

УДК 553.7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. И. КЮРЕГЯН

ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ УРАНИЛ-АРСЕНАТОВ ИЗ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ОДНОГО ИЗ РАЙОНОВ КАВКАЗА

Исследуемый район представляет собой артезианский бассейн, который сложен известняково-мергельными толщами мела, отложениями палеогена, представленными ритмично чередующимися глинами и мергелями, а также вулканогенно-осадочной толщи эоцена.

Характерной особенностью бассейна является то, что мезо-кайнозойские отложения прорваны многочисленными интрузиями. Эти крупные тектонические нарушения играют большую роль в выводе углекислых вод на поверхность.

В пределах бассейна рядом исследователей (С. Р. Крайнов и М. Х. Королькова) выделяются три водоносных комплекса, с которыми связаны углекислые воды—это карбонатный верхнемеловой, вулканогенно-осадочный и осадочный палеогеновый.

Карбонатные породы являются основным водоносным комплексом, заключающим минеральные воды. По характеру движения эти воды являются пластово-трещинными.

Химический состав вод этого комплекса—хлоридно-натриевый, с минерализацией до 15,0 г/л. Содержание углекислоты в водах не превышает 2 г/л. Температура их от 18 до 20°C. Расходы источников из скважин колеблются в пределах от 0,2 до 10,0 л/сек.

Химический состав вод вулканогенно-осадочной толщи—гидрокарбонатно-натриевый, с минерализацией от 4,0 до 5,0 г/л, и температурой от 18 до 23°C.

Дебит источников незначительный, а скважин—до 20,0 л/сек.

Нами была сделана попытка решить вопрос об образовании вторичных урановых минералов (уранил-арсенатов) на примере водопунктов, характеризующихся повышенными содержаниями мышьяка (до 6 мг/л).

Уранил-арсенаты являются трудно растворимыми минералами. Выпадение их из природных вод возможно лишь при определенных физико-химических условиях, когда количество компонентов, входящих в состав минералов, таково, что произведение их активных концентраций превышает произведение растворимости соответствующего соединения.

Мышьяковая кислота (H_3AsO_4) является одним из осадителей урана в гипергенных условиях (при повышенных содержаниях мышьяка).

Характерными урано-арсенатными минералами являются:

цейнерит — $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 ураноспинит — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 новачекит — $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 натровый ураноспинит — $\text{NaUO}_2\text{AsO}_4$

и двойные труднорастворимые соли мышьяковой кислоты. Все известные урано-арсенатные слюдки являются труднорастворимыми солями слабой мышьяковой кислоты — H_3AsO_4 (ее константы диссоциации: I-й ступени — $k_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, II-й ступени — $k_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, III-ей ступени — $k_3 = 3 \cdot 10^{-12}$ [4])

Основным источником мышьяка в природных водах являются сульфиды мышьяка и различные мышьяковые сульфосоли.

Мышьяк в растворе может находиться как в виде мышьяковой кислоты (H_3AsO_4), так и мышьяковистой (H_3AsO_3), что зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды.

Мышьяковистая кислота является весьма слабо диссоциирующим соединением и, в основном, находится в виде недиссоциированных молекул. Ее константа диссоциации равна $5,1 \cdot 10^{-10}$ [4]. Рассматриваемые нами воды отбирались из зон, для которых характерна окислительная обстановка (табл. 1).

