся к нижнепалеозойским вулканогенным образованиям, претерпевшим метаморфические изменения в условиях фации зеленых сланцев трех степеней: актинолит-эпидотовой (пироксен замещен актинолитом), хлоритовой (хлорит по актинолиту и пироксену), хлорит-карбонатной (кальцит по эпидоту), что привело к формированию метаморфитов и метасоматитов весьма неоднородного силикатного и алюмосиликатного сложного составов с переменной добавкой карбоната кальция [14]. Преобладающими являются андезито-базальтовые порфириды, относимые к низко щелочным и умеренным по щелочности разновидностям пород основного состава. На удалении западнее озера развиты более древние и метаморфизованные

породы гнейсово-мигматитового и сланцево-амфиболитового комплекса протерозойского и раннепалеозойского возраста, восточнее — более молодые вулканогенно-терригенно-карбонатные отложения девон-карбона.

Коренные породы, составляющие эпигерцинский фундамент, неравномерно тектонически нарушены. Разрывные нарушения являются при поверхностном картировании и по керну скважин. В глубоких скважинах отдельные трещинные зоны наблюдались до глубины около километра, причем в отдельных участках выявлялись признаки кислородного окисления пород в виде вторичных выделений по трещинам гидроксидов и оксидов железа. Основные трещиноватость и проницаемость пород сосредоточены в верхней части фундамента, претерпевшей гипергенные преобразования, и обусловлены сочетанием эндогенной и экзогенной трещиноватости с преобладанием последней. Максимальные гипергенные изменения пород скального основания в районе происходили в позднепалеозойское время, когда на площади современного Урала и Зауралья существовал пенеплен с мощной корой выветривания [15]. В процессе дальнейшего геологического развития региона кора выветривания была частично эродирована.

В окрестностях озера Карачай реликты указанной коры выветривания трассируют линейные ослабленные зоны дизъюнктивных тектонических нарушений. Продукты гипергенеза относятся преимущественно к нижней части профиля выветривания (рис. 1) — зонам дезинтеграции и начальных глинистых изменений исходных пород; породы зоны глинистых изменений проявлены эпизодически.

Методом спектрометрической радиогрaфии поверхностей сколов по трещинам керна скважины, пройденной в 400 м к северу от оз. Карачай, установлено, что основная радиоактивность распространена до глубины 30–40 м в наиболее выветрелом порфирите [11]. Глубже радиоактивность распределена неравномерно с преобладанием вдоль макро- и микротрещин, в которых проявлены выделения корок темно-бурых гидроксидов железа, а так-

же отмечается в виде отдельных очагов в раскристаллизованной массе породы, тяготея к выделениям гидроксида железа, лейкоксена, сфена и, в меньшей степени, к мелкозернистой массе плагиоклаза и пироксена. Основная бета- и альфа-активность обусловлена ^{90}Sr , в меньшей степени — ^{137}Cs и ^{60}Co . Фиксировались повышенные содержания $^{239(240)}\text{Pu}$ и $^{234(238)}\text{U}$. Предполагается сорбционный механизм задержки радионуклидов.

Для характеристики буферных гидрогеохимических свойств горных пород отбирались образцы основных петрографических разновидностей исходного субстрата и их гипергенно-преобразованные разности в профиле коры выветривания.

Измерения состояний равновесия (Eh-pH) пород с водным раствором показали вполне закономерное расположение полученных значений на диаграмме в координатах Eh-pH (рис. 2), практически аналогичное закономерностям, наблюдающимся при изучении состояний химического равновесия, обусловленного осадочными породами. Значения замеров образцов с признаками окисления железосодержащих минералов находятся в поле устойчивости гидроксидов Fe(III), а исходные породы без признаков окисления — в поле устойчивости соединений Fe(II). Окисленный глинистый элювий обуславливает широкий интервал pH от 5 до 8 и несколько более с преобладанием образцов с pH равновесия более 7. Слабокислую среду создает как часть образцов окисленного элювия, так и эпигенетически обеленные подпочвенные глины, размещающиеся на диаграмме в поле устойчивости соединений Fe(II).

