

И. Ф. ВОВК

**Радиолиз
подземных вод
и его
геохимическая
роль**



Вовк И. Ф. Радиолит подземных вод и его геохимическая роль. М., Недра, 1979, 231 с.

В книге изложены теоретические основы, а также результаты экспериментальных и региональных исследований нового направления гидрогеологии и геохимии, учитывающего действие радиоактивных излучений на систему вода—порода, которое обуславливает преобразование химического состава вод и горных пород. В работе отражены расчеты поглощенных доз радиоактивных излучений в подземных водах, анализ радиолита подземных вод в качестве источника водорода и кислорода в подземной гидросфере, а также в качестве фактора накопления в них углекислого газа, метана, азота, сульфатов, кремнекислоты, металлов, миграции галогенов, эпигенетических преобразований горных пород. Рассмотрена энергетика разнообразных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в земной коре вследствие радиолита подземных вод. Даны рекомендации по использованию явления радиолита подземных вод при выяснении генезиса и разработке поисковых критериев на некоторые виды полезных ископаемых (радиоактивные руды, нефть и газ, минеральные и промышленные воды, цветные, редкие и благородные металлы), при решении вопросов угольной петрохимии и др.

Книга рассчитана на гидрогеологов, геохимиков, минералогов, литологов, радиационных химиков и студентов соответствующих специальностей.

Табл. 48, ил. 29, список лит. — 291 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Радиолиз вещества — это химические превращения, протекающие в нем под действием ионизирующей радиации. Применительно к природным водам радиолиз означает изменение их структуры, химического, газового и микробиологического состава, или, другими словами, их радиогенная метаморфизация, проблема которой сформулирована автором в ряде работ [43, 46].

Явление радиолиза известно со времени открытия радиоактивности, однако его геохимическое значение должным образом не изучалось. Вместе с тем, как сейчас выясняется, такое изучение может способствовать прогрессу геологической науки в целом, а также решению ряда конкретных проблем, таких, как формирование состава подземных вод, выяснение источников рудообразующих растворов, разработка поисковых критериев и геохимических индикаторов рудообразования и др.

В предлагаемой книге впервые освещается комплекс вопросов, касающихся естественного радиолиза подземных вод. В ней сделана попытка количественной оценки роли данного фактора в широком круге геохимических процессов в земной коре.

Автор отдает себе отчет в том, что не все в работе положения и выводы являются твердо установленными закономерностями. Очевидно, некоторые из них требуют более обстоятельной аргументации и в настоящее время могут рассматриваться как научные гипотезы. Тем не менее они представляют, по мнению автора, несомненный интерес для дальнейшего изучения ввиду важности затронутых в них проблем и фундаментальности радиолитического подхода к их решению.

Многие из рассмотренных в монографии процессов и явлений, истолкованных с радиолитических позиций, имеют и другое объяснение. Автор не всегда останавливается на этом, акцентируя внимание на их анализе под новым углом зрения.

Сейчас перед геологами стоит задача дальнейшего расширения минерально-сырьевой базы промышленности главным образом вследствие выявления и освоения глубоко залегающих месторождений полезных ископаемых. Для ее выполнения потребуются коренная, революционизирующая перестройка наук о Земле, внедрение новых прогрессивных геохимических и геофизических методов поисков.

Автор надеется, что изложенные в данной работе новые для геологии радиолитические представления и выводы будут

содействовать выполнению этой задачи, в частности построению геохимической модели земной коры, разработке новых и уточнению существующих поисковых критериев, выяснению генезиса некоторых категорий месторождений полезных ископаемых. Они могут быть использованы также при решении проблемы рациональной утилизации радиоактивных стоков.

В основу написания данной работы положены результаты многолетнего изучения автором подземных вод, теоретических и экспериментальных исследований радиолитизации системы вода — порода. Используются также материалы других исследователей.

Работа выполнена в отделе тепломассопереноса в земной коре Института геологических наук АН УССР. Автор учел замечания и пожелания А. Е. Бабинца, А. В. Щербакова, А. М. Кабакчи, А. И. Перельмана, прочитавших рукопись книги. При проведении экспериментальных исследований автору оказали помощь А. В. Литовчак, С. А. Клещенко, А. И. Телятник, при сборе материалов и подготовке рукописи к изданию — К. Р. Сироштан и В. П. Высочанская. Всем им автор приносит свою искреннюю благодарность.

ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО РАДИОЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

ВВЕДЕНИЕ

Радиация — главный энергетический процесс в природе. Энергетика земной коры также определяется прежде всего излучениями содержащихся в горных породах радиоактивных элементов урана, тория и калия [149, 229, 263]. Другие возможные источники энергии, такие, как первоначальный запас тепла, сепарация вещества ядра, приливное трение, сжатие Земли, полиморфные фазовые превращения минералов и другие, по сравнению с энергией радиоактивного распада имеют подчиненное значение [209].

Радиоактивный распад привлекается в качестве энергетической основы для объяснения тектонических движений и деформаций земной коры, частичного плавления горных пород и формирования общего теплового потока, за счет которого Земля ежегодно теряет 10^{21} Дж энергии. Полагая, что энергия радиоактивного распада в горных породах почти полностью превращается в тепло, практически не учитывают химические следствия ядерных излучений.

В этой связи следует напомнить, что энергия солнечного излучения, ежегодно достигающая Земли ($5 \cdot 10^{24}$ Дж), также почти полностью превращается в тепло и снова рассеивается в мировое пространство. Лишь незначительная ее часть (сотые доли процента) потребляется в процессе фотосинтеза, но именно она определяет весь внешний вид нашей планеты. Ежегодно в процессе фотосинтеза образуется около $4 \cdot 10^{17}$ г свободного кислорода и примерно такое же количество биомассы.

В свою очередь только несколько тысячных долей процента от общей массы продуктов фотосинтеза накапливается в веществе земной коры, а все остальное расходуется в химических и биохимических процессах окисления на поверхности Земли, снова превращаясь в исходные соединения — воду и углекислый газ. Тем не менее это захороненное фотосинтетическое вещество оставляет, по выражению В. И. Вернадского, «неизгладимый отпечаток на всей химии земной коры» [32, с. 149].

Поразительно химическое действие ионизирующего излучения на живые организмы. Доза радиоактивных излучений в

10 Дж/кг является летальной для большинства млекопитающих, в том числе и для человека, хотя по величине она меньше эквивалентного количества тепловой энергии, вводимой в организм со стаканом горячего чая. При тепловом действии ее хватило бы только чтобы повысить температуру тела на тысячную долю градуса.

В области неорганической химии также известно множество примеров, когда растворенные в воде вещества в темноте не реагируют между собой даже при нагревании растворов до высоких температур и вступают в быстрые реакции при воздействии на них обычного света, ультрафиолетовых лучей либо любого другого вида ионизирующей радиации при комнатной и более низкой температурах [162, 191].

Сущность фотохимических, включая фотосинтез, и радиационно-химических реакций состоит в том, что под воздействием лучевой энергии происходит ионизация и возбуждение молекул и атомов среды, в результате чего химические связи в веществах разрушаются или ослабляются, временно образуются богатые энергией атомы и радикалы, свободные электроны, которые, реагируя с исходными веществами, образуют новые соединения, нередко по цепному механизму.

Особое место в этих реакциях принадлежит воде. Благодаря набору уникальных физических и химических свойств вода выступает как среда, активный участник, катализатор и мощный агент мобилизации, переноса и преобразования вещества и энергии. При этом исключительную роль вода играет в усвоении и превращении именно лучевой энергии, так как этот вид энергии приводит к высвобождению в ней электронов, атомарного водорода и кислорода, а также гидроксильных радикалов, т. е. наиболее реакционноспособных частиц, известных в природе [1].

Аналогичные процессы имеют место и в земной коре под действием излучений радиоактивных элементов. И хотя мощность доз поглощенной радиации здесь на много порядков ниже, чем в лабораторных или в естественных условиях на поверхности Земли, интегральные дозы за геологическое время оказываются достаточно большими. Поскольку же, в отличие от поверхностных условий, в горных породах химические процессы под действием излучения протекают, как правило, необратимо, то это должно вести к заметному преобразованию исходных веществ и накоплению вновь образованных продуктов.

Нельзя сказать, чтобы химическое действие радиоактивных излучений совершенно выпало из поля зрения геологов и геохимиков.

По оценке В. А. Соколова [219, 221], произведенной исходя из количества Гелия на Земле, который выделяется в процессе радиоактивного распада в виде α -частиц с высокой энерги-

ей, способных произвести ионизацию нескольких десятков тысяч молекул, в толще земной коры мощностью 40 км радиационно-химическими реакциями затронуты несколько процентов ее вещества. Если учесть неравномерное распределение радиоактивных элементов, то уже эта простейшая оценка показывает, что на отдельных участках земной коры, в частности на месторождениях радиоактивных руд, химическими изменениями под действием радиоактивных излучений были затронуты десятки процентов вещества.

А. Е. Ферсман также придавал большое значение для понимания геохимических процессов и явлений изучению радиоактивного распада, который он выделил в качестве одного из ведущих факторов миграции химических элементов в земной коре [241].

Исключительно важную роль отводил химическому действию радиоактивных излучений в земной коре создатель радиогеологии В. И. Вернадский.

В «Очерках геохимии», в которых изложены, как неоднократно подчеркивал их автор, лишь наиболее важные главы геохимии (роль кремния, живого вещества и радиоактивных элементов), заключительные слова, являющиеся научным завещанием В. И. Вернадского, посвящены радиогеохимическому направлению в геологии: «...Надо количественно учесть то изменение, которое на фоне геологического времени производится α -излучениями, γ - и β -лучами в химических равновесиях нашей планеты — прежде всего в ее поверхностных оболочках. Надо найти и познать радиохимию планеты, часть новой области геологии — радиогеологию.

Здесь, вероятно, ключ решения многих основных геологических проблем. Только став прочно в этих новых областях фактов, геохимия подойдет к выявлению «законов» земной коры и сможет научно проникнуть за ее пределы» [32, с. 295].

В качестве примера удачного применения ядерных процессов к пояснению геологических явлений В. И. Вернадский приводил открытие, сделанное в 1907 г. английским геологом Д. Джоли и одновременно с ним проф. О. Мюгге в Кенигсберге. Эти ученые объяснили загадочное для петрографов явление плеохронических дворигов, широко распространенных в древних горных породах, их связью с микроскопическими включениями радиоактивных минералов. Более того, Д. Джоли совместно с Э. Резерфордом экспериментальным путем воссоздали это явление и тем самым доказали несомненную справедливость вывода, сделанного на основе геологических наблюдений о радиоактивном происхождении дворигов.

В настоящее время установлено, что плеохронические кольца и дворики — это структурные превращения, образующиеся при облучении кристаллов потоками ядерных частиц и гамма-квантов. Идя по пути представлений о таком «ударном» дей-

ствии излучения, удалось подойти к объяснению и ряда других физических явлений, в частности метамиктности обогащенных радиоактивными элементами цирконов [144] и изменения вязкой намагниченности горных пород [22].

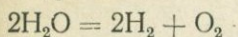
Однако этот путь оказался малоэффективным при выяснении химического действия ядерных излучений в горных породах. Возьмем, например, серу, для которой в определенных условиях наблюдается корреляционная связь между ее содержанием в подземных водах и радиоактивностью горных пород. Ядерные излучения могут выбить атомы серы из минералов на поверхности их контакта с водой и перевести в воду. Но, как показывают расчеты, исходя из общего количества α -, β -частиц и γ -квантов в радиоактивных рядах (U^{238} , U^{235} , Th^{232}), не превышающего 1—2 десятков, таким образом даже за время в сотни миллионов лет в воду может перейти не более 10^{-4} — 10^{-6} фактического содержания атомов серы в воде. К тому же из минералов выбивается элементарная сера, не растворимая в воде. Для других химических элементов, в особенности микроэлементов, ударный радиационный переход из горных пород в воду также на много порядков меньше по сравнению с их фактическим содержанием в воде.

Совершенно иные результаты получаются, если проанализировать воздействие излучения на радиационно чувствительный компонент горных пород — воду и образование свободных химически активных радикалов в результате радиолитиза воды. В радиоактивных рядах $U^{238} \rightarrow Pb^{206}$, $U^{235} \rightarrow Pb^{207}$ и $Th^{232} \rightarrow Pb^{208}$ при распаде одного атома исходного элемента до конечного продукта выделяется и поглощается водонасыщенными горными породами 40—50 МэВ энергии. Если выделившаяся энергия поглотится водой, то при радиационно-химическом выходе разложения воды 5 молекул/100 эВ это дает около 2,5 млн. пар радикалов (и такое же количество возбужденных молекул воды), т. е. более чем на пять порядков больше количества ядерных частиц. Вступая в окислительно-восстановительные реакции с компонентами горных пород и вод, свободные радикалы и возбужденные молекулы преобразуют их состав, например переводят ту же серу из нерастворимого сульфидного в растворимое в воде сульфатное состояние.

Еще первые исследователи, наблюдавшие разложение воды под действием α -лучей, отметили, что количество молекул воды, разложившихся на водород и кислород того же порядка, что и число пар ионов, возникающих при действии α -лучей на воздух [1], т. е. $(1-3) \cdot 10^5$ пар на одну α -частицу [247]. Другими словами, при образовании каждого атома гелия в воде возникает более ста тысяч атомов водорода и кислорода. На этом основании В. И. Вернадский предсказывал важную геохимическую роль радиолитиза воды в природе: «Открытие вод, богатых радием, пластовых вод нефтяных месторождений,

закрывающих до 10^{-8} — $10^{-9}\%$ Ra, заставляет считаться с возможностью распада молекул воды под влиянием радиоактивных элементов и выделяемой ими энергии.

Существование этого процесса — образование гремучего газа по уравнению



наряду с образованием перекиси водорода опытно констатировано для радия и радиевой эманации. Очевидно, что то же самое должно существовать для эманаций актиния и тория, для мезотория и для других продуктов распада ториевого и актинового ряда.

Не исключена возможность существования того же процесса и для других химических элементов, находящихся в распаде, в том числе для калия. Нахождение водородных струй в месторождениях калиевых солей, может быть, на это указывает.

Эти явления в течение геологического времени должны играть большую роль, в частности в истории свободного кислорода, водорода, явлений жизни.

Для радия можно дать минимальные числа.

В год грамм радия дает по крайней мере 10,95 л (т. е. около 6 г) гремучего газа.

Общий эффект того явления должен быть огромный» [34, с. 187].

По-видимому, одной из причин того что радиолиз воды как геохимический фактор все же оказался слабоизученным, является сложившееся представление о приуроченности основной массы радиоактивных элементов к объему минерального скелета горных пород и соответствующем «гашении» энергии их распада в твердом теле с одним лишь тепловым эффектом.

В связи с этим необходимо подчеркнуть следующие обстоятельства.

Во-первых, широкое использование методов радиологии показало, что для осадочных пород большое значение имеет сорбционная форма нахождения главного радиоактивного элемента — урана, т. е. приуроченность его к контакту твердой и жидкой фаз [93]. Но и при расположении атомов радиоактивных элементов равномерно по объему твердой фазы свободный пробег естественных α -лучей (0,02—0,05 мм) в широком классе геологических объектов с пелитовой и пелитоморфной структурами (глинах, глинистых сланцах, аргиллитах, мергелях, вулканических туфах и других тонкообломочных породах) превышает размеры их частиц (<0,01 мм), и они, следовательно, достигают воды.

Во-вторых, при испускании α -лучей атомы радиоактивных элементов в соответствии с законом сохранения импульса приобретают энергию, измеряемую многими десятками кило-

электронвольт, которая соответствует энергии теплового движения атомов, «нагретых» до миллионов градусов. Эти «горячие» атомы, или атомы отдачи, способны выходить из соединений, в которых они первоначально находились, уходить из кристаллической решетки твердых тел в заполняющую или окружающую их газовую и жидкую фазы. Данное явление лежит в основе открытого В. В. Чердынцевым разделения изотопов ^{238}U и ^{234}U в земной коре с накоплением последнего преимущественно в подземной воде и подтверждено в последние годы на большом региональном материале [93, 108, 197, 228]. Таким образом, активное начало смещается из твердой фазы горных пород в воду. Более короткоживущие продукты радиоактивных рядов ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th уходят из кристаллической решетки минералов в поровое пространство, заполненное водой, где они, распадаясь далее, производят радиолиз воды.

В-третьих, как сейчас установлено [247], передача энергии возбуждения атомов и молекул, порожденного радиоактивными излучениями в твердых телах с упорядоченными кристаллическими решетками, осуществляется в виде миграции экситона. По достижении поверхности контакта минеральной частицы с водой энергия возбуждения передается воде, в результате чего происходит возбуждение молекул воды и их последующая диссоциация на свободные радикалы или исчезновение в реакциях с растворенными веществами и минералами.

Основы изучения любого геологического фактора, в том числе радиолиза, определяют региональный фактический материал, теоретическое объяснение физико-химического механизма изучаемого явления и его экспериментальная проверка, что и составляет содержание изложенных ниже пяти глав первой части работы.

Глава I.

КРАТКИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ОЧЕРК ЗЕМНОЙ КОРЫ

Строение, возраст и образование земной коры

Земная кора — верхняя твердая оболочка Земли, расположенная выше сейсмической границы, известной под названием поверхности Мохоровичича, которая отделяет кору от мантии. Глубина залегания поверхности Мохоровичича, определяющая мощность земной коры, более или менее стабильна на площади абиссальных равнин океана (порядка 7 км от дна океана), а на континентах варьирует в широких пределах (10—80 км), составляя в среднем около 38 км. Средняя мощность всей земной коры ~ 20 км.

Поверхность Мохоровичича отражает не только сейсмическую, но и химическую границу. Ниже ее, в мантии, на континентах залегают ультраосновные породы (дуниты и перидо-

титы), а в океанических районах — первичный пиролит. Выше границы Мохоровичича, т. е. в основании земной коры, залегает базальтовый слой, перекрытый в океанах лишь тонким, мощностью менее 1 км, осадочным слоем. На континентах и континентальных склонах мощность осадочных пород колеблется от 0 до 20—25 км. Для строения континентальной и субконтинентальной кор. характерно наличие гранитного слоя.

Выделение в земной коре гранитного и базальтового слоев в значительной мере условно. Оно производится на основании подобия физических свойств слагающих их пород физическим свойствам гранита и базальта.

Отличительной геохимической чертой земной коры, в особенности ее гранитного и осадочного слоев, является высокое содержание радиоактивных элементов по сравнению с другими оболочками Земли. По оценке Г. Джеффиса, «если бы породы глубинных слоев Земли были столь же радиоактивны, как и поверхностные, то Земля никогда бы не затвердела, тогда как сейсмологические данные совершенно ясно указывают, что Земля твердая» [84, с. 368].

Достоверные определения радиологического возраста древнейших горных пород, по которому можно судить о минимальном возрасте твердой земной коры, показывают, что он приближается к 4 млрд. лет [128, 287].

В настоящее время наиболее разработанной является гипотеза формирования земной коры из первичного вещества хондритового состава путем его дифференциации в процессе зонной плавки [37, 38, 40]. Этот механизм обеспечивает разделение вещества хондритов на две фазы: легкоплавкую, соответствующую базальтам земной коры, и тугоплавкую, соответствующую породам верхней мантии (дунитам и перидотитам).