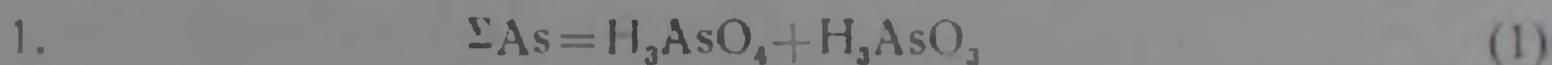
Таблица 1

Гидрогеохимическая характеристика исследуемых вод

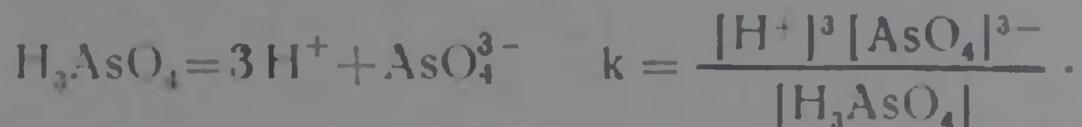
| № | Породы, к которым приурочен выход воды | Тип водо-пункта | Формула химического состава воды | Температура, °C | Ионная сила | pH | Eh, мВ |
|-----|--|-----------------|--|-----------------|-------------|-----|--------|
| 173 | Наносы | ист. | $M_{1,6} \frac{\text{HCO}_{60}^{3-} \text{Cl}_{26}}{\text{Na}_{56} \text{Mg}_{25}}$ | 23,0 | 0,1 | 6,1 | 280 |
| 194 | Карбонатная толща | скв. | $M_{3,8} \frac{\text{Cl}_{45} \text{HCO}_{12}^{3-}}{\text{Na}_{68}}$ | 18,1 | 0,08 | 6,7 | 25 |
| 195 | Карбонатная толща | скв. | $M_{5,1} \frac{\text{Cl}_{47} \text{HCO}_{12}^{3-}}{\text{Na}_{81}}$ | 19,0 | 0,1 | 6,4 | 40 |
| 201 | Туфопесчаник | скв. | $M_{15,0} \frac{\text{Cl}_{60} \text{HCO}_{33}^{3-}}{\text{Na}_{83}}$ | 24,0 | 0,25 | 6,8 | 16 |
| 204 | Вулканогенно-осадочная толща | ист. | $M_{4,1} \frac{\text{HCO}_{57}^{3-} \text{SO}_{37}^{4-}}{\text{Ca}_{45} \text{Mg}_{28}}$ | 18,7 | 0,1 | 6,5 | 20 |

Расчеты, впервые проводимые на описываемой территории, велись термодинамическим путем. Методика физико-химических расчетов заимствована нами из работы Г. А. Волкова [1].

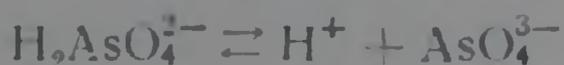
Для решения вопроса, какая мышьяксодержащая кислота является главенствующей для исследуемых вод, нами были произведены следующие расчеты:



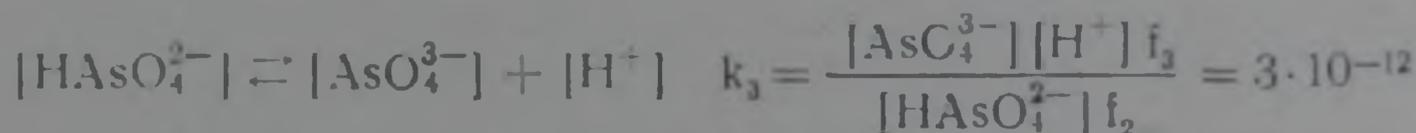
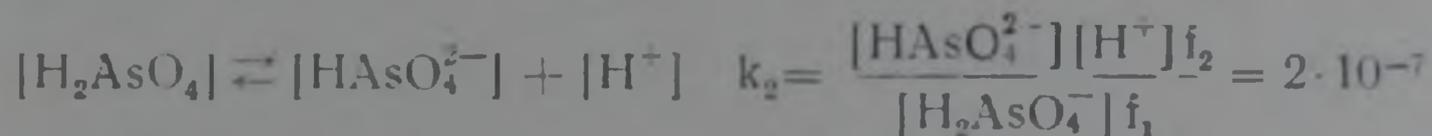
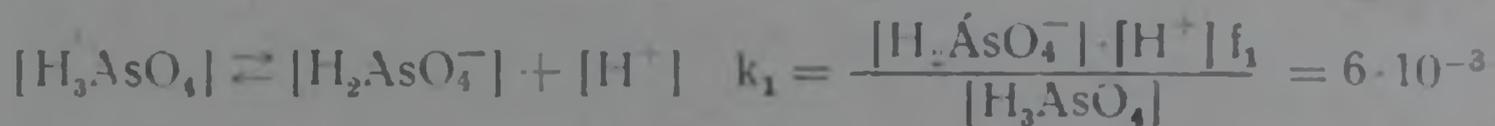
1) Мышьяковая кислота (H_3AsO_4) диссоциирует по схеме:



Диссоциация по ступеням выглядит так:



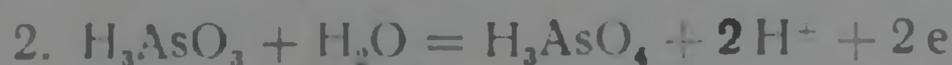
Таким образом: $\Sigma \text{As} = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$



После преобразования, выражение приобретает такой вид:

$$\Sigma \text{As} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^3 f_3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2 f_3}{k_2 k_3 f_1} + \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+] f_3}{k_3 f_2} + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

$$\Sigma \text{As} = [\text{AsO}_4^{3-}] \left[\frac{\text{H}^3 f_3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{\text{H}^2 f_3}{k_2 k_3 f_1} + \frac{\text{H} f_3}{k_3 f_2} + 1 \right] \quad (2)$$



$$Eh = E_0 + 0,003 \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

$$E_0 = 0,56 \quad [4].$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{H}_3\text{AsO}_4] \cdot 10^{-\left(\frac{Eh - E_0}{0,003} + 2\text{pH}\right)} \quad (3)$$