Широкое поле господства окислительных условий в выветрелых породах с глубиной в исходных неокисленных породах сменяется более узкими вариациями слабощелочной среды при достаточно широких различиях восстановительной способности пород (значения Eh от 0 до -420 мВ при pH около 8 и более). Сопоставление результатов измерений Eh-pH стационарного равновесия водного раствора с породами окрестностей оз. Карачай и полей устойчивости оксидов урана, плутония,

Эпоха выветривания	Индекс	Мощность	Характеристика пород профиля выветривания		
			Общая	Зон	Подзон
Позднемезозойская	eIMZ ₂	до 150–170 м	до 30 м	до 5–10 м	<p>Зона глинистых изменений (III). Глины и рыхлые глинистые породы с сохранением текстурного рисунка исходного субстрата. Преимущественное развитие глинистых и других гипергенных новообразований (более 30%). Минеральный состав глинистой составляющей – смектит, смектит-каолинит, каолинит. Широкое развитие гидроксидов и оксидов железа. В пределах зоны выделяются подзоны: 3а (нижняя) – глинистого, дресвяно-глинистого элювия; 3б (верхняя) – элювиальных глин.</p>
			до 80–90 м	до 10 м	до 70 м
до 10 м	до 15 м	до 10 м	<p>Породы исходного субстрата (0). Лавы, туфы андезитобазальтовых порфиритов, туфопесчаники, сланцы (от серицитовых до кристаллических). Породы массивного облика без гипергенных проявлений.</p>		

Рис. 1. Сводная колонка профиля выветривания андезито-базальтовых порфиритов (αβ) района оз. Карачай

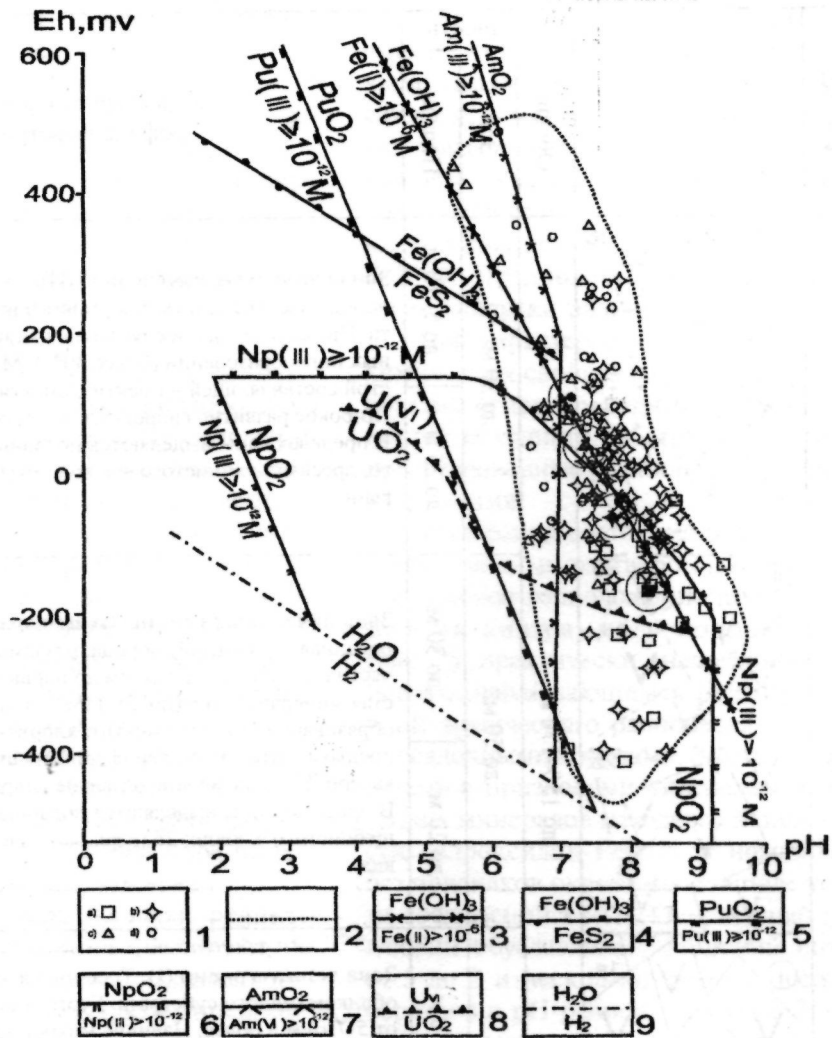


Рис. 2. Значения Eh-pH стационарного равновесия образцов пород профиля выветривания андезито-базальтовых порфиритов (элювия и исходного субстрата) с водным раствором:

1 – значения Eh-pH образцов пород (а – исходная порода без признаков гипергенных преобразований; б – трещиновато-глыбовый (до щебенистого) элювий с неравномерно проявленными признаками окисления железосодержащих минералов по трещинам и в поровом пространстве (породы зоны дезинтеграции); в – древесно-щебнистый, глинисто-дресвяный элювий (породы зоны начальных глинистых изменений); г – древесно-глинистый элювий и элювиальные глины (породы зоны глинистых изменений)), в кружках залитые контуры указаны средние значения; 2 – граница контура поля значений Eh-pH выделенных разновидностей пород профиля выветривания андезито-базальтовых порфиритов ($\alpha\beta\mu$); 3 – окислительно-восстановительная граница для железа в бессульфидной среде (равновесие $Fe(OH)_3$ с Fe^{+2} в растворе 0,1 мг/л); 4 – равновесие $Fe(OH)_3$ с FeS_2 ; 5 – граница поля устойчивости диоксида плутония при равновесной концентрации растворенного плутония $10^{-12} M$; 6 – граница поля устойчивости диоксида нептуния при концентрации равновесного нептуния $10^{-12} M$; 7 – граница поля устойчивости диоксида америция при равновесной концентрации равновесного америция $10^{-12} M$; 8 – граница поля устойчивости диоксида урана при равновесной концентрации U^{+4} в растворе $10^{-8} M$; 9 – нижняя граница термодинамической устойчивости воды.

нептуния и америция (рис. 2) позволяет полагать, что в исходных породах, не затронутых окислительными процессами, эти наиболее экологически опасные актиниды встречаются среду, неблагоприятную для их миграции, поскольку значения Eh-pH исходных пород находятся в поле устойчивости твердых фаз оксидов трансурановых актинидов.

На рис. 2 поля устойчивости оксидов трансурановых актинидов приведены для остаточных концентраций в растворе 10^{-12} М, что на три порядка меньше концентрации естественного рассеяния урана в гидросфере и обеспечивает перестраховку от перехода в раствор наиболее опасных альфа-излучающих актинидов даже с учетом повышения растворимости оксидов при их аморфизации в условиях высокой радиоактивности [10].

Граница начала окислительного выщелачивания урана подземными водами приведена для равновесной концентрации этого элемента в растворе 10^{-8} М, отвечающей его естественному рассеянию в гидросфере. В слабощелочной восстановительной обстановке уран обнаруживает наибольшую устойчивость в растворе. Поэтому он может рассматриваться как актинид, восстановительное осаждение которого из раствора можно считать гарантией осаждения плутония, нептуния и америция на восстановительном геохимическом барьере.

Согласно термодинамических предпосылок на повышение кислотности раствора в первую очередь реагирует америций, который при pH меньше 7 может переходить в раствор. При pH меньше 6 его равновесная концентрация превышает предельно допустимую в питьевой воде. Наиболее устойчив в твердой фазе диоксид плутония, который в подземные воды переходит только в кислой, преимущественно восстановительной обстановке. Такая гидрогеохимическая среда достаточно редка и свойственна только хлоридным кальциево-натриевым преимущественно седиментационным подземным рассолам, практически не участвующим в водообмене.