Расчеты, основанные на данных о распространенности радиоактивных элементов в каменных метеоритах, показывают, что для накопления их на уровне современных содержаний в земной коре путем плавления и дегазации мантии потребовалось бы их полное извлечение из объема мантийного материала, соответствующего глубине свыше 5000 км [217]. При этом никакой известный механизм не мог обеспечить их транспортировку из этих глубин за время существования Земли (4,5 млрд. лет), а если бы это и произошло, то земная кора была бы на порядок толще [218].

Эти и другие противоречия между расчетными данными теплового баланса Земли и результатами геофизических и геологических исследований, по мнению Э. В. Соботовича и В. А. Рудника, можно преодолеть, приняв точку зрения о том, «что зональность земного шара сингенетична времени его формирования, и наружные его оболочки были с самого начала обогащены радиоактивными элементами по сравнению с внутренними» [218, с. 105].

Г. Бербидж, У. Фаулер и Ф. Хойль, развивая представления о нуклеосинтезе, предлагают следующую, на наш взгляд, логичную схему образования земной коры. Примерно 4,6—5 млрд. лет назад во время последней вспышки Сверхновой протосолнечная туманность была выведена из равновесного состояния и произошло образование Солнца, планет и малых тел Солнечной системы — астероидов. Солнечная туманность состояла из вещества предыдущих ядерных синтезов. Поскольку более ранние Сверхновые синтезировали меньше таких тяжелых элементов, как уран и торий, к тому же они в значительной степени распались, отдельные сгущения вещества, образовавшие ядра и внутренние оболочки планет, содержали меньше радиоактивных элементов по сравнению с верхними оболочками, зараженными ими во время последней вспышки Сверхновой.

Земля в первый период своего существования заметнополнила свою массу за счет космической пыли и метеоритов, попавших в зону ее гравитационного притяжения. Максимальная обогащенность верхней оболочки радиоактивными элементами, ее «насыпной» характер, обусловивший хорошие теплоизоляционные свойства, значительное количество гравитационной энергии, выделившейся при оседании пыли и падении метеоритов, за относительно короткое время (десятки и первые сотни миллионов лет) привели к разогреванию этой оболочки. Полное или частичное расплавление верхних слоев Земли привело в действие механизм дифференциации вещества (по типу зонной плавки, кристаллизационного фракционирования расплавов, либо того и другого вместе), что в совокупности с наложенными процессами гипергенеза, регионального метаморфизма и т. д. обусловило образование оболочки, именуемой ныне земной корой. В этот же период одновременно с твердой корой образовались атмосфера и гидросфера Земли, что доказывается существованием осадочных пород с радиологическим возрастом 3,5—4 млрд. лет [287].

Распространенность и химический состав основных типов горных пород

В верхнем слое среди осадочных пород наиболее широко распространены глинистые, песчано-алевролитовые и карбонатные породы. Наиболее вероятные соотношения между ними оцениваются следующим образом: на континентах — глины и глинистые сланцы 53%, пески и песчаники 25,4%, карбонаты 20,8%, эвапориты 0,8%; в пределах континентального шельфа — глины 75%, пески 15%, карбонаты 10%; на абиссальных равнинах океанов (по С. Эл-Векилу и Дж. Райли) — глубоководные глины 37,8%, кремнистые илы 13,5%, известковистые осадки 48,7% [16, 128].

Гранитный слой в первом приближении характеризуется таким составом пород: магматические породы 53,4% от массы слоя (в том числе относительная распространенность гранитов 63,7%, гранодиоритов 21,5%, габбро 9%, прочих 5,8%), метаморфические породы 46,6% (в том числе относительная распространенность кристаллических сланцев и гнейсов 84%, амфиболитов 8,2%, кварцитов и песчаников 7,0%, карбонатов 0,8%) [16].

Ориентировочная распространенность горных пород в базальтовом слое по А. А. Блеусу [16] составляет: амфиболиты 45%, эклогиты 10%, чарнокиты (плагноклазовые) 45%.

Среди эффузивных пород, залегающих в осадочном слое континентов, ведущее место занимают андезиты (относительная распространенность 41,3%), базальты (36,7%) и кислые эффузивы (21%) [16].

На основании данных об объемах и массе земной коры важнейших тектонических зон материков и океанов, приведенных в работе А. Б. Ронина и А. А. Ярошевского [203], и изложенных выше сведений о распространенности главных типов горных пород земной коры объемы и массы их могут быть отражены обобщенными показателями, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Объем и масса главных типов пород земной коры

Породы	Объемы по типам земной коры, млн. км ³				Распространенность, % от общего объема земной коры	Средняя объемная масса, г/см ³	Масса, 10 ²⁴ г
	континентальный	субконтинентальный	океанический	всего			
Глинистые	193	142	111	446	4,4	—	1,1
Песчаные	93	29	—	122	1,2	—	0,3
Карбонатные	79	19	184	282	2,8	—	0,6
Итого осадочные	365	190	295	850	8,4	2,4	2,0
Гранитные	1850	590	—	2440	23,9	2,7	6,6
Базальтовые	4285	760	1875	6920	67,7	2,9	20,0
Вся кора	6500	1540	2170	10210	100	—	28,2

Примечание. Здесь и далее прочерки означают отсутствие данных.

В ней к карбонатным породам отнесены все хемогенные и биогенные образования, к гранитным — породы гранитного слоя, а также кислые и средние эффузивы осадочной толщи, к базальтовым — породы базальтового слоя и основные эффузивы оса-

дочной толщи. Средняя мощность гранитного слоя в соответствии с оценкой [16] принята равной 11 км, а мощность континентального базальтового слоя, исходя из суммарного объема пород гранитного и базальтового слоев континентальной и субконтинентальной коры, равного 7350 млн. км³ [203], составляет 23,4 км.

Средний химический состав главных типов пород земной коры приведен в табл. 2.

Таблица 2

Средний химический состав главных типов пород земной коры [128, 203]

Компоненты	Осадочные породы по Ф. Кларку (1924 г.)			Пелагические осадки по С. Эл-Векилу и Дж. Райли (1965 г.)			По А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому (1967 г.)	
	Глинистые	Песчаные	Известняки	Глинистые	Кремнистые	Известковые	Гранитный слой	Базальтовый слой
SiO ₂	58,10	78,33	5,19	55,34	63,91	31,21	63,94	58,23
TiO ₂	0,65	0,25	0,06	0,84	0,65	0,43	0,57	0,90
Al ₂ O ₃	15,40	4,77	0,81	17,48	13,30	9,19	15,18	15,49
Fe ₂ O ₃	4,02	1,07	0,54	7,04	5,66	3,31	2,00	2,86
FeO	2,45	0,30	—	1,13	0,67	0,95	2,86	4,78
MnO	—	—	—	0,48	0,50	0,37	0,10	0,19
MgO	2,44	1,16	7,89	3,82	2,45	2,56	2,21	3,85
CaO	3,11	5,50	42,57	1,37	1,36	24,50	3,98	6,05
Na ₂ O	1,30	0,45	0,05	1,53	0,94	0,83	3,06	3,10
K ₂ O	3,24	1,31	0,33	3,26	1,90	1,71	3,29	2,58
P ₂ O ₅	0,17	0,08	0,04	0,14	0,27	0,16	0,20	0,30
C	0,80	—	—	0,24	0,22	0,32	0,17	0,11
CO ₂	2,63	5,03	41,54	0,78	1,02	20,20	0,84	0,51
H ₂ O+	5,00	1,63	0,77	6,54	7,13	4,25	1,53	1,00

Распространенность главнейших минералов в земной коре (модальный состав), %: кварц 12; калиевый полевой шпат 12; плагиоклаз 39; слюда 5; амфибол 5; пироксен 11; оливин 3; глинистые минералы (+хлориты) 4,6; кальцит 1,5; доломит 0,5; магнетит (+титаномагнетит) 1,5; остальные (гранат, кинит, андалузит, силлиманит, апатит и др.) 4,9% [203].

Распространенность и состав подземных вод

Вопрос о количестве воды, заключенной в земной коре, при всей его важности для геохимии в настоящее время не имеет строгого решения ввиду проблематичности нижней границы распространения подземных вод и содержания различных категорий (свободной, физически и химически связанной) воды в породах, особенно гранитного и базальтового слоев.

По современным представлениям допускается существование трещин, заполненных водой в виде переуплотненного флюида вплоть до глубин 40—45 км [62, 150], т. е. до нижней границы земной коры.

В табл. 3 приведены результаты подсчетов количества подземной воды во всей толще земной коры, выполненных различными авторами [62].

Таблица 3

Оценка объема подземных вод земной коры

Год	Автор	Мощность земной коры, км	Учетный объем земной коры, млн. км ³	Объем воды в земной коре, млн. км ³	% H ₂ O от объема земной коры
1935	В. И. Вернадский	20	4700	400	8,5
1948	Ф. А. Макаренко	5	980	84	8,6
1951—1955	Д. Калп и А. Полдерват	35	8240	840	10,2
		4,7			
1963	В. Ф. Дерпгольц	35	8240	1050	12,8
		4,7			
1979	И. Ф. Вовк	38	10210	717	7,0
		7,3			

Примечание. В числителе приведена средняя мощность земной коры континентального типа, в знаменателе — океанического.

В расчете В. Ф. Дерпгольца (1963 г.) на основании более 3000 определений была получена средняя величина пористости осадочной и метаморфической толщ 12,8%, а для кристаллических пород 1,7%. Исходя из соответствующих объемов горных пород (589 млн. км³ и 7652 млн. км³), он получил 206 млн. км³ поровой воды. Принятое им содержание связанных вод в горных породах, полученное как среднее из 3666 определений физически и химически связанных вод, дало еще 844 млн. км³ подземных вод. Общий объем вод подземной гидросферы получился, таким образом, равным 1050 млн. км³ [62].

По данным А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского, объем химически связанных вод в породах земной коры составляет 380 млн. км³. Они отмечают: «Полученная нами цифра (0,38·10²⁴ г) представляет только связанную воду, обычно обозначаемую в анализах как «H₂O⁺». Принимая во внимание гигроскопическую («H₂O⁻»), поровую и пластовую воды, массы которых определить с достаточной точностью сейчас невозможно, общее количество воды в коре должно быть по крайней мере удвоено (~0,8·10²⁴ г)» [203, с. 1303].

По-видимому, при общей оценке количества подземных вод последние следует подразделить лишь на две категории — химически связанные и поровые, относя к поровым свободные (гравитационные) и физически связанные (прочно- и рыхлосвя-

занные) воды. В мелкозернистых (глинистых) осадочных породах и слаботрещинчатых кристаллических породах физически связанные воды занимают практически весь объем порового пространства. Учет отдельно пористости пород и массы физически связанной воды, как это принято в расчетах В. Ф. Дерпгольца, в значительной мере влечет за собой двойной учет одних и тех же вод.

Приняв для кристаллических пород и осадочной толщи континентальной коры средние значения пористости, полученные В. Ф. Дерпгольцем (1,7% и 12,8%) [62], а для осадков океана 35% [100], а также данные о химически связанной воде, объемах и массе главных типов пород земной коры, приведенные в табл. 1 и 2, распространенность подземных вод можно отразить следующими показателями. Из табл. 4 видно, что под-

Таблица 4

Распределение подземных вод в земной коре

Слои земной коры	Тип коры	Тип породы	Объем пород, млн. км ³	Пористость, %	Масса пород, 10 ²⁴ г	H ₂ O+ вес. %	Объем подземных вод, млн. км ³			
							поровых	химически связанных	всего	
Осадочный	Континентальный	Глинистые	335	16	0,85	5,0	54	43	97	
		Песчаные	122	10	0,30	1,6	12	5	17	
		Карбонатные	98	5	0,25	0,8	5	2	7	
		Итого	555	12,8	1,40	3,6	71	50	121	
	Океанический	Глинистые	Карбонатные	111	35	0,25	6,5	39	16	55
			Глинистые	184	35	0,38	5,0	64	19	83
Итого		295	35	0,63	5,5	103	35	138		
	Всего	—	850	20	2,0	4,2	174	85	259	
Гранитный	Континентальный	—	2440	1,7	6,6	1,5	41	99	140	
Базальтовый	Континентальный	—	5045	1,7	14,6	1,0	86	146	232	
		Океанический	—	1875	1,7	5,4	1,0	32	54	86
	Всего	—	6920	1,7	20,0	1,0	118	200	318	
Вся кора	—	—	10210	3,3	28,6	1,4	333	384	717	

земные воды составляют 7% объема земной коры и 2,5% ее массы. В осадочном слое эти соотношения равны соответственно 30,5% и 13%.

С учетом поверхностной воды (1400 млн. км³) общая масса воды в гидросфере составляет примерно 2100 млн. км³, в том числе воды, обладающей растворяющей способностью (поровой и океанической), порядка 1700 млн. км³, из которых около 7/8 находится в пределах океанического типа земной коры и 1/8 заключена в горных породах континентальной коры.

По химическому составу подземные воды — сложнейшие газосолевые растворы, содержащие разнообразные вещества в форме ионов, нейтральных молекул, эмульсий, суспензий, живых организмов и продуктов их жизнедеятельности.

Минерализация подземных вод изменяется от 0,05—1 г/л (пресные воды) до 600—700 г/л. Пресные подземные воды обычно имеют гидрокарбонатно-кальциевый или магниевый-кальциевый состав. Слабосолёные воды (до 10 г/л), как правило, принадлежат к сульфатному и хлоридному типам вод со смешанным катионным составом. Общее количество пресных и слабосолёных вод в земной коре составляет лишь незначительную часть (менее 5%) от общей массы поровых вод. Основная масса вод подземной гидросферы представлена солёными водами (10—35 г/л) и рассолами (более 35 г/л), хлоридно-натриевого и хлоридно-кальциево-натриевого состава.

2902

Отношение всего хлора земной коры без осадочного слоя океанов ($0,013 \cdot 10^{24}$ г) [203] к заключенной в ней поровой воде ($0,23 \cdot 10^{24}$ г) составляет $5,65\% = 56,5$ г/л, или в расчете на NaCl ~ 93 г/л. Если примерно 14% солей хлора сосредоточено в эвапоритах, то средняя минерализация поровых вод континентов составляет порядка 80 г/л. Вполне понятно увеличение минерализации подземных вод в районах развития эвапоритов, например в пределах Днепровско-Донецкой и Припятской впадин, на побережье Мексиканского залива и т. д. Значительно труднее объяснить высокое содержание солей в несколько раз превышающее среднюю минерализацию, в подземных водах магматических пород и жидких включениях в вакуолях минералов [259]. Исходя из приведенных выше объемов подземных вод и содержания поваренной соли в пределах континентальной коры, а также объема воды и концентрации солей в Мировом океане (35 г/л), легко подсчитать, что ювенильные воды, образовавшие гидросферу, не могли иметь концентрацию солей выше 40—50 г/л [115]. Поэтому чтобы объяснить концентрации солей в несколько сотен грамм на литр в водах, содержащихся в трещинах и запечатанных в минералах магматических пород вне районов развития соленосных толщ, следует искать механизм концентрирования исходных растворов, в ряде случаев при значительном преобразовании начального состава катионов.

Физико-химическая обстановка в подземной гидросфере изменяется от окислительной, преимущественно слабощелочной

или нейтральной в верхних горизонтах, контактирующих с атмосферой, до резко восстановительной и кислой на больших глубинах. Значения рН снижаются от 6—8 в грунтовых водах до 3—5 в водах глубокозалегающих горизонтов, а значения Eh — соответственно от плюс 500 ÷ 700 мВ до минус 200 ÷ ÷ 300 мВ. Однако, как справедливо отмечает А. И. Перельман [174], вертикальный профиль Eh в биосфере — не монотонная кривая. Он имеет глубокие минимумы (резко восстановительные условия) на участках энергичного разложения органического вещества и более высокие значения на участках, где отсутствуют активные восстановители.

Подземные воды во многих случаях обогащены редкими элементами: литием, рубидием, цезием, молибденом, вольфрамом, германием, цинком, свинцом, медью, серебром, золотом, мышьяком, кадмием, никелем, а также железом, марганцем и др. Накопление перечисленных микроэлементов в подземных водах, как правило, является следствием протекания сернокислого или углекислого геохимических процессов в системах подземные воды — горные породы [68, 69, 127, 173, 174].

Радиоактивность горных пород и вод

Радиоактивность горных пород и вод определяется главным образом содержанием в них элементов уранового, актиноуранового и ториевого рядов, а также калия. Распад таких естественно-радиоактивных элементов, как рубидий, индий, теллур, лантан, церий, самарий, лютеций, гафний, рений и др., а также большой группы космогенных радиоактивных изотопов ввиду их низких концентраций в горных породах и природных водах либо больших периодов полураспада в радиоактивности земной коры играет подчиненную роль.

Средние содержания и распределение урана, тория и калия в главных типах горных пород (табл. 5) в настоящее время определены достаточно надежно. Кроме песчаников, в оценках К. Турекяна и К. Ведеполя, а также А. А. Смыслова средних содержаний урана и тория в главных типах пород земной коры нет принципиальных расхождений, особенно если учесть, что А. А. Смыслов между радиогеологическими зонами гранитов и базальтов выделяет слой с промежуточной радиоактивностью ($U = (2,0-2,5) \cdot 10^{-4}$; $Th = (8-10) \cdot 10^{-4}$; $K = 2 \div 3\%$).

Содержание урана и тория в глубоководных осадках океанов составляет: в алеврито-глинистых илах — $U 2,7 \cdot 10^{-4}\%$, $Th 4,8 \cdot 10^{-4}\%$; в красных глинах — $U 4,0 \cdot 10^{-4}\%$; $Th 6,6 \cdot 10^{-4}\%$; в известково-фораминиферовых алевритах — $U 1,5 \cdot 10^{-4}\%$, $Th 3,9 \cdot 10^{-4}\%$; в слабощелочных и кремнистых диатомовых илах — $U 3,1 \cdot 10^{-3}\%$ [217].

В глубоководных донных осадках, по-видимому, вследствие соосаждения радиевого предшественника иония (^{230}Th) с гид-

Средние содержания радиоактивных элементов в горных породах

Элемент	Осадочные породы			Изверженные породы	
	глины	песчаники	карбонатные	гранитоиды	базальтовые

По К. Турекяну и К. Ведеполо [128]

U	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Th	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
K	2,66	1,07	0,27	3,36	0,83

По А. А. Смыслову [217]

U	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$(1,6-3,7) \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Th	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$(1,8-2,8) \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

роокисью железа, наблюдается сдвинутое в сторону радия отношение между ураном и радием, и осадки характеризуются высокими концентрациями радия, составляющими в красных глинах $(3-22) \cdot 10^{-12}$ г/г, достигая в отдельных случаях 50×10^{-12} г/г, в то время как даже в гранитоидах они составляют в среднем $2,4 \cdot 10^{-12}$ г/г [29].

Концентрации в железо-марганцевых конкрециях составляют: в морях — урана $(2,6-16,0) \cdot 10^{-6}$ г/г; тория $(3-6) \times 10^{-6}$ г/г; радия $(0,05-9,3) \cdot 10^{-11}$ г/г, а в океанах соответственно $(1,6-9,35) \cdot 10^{-6}$ г/г; $(13,3-39) \cdot 10^{-6}$ г/г; $(0,25-12,7) \times 10^{-11}$ г/г [10].

Средние содержания урана на его месторождениях составляют в бедных рудах 0,05—0,1%, в богатых 0,3—0,5% [232]. В урановых минералах они достигают 70—90%.