а в углекислых водах с $\text{pH} = 5,5 - 7,5$ $\Sigma \text{H}_3\text{AsO}_3 = [\text{H}_3\text{AsO}_3]$, поэтому без заметного уменьшения точности в формулу (3) вместо $[\text{H}_3\text{AsO}_3]$ можно подставить $[\Sigma \text{H}_3\text{AsO}_3]$, следовательно, можно написать

$$\Sigma \text{H}_3\text{AsO}_3 = [\text{AsO}_4^{3-}] \frac{f_3 [\text{H}^+]^3}{k_1 k_2 k_3} \cdot 10^{-\left(\frac{Eh - E_0}{0,003} + 2\text{pH}\right)} \quad (4)$$

3. Таким образом, подставляя в выражение $\Sigma \text{As} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_3$ формулы (2) и (4) и приводя все к общему знаменателю получаем:

$$\Sigma \text{As} = [\text{AsO}_4^{3-}] \times \left[\frac{f_1 f_2 f_3 [\text{H}^+]^3 + f_2 f_3 k_1 [\text{H}^+]^2 + f_1 f_3 k_1 k_2 [\text{H}^+] + f_1 f_2 k_1 k_2 k_3}{f_1 f_2 k_1 k_2 k_3} + \frac{f_1 f_2 f_3 [\text{H}^-]^3 \cdot 10^{-\left(\frac{Eh - E_0}{0,03} + 2 \text{pH}\right)}}{f_1 f_2 k_1 k_2 k_3} \right]$$

и определяем количество AsO_4^{3-} .

4. Затем по формуле (4) определяем $\Sigma \text{H}_3\text{AsO}_3$.

5. Далее определяем процентное содержание H_3AsO_3 .

Расчеты, произведенные на примере двух типичных проб (исходя из значения Eh и содержания ΣAs в опробованных водных пробах) показали, что основная масса мышьяка находится в форме мышьяковой кислоты, а на долю мышьяковистой кислоты приходятся незначительные количества мышьяка ($3 \cdot 10^{-8} \%$).

Для выяснения условий образования гипергенных минералов, воспользуемся правилом произведения растворимости. В опубликованной литературе произведение растворимости (ПР) известно только для натро-ураноспинита и равно $1,35 \cdot 10^{-22}$ поэтому расчеты велись только для данного минерала. Для оценки гидрохимических условий образования гипергенных минералов, необходимо учитывать формы нахождения элементов в природных водах при определенных значениях pH.

Для определения уранил-иона используется формула [2, 3]:

$$\Sigma \text{U} = [\text{UO}_2^{2+}] \left[1 + \frac{[\text{OH}^-] f_2}{10^{-9,8} f_1} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^2 f_2^2}{10^{-14,7}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^3 f_2^4}{10^{-18,3} f_1} \right],$$

а содержание арсенат-иона рассчитывается по формуле (2). Константы нестойкости гидроксокомплекса карбонатных комплексов уранила взяты у Ю. Ю. Лурье.

Полученные результаты представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что произведение активности (ПАк) по исследованным пробам меньше произведения растворимости $\text{NaUO}_2\text{AsO}_4$, т. е. при данных содержаниях урана и мышьяка в углекислых водах исследуемого района минералы урана не образуются.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

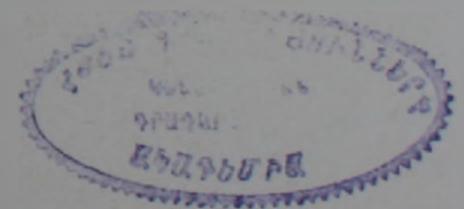
1. Образование гипергенной урано-арсенатной минерализации (в частности натро-ураноспинита) определяется не общими концентрациями урана и мышьяка в углекислых водах, а содержаниями в них уранил-арсенат-ионов, входящих в состав вторичных минералов. Количество этих ионов зависят преимущественно от pH воды, концентрации урана, мышьяка и натрия.