Исходя из термодинамических предпосылок, геохимическую обстановку, предохраня-

ющую от миграции уран и трансурановые актиниды, может обеспечить геологическая среда, которая в условиях земной поверхности способна создавать значения Eh равновесных растворов ниже (-150)–(-200) мВ при pH несколько больше 7. Устойчивость в нерастворимом состоянии оксидов трансурановых актинидов при pH больше 7 может сохраняться в водоносных породах при любых отрицательных значениях Eh. Их устойчивость в щелочной среде подземных вод ограничивается возможностью образования гидроксокарбонатных комплексов плутония и нептуния, концентрация которых в растворе на уровне 10^{-12} М на диаграмме в координатах Eh-pH при Eh<0 проходит вблизи окислительно-восстановительной границы для железа в бессульфидной среде. Для нептуния при Eh>0 эта граница на приведенной диаграмме проходит несколько ниже окислительно-восстановительной границы для железа как в бессульфидной среде, так и среде с возможностью устойчивого существования дисульфидов железа. Обстановку, неблагоприятную для миграции в подземных водах урана и трансурановых актинидов, могут обеспечить определенные разности вулканогенно-осадочных пород повышенной основности. Трансурановые актиниды имеют термодинамические предпосылки для осаждения и прекращения миграции с подземными водами во всех неокисленных вулканогенных породах района, не измененных гипергенными процессами.

Исходя из данных значений Eh-pH образцов исходных андезитов-базальтов и пород коры выветривания, отмечается, что в целом эти породы обуславливают среду повышенной щелочности подземных вод, в отдельных образцах приближенную к pH=10, и максимальный размах значений Eh почти в 1 тыс. мВ от +600 до менее чем -400 мВ в отдельных образцах исходных гипергенно-неизмененных пород. Щелочность элювиальных глин, развитых по андезитобазальтам, несколько меньше пород исходного субстрата и не превышает значения pH около 8, а в отдельных образцах глинистого элювия понижена до значений pH несколько меньше 7. Eh глинистого элювия на базальтоидах имеет положительные значения (рис. 2).

Таблица 1

Средние значения параметров кислотной (КЕ), окислительной (ОЕ) емкости и емкости катионного обмена (ЕКО) пород коры выветривания андезито-базальтовых порфиров (αβμ) района оз. Карачай

Зона коры выветривания	Кислотная емкость (КЕ)средн., мг/г	Окислительная емкость (ОЕ)средн., мг/г	Емкость катионного обмена (ЕКО)средн., мг-экв./100 г
III. Зона глинистых изменений	0,13 (31) ^{*)} 0,01–0,58 ^{**)}	0,01(31) 0,01–0,13	28,52 (29) 3,2–66,9
II. Зона начальных глинистых изменений	0,13 (36) 0,0–0,5	0,043 (36) 0,01–0,58	16,77 (36) 0,0–64,9
I. Зона дезинтеграции	0,18 (59) 0,0–0,85	0,03 (59) 0,0–0,32	15,83 (58) 2,0–47,7
0. Исходный субстрат (αβμ)	0,49 (19) 0,1–2,07	0,09 (19) 0,01–0,72	17,39 (17) 3,7–29,9

^{*)} В скобках указано количество проанализированных образцов.

^{**)} Разброс значений.

Таким образом, исходя из термодинамических предпосылок и измерений состояний окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных равновесий в системе вода-порода есть основания сделать вывод, что при проникновении вод оз. Карачай в породы, не измененные гипергенными процессами химического выветривания, произойдет восстановительное осаждение наиболее опасных из долгоживущих актинидов в твердые фазы соответствующих оксидов и прекращение их миграции в подземных водах.

Кислотоемкость (нейтрализационная емкость) силикатных и алюмосиликатных пород, определенная по результатам титрования серной кислотой образцов пород с разной степенью гипергенных изменений, невысока и изменяется в пределах 0,04–0,5 мг/г. Результаты анализов свидетельствуют о заметных различиях этих свойств в пределах каждой петрологической совокупности горных пород и в пределах каждой зоны профиля коры выветривания (табл. 1). Среди исходных пород, не содержащих визуально диагностируемых признаков гипергенных из-

менений, только андезито-базальтовые порфиры и их туфы, а также, естественно, карбонатные породы обладают заметной способностью нейтрализовать сернокислотность. Силикатные и алюмосиликатные породы от кварц-хлорит-серицитовых сланцев до гнейсовидных гранитов такой способностью практически не обладают. Некоторые разности таких пород приобретают заметную нейтрализационную емкость при их гипергенной глинизации в процессе формирования по ним коры выветривания. В отдельных образцах глинистого элювия на таких породах кислотная емкость достигает 0,2 мг/г. Глинистый элювий по андезитобазальтовым порфиритам имеет в ряде случаев значительно более высокие значения кислотной емкости (до 0,5 мг/г) по сравнению с элювием по другим породам района. Зависимость Eh от pH при потенциометрическом титровании образцов пород серной кислотой удовлетворительно описывается уравнением: $Eh=(0,6-0,8)-0,06\text{ pH}$.