Большой геохимический интерес представляют ураноносные морские сланцы, обогащенные органическими веществами и сульфидами и одновременно бедные карбонатами. Содержание урана в них колеблется от тысячных до сотых долей процента при среднем содержании порядка 0,01% [217]. В сильно зольной разности каустобиолита, так называемом кольме (Швеция), содержание урана иногда доходит до 0,5%. Черные сланцы Чаттануга (США) содержат от 0,001 до 0,35% урана [232]. Занимая обширные площади, углеродистые сланцы включают огромные запасы урана.

Содержание урана в грунтовых и неглубоких артезианских водах изменяется от 10^{-8} до 10^{-1} г/л. При этом фоновые его содержания до 10^{-5} г/л наблюдаются в водах до глубин, измеряемых сотнями метров. В рудоносных породах на этих глубинах воды содержат уран в количестве до 10^{-2} г/л и более. На глубинах более 1 км содержания урана колеблются от $1 \cdot 10^{-8}$ до $(1-8) \cdot 10^{-6}$ г/л [108, 145].

Для радия возможны колебания концентраций в водах от $n \cdot 10^{-14}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ г/г [29]. Наиболее высокие содержания радия характерны для хлоридно-натриевых и хлоридных кальциево-натриевых рассолов некоторых нефтеносных провинций.

Информация о радиоактивности горных пород наиболее часто выражена не в абсолютных или относительных содержаниях радиоактивных элементов, а в активности (А) горных пород (чаще в А/кг), замеряемой в процессе гамма-каротажа скважин.

В результате комплекса теоретических, экспериментальных и полевых исследований горных пород при условии радиоактивного равновесия для наиболее характерного интервала значений эффективных зарядов ядер ($Z_{эф}$) от 10 до 15 установлены следующие переходные коэффициенты [165]: U $8,3 \cdot 10^{-12}$ А/кг на 0,01% U; Th $3,7 \cdot 10^{-12}$ А/кг на 0,01% Th, K $0,18 \cdot 10^{-12}$ А/кг на 1% K, откуда

$$A = 8,3 \cdot 10^{-10}U + 3,7 \cdot 10^{-10}Th + 1,8 \cdot 10^{-13}K. \quad (1.1)$$

При кларковых содержаниях радиоактивных элементов, приведенных в табл. 5, вклад в общую гамма-активность глинистых пород ($12,2 \cdot 10^{-13}$ А/кг), урана ($3,0 \cdot 10^{-13}$), тория ($4,5 \cdot 10^{-13}$) и калия ($4,7 \cdot 10^{-13}$) примерно одинаков. Песчаные породы ($3 \cdot 10^{-13}$ А/кг) имеют преимущественно калиевую природу гамма-активности ($1,9 \cdot 10^{-13}$ А/кг), а карбонатные (3×10^{-13} А/кг) — урановую ($1,8 \cdot 10^{-13}$ А/кг). Радиоактивность основных типов осадочных горных пород Восточно-Европейской платформы характеризуется следующими величинами уранового эквивалента γ -активности (10^{-13} А/кг): глины до 45 (модальные значения 10—20); алевролиты до 45 (5—10); пески и песчаники до 30 (5—10); известняки до 30 (2—4); ангидриты до 15 (0—3) [138].

Содержание радиоактивных элементов и эквивалентная γ -активность глин отдельных стратиграфических подразделений палеозоя Восточно-Европейской платформы приведены в табл. 6.

Таблица 6

Радиоактивность глин палеозойских отложений Восточно-Европейской платформы [128, 138]

Возраст отложений	Содержание, %			$\gamma \cdot 10^{13}$, А/кг
	U $\times 10^4$	Th $\times 10^3$	K	
Пермь	3,5	0,77	2,2	9,7
Карбон	5,5	1,38	3,2	15,5
Девон	4,0	1,04	3,0	12,6

На месторождениях радиоактивных руд и рудопроявлениях урана и тория, как легко видеть из соотношения (1.1), величины γ -активности горных пород превышают $(350-700) \times 10^{-13}$ А/кг.

Изученные нами палеозойские отложения отличаются повышенной фоновой радиоактивностью. Радиоактивный фон глинистых пород составляет $(15-18) \cdot 10^{-13}$ А/кг, что при несколько пониженном или близком к кларковому содержанию в них калия и тория соответствует заметному (в 2—3 раза) повышению фоновых содержаний урана, по сравнению с кларком для глинистых пород земной коры.

То же можно сказать о песчаниках и алевролитах карбона, для которых натуральный фон составляет $10 \cdot 10^{-13}$ А/кг, что соответствует содержанию U в среднем около $5 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. на порядок выше среднекларкового для песчаных пород земной коры по К. Турекяну и К. Ведеполу и в два раза — по А. А. Смыслову (см. табл. 5). В песчаных породах наблюдается и наибольшее количество аномалий радиоактивности, что, вероятно, является результатом накопления вторичных концентраций урана. Содержится он в песчаниках в виде тонкодисперсных включений урановой черни в цементе, в виде тонких оболочек вокруг зерен кварца и сульфидов, а также в сорбированном состоянии в битумах, глинистом веществе цемента, гидроокислах железа и др. Большинство аномалий в песчаниках выявлены в верхах среднего карбона (свиты C_2^5 , C_2^6 и C_2^7).

Карбонатные отложения характеризуются пониженным фоном (обычно до $7 \cdot 10^{-13}$ А/кг), а приуроченные к ним аномалии имеют эпигенетический характер или связаны с карстовыми пустотами, заполненными песчано-глинистыми образованиями.

Каменные угли при радиометрическом обследовании шахт во многих случаях давали пики радиоактивности. Однако прослой углей с повышенной радиоактивностью, как правило, маломощны и занимают незначительную площадь. Обычно радиоактивные аномалии приурочены к углям, расположенным вблизи контакта с песчаниками в свитах $C_2^5-C_2^7$ и C_3^1 , особенно к угольным прослоям m_4^3 и n_1^1 . В золе последнего установлены также повышенные против кларковых содержания меди, свинца и цинка [142].

Радиоактивный фон флюидоносных коллекторов палеозойских отложений отражен в табл. 7. Относительно высокий радиоактивный фон $(7-15) \cdot 10^{-13}$ А/кг имеют мелкозернистые песчаники, алевролиты и глинистые известняки девона, карбона и нижней перми. Максимальные значения γ -активности палеозойских пород по геологическому разрезу отдельных скважин колеблются от $(10-20) \cdot 10^{-13}$ до $100 \cdot 10^{-13}$ А/кг и выше.

Фоновая радиоактивность водоносных коллекторов палеозойских отложений,
 $\gamma \cdot 10^{13}$, А/кг

Возраст водоносного комплекса	Число замеров	Распределение радиоактивности по интервалам						Модальное значение (Мо)	Медианное значение (Ме)
		0—3,5	3,5—7,0	7,0—10,5	10,5—14,0	14,0—17,5	> 17,5		
P ₂	81	11	52	10	1	2	5	5,4	5,6
P ₁	186	32	92	31	26	4	1	5,4	6,0
C ₃	100	3	43	25	19	8	2	6,1	7,8
C ₂	228	13	70	88	41	12	4	8,2	8,4
C ₁	255	26	99	78	32	10	10	6,4	7,3
D	42	9	13	9	6	1	4	5,4	6,8

Высокими значениями максимумов радиоактивности (до 350×10^{-13} А/кг) отличаются также породы в пределах одной из изученных нами моноклиальных структур.

Выполненные С. Д. Лепким [140, 141] исследования пермской пестроцветной формации показали, что средние содержания в них урана в неизменных породах составляют $(5,78—9,62) \cdot 10^{-4}\%$, а в измененных породах — $(2,77—7,23) \cdot 10^{-4}\%$. Наибольшее количество рассеянного урана связано с глинистыми частицами, тяжелой и легкой фракциями. Радиоактивность тяжелой фракции обусловлена главным образом сорбцией урана гидроксидными железами.

Глава 2.

СВЯЗЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРНЫХ ПОРОД И ПОДЗЕМНЫХ ВОД С РАДИОАКТИВНОСТЬЮ

Общие сведения о геохимических проявлениях действия радиоактивных излучений

По-видимому, наиболее доступным наблюдению и поэтому наиболее давно известным геохимическим следствием действия радиоактивных излучений является окрашивание минералов. Так, в литературе приводится большое число примеров окрашивания под действием облучения каменной соли в желтый, синий и фиолетовый цвета, флюорита, дающего при облучении в зависимости от поглощенной дозы, структурных и генетических особенностей минерала широкую гамму цветов и оттенков от светло-желтого до темно-фиолетового, и других минералов [190].

Зависимость окраски флюоритов от их радиоактивности впервые была отчетливо проиллюстрирована резким измене-

нием цвета минерала с повышением его активности (в г-экв радия на 1 г флюорита) в трех исследованных Г. Гофманом образцах [190]:

- в бледно-зеленом из Гарца — $0,27 \cdot 10^{-12}$
- в бледно-зеленом из Камберленда — $0,38 \cdot 10^{-12}$
- в темно-фиолетовом из Чехословакии — $2,24 \cdot 10^{-12}$

Э. Н. Баранов определил содержания урана в 160 пробах флюоритов, отобранных из пегматитовых месторождений СССР, Китая, Центральной Европы и одного гидротермального уранового месторождения, и сопоставил их с окраской изученных образцов (рис. 1). В итоге он пришел к выводу, что

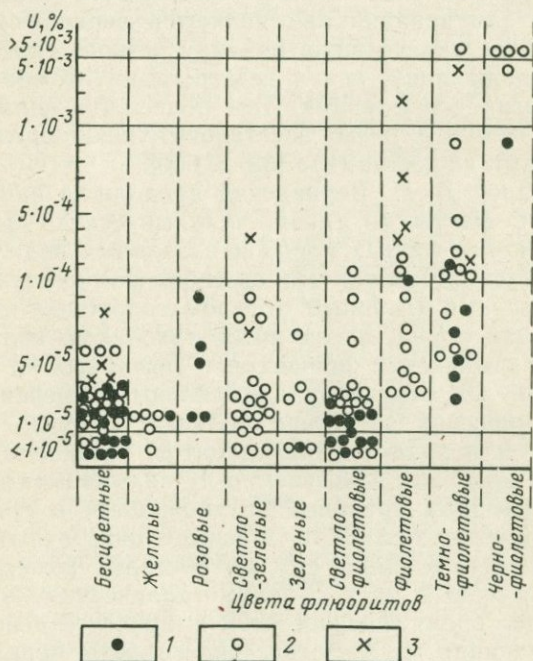


Рис. 1. Содержание урана (в %) в различно окрашенных флюоритах [7]

1 — флюориты пегматитовых месторождений; 2 — флюориты гидротермальных месторождений; 3 — флюориты гидротермального уранового месторождения

«фиолетовая и темно-фиолетовая окраска флюоритов определенно связана с повышенным содержанием в них урана» [7, с. 1007].

Темно-фиолетовая окраска характерна для флюоритов практически всех урановых месторождений, где они встречаются, причем наблюдается ее заметное ослабление по мере удаления от контакта с урановыми минералами [122, 233].

Одним из первых научных фактов химического действия радиоактивных излучений в горных породах было подмеченное В. И. Вернадским окисление ванадия на урановых месторождениях в условиях восстановительной обстановки. В 1910 г. он писал по этому поводу: «Для ванадия мы знаем в природе только один тип первичных соединений — это разные продукты V_2O_3 , главным образом ванадиосиликаты. Только в коре выветривания, под влиянием кислорода воздуха, соединения V_2O_3 переходят в ванадаты, в соединения V_2O_5 , которые, таким образом, всегда вторичны. Единственным исключением из этого правила являются ванадаты уранила. Природные ванадаты уранила, как мы видели, наблюдаются при условиях, при которых для ванадия они являются первичными. И едва ли можно сейчас видеть иную причину резкого окисления V_2O_3 в этих месторождениях, как в дезагрегации атомов урана и в атомной энергии его и радия. Тем более, что ванадаты этого типа образуются и в резко восстановительной среде (в связи с органическими веществами)» [32, с. 600].

В дальнейшем В. И. Вернадский продолжал накапливать и анализировать факты по связи геохимических особенностей и радиоактивности горных пород и подземных вод. Он, в частности, склонялся к мысли, что своеобразное строение и переполненность газами (главным образом водородом и СО) углистых соединений урана, в том числе тухолитов, является следствием радиохимических процессов, связанных с излучением урана и тория. Он отмечал также сильные изменения в физических и химических свойствах большой группы минералов, богатых торием и ураном (тороуранатов, уранотитанатов, ураниониобатов и др.), под действием α -лучей, указывая, например, что бетафит (водный урановый титаниониобат) в этом процессе приобретает бледно-желтые и зеленые тона, в то время как исходный соответствующий ему по составу минерал менделеевит имеет черный цвет с полуметаллическим блеском [32].

В последнее время физическое и химическое действие ионизирующей радиации на геологические объекты привлекает внимание в связи с проблемой захоронения радиоактивных отходов. Одним из актуальных вопросов является устойчивость силикатных материалов, в частности стекла, к длительному воздействию радиоактивных излучений. Его изучение в лабораторных условиях считается недостаточно надежным ввиду относительной краткости периода облучения — менее 100 лет.

Наилучшей моделью для оценки устойчивости стекол к длительному воздействию радиации оказались метамиктные минералы, в которых вещество подвержено облучению со стороны содержащихся в нем природных радионуклеидов в течение геологического времени [276]. Изучение методами радиографии и рентгеновской флуоресценции, наряду с рядовыми химическими

анализами, таких метамиктных минералов, как урановые и ториевые титано-ниобит-танталиты, и силикатов типа иттриалита, газолинита, ортита показало, что в них по сравнению с их неизменными аналогами происходит мобилизация и заметный вынос не только урана и тория, но также редких земель и других рудных металлов, а в силикатах — и кремнезема, при относительном обогащении их кальцием, кристаллизационной и адсорбированной водой. Одновременно в метамиктных минералах снижаются плотность и показатели преломления света. Отмечаются также случаи сферолитовой перекристаллизации вещества. Все это показывает, что стекла химически чувствительны к длительному воздействию даже сравнительно малых мощностей доз радиоактивных излучений и, таким образом, не могут быть подходящим материалом для захоронения радиоактивных отходов [276].

Полученные результаты позволяют сделать и другой важный вывод: радиоактивные излучения активизируют процессы геохимической миграции рудных компонентов и кремнезема в земной коре.

Обратимся в связи с этим к региональному материалу. Исследователи месторождений радиоактивного сырья давно заметили, что некоторые малораспространенные элементы (Co, V, Mo, W, Sn, Cu, Zn, Pb, Se, As, Sb, Ti, Nb, Ta, Bi, Ag, Au, TR, Hg, Cr и др.) сопровождают урановые руды осадочных и вулканических образований, концентрируясь в самих рудах, либо образуя вокруг них различные зоны и ореолы, своего рода «шапки», «гало» и т. п. [93, 204, 288].

В работе [99] отмечается, что на одном из экзогенных оруденений урана, приуроченном к древним пестроцветным породам, средние содержания урана, меди, свинца и молибдена внутри минерализованных зон превышают их геохимический фон во вмещающих породах соответственно в 600, 400, 50 и 10 раз. Характерна неустойчивость кремнезема, которая проявилась в интенсивной коррозии терригенных зерен кварца и окремнении цемента песчаников. К рудному телу приурочены повышенные содержания иттриевых земель, а к новообразованиям кварца — самородного золота.

Золото-урановая парагенетическая ассоциация является одной из важнейших в земной коре. Она включает более половины мировых запасов золота и урана — факт исключительный сам по себе. Это прежде всего крупнейшие месторождения Витватерсранд, Одентал-Рюст, Эльдорадо-Бэнкит, Денни-Дэлтон, Пангола, Тарква, Мунана (Африка), Блайнд-Ривер, Силвер-Риф, Падли (Сев. Америка), Сьерра-де-Жакобина (Юж. Америка), приуроченные к древним конгломератам. Можно согласиться с представлениями о древнероссыпном генезисе в них золота и урана. Однако это не снимает вопрос об исходном источнике рудного вещества, из которого образо-

валась россыпь, а следовательно, и о причине исходной парагенетической связи рассматриваемых металлов.

Помимо перечисленных месторождений-гигантов эта парагенетическая ассоциация объединяет большое количество средних и мелких золото-урановых месторождений самого разнообразного генезиса. Золото присутствует в составе урановых руд подавляющего большинства гипогенных и многих экзогенных месторождений (от 0,01 до десятков г/т). Большая часть коренных месторождений золота сопряжена если не с месторождениями или рудопроявлениями урана, то с площадями повышенной радиоактивности горных пород. Показательна в этом отношении следующая металлогеническая особенность золота, подчеркнутая Ю. Г. Щербаковым и Г. А. Пережогиним [261]. Главным носителем золота в изученной части земной коры являются базальтоиды. Тем не менее генетическая связь золотого оруденения с основными породами сравнительно редка. Большинство золоторудных месторождений связано с гранитоидами, которые отличаются существенно более высокой радиоактивностью (см. табл. 5). Как отмечают указанные авторы, несмотря на то что гранитоиды, находясь исключительно в пределах сиалической коры, являются продуктами в большей степени седиментационной, чем магматической дифференциации, они способны удерживать в химически связанном состоянии минимальные количества золота.

В тех случаях, когда источником золота являются базальты, также устанавливается параллелизм в накоплении золота с радиоактивными элементами. Так, ранговые коэффициенты корреляции между коэффициентами концентрации золота, калия, тория и урана во вмещающих базальтах составляют соответственно +0,61; +0,67 и +0,85 [228].

Разработка и применение высокочувствительных и точных методов определения золота совместно с экспрессными гамма-спектрометрическими методами анализа радиоактивных элементов позволили выявить ряд закономерностей в миграции и распределении этих элементов в горных породах и на кларковом уровне [3, 132, 166, 167, 194].

Наиболее общей геохимической особенностью является близкий характер распределения радиоактивных элементов и золота в фаціальном профиле осадочных отложений. Полученный материал свидетельствует о том, что определенная часть золота, как и уран, в осадочных породах имеет хемогенную природу концентрации. Так, отмечены максимальные совместные содержания золота и урана в зеленоцветных алевросланцевых горизонтах [167] и донных морских осадках, обогащенных органическим веществом [3].

Возможность совместной водной миграции золота и урана подтверждается наличием положительной корреляционной связи между их содержаниями в подземных водах [123] и прояв-

ляемой тенденцией к перераспределению в процессе диагенетического преобразования осадков. Оба эти элемента, рассеянные в первоначальной осадке, в определенных физико-химических условиях (в карбонатной среде) мигрируют и откладываются в различных стяжениях [167]. При этом золото и уран мигрируют совместно с кремнеземом и закисным железом и концентрируются в кремниевых конкрециях.

Вместе с тем отмечается и другая интересная особенность геохимической ассоциации золота и урана.

Так, в приведенном выше примере максимальное накопление урана произошло во внешних частях кремниевых конкреций (0,44—0,54 г/т) при фоне в породах (0,18—0,23 г/т) и содержаниях во внутренних зонах стяжений (0,13—0,15 г/т). Оно согласуется с распределением закисного железа (10,95% в наружных и 5,56% во внутренних зонах конкреций). Максимальная концентрация золота, в противоположность урану, зафиксирована во внутренних частях конкреций (7,92—8,34 мг/т), по сравнению с наружными (3,82—4,50 мг/т) и фонном в породах (4,46—4,54 мг/т) [167].