2. Термодинамические расчеты показали, что произведение активности (ПАк) в исследованных водах меньше произведения растворимости натрового-ураноспинита, т. е. при данных pH и содержаниях уранил-

Таблица 2

Содержания элементов (натрия, уранил- и арсенат-ионов) и их производений активности при данном рН в углекислых водах одного из районов Малого Кавказа

| № проб | Формула химического состава | рН | $[Na^+]$ г.м./л | $\lg [N^+]$ | f_1 | $\lg a_{Na^+}$ | $[UO_2^{2+}]$ г.м./л | $\lg [UO_2^{2+}]$ | f_2 | $\lg a_{UO_2^{2+}}$ | $[AsO_4^{3-}]$ г.м./л | $\lg [AsO_4^{3-}]$ | f_3 | $\lg a_{AsO_4^{3-}}$ | $\lg \Pi_{\Lambda_k} = \lg a_{Na^+} \cdot \lg a_{UO_2^{2+}} \cdot \lg a_{AsO_4^{3-}}$ | Π_{Λ_k} |
|--------|---|-----|----------------------|--------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------|--------------|---------------------|--------------------------|--------------------|--------------|----------------------|---|----------------------|
| 195 | $M_{5,4} \frac{Cl_{42} HCO_3^3}{Na_{87}}$ | 6,4 | $8,2 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1,09}$ | $10^{-0,10}$ | $10^{-1,19}$ | $1,0 \cdot 10^{-12}$ | $10^{-11,99}$ | $10^{-9,48}$ | $10^{-12,47}$ | $1,9 \cdot 10^{-9}$ | $10^{-8,71}$ | $10^{-1,09}$ | $10^{-9,8}$ | $10^{-22,46}$ | $3,4 \cdot 10^{-24}$ |
| 204 | $M_{4,1} \frac{HCO_3^3 SO_4^4}{Ca_{49} Mg_2^8}$ | 6,5 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1,80}$ | $10^{-0,10}$ | $10^{-1,90}$ | $5,1 \cdot 10^{-24}$ | $10^{-13,29}$ | $10^{-6,45}$ | $10^{-13,74}$ | $1,1 \cdot 10^{-9}$ | $10^{-8,79}$ | $10^{-1,02}$ | $10^{-9,81}$ | $10^{-25,4}$ | $3,5 \cdot 10^{-26}$ |
| 94 | $M_{3,8} \frac{Cl_{49} HCO_3^3}{Na_{88}}$ | 6,7 | $6,12 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1,22}$ | $10^{-0,10}$ | $10^{-1,32}$ | $8,56 \cdot 10^{-13}$ | $10^{-12,06}$ | $10^{-0,42}$ | $10^{-12,48}$ | $0,1 \cdot 10^{-8}$ | $10^{-9,99}$ | $10^{-0,96}$ | $10^{-10,86}$ | $10^{-24,4}$ | $2,2 \cdot 10^{-25}$ |
| 201 | $M_{15,0} \frac{Cl_{60} HCO_3^3}{Na_{83}}$ | 6,8 | $2,1 \cdot 10^{-1}$ | $10^{-0,68}$ | $10^{-0,18}$ | $10^{-0,86}$ | $8,9 \cdot 10^{-11}$ | $10^{-13,65}$ | $10^{-0,83}$ | $10^{-13,88}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ | $10^{-7,94}$ | $10^{-1,79}$ | $10^{-9,73}$ | $10^{-24,03}$ | $9,3 \cdot 10^{-25}$ |
| 173 | $M_{4,6} \frac{HCO_3^3 Cl_{25}}{Na_{56} Mg_{25}}$ | 6,1 | $3,5 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1,46}$ | $10^{-1,10}$ | $10^{-1,56}$ | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | $10^{-8,68}$ | $10^{-0,43}$ | $10^{-9,08}$ | $7,7 \cdot 10^{-12}$ | $10^{-11,11}$ | $10^{-0,96}$ | $10^{-12,07}$ | $10^{-22,71}$ | $1,9 \cdot 10^{-23}$ |

Примечание: $\Pi_{\Lambda_k} NaUO_2AsO_4 = 1,35 \cdot 10^{-22}$ (при $C = 18-25^\circ$).

и арсенат-ионов в углекислых водах исследованного района вторичные минералы (уранил-арсенаты) не образуются.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 2 III.1973.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Волков Г. А. Особенности распространения и форма миграции микроэлементов в углекислых водах Эльбрусского вулканического района, «Геохимия», № 2, 1966.
2. Кюрегян Т. Н. Формы миграции урана в углекислых водах Армянской ССР. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 1, 1969.
3. Кюрегян Т. Н. Основные закономерности распределения урана в углекислых водах (на примере одного из районов Кавказа). Сб. тр. Томской межвуз. конф. по гидрогеохим. и палеогидрогеол. методам исслед. в целях поиск. месторожд. пол. иск., 1970.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во «Химия», 1971.