Уравнение показывает, что титрование происходит в насыщенном растворе и отражает состояние равновесия недиссоциированных

соединений вблизи окислительно-восстановительной границы для железа. Следовательно, можно полагать, что источником потенциал-понижающих компонентов в рассматриваемых вулканогенно-осадочных породах являются преимущественно железосодержащие минералы.

Окислительная емкость (восстановительная емкость) проявляется еще слабее, чем их кислотная емкость. Окислительная емкость более проявлена лишь в исходных андезитобазальтовых порфиритах (табл. 1). Признаки окисления пород, выраженные в виде лимонитизации по трещинам и в поровом пространстве, приводят к потере окислительной емкости. Это наблюдается в породах еще до их гипергенной глинизации, в связи с развитием которой в отдельных образцах окислительная емкость несколько повышается, но не достигая значений, установленных в образцах неокисленных пород. Глинистый элювий на вулканогенно-осадочных породах района обладает окислительной емкостью только в обеленных глинах под почвой, что связано, очевидно, с эпигенетическим восстановлением глинистых продуктов коры выветривания в гидроморфном ландшафте.

Емкость катионного обмена в максимальной степени проявлена у глинистого элювия реликтов коры выветривания. Характерно, что в составе поглощенных катионов резко преобладает кальций. Его доля, по данным анализов образцов пород разной выветрелости, составляет в среднем 77% при вариациях от 40 до 99%. Такое преобладание кальция в ионно-солевом обменном комплексе пород указывает на формирование катионообменного комплекса в горных породах района инфильтрационными подземными водами гидрокарбонатного кальциевого характера минерализации. Внедрение техногенных нитратно-натриевых растворов в такие породы должно неизбежно сопровождаться катионным обменом кальция пород на натрий техногенного раствора с соответствующим обогащением подземных вод ореола рассеяния загрязнителей нитратом кальция (растворенным нитрокальцитом). Этот вывод нашел полное подтверждение в результате изучения изменений хими-

ческого состава подземных вод по направлению их движения в южной части ореола загрязнения [4].

Сорбционная емкость пород разного состава и степени выветрелости определялась статическим методом путем определения коэффициентов распределения характерных химических элементов-загрязнителей между раствором, имитирующим химический состав техногенного раствора, замещающего подземные воды при инфильтрации из оз. Карачай, и образцами пород района (табл. 2). Результаты анализов показали, что во фронтальной части ореола загрязненных подземных вод, где начинается их взаимодействие с горными породами, наибольшая селективность сорбции проявляется по отношению к водорастворенному урану, значения его K_d достигают 1600. Несколько хуже сорбируется цезий (значения K_d – сотни) и еще хуже – стронций (значения K_d измеряются единицами и десятками).

На периферии ореола загрязненных подземных вод среднее значение K_d урана в невыветрелых породах этой группы близко к 100. При гипергенном окислении пород осредненное значение K_d повышается до 500, а при глинизации возрастает почти до 1000.

Глинистый элювий, как и исходные породы, характеризуется большими различиями значений K_d . В исходных не выветрелых породах значения K_d колеблются от 40 до 200. В глинистом элювии этот размах возрастает до 180–1600, что свидетельствует о сохранении неоднородности состава и свойств горных пород в процессе их гипергенного преобразования. Близкая картина наблюдается и по отношению к цезию при несколько меньших значениях K_d . Значения K_d стронция еще меньше, максимальные значения установлены в зоне начально-глинистых изменений исходных пород и несколько убывают в глинистом элювии.

Во внутренней части ореола загрязненных подземных вод изменения K_d подобны изменениям на периферии ореола при несколько меньших значениях K_d в исходных и слабо выветрелых породах.