Региональный материал также показывает, что, несмотря на общую пространственную приуроченность концентраций золота и радиоактивных элементов к одним и тем же геологическим формациям, районам, рудным полям или участкам, между ними отсутствуют прямые корреляционные связи. Они скорее антикоррелируют. Подчиняясь в общем единому геолого-геохимическому плану, их конкретные рудные тела, как правило, разобщены (рис. 2 и 3), хотя и в тех, и в других наблюдаются повышенные содержания как золота, так и радиоактивных элементов.

Ф. П. Кренделев и др. [194] подчеркивают наличие пространственной сопряженности урановых (на кларковом уровне) и калиевых аномалий с золоторудными телами, но одновременно отмечают, что прямой корреляционной зависимости между ними не существует. Золото здесь нередко ведет себя антагонистично с двумя другими элементами.

По имеющимся данным [131], на месторождении Витватерсранд и ему подобных, приуроченных к древним золотоносным конгломератам, первично осадочное (россыпное) золото в значительной мере переотложено водными растворами, в результате чего золотое оруденение как бы смещено по отношению к ассоциации урановых минералов.

Таким образом, региональные геохимические особенности связи урана и золота — элементов с резко различными химическими свойствами — согласуются с выводом, вытекающим из эмпирического наблюдения над метамиктными минералами, о радиационно-химической (радиолитической) активизации процессов миграции рудных компонентов.

По-видимому, то же самое можно сказать и в отношении других элементов-спутников урана с переменной валентностью, активно участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Особая роль в радиолитическом процессе в земной коре принадлежит углероду, сере, азоту, галогенам, а также элементам с высокими кларками — кремнию и железу.

В США геологи, химики и специалисты по горению и технологии топлива проявляют большой интерес к влиянию ядер-

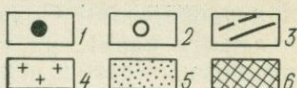
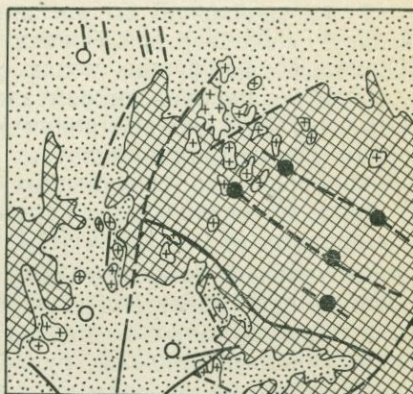
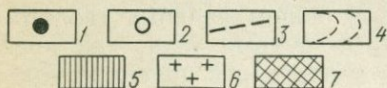
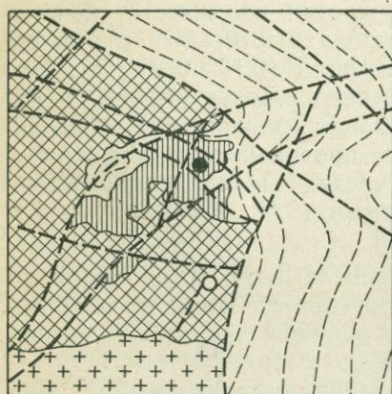


Рис. 2. Размещение уранового и золотого оруденений в геосинклинальной области (схема) [57]

1 — урановые месторождения и рудопроявления; 2 — золоторудные месторождения и рудопроявления; 3 — разрывные нарушения; 4 — образования верхнего яруса среднего этажа; 5 — образования нижнего яруса среднего этажа; 6 — гранитоиды конечного этапа геосинклинального периода развития; 7 — образования нижнего структурного этажа

Рис. 3. Размещение уранового и золотого оруденений на активизированных щитах (схема) [57]

1 — урановые месторождения и рудопроявления; 2 — золоторудные месторождения и рудопроявления; 3 — разрывные нарушения; 4 — кислые и субщелочные интрузии периода активизации; 5 — образования среднего структурного этажа; 6 — образования нижнего структурного этажа

ных излучений на угли и древесину. Достаточно подробный обзор эффектов ядерных излучений, связанных с геологическими и технологическими проблемами касательно этих веществ, дается в книге [81].

При исследовании урансодержащих углей, имеющих возраст порядка 60—100 млн. лет, установлено, что содержание урана в отдельных исследованных облученных образцах колеблется от 0,001 до 16,5 вес. %. Связь между составом углей и содержанием в них урана свидетельствует о протекании в них радиационно-химических реакций дегидрогенизации

и полимеризации. Содержание водорода в углях убывает примерно от 7 до 3 вес. % с ростом концентрации урана от 0,001 до 10 вес. %. С увеличением концентрации урана в тех же пределах содержание летучей компоненты падает от 65 до 30 вес. %. Теплотворная способность углей при содержании урана менее 0,3 вес. % составляет примерно 16 000 кДж, а для образца с 6,7 вес. % снижается до 13 800 кДж. Радиационно-химическая дегидрогенизация, являющаяся основной реакцией для облучаемых альфа-частицами углей, преобразует тригональную структуру, характерную для необлученных углей, в тетраэдрическую. Искусственное облучение угля альфа-частицами и реакторное облучение показали, что основной реакцией является также дегидрогенизация. На ранних стадиях реакторного облучения происходит декарбоксилирование угля [81].

Геохимические исследования ураноносных углей, выполненные Д. Ф. Королевым и М. Г. Погореловой [125], показали, что урановая минерализация приурочена исключительно к окисленному углестому веществу. Связь высоких концентраций урана с окисленной органикой является универсальной закономерностью для изученного ими месторождения и проявляется как в углях, так и во вмещающих песчаниках. Об окисленности органического вещества в урановых пробах, в отличие от неурановых, можно было судить по наличию в шлифах буровато-черных комочков фюзенизированного растительного материала, сопровождаемого скоплениями гелеобразного гумусового вещества, и по данным химического анализа. Степень окисленности углестого вещества по полученным данным возрастала с ростом содержания урана в направлении от сингенетической к эпигенетической стадии оруденения.

Е. Л. Панкратов отмечает значительно большую окисленность органики, обогащенной ураном, а также то, что процесс разрушения органики может идти до полного ее исчезновения с замещением растительной ткани минералами урана и сульфидов, образующими фитоморфозы [172].

На экзогенном урановом рудопроявлении, рассмотренном Н. Н. Железняком [99], ураносодержащие породы характеризуются пониженным содержанием $C_{орг}$ и суммарного железа, при повышенном отношении окисного железа к закисному, и соответственно пониженным «приведенным» потенциалам, характеризующим восстановительную емкость пород (15—25 мВ при фоновом 45 мВ). Н. Н. Железник объясняет это, с одной стороны, частичным окислением железа и органического вещества при восстановлении и осаждении урана, а с другой, — последующим окислением органического вещества и выносом железа в процессе метаморфизма (по-нашему мнению, в процессе эпигенетического — после отложения урана — радиолитического преобразования вмещающих пород).

Изучение органических веществ нефтяных месторождений показало связь между высокой концентрацией урана и большим содержанием битумов и гуминовых кислот [152, 264]. В битумах с ростом содержания урана наблюдается возрастание степени окисленности, т.е. увеличивается отношение смолы и асфальтенов к маслам [264].

Отмеченные и другие геохимические особенности органических веществ, содержащих уран, рассмотрены также в работе В. А. Успенского и В. Ф. Пенькова [238]. По данным этих авторов, в сериях образцов, взятых из одного месторождения, по мере возрастания содержания урана от $n \cdot 10^{-4}\%$ до $n\%$ степень окисленности битума, вычисленная из элементарного анализа, увеличивается от $-0,2$ до $-0,01$, а содержание углерода уменьшается от 90 до 72%. Одновременно с этим происходит закономерное снижение содержания водорода и увеличение содержания кислорода, плотности битума, зольности, гигроскопической влажности. При высоких концентрациях урана появляются вторичные гуминовые кислоты, уменьшается количество алькильных соединений и замещенных бензола и нафталина вследствие возрастания содержания гидроксильных и фенольных групп, а также ароматических окисленных полимеров. В непосредственном контакте с настураном и другими урановыми минералами в прозрачных разностях битумов теряется прозрачность, во всех битумах наблюдается повышение отражательной способности, появление анизотропии, в цветном растворимом битуме образуются каймы керитоподобного вещества. Все это, как заключают авторы, указывает на принципиальную возможность образования твердых нерастворимых битумов из исходных нефтеподобных битумов под действием альфа-излучения.

Основываясь на результатах многолетних исследований состава нефти и газа, В. А. Евдокимов [91] пришел к выводу о том, что некоторые специфические особенности нефтяных месторождений (наличие тяжелой нефти и попутного метанового газа с пониженным содержанием азота) на участках с повышенной радиоактивностью вод и горных пород являются следствием воздействия радиоактивных излучений на содержащиеся в горных породах воды, нефть и газ. Это воздействие, по его мнению, заключается в разложении воды на водород и кислород с последующим окислением нефти кислородом и образованием двуокиси углерода. Последняя в присутствии водорода биохимическим путем восстанавливается до метана. Возможность биохимического образования метана из двуокиси углерода и водорода доказана В. А. Евдокимовым экспериментальными исследованиями в лабораторных условиях. Одновременно им установлено наличие в продуктивных пластах соответствующей жизнеспособной микрофлоры. В настоящее время микробиальный синтез метана из двуокиси углерода и водорода признается многими исследователями. Этим, в частно-

сти, объясняется накопление метана в обогащенных органическим веществом донных морских осадках [281].

Для жизнедеятельности углеводородокисляющих бактерий повышенная радиоактивность горных пород, наоборот, является неблагоприятным фактором. А. А. Филиппова [242] указывает, что в итоге длительных наблюдений за содержанием микрофлоры и солей урана в подземных водах некоторых областей установлена корреляционная зависимость между интенсивностью развития углеводородокисляющих бактерий и содержанием солей урана: увеличение концентрации урана сопровождалось меньшей интенсивностью развития микрофлоры и наоборот. Результаты экспериментальных исследований, выполненных на образцах пород с различной естественной радиоактивностью $(2-4) \cdot 10^{-13}$; $(6-15) \cdot 10^{-13}$ и $(15-35) \times 10^{-13}$ А/кг, изложенные в этой работе, убедительно свидетельствуют об ингибирующем действии повышенной радиоактивности пород на углеводородокисляющие бактерии.

В работах Л. К. Гуцало [79, 80] с позиций радиолитизации подземных вод анализируется содержание свободного кислорода и водорода в глубоких горизонтах Днепровско-Донецкой впадины. На основании установленной связи между содержаниями в воде кислорода и радия, совместного нахождения кислорода, водорода и гелия, а также выполненных расчетов им делается вывод о том, что водород и кислород в подземных водах объясняются своим происхождением радиолитизации воды.

Очевидно, как прямое действие радиоактивных излучений, так и радиолитизация воды геохимически и минералогически должны были проявиться прежде всего на месторождениях радиоактивных руд. Действительно, как уже отмечавшиеся, так и многие другие геохимические и минералогические особенности урановых месторождений, такие, как: 1) постоянное присутствие кислорода в природных соединениях урана; 2) отсутствие среди них сернистых, селенистых и ряда других соединений; 3) постоянное присутствие в минералах, содержащих уран, гидроксильных групп; 4) сложные взаимоотношения между содержанием окисного и закисного урана; 5) сложность и изменчивость химического состава; 6) широкое проявление изоморфизма и метамиктного состояния урановых минералов; 7) включение в них разнообразных твердых и газообразных примесей; 8) некоторые парагенетические и минеральные ассоциации; 9) эпигенетические изменения горных пород, содержащих урановые тела, и др. [12, 13, 19, 24, 53, 57, 63, 73, 90, 92, 93, 99, 103, 122, 125, 146, 153, 156, 171, 172, 177, 204, 206, 233, 236, 237, 288], понятны лишь с учетом непрерывно совершающихся внутренних и внешних нарушений и изменений структуры и химического состава минералов и окружающей среды, обусловленных постоянно идущими процессами радиоактивного распада и радиолитизации воды. Ниже мы попытаемся

пояснить некоторые из них, используя представления о радиолитизации подземных вод.

Наряду с отмеченными изменениями минералов и пород, наблюдаемых обычно по данным химических анализов, а также визуально или под оптическим микроскопом, в последние годы благодаря использованию новейших физических и ядерно-физических методов выявлены радиационные повреждения кристаллических решеток минералов в виде скоплений электронов и «дырок» на различных энергетических уровнях, перенапряжений и изменений катион-анионных связей. Эти дефекты структуры минералов отражаются на их термолюминесцентных, магнитных, электронно-оптических, рентгеноспектральных, ядерных гамма-резонансных свойствах, исследуемых с помощью соответствующей физической аппаратуры [104—106, 144, 154, 217].

Использование термолюминесцентного метода при исследовании некоторых минералов и горных пород, в частности известняков, показало его перспективность для выявления радиогеохимических аномалий. Так, установлено, что на участках радиогеохимических аномалий перекристаллизованные известняки имеют высокую интенсивность термовысвечивания иногда на значительном (до 1—2 км) удалении от локальных концентраций радиоактивных элементов [217]. Поэтому ореолы радиационно наведенной термолюминесценции приобретают важное поисковое значение.

Аналогичные прилижи находят также результаты изучения мессбауэровских спектров железа в околорудных силикатах [104—106]. В работе [104] рассматриваются отличия в спектрах ядерного гамма-резонанса силикатов, содержащих железо, облученных, обычных и термически окисленных. Указывается, что эти отличия наблюдаются и на образцах из природных радиационных полей «и могут быть использованы как индикаторы контактных метасоматических изменений на границе урановых и изученных минералов, для установления путей миграции радиоактивных минерализаций, как поисковые критерии на рассеянные элементы» [104, с. 25].

Важным объектом для изучения химического действия ионизирующей радиации являются метеориты. В них происходило длительное накопление продуктов радиационно-химических реакций, протекавших под действием излучения исходных, включая трансураниевые, и космогенных радиоактивных изотопов, а также проникающих космических лучей. Особо важными в этом отношении, очевидно, являются углеродистые хондриты, содержащие воду в химически связанном и свободном состоянии. Химический и минеральный состав метеоритов этого класса отличается рядом характерных особенностей, часть из которых логично рассматривать как результат радиолитизации системы вода — порода.

Обычные хондриты, как известно, состоят из оливина, пироксена, самородного железа, никеля, плагиоклаза и троилита. Углеродистые же хондриты состоят преимущественно из гидросиликатов, среди которых основную массу образуют серпентин и хлорит, и в значительно меньшей — из оливина. Для них характерно наличие окислов железа и глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита) [151]. В шлифах метеорита Старое Борискино отчетливо наблюдалось замещение водными силикатами оливиновых хондр, сопровождаемое их полным либо частичным разрушением на периферийных участках, где образовались каемки вторичных минералов [30].

Углеродистые хондриты обогащены серой и углеродом, входящим в органические соединения, и в то же время существенно отличаются от всех других метеоритов высокой степенью окисленности вещества. Например, в метеорите Мигеи при величине C/O, равной 0,06 (в обыкновенных хондритах это отношение в среднем составляет 0,001), содержится 41,8% кислорода (в среднем для обыкновенных хондритов 33%), и он входит в состав практически всех фаз, включая органические соединения [30]. В углеродистых хондритах не содержится восстановленных форм железа.

Отличительной чертой химического состава рассматриваемых метеоритов является также присутствие в них карбонатов, сульфатов, свободной и других окисленных форм серы.

Карбонаты отмечены в ряде углеродистых метеоритов в виде тонкодисперсных кристаллов доломита и кальцита. Последний, по данным Л. Г. Кваши [117], в шлифе метеорита Старое Борискино находится в ассоциации с водными силикатами и углистым веществом.

Сульфаты в метеорите Мигеи представлены водорастворимыми соединениями магния (эпсомит) и кальция (гипс) в количестве 0,46% [30]. Гипс также кристаллизуется из водных вытяжек метеорита Orgueil [159]. Свободная сера в углистых хондритах находится в тонкорассеянном состоянии в количестве до нескольких процентов. Химическим анализом, выполненным вскоре после падения метеорита Мигеи, в нем была определена также тиосульфатная сера в количестве 0,12% [282]. Важно отметить и такую особенность: степень окисленности серы и других элементов возрастает по мере возрастания содержания воды от углеродистых хондритов III типа (H_2O 0,99%) ко II (H_2O 13,35%) и I типам (H_2O 20,08%). Так, в углеродистых метеоритах III типа, например Каинсаз, значительное количество серы находится в сульфидной форме в виде троилита [30]. В углеродистых хондритах II типа большая часть серы находится в свободном состоянии, а углеродистые хондриты I типа содержат много серы в виде водорастворимого сульфата [159]. Из других характерных для углеродистых хондритов неорганических соединений следует отметить раствори-

мые в воде аммонийные соли, вероятно, в форме NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [159].

Органические соединения в углеродистых метеоритах известны с начала XIX в. Их важнейшим признаком является высокая степень полимеризации. Выделяемое органическое вещество нередко имеет озокеритоподобный облик, либо представляет собой желтоватую вязкую маслянистую, нефте- и смолообразную массу.

Применение современных методов анализа позволило установить в органическом веществе углеродистых хондритов различные виды углеводов, жирные кислоты, углеводы, аминокислоты, пурины и другие азотистые, а также хлор- и тиоорганические соединения [30, 266]. Интересно, что содержание хлора в полимерном углеродистом веществе метеорита Старое Борискино составляет 2,56 вес. % [30], а в метеорите Cold Bokkeveld 4,8 вес. % [159]. В ряде углеродистых метеоритов (Мигей, Старое Борискино) методом электронного парамагнитного резонанса установлено присутствие свободных органических радикалов в концентрации порядка 10^{17} центров на 1 г углеродистого вещества и неспаренных π -электронов [30]. Это указывает, что вероятным источником энергии при химическом синтезе и преобразовании органических соединений углеродистых метеоритов были ионизирующие радиоактивные и космические излучения.

Гипотезы происхождения полимерных органических соединений в углеродистых хондритах, как и связанная с этим проблема происхождения жизни, сталкивались с большими трудностями термодинамического характера. В 1950 г. был намечен путь для преодоления этих трудностей, когда Кельвин показал, что необходимую энергию могла обеспечить ионизирующая радиация [266]. Решающий успех, однако, пришел после того, как в 1952 г. Г. Юри, следуя А. И. Опарину, предположил, что первичная атмосфера Земли имела восстановительный характер (содержала CH_4 , H_2 , H_2O , NH_3), и свободные радикалы, образовавшиеся под действием ультрафиолетовой радиации или электрических разрядов, дали начало разнообразным органическим соединениям. Последнее подтвердил С. Миллер в 1953 г. в его историческом эксперименте, в котором он синтезировал ряд аминокислот путем пропускания электрического разряда через смесь газов CH_4 , H_2O и NH_3 . К аналогичным результатам привели также опыты с ультрафиолетовыми и другими ионизирующими излучениями в 1960 и начале 1970 гг., выполненные в СССР, США и других странах, чем было заложено новое научное направление и доказан абиогенный синтез органических соединений во Вселенной с участием ионизирующей радиации [205].

Таким образом, приведенный обзор прямых и косвенных геохимических данных и заключений, относящихся к воздейст-

вию радиоактивных излучений на геологические объекты, подтверждает важную роль радиационно-химических процессов в земной коре. Вместе с тем видно, что их изучение проводилось нецеленаправленно и непропорционально вкладу радиации в геохимическую эволюцию этой оболочки. Одна из причин этого, наряду с отмечавшимися во введении, состоит в том, что последствия радиоактивности нередко изменены, затушеваны и скрыты в результате действия других, более наглядных факторов. В связи с этим следует отметить, что для расшифровки радиационно-химического изменения вещества горных пород важное значение имеет не столько напряженность радиационных полей, сколько условия сохранения продуктов этих реакций.