Таблица 2

Средние значения коэффициентов распределения (Kd) U, Cs, Sr в породах профиля выветривания андезито-базальтовых порфиритов ($\alpha\beta\mu$) района оз. Карачай ($\text{NaNO}_3 = 0,3 \text{ г/л}$)

Зоны профиля выветривания (количество проб)	Минеральный состав пород профиля выветривания	Kd (средн.)					
		$C_0 = 0,01 \text{ Сисх}$			$C_0 = 0,1 \text{ Сисх}$		
		U	Cs	Sr	U	Cs	Sr
III. Зона глинистых изменений (31 проба)	Smkt, ^{*)} Kaol, Smkt-Kaol, Gt, Gmt	824 0,75–1617,0 ^{*)}	376 6–1031	81 9–545	1617 30–5900	358 16–1229	10 0,0–20,0
II. Зона начальных глинистых изменений (34 пробы)	Gt, Cl-Smkt, Cl-Verm, Smkt, Gmt	817 0,1–1680,0	520 0,0–2783,3	50 0,0–159,1	1000 0,0–5832,6	486 0,0–1915,4	11 0,0–25,0
I. Зона дезинтеграции (56 проб)	Gt, Gmt, Cl-Verm, (Pl, Ab, Akt, Ser, Px, Ep)	364 0,1–1450,1	263 14–1819	56 3–195	224 2–2126	290 1–2794	30 0,0–45,0
0. Исходный субстрат ($\alpha\beta\mu$) (20 проб)	Pl, Px, Ol, Ep, Cl, Serp, Cal, Ab, Akt, Ser	134 4–450	55 17–123	15 0,01–53,10	73 6–754	24 1–123	97 0,0–1415,9

^{*)} Smkt – смектит; Kaol – каолинит; Cl – хлорит; Verm – вермикулит; Gt – гетит; Gmt – гематит; Pl – плагиоклаз; Px – пироксен; Ol – оливин; Akt – актинолит; Ep – эпидот; Serp – серпентин; Cal – кальцит; Ser – серицит; Ab – альбит.

^{*)} Разброс значений.

В целом значения Kd на периферии и в пределах внутренней части ореола загрязнения в нитратной натриевой среде свидетельствуют о концентрировании радионуклидов породами. Концентрирование урана происходит в сотни и тысячи раз, цезий концентрируется породами в сотни раз, а стронций в 10–100 раз.

Прочность закрепления контаминанта породой и возможность его десорбции устанавливались путем обработки образца после определения Kd свежей порцией раствора, имитирующего характер минерализации техногенного раствора. В нашем случае для ореола загрязненных вод – раствором нитрата натрия без добавок в него U, Sr, Cs. (табл. 3). Как вид-

но из представленных данных, наиболее прочно удерживают U, Cs, Sr, интенсивно измененные в процессе гипергенеза породы.

В результате количественной оценки защитных свойств горных пород установлено, что взаимодействие техногенного раствора с горными породами при его фильтрации в приповерхностной зоне трещиноватых выветрелых и окисленных пород сопровождается задержкой радионуклидов по механизму сорбционного концентрирования преимущественно глинистой фракцией реликтовых продуктов коры выветривания. В максимальной степени горными породами задерживается уран (коэффициент распределения Kd более 1000). В меньшей степени, с

Таблица 3

Средние значения обратимой сорбции (%) U, Cs, Sr в породах профиля выветривания андезито-базальтовых порфиритов ($\alpha\beta\mu$) района оз. Карачай ($\text{NaNO}_3 = 0,3 \text{ г/л}$)

Зоны профиля выветривания	Минеральный состав пород профиля выветривания	% обратимой сорбции					
		$C_0 = 0,01 \text{ Сисх}$			$C_0 = 0,1 \text{ Сисх}$		
		U	Cs	Sr	U	Cs	Sr
III. Зона глинистых изменений	Smkt, ^{*)} Kaol, Smkt-Kaol, Gt, Gmt	9(22) ^{**)} 3-33 ^{***)}	12(22) 0,5-86	31(22) 2-89	2(22) 0-20	14(22) 1-34	52(16) 0-100
II. Зона начальных глинистых изменений	Gt, Cl-Smkt, Cl-Verm, Smkt, Gmt	8(19) 0-64	8(19) 0-17	30(18) 15-88	3(19) 0-11	13(19) 1-78	38(19) 0-80
I. Зона дезинтеграции	Gt, Gmt, Cl-Verm, (Pl, Ab, Akt, Ser, Px, Ep)	20(40) 2-73	22(43) 1-100	44(38) 13-100	12(41) 0,1-75	21(40) 2-85	74(24) 0,1-100
0. Исходный субстрат ($\alpha\beta\mu$)	Pl, Px, Ol, Ep, Cl, Serp, Cal, Ab, Akt, Ser	26(7) 6-50	24(16) 13-44	62(12) 0-92	33(10) 5-55	32(13) 15-54	40(3) 15-60

^{*)} Smkt – смектит; Kaol – каолинит; Cl – хлорит; Verm – вермикулит; Gt – гетит; Gmt – гематит; Pl – плагиоклаз; Px – пироксен; Ol – оливин; Akt – актинолит; Ep – эпидот; Serp – серпентин; Cal – кальцит; Ser – серицит; Ab – альбит.

^{**)} В скобках указано количество проб.

^{***)} Вариации значений % обратимой сорбции (имеющиеся отдельные значения, превышающие 100%, не включены в данную таблицу).

концентрированием в породах в сотни раз, задерживается цезий и в наименьшей (в десятки раз) – концентрируется породами стронций.

Глубже, в неокисленных и не выветрелых породах с близонейтрально-слабощелочной гидрогеохимической средой и отрицательными значениями Eh, имеются условия для полного восстановительного осаждения из подземных вод трансурановых актинидов (Pu, Np, Am), а в наиболее восстановленных породах и урана в форме соответствующих оксидов.

Таким образом, по нашему мнению, в результате сорбционного и восстановительного осаждения из подземных вод вполне реально очистка подземных вод от наиболее опасных из долгоживущих актинидов. Этот сорбционно-восстановительный механизм задержки миграции наиболее опасных «загрязните-

лей» подземных вод является, очевидно, основным механизмом проявления защитных свойств геологической среды. Химическая активность вулканогенно-осадочных пород обеспечивает сокращение объема загрязненных пород в тысячи раз по отношению к урану и трансурановым актинидам, в сотни раз к цезию и в десятки раз к стронцию по сравнению с химически инертными породами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисицин А.К. Метод определения Eh-pH химического равновесия водного раствора с горными породами и минералами // Геохимия. – 1967. – № 8. – С. 994–1002.
2. Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования. – М.: Недра. – 1975. – 248 с.

3. Лисицин А.К., Ганина Н.И., Шулик Л.С. и др. Вариации защитных свойств геологической среды вокруг подземных хранилищ жидких радиоактивных отходов // Литология и полезные ископаемые. 1996. №5. С.522–530.
4. Solodov I.N., Zotov A.V. Geochemistry and flow structure of contaminated subsurface waters in fissured bedrock of the lake Karachai area, southern Urals, Russia // Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. 1995. № 4: ASME. P. 1321–1328.
5. Barton P.B. Jr, Bethke R.M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits // Miner. Soc. Amer. Shes. Paper. 1963. V. 1. P. 171–185.
6. Смирнов С.И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. В кн.: Гидрогеохимические материалы. — М.: Изд-во АН СССР. — 1963. — С.5–55.
7. Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. — М.: Медгиз. — 1956. — 219 с.
8. Krauskopf K.V. Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements // Chemical Geology. 1988. Vol. 55. P.323–335.
9. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. — М.: Изд-во МГУ. — 1970. — С. 264–273.
10. Витвицкая И.В., Гурский Ю.Н., Левшенко Т.В. Катионный обмен в системе осадок-иловая вода при диагенезе донных отложений северо-восточной части Черного моря // Литология и полезные ископаемые. 1997. № 3. С.29–37.
11. Дрожко Е.Г, Иванов И.А., Самсонова Л.М. и др. Задержка радионуклидов твердой фазой геологического массива вблизи озера Карачай // Вопросы радиационной безопасности. — 1996. — №2. — С.22–27.
12. Bors J., Erten and Assemi S. Studies of the liquid-solid ratio effect on the distribution ratio R_d in solution// Math. Res. Soc. Proc. — 1995. — Vol.354. — P. 1069–1076.
13. Хитров Р.Б., Понизовский А.А. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных почв / Тр. почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. — М. 1990. 236 с.
14. Velichkin V.I., Omelianenko B.I., Tarasov N.N., et al. Geofogical aspects of solidified high-level radioactive waste (HLW) disposal problem of PO Mayak // ICEM'97 Proc. 6-th. Int. Conf. of Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. Singapore, October 12–16. — N.Y.: ASME. — 1997. — P.399–402.
15. Сигов А.П. Основные черты геоморфологии Урала // Материалы по геоморфологии и новейшей тектонике Урала и Поволжья. Уфа. 1962. Вып. 1. С. 53–61.