Очевидно, что при действии радиации на радиационно более чувствительные вещества (воду, органические, сернистые соединения в присутствии воды и др.) более слабые радиационные поля будут давать больший химический эффект, чем действие сильных радиационных полей на слабочувствительные материалы (безводные магматические породы). Но, как правило, условия сохранности радиационно-химических продуктов в радиационно более чувствительной среде значительно ниже, чем в слабочувствительной, из-за большей мобильности веществ и их большей чувствительности к действию других факторов.

Радиогеохимические особенности подземных вод

Радиоактивность горных пород отражается на составе подземных вод прежде всего накоплением в них исходных радиоактивных элементов и продуктов их распада. Зависимость между содержанием радиоактивных элементов в горных породах и насыщающих их водах определяется целым рядом факторов и поэтому довольно сложная, но твердо установлено, что в первом приближении концентрации их в подземных водах в окислительных условиях пропорциональны содержаниям в горных породах. Так, концентрации урана в подземных водах зоны гипергенеза возрастают от $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-5}$ г/л в безрудных породах до $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-2}$ г/л в пределах ураноносных площадей, достигая в некоторых рудниках $n \cdot 10^{-1}$ г/л, а концентрации радия соответственно — от $n \cdot 10^{-13}$ до $n \cdot 10^{-9}$ — $n \cdot 10^{-8}$ г/л [93].

Содержания радиоактивных элементов в подземных водах, принадлежащих к верхней гидродинамической зоне, изменяются не только по площади, но и по сезонам года. Осенью и весной происходит некоторое повышение содержания в водах урана, вызванное выщелачиванием его из пород обогащенными кислородом, атмосферными водами, и соответствующее снижение радия и радона, обусловленное разбавлением подземных вод.

В подземных водах изученной нами верхней гидродинамической зоны в карбонных породах фоновые концентрации радиоактивных элементов составляют от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л урана и от $1 \cdot 10^{-12}$ до $10 \cdot 10^{-12}$ г/л радия. В достаточно глубоко раскрытых структурах подземные воды нижнепермских пестроцветных отложений с широко развитыми окисленными фашиями характеризуются повышенными фоновыми концентрациями урана — до $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ г/л. В условиях закрытых структур, где сохраняется восстановительная обстановка, содержание урана в подземных водах составляет не более $1 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Содержание урана и радия в пластовых водах палеозойских отложений зоны весьма затрудненного водообмена приведено в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Сопоставление содержания урана в подземных водах палеозойских отложений с радиоактивностью горных пород

Интервал опробования, м	Геологический индекс	Минерализация, г/л	pH	Радиоактивность пород, 10^{-12} А/кг	Содержание урана, 10^{-7} г/л
1843—1851	C ₂	117,2	6,2	4	Следы
3419—3428	C ₁	252,0	4,0	4	6,5
1226—1455	C ₂	89,6	7,4	9	9,7
2106—2120	C ₂	164,0	5,5	6	6,5
2330—2431	C ₂	167,0	7,1	12	3,2
1413—1417	C ₂	102,1	7,2	9	6,5
3182—3188	C ₁	237,3	5,5	6	9,7
3280—3285	C ₁	221,4	5,8	4	6,5
3303—3306	C ₁	244,3	4,8	6	6,5
3152—3156	C ₁	214,5	4,0	8	6,5
3279—3285	C ₁	242,5	6,1	6	6,5
3380—3385	C ₁	258,2	4,0	6	6,5
3397—3399	C ₁	255,4	5,2	6	3,2
2803—2807	C ₁	246,1	4,4	4	Следы
2659—2664	C ₁	226,8	6,2	13	65,0
1884—1892	P ₁	158,8	7,5	4	Следы
1858—1861	P ₁	133,6	7,6	13	6,5
1875—1879	P ₁	139,0	5,6	7	6,5
3097—3109	C ₁	240,9	4,6	22	9,7
1868—1874	P ₁	160,1	6,5	3	6,5
2873—2875	C ₁	235,6	5,6	9	97,0
2611—2621	D	301,8	7,1	24	65,0
1897—1902	D	198,3	6,9	11	3,2
1938—1988	P ₁	139,1	7,3	5	6,5
2954—2962	C ₁	241,9	5,2	7	9,7
1926—1936	P ₁	163,5	7,2	4	3,2
3155—3160	C ₁	245,9	4,0	11	9,7
2645—2655	C ₁	267,5	6,0	9	6,5
1733—1745	C ₂	119,7	6,6	8	48,0

Содержание радия в подземных водах палеозойских отложений

Геологический индекс	Число анализов	Содержание радия, 10^{-9} г/л		Среднее содержание ионов SO_4^{2-} , мг/л
		пределы	среднее	
P_1	11	0,24—0,97	0,54	1234
C_3	27	0,12—4,76	1,51	393
C_2	39	0,46—6,64	1,59	302
C_1	15	0,25—4,98	1,51	389

Известно, что поведение урана и радия в восстановительных условиях зоны весьма затрудненного водообмена совершенно различно [231, 264]. Эта обстановка неблагоприятна для накопления урана и благоприятна для накопления радия. Действительно, как видно из табл. 8 и 9, содержание урана здесь на два порядка ниже, а радия на два порядка выше, чем в зоне свободного водообмена.

Однако это заключение справедливо лишь в первом приближении. При более детальном рассмотрении, оказывается, и в этой обстановке существует определенная зависимость между накоплением в водах урана и радия и радиоактивностью горных пород.

Так, при анализе распределения в водах урана обращает внимание факт, что и в зоне весьма затрудненного водообмена содержание его колеблется в весьма широких пределах — от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}$ г/л в примерно сходных гидрогеологических условиях. Например, в интервале 2873—2875 м содержание урана в воде составляет $9,7 \cdot 10^{-6}$ г/л, а на той же глубине (интервал 2803—2807 м) в водах одинаковой стратиграфической принадлежности (нижний карбон) содержание его ниже чувствительности метода определения ($1 \cdot 10^{-8}$ г/л). Такое же низкое содержание урана отмечено в воде расположенного выше среднекаменноугольного водоносного комплекса (интервал опробования 1843—1851 м), а в воде девонского водоносного комплекса на глубине 2611—2621 м содержание его равно $6,5 \cdot 10^{-6}$ г/л. Из табл. 8 видно, что в отмеченных случаях низкое содержание урана в воде соответствует низкой радиоактивности горных пород и наоборот.

Коэффициент ранговой корреляции Спирмена, подсчитанный по данным табл. 8, между радиоактивностью горных пород и содержанием урана в воде (+0,55) свидетельствует о наличии прямой связи между ними и в этой зоне. Поскольку в восстановительной обстановке, где в силу своих химических свойств уран должен осаждаться из водных растворов независимо от его концентрации в твердой фазе, прямая пропорциональность

его содержаний в воде содержаниям в породе является несколько неожиданной. Вместе с тем она объясняет тот разброс значений (примерно два порядка) содержаний в пластовых водах урана на глубинах 1—4 км, который прослеживается на большом фактическом материале, приведенном частично в работах [108, 145, 197].

Ф. А. Алексеев и др. [197] показали, что терригенные породы каменноугольного возраста, обогащенные одновременно органическим веществом и ураном, содержат воды, для которых наряду с высоким содержанием радия характерно повышенное содержание урана. Концентрации урана, превышающие $1 \cdot 10^{-6}$ г/л, встречены здесь в 70% изученных проб. Важно, что повышенные содержания урана (до $6 \cdot 10^{-6}$ г/л) отмечаются не только в верхней части гидрогеологического разреза, но и в высокоминерализованных хлор-кальциевых водах глубоких (до 3200 м) горизонтов карбона, отличающихся восстановительными условиями.

Поскольку для перехода урана из пород в природные воды необходимо прежде всего его окисление, то можно констатировать, что данный процесс при повышенном содержании урана в породах становится заметным и в восстановительной обстановке глубоких горизонтов. Но здесь трудно указать какой-либо другой источник окислителей урана, кроме радиолитического подземных вод.

По данным Г. Н. Батурина [10], концентрации урана в иловых водах (поровых растворах) океанических осадков контролируются физико-химической обстановкой (значениями pH и Eh) и содержанием урана в твердой фазе. Обращает на себя внимание, что максимальное содержание урана в иловых водах атлантического ложа ($65 \cdot 10^{-6}$ г/л при фоне примерно $3 \cdot 10^{-6}$ г/л) соответствует его повышенному содержанию в осадке ($7 \cdot 10^{-4}\%$ при среднем фоне порядка $1,4 \cdot 10^{-4}\%$), несмотря на то что в интервале опробования (137—157 см, глубина воды 5500 м) окислительно-восстановительный потенциал имел отрицательное значение (Eh минус 63 мВ) при общем положительном фоне (Eh плюс 357÷527 мВ). Максимальные содержания урана в иловых водах (до $650 \cdot 10^{-6}$ г/л при наиболее часто встречающихся до $13 \cdot 10^{-6}$ г/л) в пределах атлантического шельфа, где господствует сероводородная восстановительная обстановка (Eh минус 27÷233 мВ), также отмечены в интервалах, в которых содержания урана в осадке достигают своих наибольших значений: $(20—77) \cdot 10^{-4}\%$ при фоне $n \cdot 10^{-4}\%$.

Взгляды исследователей на причины накопления радия в подземных водах рассматриваемой зоны несколько расходятся. По мнению А. Н. Токарева и А. В. Щербакова [231], содержания радия в хлор-кальциевых водах целиком зависят от содержания радиоактивных элементов (U и Ra) в породах. Они отмечают, что наиболее высокое содержание радия ($n \cdot 10^{-9}$ г/л)

обнаруживается в водах метаморфических сланцев, а наиболее низкое — в водах карбонатных пород ($n \cdot 10^{-11}$ г/л). В ряде других работ [61, 78, 97, 197] указывается на повышение содержания радия в приконтурных водах нефтяных и газовых залежей, а также на прямо пропорциональную зависимость фонового содержания радия от минерализации пластовых вод [61, 77].

Г. Х. Эфендиев и др. [264] и А. А. Перельман [174] считают, что накоплению радия в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена благоприятствуют длительность взаимодействия вод и пород (высокая степень гидрогеологической закрытости территории), наличие в водах ионов щелочноземельных элементов и бессульфатная (глеевая) среда.

Для рассматриваемых условий зоны весьма затрудненного водообмена возраст подземных вод определяется многими десятками и сотнями миллионов лет, т. е. он несравнимо велик по отношению к периоду полураспада радия (1620 лет), в то же время коэффициент радиоактивного равновесия составляет для подземных вод каменноугольных отложений в среднем около $7 \cdot 10^3$. Это говорит о том, что радий непрерывно поступает из горных пород в воду.

Как видно из табл. 7 и 9, распределение радия в подземных водах водоносных комплексов палеозойских отложений в среднем симбатно радиоактивности горных пород и антисимбатно содержанию в них сульфатов. Однако конкретные содержания в водах радия могут совершенно не согласовываться с радиоактивностью водовмещающих пород. Можно сослаться также на заключение А. И. Перельмана [174], что повышенные содержания радия в воде не всегда зависят от ураноносности пород. Корреляционный анализ связи содержания радия в подземных водах каменноугольных отложений и радиоактивности горных пород дал отрицательное значение спирменовского коэффициента корреляции ($-0,22$), указывающее на существование тенденции к обратной зависимости между радиоактивностью горных пород и содержанием радия в воде рассматриваемой зоны, что, на первый взгляд, кажется неожиданным, но, как будет показано ниже, также находит свое объяснение в тех изменениях химического состава подземных вод, которые обусловлены их радиолизом, в частности в радиолитическом накоплении в водах гидрокарбонатов и сульфатов.

Главные компоненты состава вод

Одним из примеров проявления радиоактивности на общем составе вод является открытое в 1935 г. Хмельникское месторождение углекислых радоновых минеральных вод в гранитах и гнейсах Украинского щита [4, 25, 139].

Содержание радона в подземной воде в г. Хмельнике со-

ставляет в среднем $300\text{--}330\text{ с}^{-1}\text{ кг}^{-1}$ (в отдельных скважинах в прилегающих окрестностях по данным последних лет оно достигает $3700\text{ с}^{-1}\text{ кг}^{-1}$ при повышенной гамма-активности водовмещающих пород). Вода по составу хлоридно-гидрокарбонатная натриево-кальциевая с минерализацией $4,3\text{--}6,5\text{ г/л}$ (фоновая минерализация вод в этой части щита $0,2\text{--}0,5\text{ г/л}$ при преобладающем гидрокарбонатно-кальциевом составе). По данным анализа воды, произведенного сразу же после ее вскрытия в 1935 г., в ней содержалось (в мг/л): Na+K 854; Ca 825; Mg 150; NH_4 27,5; Mn 14,4; Cl 1483; SO_4 93; HCO_3 3040; CO_2 (св) — 614 [25]. Содержание сульфатов в минеральной воде г. Хмельника ($93\text{--}390\text{ мг/л}$), как и содержание хлора, железа, марганца, аммония, гидрокарбонатов, более чем на порядок превышает фоновое. В воде присутствуют в повышенных количествах кремнекислота, алюминий, кобальт, титан, медь, а также ряд других металлов, устанавливаемых спектрально [4].

Характерной особенностью радоновой воды г. Хмельника является ее желтая окраска и высокое содержание смолистых органических веществ, составившие по данным анализа 1937 г. $43,6\text{ мг/л}$, а в 1950 г. — $42,5\text{ мг/л}$ [25]. Е. С. Бурксер и другие исследователи этих органических веществ отмечают, что в 1937 г. при обработке воды щелочью, а затем соляной кислотой из нее извлекли хлопьевидное вещество, сходное с гумусом. Фильтрат после выпадения хлопьевидного осадка был высушен и обработан эфиром. При этом было получено смолоподобное вещество желтоватого цвета с характерным острым ароматическим запахом. При повторном исследовании хмельниковской воды в 1950 г. полученное из нее органическое вещество, окрашенное в бурый цвет, полностью растворилось в смеси эфира и спирта. Из сухого остатка было извлечено $20,7\text{ мг}$ (из расчета на 1 л воды) смолистых веществ хлороформом и $21,8\text{ мг}$ спиртом. В воде и органическом веществе установлено присутствие аммиака. Поскольку вода оказалась стерильной в бактериологическом отношении и в ней не удалось обнаружить белковых веществ, был сделан вывод, что смолистые органические вещества, придающие желтый цвет хмельниковской воде, и связанный с ними аммонийный азот не поверхностного происхождения [4].

Исследуя химический состав хмельниковской минеральной воды, А. Е. Бабинец пришел к выводу, что «переходу в раствор элементов из пород (в том числе и марганца) может способствовать не только агрессивная углекислота, но и повышенная химическая активность воды вследствие возможного ее радиолиза» [4, с. 180]. Однако радиолитический механизм формирования состава радиоактивной воды г. Хмельника в цитируемой работе не получил должного развития.

В свете приведенных в предыдущем разделе данных Г. Н. Батурина с радиогидрогеохимических аномалиях представляют

интерес сведения о связи химического состава поровых вод донных морских отложений с радиоактивностью твердой фазы осадков, проявляющейся в виде гидрохимических аномалий поровых растворов на участках с повышенным содержанием в осадке урана и, возможно, радия (см. гл. I). Одна из них зафиксирована автором совместно с С. А. Клещенко в интервале 259—274 см на ст. 1748 в Атлантическом океане (табл. 10).

Таблица 10

Содержание радиоактивных элементов в твердой фазе и химический состав растворов донных осадков северо-западной части Атлантического океана

Номер станции (глубина воды, м)	Интервал отбора, см	U·10 ⁴ , %	Th·10 ⁴ , %	Na+	K+	Ca ²⁺
Вода океана	—	—	—	479,3	10,1	20,8
1456а (2000)	15—35	—	—	483,9	20,0	19,8
	300—320	<2	7	475,5	18,5	19,8
	667—681	<2	6	483,0	17,1	14,9
1748 (2850)	10—25	7	<2	475,9	12,1	21,3
	115—130	<2	2	470,5	11,7	20,0
	259—274	8	<2	529,3	13,3	22,5
	458—473	2	4	480,8	12,8	22,5
	587—602	<2	<2	521,2	14,6	20,0

Продолжение табл. 10

Номер станции (глубина воды, м)	Mg ²⁺	Σ _к	Cl—	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _а	Минерализация, мг/л
Вода океана	109,3	619,5	558,9	57,6	2,4	618,9	35840
1456а (2000)	94,1	617,8	556,2	57,8	3,8	617,8	36185
	99,0	612,8	556,2	51,6	5,2	612,8	35768
	99,0	614,0	566,5	38,1	9,4	614,0	35774
1748 (2850)	106,3	615,6	548,8	60,4	6,4	615,6	35888
	107,5	609,7	543,9	60,8	5,0	609,7	35501
	115,0	680,1	607,6	67,7	4,8	680,1	39630
	112,5	628,6	558,6	61,7	8,3	628,6	36656
	112,5	668,3	597,8	65,5	5,0	668,3	38980

по материалам ХХII рейса научно-исследовательского судна (НИС) «Михаил Ломоносов» (1969 г.). В этой же таблице для

сравнения приведены данные о среднем составе океанической воды (по С. В. Бруевичу) и химическом составе поровых вод при фоновой радиоактивности осадков на ст. 1456а по данным XVIII рейса НИС «Михаил Ломоносов» (1965—1966 гг.). Аномальность состава порового раствора в отмеченном интервале и по ст. 1748 в целом, как видно из табл. 10, проявляется в несколько повышенном содержании сульфатов, магния, кальция и общей минерализации.

В ряде работ [5, 257] показано закономерное изменение состава поровых растворов донных отложений Черного моря и океана в вертикальном разрезе. Особенно характерно резкое уменьшение содержания сульфатов в поровых водах Черного моря от придонного слоя осадков, где оно составляет 30—40 мг-экв/л, к глубинам 2—4 м, где содержание иона SO_4^{2-} снижается до 1—5 мг-экв/л. Наряду с этим имеются отчетливо выраженные аномалии в содержании сульфатов, гидрокарбонатов и других компонентов основного состава поровых растворов и содержащихся в них микрокомпонентов, не согласующиеся с основной закономерностью. Так, по ст. 1627 [5] наблюдается резкий пик в содержании ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{1+} в интервале 130—145 см, а по ст. 1629 два пика сульфатов (42,1 и 50,5 мг-экв/л) приурочены соответственно к интервалам 250—265 и 588—608 см.

На рис. 4 приведены данные И. Е. Старика и др. [193] по содержанию U и Th в донных осадках Черного моря на ст. 175, а также данные О. В. Шишкиной [257] по химическому составу поровых растворов по той же станции. Видно, что пик содержания в поровых растворах сульфатов соответствует пику радиоактивности осадков. Этому же пику соответствуют повышенные содержания в поровом растворе гидрокарбонатов и в меньшей мере кальция, аммонийного азота, калия и магния (последние два компонента для упрощения рисунка на график не нанесены).

На рис. 5 приведены полученные автором совместно с С. А. Клещенко данные по радиоактивности донных отложений и содержанию некоторых компонентов химического состава поровых растворов Черного моря по ст. 7221. Хорошо видна тесная связь между содержанием в поровых растворах ионов HCO_3^- , I^- , $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ и содержанием U в осадках. Связь между содержанием U в осадке и сульфат-иона в поровом растворе проявляется менее наглядно, но на существование ее указывает замедление спада содержания сульфатов с глубиной в интервале, заключающем пик радиоактивности, и глубже. Связь сульфатов с радиоактивностью подтверждается также данными по ст. 7222 (интервал 118—130 см), где максимуму радиоактивности ($1,5 \cdot 10^{-3}\%$ U) отвечает максимум содержания сульфатов в поровом растворе (46,3 мг-экв/л).

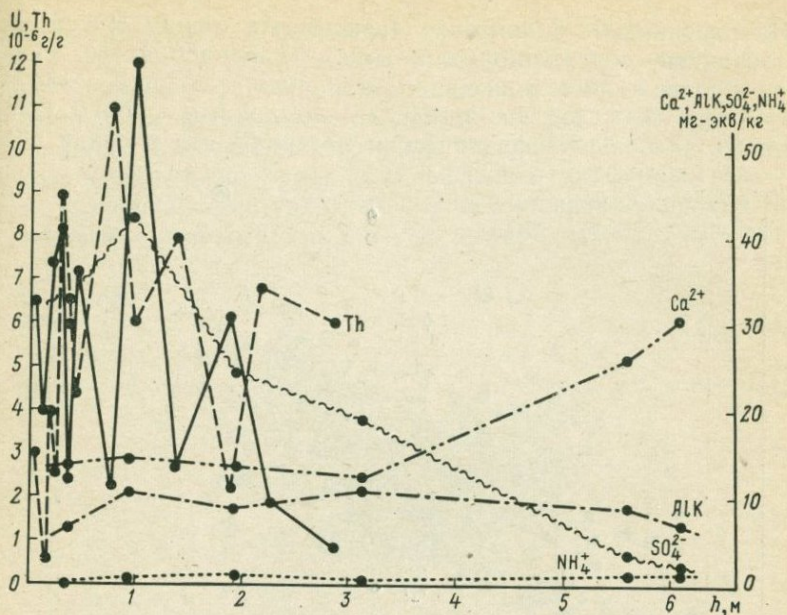


Рис. 4. Корреляция радиоактивности донных осадков и химического состава поровых растворов по ст. 175 Черного моря [193] и [257]

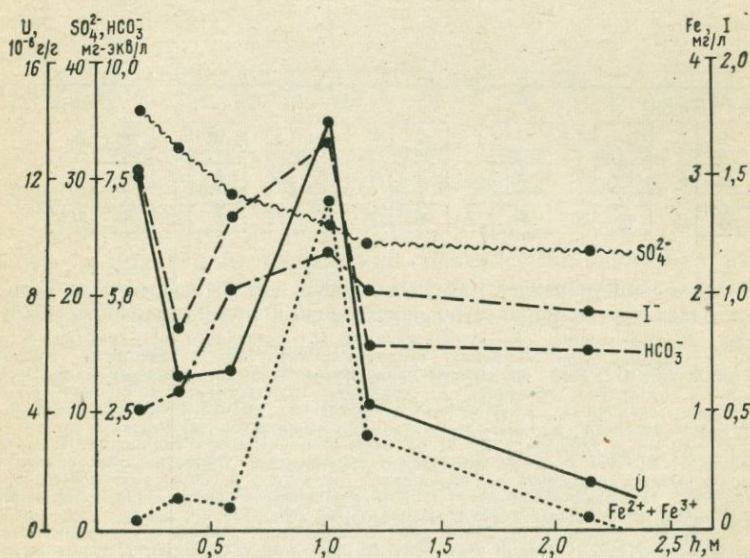


Рис. 5. Корреляция радиоактивности донных осадков и химического состава поровых растворов по ст. 7221 Черного моря

На рисунках 6—8 показана зависимость между общей минерализацией, содержаниями в водах гидрокарбонатов, сульфатов и содержанием в них урана в координатах $\log U - \log M$; $\log U - \log SO_4^{2-}$; $\log U - \log HCO_3^-$ по данным работы [228]. Опираясь на большой фактический материал, эти рисунки объ-

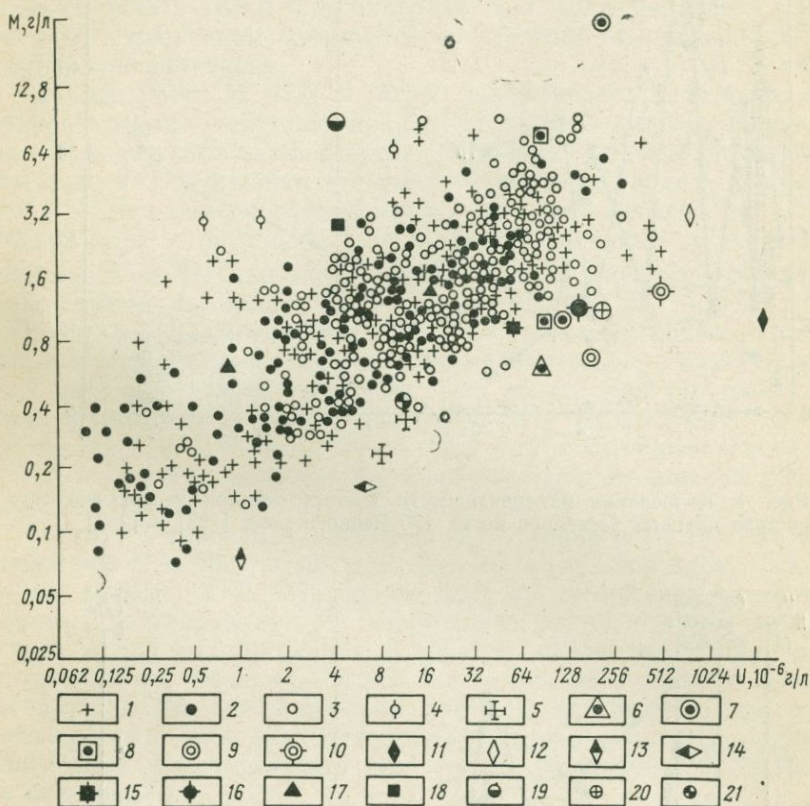


Рис. 6. Зависимость между минерализацией и содержанием урана в подземных водах горных пород и рудопроявлений (по данным работы [228])

Породы: 1 — гранитоиды; 2 — вулканогенные; 3 — осадочные; 4 — глубокие горизонты; 5 — среднее для пермских гранитных интрузий, с которыми связано редкометалльное (W, Mo) оруденение кварцево-грейзеновой формации. *Рудопроявления:* 6 — урановое жильное; 7 — урановое гидротермальное-метасоматическое; 8 — урановые осадочные, метаморфизированные; 9 — урановые инфильтрационные четвертичного возраста в коре выветривания амфиболитов в контакте с гранитами; 10 — то же, в аллювиальных отложениях в сопряжении с гранитами; 11 — редкометалльное (W, Mo) кварцево-грейзеновое с примесью урановой минерализации; 12 — воды рыхлых отложений в экзоконтакте гранитного массива, вмещающего оруденение 11; 13 — редкометалльное (W, Mo) кварцево-грейзеновое (не содержащее радиоактивных минералов); 14 — редкометалльное (Nb, Ta, Zr) альбит-грейзенита; 15 — молибденово-медное в гранитоидах (с примесью урановой минерализации); 16 — золото-молибденово-медное в скарнах (с примесью уранинита); 17 — полиметаллическое; 18 — молибденово-медное порфирировой формации; 19 — колчеданно-полиметаллическое; 20 — среднее для участка $U=Ra=Rn$ гидрохимической аномалии, обусловленной современной аккумуляцией U и Ra в коре выветривания; 21 — среднее для участка $Ra=Rn=Th$ гидрохимической аномалии, обусловленной повышенным содержанием U и Th в гранитах и благоприятным составом вод

эктивно отражают зависимость между основными компонентами состава вод и содержанием урана в водах главным образом зоны окисления. И хотя отмеченная зависимость может иметь различное физико-химическое пояснение, отражая протекание в природных условиях целого ряда процессов, таких, как совместное окисление урана и сульфатов атмосферным кислородом, выщелачивание урана из пород щелочными карбонатными и кислыми сульфатными водами, испарительное концентриро-

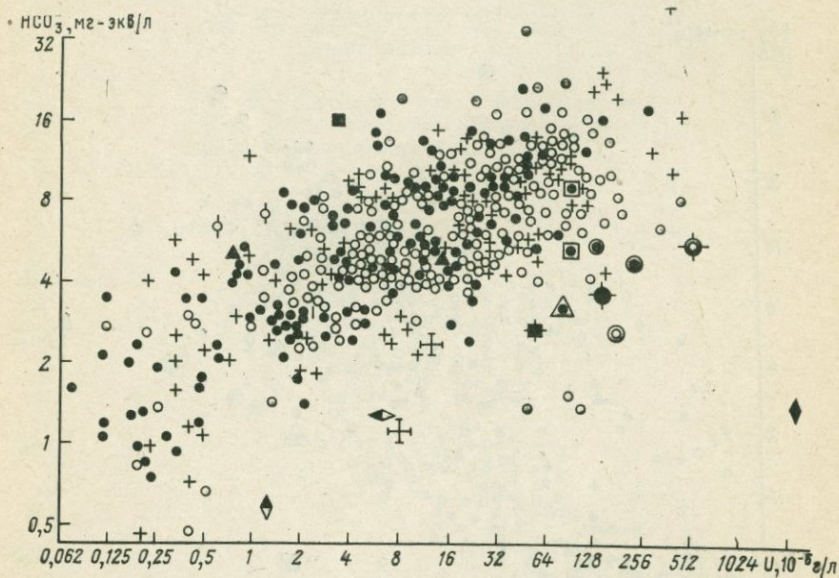


Рис. 7. Зависимость между содержанием ионов HCO_3^- и урана в подземных водах горных пород и рудопоявлений (по данным работы [228]). Условные обозначения см. на рис. 6.

вание и др., в ней, несомненно, находит проявление и радиолитический фактор. При этом повышение минерализации подземных вод происходит как в результате возрастания содержания в них солевых компонентов, так и вследствие разложения молекул воды ионизирующей радиацией и связывания их в различных минеральных новообразованиях.

Более значима относительная роль радиолитического фактора в изменении исходного состава вод в глубоких горизонтах земной коры, характеризующихся восстановительными условиями и весьма затрудненным водообменом. Здесь практически отсутствует влияние отмеченных выше атомогенных факторов и обеспечивается поглощение водами, контактирующими с породами, больших поглощенных доз радиации благодаря длительности нахождения их в породах.

Так, трудно объяснить с каких-либо других позиций, кроме радиолитиза подземных вод, связь между содержанием в водах урана и сульфатов, которая отчетливо прослеживается на графике (рис. 9), построенном нами по данным Г. Х. Эффендиева и др. [264] для продуктивной подкирмокинской свиты одного из нефтяных месторождений Азербайджана.

Произведенное нами сопоставление результатов гамма-каротажа нефтегазоразведочных скважин с данными их гидрогео-

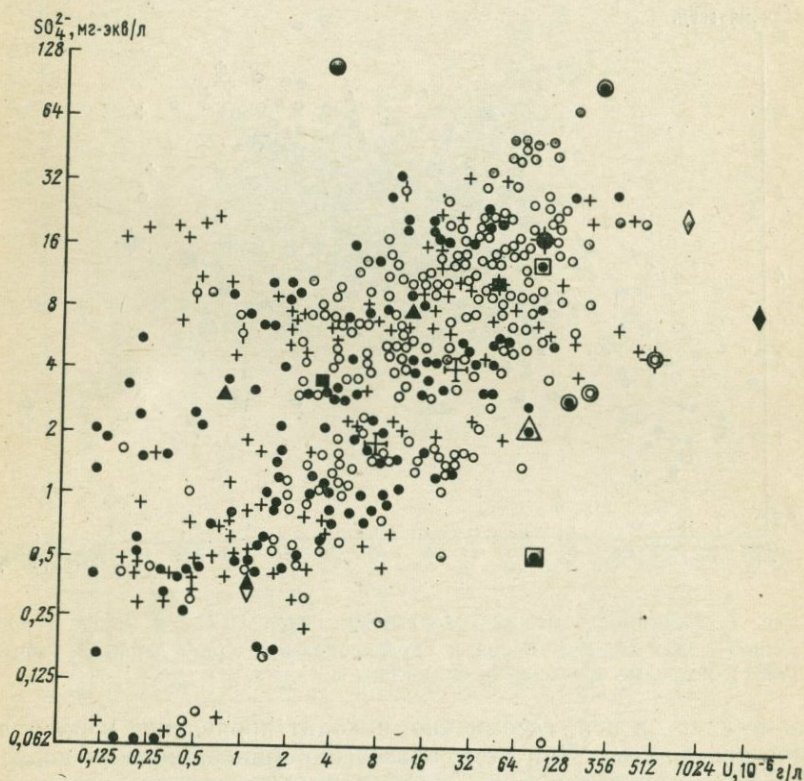


Рис. 8. Зависимость между содержанием ионов SO_4^{2-} и урана в подземных водах горных пород и рудопроявлений (по данным работы [228]). Условные обозначения см. на рис. 6.

химического опробования позволило обнаружить, что в той части гидрогеологического разреза зоны весьма затрудненного водообмена, где отсутствуют сульфатные отложения (водоносные комплексы карбона), существует прямая зависимость между радиоактивностью горных пород и содержанием сульфатов в насыщающих их подземных водах.

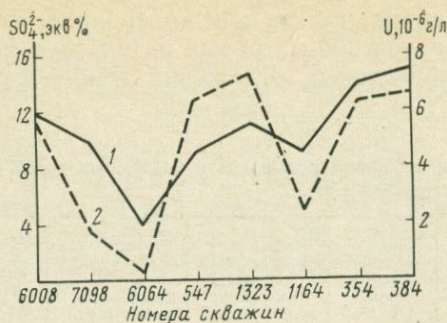


Рис. 9. Корреляция между содержанием урана (1) и сульфатов (2) в пластовых водах подкирмокинской свиты [264]

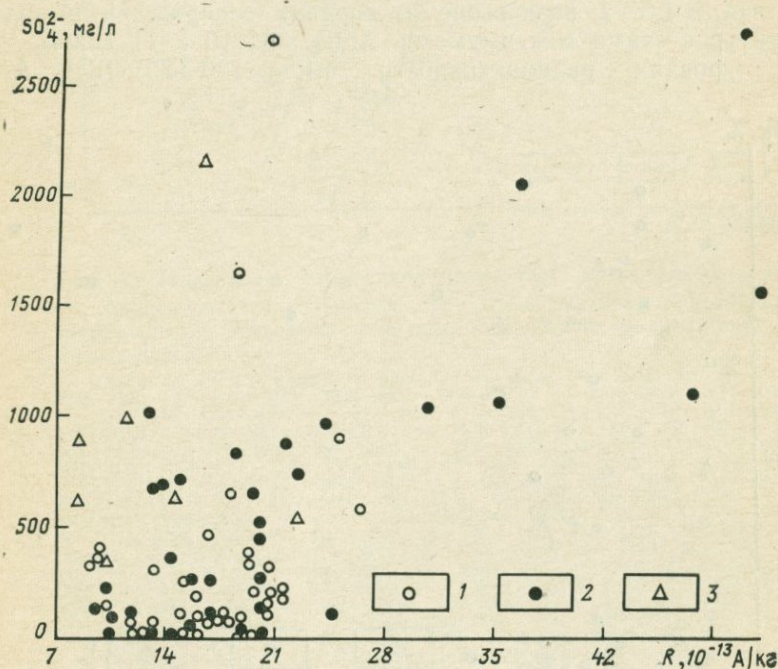


Рис. 10. Зависимость абсолютного содержания ионов SO_4^{2-} в подземных водах каменноугольных отложений в 100-метровых окрестностях максимумов радиоактивности R горных пород от величины R

1 — C_1 ; 2 — C_2 ; 3 — C_3

Из табл. 11 видно, что средние содержания сульфатов в подземных водах внутри 200-метровых интервалов водоносных комплексов каменноугольных отложений, заключающих максимумы

Таблица 11

Сравнение средних содержаний сульфатов в подземных водах каменноугольных отложений [49]

Геологический индекс	Число учтенных максимумов	Пределы значений максимумов, 10^{-13} А/кг	Число анализов сульфатов в 200-метровых интервалах максимумов	Среднее содержание сульфатов в 200-метровых интервалах максимумов, мг/л	Общее число анализов по структурам с учтенными максимумами	Среднее содержание сульфатов, мг/л
C_3	8	9—23	9	689,5	51	508,8
C_2	32	10—50	38	574,2	156	331,0
C_1	30	7—27	40	351,6	199	169,0

мы радиоактивности горных пород (в их 100-метровых окрестностях), в 1,5—2 раза выше их средних содержаний в водах структур с этими максимумами. А из рис. 10 и 11 видно, что при уровнях радиоактивности выше $(20-25) \cdot 10^{-13}$ А/кг

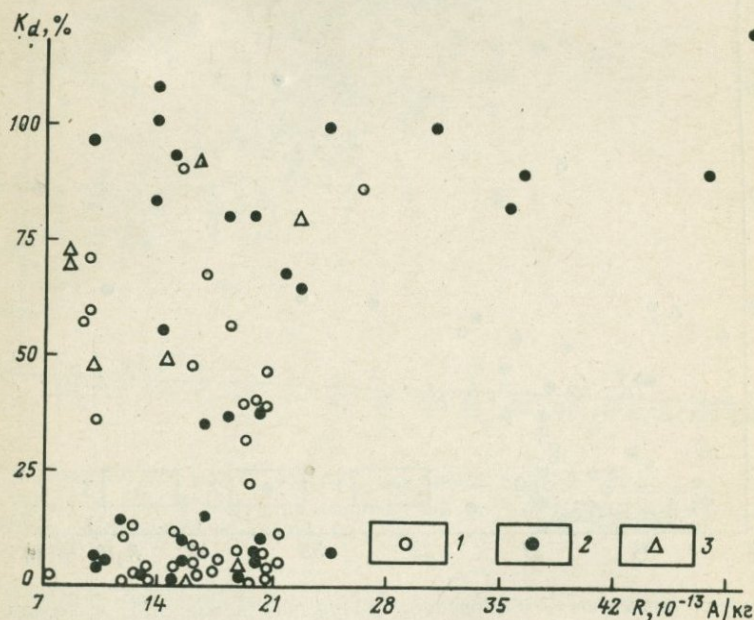


Рис. 11. Зависимость степени насыщенности сульфатами K_d подземных вод каменноугольных отложений в 100-метровых окрестностях максимумов радиоактивности R горных пород от величины R
1 — C_1 ; 2 — C_2 ; 3 — C_3

содержания сульфатов даже в подземных водах наименее насыщенного ими водоносного комплекса среднего карбона близки к предельным. Коэффициент насыщенности сульфат-ионом подземных вод (K_d) вычислен по эмпирической формуле Б. В. Озолина и Н. Д. Шустеф [126]. Величина корреляционного отношения $\eta_{2/1}=0,80$ в доверительных границах 0,65—0,92, полученных путем оценки его по стандартному значению преобразованного критерия Фишера для $\beta=0,95$ [184], свидетельствует о сильной корреляционной связи содержания сульфатов в подземных водах этого водоносного комплекса с радиоактивностью горных пород (табл. 12).