Поступила в редакцию 28 мая 2001 г.

От редакции:

Анатолий Кузьмич Лисицин — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ИГЕМ РАН, выдающийся гидрогеолог и геохимик, крупный специалист в области гидрогенных редкометалльно-урановых месторождений.

Первые шаги в науке А.К. Лисицин совершил под руководством известного гидрогеолога — Алексея Ивановича Германова, вместе с которым он исследовал экзогенные эпигенетические ураново-редкометалльные месторождения в палеогеновых отложениях Ферганской долины. В своих работах А.К. Лисицин пошел дальше своего учителя — уже в 50-х гг. он попытался наряду с гидрогеологией и гидрогеохимией исследовать процессы рудообразования как результат взаимодействия вод и вмещающих пород, рассматривать состав инфильтрационных рудообразующих растворов на фоне геохимии и минералогии рудовмещающих толщ. Такой, прогрессивный для тех времен подход, в последующем определил целое направление в теории эпигене-

тического ураново-редкометального рудообразования.

В 1957 г. А.К. Лисицин защитил кандидатскую диссертацию на тему «Гидрогеохимические условия района Северо-Ферганских урановых месторождений в палеогеновых отложениях». В 1973 г. им была успешно защищена докторская диссертация «Гидрогеохимия рудообразования на примере экзогенных эпигенетических урановых месторождений»; соответствующая монография увидела свет в издательстве «Недра» в 1975 г. Позднее она была переведена на китайский язык.

Монография А.К. Лисицина явилась новым шагом в понимании механизма гидрогенного редкометально-уранового рудообразования. В ней была детально разработана проблема количественной геохимической характеристики подземных вод (рН, Eh, концентрация и формы нахождения рудных компонентов), освещен вопрос о фазовом составе осадителей металлов, показано значение микробиологических процессов в миграции и концентрации урана и элементов-примесей.

В 1978 г. А.К. Лисицин был избран на должность заведующего лабораторией «Гипергенных процессов и литологии» ИГЕМ АН СССР.

В 80-х гг., в связи с коренной перестройкой урановой геологии, А.К. Лисицин расширяет круг своих научных интересов; в центре его внимания оказываются проблемы радиогеоэкологии, защитных свойств геологической среды, безопасного захоронения радиоактивных отходов. Многие из этих научно-исследовательских задач решаются им на примере ПО «Маяк» и других объектов.

В 1997 г. А.К. Лисицин был избран на должность главного научного сотрудника лаборатории радиогеологии и радиоэкологии ИГЕМ РАН.

Перу А.К. Лисицина принадлежит более 135 научных работ: он является автором и соавтором 8-ми монографий, около 70-ти журнальных статей, 55-ти рукописных отчетов, а также научного открытия «Явление глубокого проникновения атмосферного кислорода в гидросферу». Знакомство с творчеством этого исследователя позволяет нарисовать облик строгого методиста, человека, смело внедряющего «число и меру» в теорию и практику геологических исследований, убежденного пропагандиста союза геохимии и точных наук.

А.К. Лисицин был активным членом секции руд цветных и редких металлов Межведомственного литологического комитета, членом Ученого совета экспедиции №1 ИГЕМ и ВИМСа. С 1969 по 1981 гг. он являлся членом редколлегии журнала «Литология и полезные ископаемые».

Анатолий Кузьмич Лисицин бывал на ПО «Маяк» и оставил глубокий след среди специалистов предприятия, прежде всего, как блестящий специалист и человек редких душевных качеств.