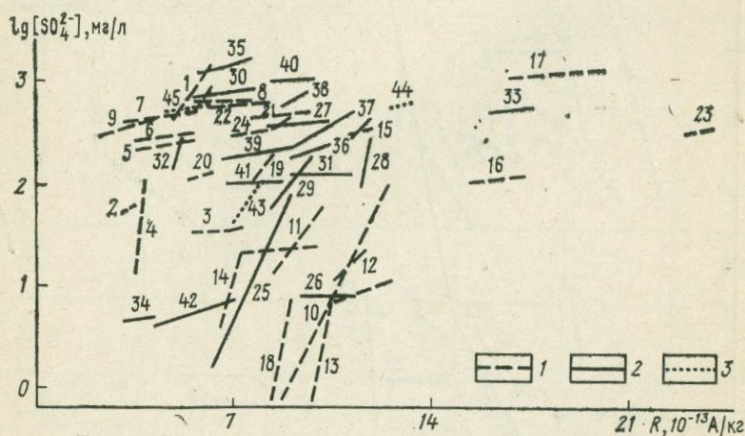


Рис. 12. Зависимость содержания ионов SO_4^{2-} в подземных водах от радиоактивности R горных пород в интервалах опробования (интервалы, м приведены в порядке возрастания радиоактивности горных пород)

1 — С₁; 2 — С₂; 3 — С₃. Цифры на рис.: 1—3282—3287, 3140—3156; 2—4046—4084, 3999—4015; 3—3084—3089, 3036—3039, 3160—3172; 4—3138—3165, 3081—3084; 5—3337—3346, 3394—3399; 6—3280—3285, 3303—3306; 7—3320—3325, 3279—3285, 3227—3235; 8—3180—3186, 3152—3156; 9—3213—3216, 3187—3205; 10—1431—1434, 1472—1476; 11—1238—1243, 1300—1305; 12—1233—1240, 1225—1233; 13—1224—1226, 1402—1408, 1274—1278; 14—1576—1580, 1474—1480, 1452—1457; 15—1599—1611, 1696—1702; 16—1616—1621, 1672—1675; 17—1820—1823, 1805—1808; 18—2650—2662, 2665—2717; 19—3102—3106, 2985—3005; 20—2933—2935, 2869—2882; 21—2840—2848, 2899—2904; 22—2418—2422, 2483—2487; 23—2971—2973, 3032—3038; 24—3175—3182, 3161—3166, 2993—3002; 25—1855—1879, 1918—1928; 26—646—648, 587—589; 27—2348—2352, 2414—2423; 28—2353—2365, 2416—2420; 29—828—835, 891—900; 30—2763—2772, 2824—2830; 31—2260—2265; 2295—2297; 32—2269—2275, 2370—2374; 33—2043—2055, 1986—2000; 34—1169—1188, 1080—1100; 35—2603—2610, 2522—2526, 2457—2464; 36—2584—2590, 2623—2633; 37—2872—2881, 2788—2796; 38—2477—2486, 2518—2570; 39—2582—2590, 2690—2701, 2666—2675; 40—2354—2369, 2321—2327; 41—1142—1152, 1220—1228; 42—2698—2734, 2796—2846; 43—2036—2040, 2086—2088; 44—2818—2823, 2757—2763; 45—1848—1853, 1805—1811

На первый взгляд (см. рис. 10 и 11) кажется, что не существует зависимости между содержанием сульфатов в подземных водах или степенью их насыщенности и радиоактивностью горных пород при уровне ее до $(20-25) \cdot 10^{-13}$ А/кг. Однако более детальный анализ, заключающийся в сопоставлении содержания в водах сульфатов и радиоактивности горных пород

в пределах одной и той же структуры, в одной и той же скважине, в узком интервале одного и того же водоносного комплекса, т. е. в более или менее одинаковых условиях, показывает, что такая зависимость существует (рис. 12, 13).

Приведенные данные доказывают связь накопления сульфатов в подземных водах глубоких горизонтов с радиоактивностью горных пород. Достаточно отчетливо отмеченная зависи-

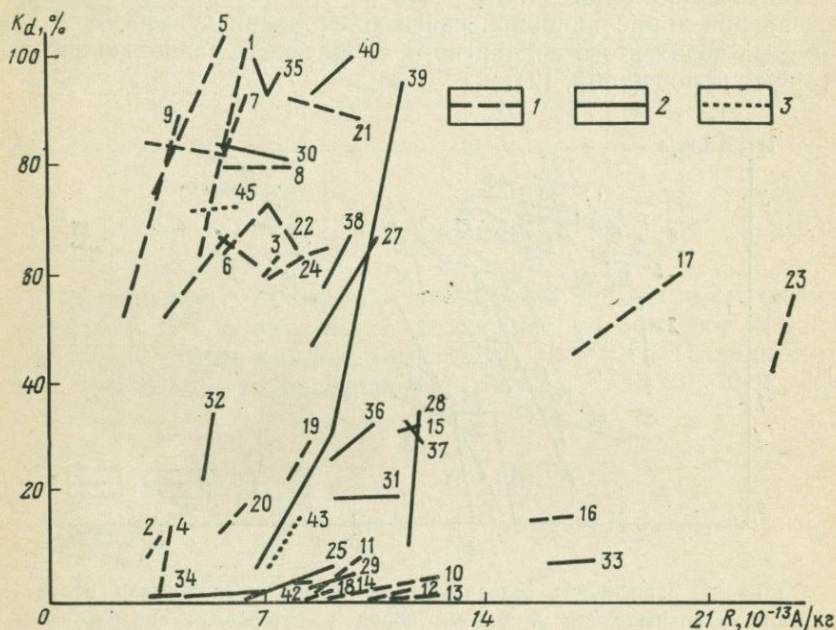


Рис. 13. Зависимость степени насыщенности сульфатами K_d подземных вод от радиоактивности горных пород R в интервалах опробования, указанных на рис. 12.

мость устанавливается также в водах, содержащихся в бессульфатных породах, обогащенных органическим веществом и сульфидной серой, в восстановительных условиях (наличие сероводорода) на границе зон свободного и затрудненного водообмена (глубины 600—800 м) в пределах одной из изученных нами площадей моноклиальной структуры (рис. 14). Кроме того, на рис. 14 видно резкое снижение содержаний H_2S в водах с ростом максимумов радиоактивности пород, обусловленное, вероятно, с одной стороны, радиолитическим окислением сероводорода, а с другой — ингибирующим воздействием радиоактивных излучений на сульфатредуцирующие бактерии (здесь, как и в табл. 11, а также на рис. 10 и 11, пробы воды на содержание сульфатов и сероводорода анализировались в 100-метровых окрестностях максимумов радиоак-

Вычисление корреляционного отношения содержания сульфатов в подземных водах среднекаменноугольного водоносного комплекса в 100-метровых окрестностях максимумов радиоактивности горных пород по величине максимумов и ряда частных средних (по методике [184])

Содержание сульфатов и их весовой множитель		Максимумы радиоактивности, 10^{-13} А/кг							n_2
мг/л	a	14	21	28	35	42	49	56	
2800	6							1	1
2400	5					1			1
2000	4		1						1
1600	3							1	1
1200	2	1	1	2	2		1		7
800	1	2	4	1					7
400	0	6	13	1					20
n_1		9	19	4	2	1	1	2	38
$\Sigma f \cdot a$		4	10	5	4	5	2	9	
$H_i = \frac{(\Sigma f \cdot a)^2}{n_1}$		1,8	5,3	6,2	8	25	4	40,5	$N=38$ $g=7$
$\bar{a} = \frac{\Sigma f \cdot a}{n_1}$		0,4	0,5	1,2	2	2,5	2	4,5	
$M_1 = 400 + 400 \bar{a}$		560	600	880	1200	1400	1200	2200	

$$S_1 = \Sigma n_2 a = 1 \cdot 6 + 1 \cdot 5 + 1 \cdot 4 + 1 \cdot 3 + 7 \cdot 2 + 7 \cdot 1 = 39;$$

$$S_2 = \Sigma n_2 a^2 = 1 \cdot 36 + 1 \cdot 25 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 9 + 7 \cdot 4 + 7 \cdot 1 = 121;$$

$$\Sigma H_i = 1,8 + 5,3 + 6,2 + 8 + 25 + 4 + 40,5 = 90,8;$$

$$H_2 = S_1^2 / N = 39^2 / 38 = 40,0$$

$$C_{2:1} = \Sigma H_i - H_2 = 90,8 - 40,0 = 50,8;$$

$$C_2 = S_2 - H_2 = 121 - 40 = 81;$$

$$\eta_{2/1}^2 = \frac{50,8}{82} = 0,63; \quad \eta_{2/1} = \sqrt{0,63} = 0,80.$$

$$m_{\eta^2} = (1 - \eta^2) \frac{g-1}{N-g} =$$

$$= (1 - 0,63) \frac{6}{31} = 0,071;$$

$$F = \frac{0,80}{0,071} = 11,2;$$

$$v_1 = g - 1 = 6;$$

$$v_2 = N - g = 31;$$

$$F_{st} = \{2,9 - 4,5 - 7,0\};$$

$$\Delta = F_{st} m_{\eta^2} = 2,9 \cdot 0,071 = 0,21;$$

$$\bar{\eta}^2 = 0,63 \pm 0,21;$$

$$\eta = (0,65 \pm 0,92).$$

тивности горных пород). Непосредственное сопоставление радиоактивности горных пород рассматриваемой площади и содержания сульфатов и сероводорода в водах того же интервала скважины, где замерялась радиоактивность (рис. 15), также показывает рост сульфатов и снижение сероводорода с увеличением радиоактивности горных пород даже при близких к фоновым ее значениям. Это, по-видимому, обусловлено главным образом подавлением излучениями жизнедеятельности

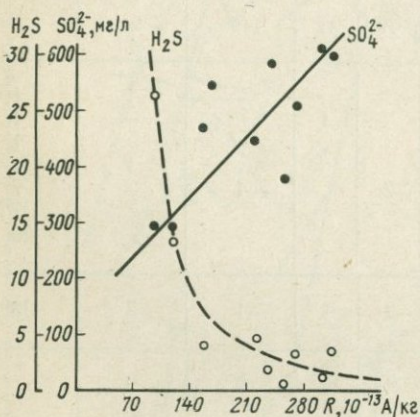


Рис. 14. Зависимость максимальных содержаний ионов SO_4^{2-} и H_2S в подземных водах от максимумов радиоактивности горных пород на урановом рудопроявлении

сульфатредуцирующих бактерий, чувствительных уже к небольшим превышениям радиоактивного фона [242]. Равновесие карбонатной системы в подземных водах определяется многими факторами (рН, упругостью CO_2 , концентрацией кальция и магния в растворе, температурой, ионной силой раствора и др.). Поэтому, как видно из рис. 7, зависимость между содержанием в воде урана и гидрокарбонатного иона и, следовательно, между содержанием в воде гидрокарбонатов и радиоактивностью горных пород и вод менее четкая, чем для сульфатов. Более заметной она оказалась (в изученных нами пробах) при примерно одинаковых значениях рН и сходных литолого-геохимических и гидродинамических условиях. В целом же по всему нижнему гидродинамическому этажу Днепровско-Донецкой впадины статистическая обработка материала не позволила выявить достаточно тесной зависимости между содержанием в подземных водах гидрокарбонатных ионов и радиоактивностью горных пород и вод (содержанием в водах урана).

К аналогичным выводам пришли и авторы работы [197] при изучении радиогеохимических особенностей нижнекаменноугольного водоносного комплекса Волгоградского Поволжья. Они отмечают, что по общей совокупности изученных ими проб воды не наблюдается закономерной зависимости между содержанием урана и HCO_3^- . Однако на фоне общего снижения концентрации HCO_3^- с глубиной встречаются пробы с несколько повышенным содержанием гидрокарбонатного иона, сопряженным с наибольшей концентрацией в водах урана. Например, на Бахметьевской площади (интервал 696—706 м) U $3,2 \times$

$\times 10^{-6}$ г/л, HCO_3^- 7,2 мг-экв/л; на Тормосинской площади (интервал 3062—3072 м) U $5,6 \cdot 10^{-6}$ г/л, HCO_3^- 3,4 мг-экв/л; на Николаевской площади (интервал 3195—3208 м) U $5,2 \times 10^{-6}$ г/л, HCO_3^- 9,9 мг-экв/л.

Приведенные данные говорят о том, что зависимость между радиоактивностью горных пород и накоплением в подземных водах гидрокарбонатов безусловно существует, однако она

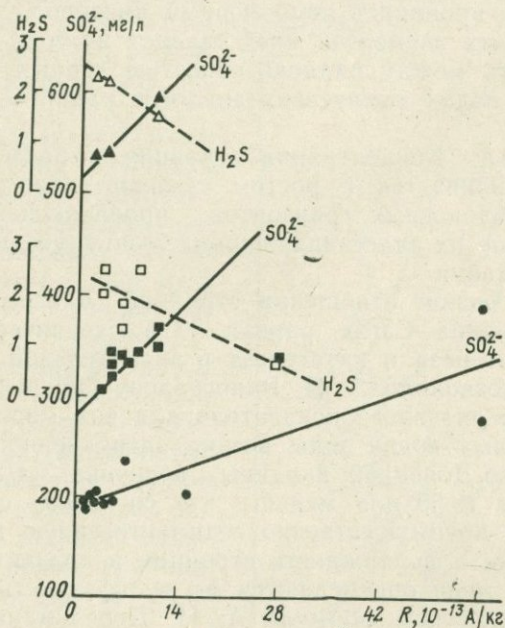


Рис. 15. Зависимость содержания ионов SO_4^{2-} (темные значки) и H_2S (светлые значки) в подземных водах отдельных скважин от радиоактивности горных пород R на урановом рудопроявлении

маскируется тем, что содержание в водах гидрокарбонатов контролируется в большей степени другими факторами, и, учитывая неустойчивость данного компонента при отборе и хранении проб, а, возможно, также неадекватностью лабораторных данных и фактических содержаний HCO_3^- в подземных водах, особенно глубоких горизонтов, *in situ*.

Малые элементы подземных вод

В подземных водах урановых месторождений, как известно кроме радиоактивных, в повышенном содержании присутствует обширный круг металлических элементов, кремнекислота,

фосфор, мышьяк и др. Их накопление обычно объясняют процессами окисления сульфидных и других минералов, сопутствующих радиоактивным рудам, атмосферным кислородом. Ряд наблюдений показывает, однако, что зависимость содержаний в подземных водах малых элементов, как и основного состава вод, от радиоактивности прослеживается не только в зоне гипергенеза, но и в восстановительной обстановке на месторождениях урана и в глубоких горизонтах нефтегазоносных районов, куда не проникает атмосферный кислород.

Среди малых элементов представляет интерес прежде всего зависимость между радиоактивностью горных пород и содержанием в водах химических аналогов радия — стронция и бария.

Стронций. Концентрация стронция в подземных водах заметно увеличивается с ростом степени гидрогеологической закрытости водоносных горизонтов, проявляющейся прежде всего в глубине их залегания, параллельно с увеличением концентрации кальция.

В геохимическом отношении стронций близок к кальцию. Поэтому величина Ca/Sr , равная 50 в океанической воде, в процессах диагенеза и катагенеза в значительной мере сохраняется. Это позволило А. П. Виноградову [36] выделить его в качестве коррелятивного показателя для вод морского генезиса. В подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена Днепровско-Донецкой впадины величина Ca/Sr действительно близка к 50 или меньше, что со своей стороны подтверждает их преимущественно седиментогенную природу [26].

Содержание и подвижность стронция в подземных водах в значительной мере определяются их сульфатностью. Подсчитанные по известной формуле А. И. Перельмана коэффициенты его водной миграции составляют, например, в слабосульфатных водах нефтегазовых месторождений 4—10. В обогащенных сульфатами подземных водах пермских отложений в пределах и каменноугольных отложений они снижаются до 2—3, а на месторождении, отличающемся наибольшим содержанием сульфатов, — до 0,3.

Что касается влияния радиоактивности горных пород, то здесь также заметна тенденция к снижению интенсивности водной миграции стронция с ее ростом. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между содержанием в воде стронция и радиоактивностью водовмещающих пород палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины ($-0,21$) весьма близок к таковому для радия ($-0,22$).

Барий. Количество данных по содержанию бария в подземных водах и связи его с радиоактивностью горных пород, в том числе рассматриваемого региона, пока ограничено, что не дает возможности подробно охарактеризовать его поведение. В общих чертах можно отметить его максимальные concentra-

ции в практически бессульфатных подземных водах ряда структур, содержащих углеводородные залежи. Здесь же установлены проявления жильного барита [26]. На остальной территории впадины уровень накопления бария в подземных водах (обычно до 50 мг/л) значительно ниже, чем стронция. В остальном геохимические особенности распределения в водах бария аналогичны распределению стронция — с той же тенденцией к снижению его содержаний с ростом радиоактивности горных пород.

Железо и марганец. Содержание этих элементов в глубоких водах Днепровско-Донецкой впадины колеблется в широких пределах — от нуля до 2000 мг/л (железо) и от нуля до 200—400 мг/л (марганец).

М. П. Елисеева пришла к выводу, что концентрации железа и марганца в исследуемых водах изменяются весьма незакономерно, не обнаруживая какой-либо зависимости от возраста водовмещающих пород, глубины залегания или других факторов.

Исследования Ю. С. Кормильца [124] и наши показывают, что некоторая тенденция к росту максимальных концентраций этих элементов с глубиной по мере снижения pH в этом направлении все же существует. Она в какой-то мере нивелирует зависимость содержаний железа и марганца в воде от радиоактивности горных пород, тем не менее последняя устанавливается достаточно отчетливо (рис. 16).

Алюминий и титан в исследуемых водах ведут себя во многом аналогично железу и марганцу. Отличие для титана

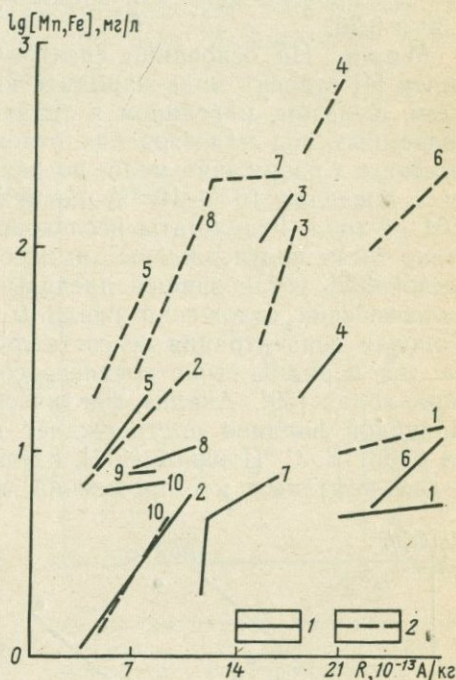


Рис. 16. Зависимость содержаний марганца (1) и железа (2) в подземных водах палеозойских отложений от радиоактивности горных пород R в интервалах опробования (интервалы приведены в порядке возрастания радиоактивности горных пород).

Цифры на рис.: 1 — D_2 (2867—2897, 2380—2385); 2 — D_3 (2375—2380, 1897—1902); 3 — D_3 (3840—3892, 3931—3968); 4 — C_{1v} (3386—3414, 3096—3110); 5 — C_{1v} (3657—3675, 3122—3127); 6 — C_{1n} (2971—2973, 2388—2403); 7 — C_2 (2353—2365, 2416—2420, 2481—2491); 8 — C_2 (2108—2116, 2352—2355); 9 — C_2 (1980—1985, 2135—2150); 10 — P_1 (1988—1995, 2023—2029)

состоит лишь в более низких его концентрациях, не превышающих 10 мг/л. Содержания алюминия варьируют от десятых долей до 200—300 мг/л, возрастая с глубиной и проявляя хотя и слабую, но уловимую положительную корреляцию с радиоактивностью горных пород. Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между содержанием титана и алюминия в воде и радиоактивностью горных пород палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины равны соответственно плюс 0,30 и 0,26.

Медь. На основании спектральных определений А. Е. Бабинец [4] относит медь наряду с кремнием, алюминием, стронцием, железом, марганцем и титаном к постоянным спутникам подземных вод палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины. Содержание меди, по данным этого автора, колеблется в пределах 10^{-5} — $10^{-3}\%$ на сухой остаток, или порядка 0,01—2 мг/л. Результаты исследований А. Е. Бабинца впоследствии были подтверждены химическими анализами М. П. Елисеевой [95], установившей пределы концентрации меди в водах палеозойских отложений впадины, равные $2 \cdot 10^{-6}$ — $8,8 \cdot 10^{-5}\%$. Фоновая концентрация ее составляет $2,7 \cdot 10^{-5}\%$ (0,3 мг/л), что на два порядка выше среднего содержания меди в океанических водах [39]. Анализ фактических данных по Днепровско-Донецкой впадине подтверждает выводы, сделанные в одной из работ Е. С. Иткиной [111], изучавшей распределение меди в водах нефтяных месторождений Урало-Поволжья и Азербай-

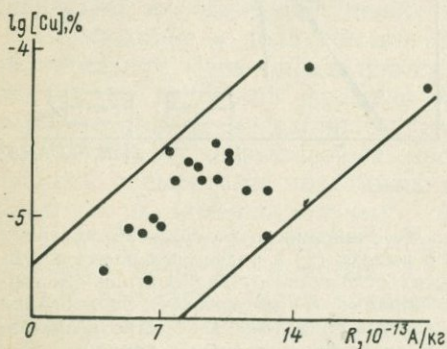


Рис. 17. Зависимость содержаний меди в подземных водах каменноугольных отложений от радиоактивности горных пород R

джана. Она указывает на то, что распределение меди в гидрогеологическом разрезе и по площади весьма неравномерное. Оно не зависит ни от минерализации вод, ни от возраста вмещающих пород. Вместе с тем улавливается обратная зависимость между содержанием меди в водах и их рН, а также прямая зависимость меди от концентрации в водах железа. Это, по нашему мнению, является одним из следствий радиолитического окисления сульфидов, что подтверждается и фактическим материалом по зависимости содержаний меди в воде с радиоактивностью горных пород (рис. 17). Коэффициент корреляции Спирмена между содержанием меди в воде и радиоактивностью горных пород, вычисленный нами, равен +0,57.

Кремнезем довольно легко мобилизуется водой при фильтрации ее через породы. Состояние, близкое к насыщению, для равновесия с кварцем достигается уже в первые часы. Так, было найдено, что при фильтрации дистиллированной воды через песчаник в течение первых трех часов концентрация кремнезема в водах достигла 11,8 мг/л, а затем в течение последующих 18,5 ч возросла всего лишь на 2,2 мг/л [285].

Средние концентрации SiO_2 в подземных водах палеозойских отложений в верхней гидродинамической зоне рассматриваемого региона составляют 10—20 мг/л. В подземных водах нижнего гидродинамического этажа (рис. 18) содержание кремнезема изменяется от 2 до 510 мг/л, большей частью составляя 100—200 мг/л. Наблюдается рост насыщенности подземных вод кремнеземом с возрастанием температуры и глубины залегания подземных вод.

Из рис. 18 видно также увеличение содержания в воде кремнезема с ростом радиоактивности горных пород. Коэффициент корреляции Спирмена между концентрацией в воде SiO_2 и радиоактивностью горных пород палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины составляет +0,64.

Установленные тенденции обратной зависимости между

содержанием в подземных водах сероводорода, радия, стронция, бария и радиоактивностью горных пород, с одной стороны, между концентрациями указанных компонентов и сульфатностью вод — с другой, а также прямая корреляция между радиоактивностью горных пород и содержанием в водах сульфатов, в какой-то мере гидрокарбонатов, урана, железа, марганца, меди, алюминия, титана и кремнезема, указывают, что радиоактивность горных пород проявляется в составе подземных вод через широкий комплекс геохимических следствий, в том числе характерных для сернокислого и углекислого процессов.

Иод. Изучение геохимии иода в подземных водах Советского Союза и за рубежом имеет более чем полувековую историю, многие вопросы, касающиеся закономерностей накопления и рассеяния этого элемента в подземной гидросфере, остаются

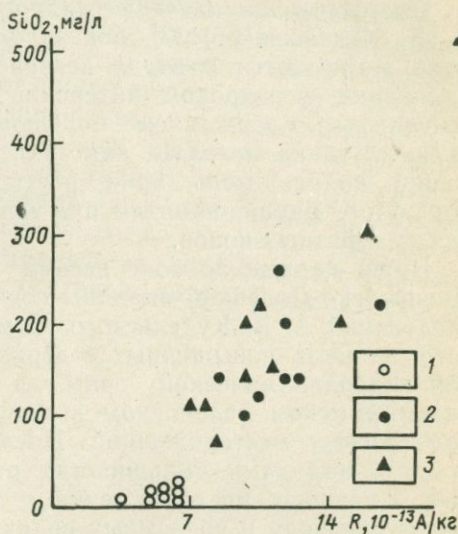


Рис. 18. Зависимость содержаний SiO_2 в подземных водах каменноугольных отложений от радиоактивности горных пород R

1 — C_1 ; 2 — C_2 ; 3 — C_3

неясными. Противоречивы не только выводы, но и публикуемые фактические данные. Л. В. Славянова и М. С. Галицын [213] отмечают, например, что одни авторы придерживаются мнения об отсутствии зависимости между величиной минерализации и содержанием иода в воде, а другие считают, что она существует. При этом ряд авторов указывает на прямую зависимость, а другие — на обратную. Некоторые авторы, анализируя фактический материал, пришли к выводу, что наиболее благоприятными для накопления иода являются щелочные воды, другие считают более благоприятными кислые воды.

Обстоятельное изучение гидрогеохимии иода, выполненное А. В. Кудельским [133], показало, что высокие концентрации иода встречаются в водах независимо от величины их минерализации, в широком интервале рН и сопровождаются повышенным содержанием большого набора микроэлементов, включая такие металлы, как закисное железо, марганец, алюминий, никель, медь, цинк, ртуть, свинец, а также кремний, бор, фтор, барий, мышьяк при пониженном содержании в водах сульфатных ионов.

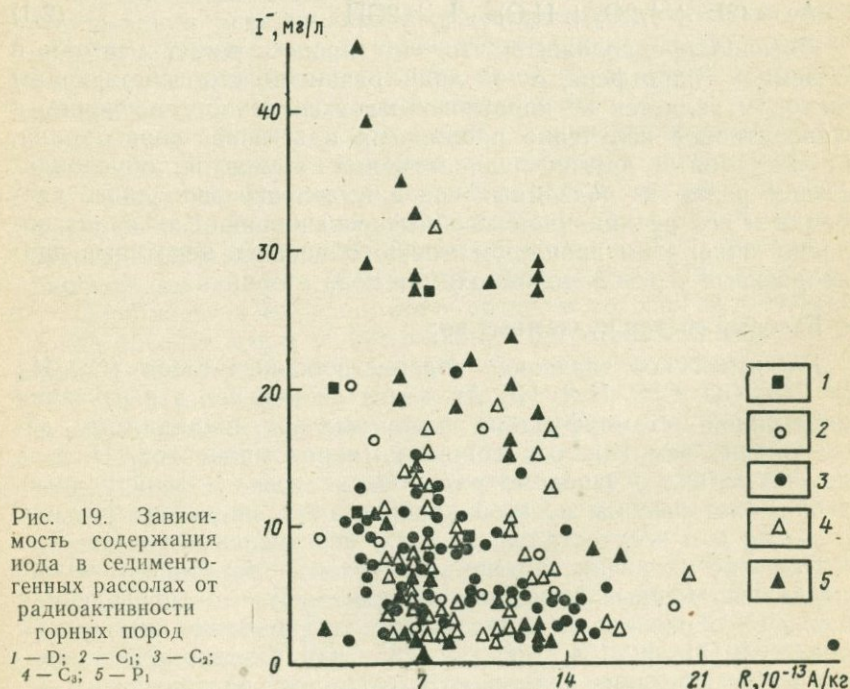
Наши данные по зоне весьма затрудненного водообмена Днепровско-Донецкой впадины согласуются с результатами исследований А. В. Кудельского. Отмечается также более частая встречаемость повышенных содержаний иода в верхах указанной гидродинамической зоны, в верхнекаменноугольном — нижнепермском водоносном комплексе, большей частью в водах газовых месторождений. Последнее находится в соответствии с выводами большинства работ по гидрохимии нефтяных и газовых месторождений о том, что повышенные концентрации иода в подземных водах являются показателем нефтегазоносности, и хотя существуют отступления от этого правила, как подчеркивает А. А. Карцев [116], нельзя не считаться с тем фактом, что наиболее высокие содержания иода в подземных водах пространственно связаны с нефтегазовыми месторождениями. Этот факт указывает на однотипность генезиса и миграции иода и углеводородов.

Учитывая сильное обоюдное сродство к органическому веществу иода и урана, казалось бы, между их концентрациями в осадочных горных породах должна существовать прямая корреляционная связь. Однако параллельные определения урана и иода в палеозойских осадочных породах Северной Оклахомы, явившихся, по предположению А. Г. Коллинза и др. [271], источником сверхвысоких концентраций иода в рассолах бассейна Анадарко, показали, что между иодом и ураном в них прослеживается скорее обратная связь. Содержания иода в этих породах колеблются (частей на миллион) от 0,9 до 12,3, а урана — от 0,07 до 8,7. При этом высокие содержания иода (8,4—10,4) соответствуют низким содержаниям урана (0,2—0,5), а наиболее высокое содержание урана — низкому содер-

жанию иода (1,4 частей на миллион). Отмечая большой разброс значений I/U (от 0,16 до 42), авторы работы [271] высказали мнение, что эти элементы геохимически не связаны единым носителем повышенных концентраций обоих элементов.

Еще большие пределы колебаний значений I/U (от 0,015 до 766) устанавливаются в осадочных породах, включая глубоководные океанические осадки [268], что свидетельствует о геохимическом антагонизме указанных элементов в стратифере, не согласующемся с исходным пунктом осадочного цикла — накоплением иода и урана с органическим веществом.

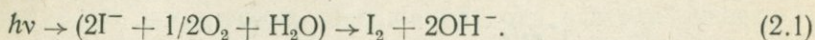
Естественно предположить, что повышенная радиоактивность горных пород способствует миграции иода из горных пород и накоплению их в подземных водах. Вместе с тем имеющиеся в нашем распоряжении данные по рудопроявлению урана, приуроченному, как отмечалось, к породам, обогащенным органическими веществами, показывают, что, наоборот, в пределах рудопроявления происходит рассеивание иода и в подземных водах. Из более чем 100 анализов подземных вод на этой площади иод обнаружен в количествах до 0,5 мг/л в единичных пробах воды из пород с относительно низкой радиоактивностью.



Рассмотрение фактического материала также обнаруживает тенденцию к снижению содержания иода на участках с повышенной радиоактивностью горных пород (рис. 19) и вод. Корреляционный анализ зависимости содержания иода и радия в подземных водах впадины показал, что между радием и иодом устанавливается хотя и слабая, но все же отрицательная зависимость (коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен минус 0,22, в доверительных границах 95%-ной обеспеченности — минус 0,06 ÷ 0,38).

В свое время В. И. Вернадский писал: «Рассеяние в виде таких «следов» является наиболее характерной и обычной формой нахождения иода в земной коре. Мы не можем установить никакого отношения между его количеством и другими элементами горных пород и минералов, где он найден, как будто атомы или может быть ионы иода рассеяны во всем земном веществе под влиянием сил не химических, а скорее физических, быть может междуатомных» [32, с. 46].

Действительно, в хорошо известном процессе улутучивания свободного иода с поверхности Мирового океана, в результате которого ежегодно в атмосферный кругооборот вовлекается $5 \cdot 10^{11}$ г [39], важную роль играет ультрафиолетовое излучение Солнца.



Логично предположить, что этот процесс имеет место и в подземной гидросфере, с той лишь разницей, что действующим фактором является не коротковолновое солнечное излучение, а радиоактивное излучение рассеянных в земной коре урана, тория, калия и других радиоактивных элементов, обуславливающее радиолит подземных вод и выделение свободного кислорода и его реакционно-способных соединений. Как будет показано ниже, этим процессом можно объяснить некоторые противоречивые черты в гидрогеохимии иода.

Газовый состав подземных вод

Геохимическое значение водорастворенных газов (O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2S , He , Ar и др.) не меньше, а в изучении радиогенной метаморфизации подземных вод, по-видимому, даже больше, чем главных ионов и микрокомпонентов. И речь идет не только о заведомо радиогенных газах (гелий и часть аргона), которые мы по этой причине здесь не рассматриваем, но также и о всех остальных газах, перечисленных выше.

При рассмотрении источников газов в осадочной толще многие современные исследователи отмечают, что определенная роль в их образовании принадлежит радиационно-химическим процессам [71, 80, 174, 188, 219, 235, 260]. Однако в большинстве работ внимание приковано к радиолиту органического вещества, продуктами которого могут быть метан, углеводороды,

сероводород, водород, окись и двуокись углерода, азот. И, в частности, делается правильный вывод о том, что образующиеся при радиоллизе органического вещества газы, в особенности углеводородные, даже при наиболее благоприятных условиях составляют ничтожные доли от общего количества газов, фактически наблюдаемых в осадочных породах [235]. Но при этом упускается из виду возможность образования значительно больших количеств всех перечисленных газов в результате взаимодействия органического вещества с продуктами радиолиза воды.

Кислород. Геохимические системы со свободным кислородом неравновесны, богаты свободной энергией, поэтому реакции в них направлены в сторону расходования кислорода на окисление разнообразных соединений (органических веществ, сульфидов, элементов с переменной валентностью, находящихся в низких степенях окисления). Скорость расходования кислорода возрастает с повышением температуры. По мере удаления в глубь земли от главного источника кислорода — атмосферы, совпадающем с возрастанием температуры, содержание его в подземных водах снижается. Считается, что ниже кислородной границы он практически полностью исчезает. В платформенных условиях глубина проникновения атмосферного кислорода, за редким исключением, не превышает 600—1000 м.

Однако сложившееся на этом основании представление об отсутствии и невозможности существования свободного кислорода в подземных водах, приуроченных к зонам затрудненного и весьма затрудненного водообмена на глубинах более 2—3 км, по-видимому, не отвечает действительности.

Имеется целый ряд сообщений о присутствии свободного кислорода в водорастворенных и свободных природных газах в глубоких горизонтах осадочной толщи и составе рудоносных флюидов в пределах различных регионов: Средней Азии и Казахстана [11], Днепровско-Донецкой впадины [79], Западно-Сибирской низменности, США [164, 265], Якутии [72] и др.

Обращает на себя внимание среда, в которой встречены высокие абсолютные и относительные содержания кислорода. Это либо углеводородные газы нефтегазовых месторождений [79, 164, 265], либо высокотемпературные углекисло-азотные воды с повышенными содержаниями кремнезема и присутствующими в водах нитратами и нитритами [11], либо перегретые и пересыщенные углекислотой оловоносные гидротермы [72]. Эта среда, как видно, не характерна для атмогенных кислородсодержащих вод и газов.

Молекулярный кислород в составе газовой фазы подземных вод в зоне весьма затрудненного водообмена Днепровско-Донецкой впадины встречен почти в 90 пробах (табл. 13) из 270, отобранных в пределах нефтяных и газовых месторождений и пустых структур. Его содержание изменяется от десятых долей до 10—20% относительного объема, а в трех пробах со-

Статистические показатели распределения кислорода в подземных водах зоны весьма

Индекс водоносного комплекса	Число анализов	Пределы колебаний	$\overline{\lg x}$	x	σ_{\lg}
P ₁	33	0,4—294	0,9072	8,1	0,6166
C ₃	18	0,3—145	0,688	4,9	0,5953
C ₂	15	0,1—143	0,7122	5,2	0,7752
C ₁	13	0,1—64	0,6056	4,0	0,7268
D	9	0,1—17	0,3782	2,4	0,6757

ставляло 21—50% или в переводе в абсолютные единицы — от десятых долей до 50—60 см³/л, достигая в отдельных случаях 143—294 см³/л. Соответственно парциальная упругость кислорода в водорастворенном газе изменяется от десятков тысяч до нескольких миллионов паскалей.

Присутствие свободного кислорода в пробах воды глубоких горизонтов обычно объясняется некачественным отбором проб, в результате чего он попадает в них из воздуха. Безусловно, попадание какой-то части кислорода из воздуха в процессе бурения скважин при отборе проб воды и выполнении анализов полностью не исключается. Но, как показал Л. К. Гуцало [79], количества атмосферного кислорода, который может раствориться в рассолах при повышенных температурах (1—5 см³/л) недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемые его содержания и парциальные упругости более 10⁵ Па. В связи с этим заслуживает внимания отсутствие зависимости между содержанием в водах кислорода и азота [80], а также тот факт, что наибольшие встречаемость и содержания кислорода в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена Днепровско-Донецкой впадины характерны для вод, приуроченных к нижнепермским отложениям, отличающимся минимальным содержанием органического вещества, сульфидов, и максимальной окисленностью водосодержащих пород, т. е. в наиболее благоприятных условиях для его сохранности (см. табл. 13).

Специальным исследованием этого вопроса занимался также В. Ф. Никонов. Он просмотрел по опубликованным американским источникам анализы проб газов многих газовых скважин и обнаружил, что из 127 проб в 45 содержание кислорода превышает 0,3%. Особое внимание им было обращено на соотношение в анализах кислорода и азота. В газах ряда месторождений установлены высокие содержания кислорода при полном отсутствии азота. Во многих случаях содержания кислорода в газах больше азота, т. е. не соблюдается необходимая для атмосферных газов пропорция. На этом основа-

затрудненного водообмена Днепровско-Донецкой впадины, см³/л

$\pm \Delta \overline{\lg x}$	$\pm \Delta \sigma_{\lg}$	A	E	$\pm \Delta A$	$\pm \Delta E$	V, %	$\pm \Delta V, %$
0,2104	0,1488	0,29	-0,12	0,84	1,67	68	23
0,2750	0,1945	0,29	0,54	1,13	2,26	86	45
0,3923	0,2774	-0,41	0,09	1,24	2,48	109	71
0,3951	0,2794	-0,88	0,78	1,33	2,66	120	91
0,4414	0,3121	-0,76	-0,38	1,60	3,20	179	224

нии В. Ф. Никонов пришел к выводу, что в нефтегазоносных районах в пластовых условиях может присутствовать кислород, как и другие активные газы, в частности водород, наличие которого в газах нефтегазоносных районов долго отрицалось. При этом свободный кислород имеет пластовый генезис [164].

Таким образом, региональный материал по глубоким горизонтам осадочной толщи многих районов, в том числе и по Днепровско-Донецкому бассейну, свидетельствует о том, что кислород может генерироваться в подземной гидросфере и в благоприятных условиях определенное время сохраняться, накапливаясь в количествах, значительно превышающих его растворимость из атмосферного воздуха.

Результаты статистической обработки данных — четкая принадлежность к логарифмически нормальному закону распределения при неподчинении нормальному закону, а также характер изменения коэффициентов вариации по гидрогеологическому разрезу — также говорят в пользу внутренней природы накопления кислорода в подземных водах рассматриваемой зоны. Если бы он попадал в пробы воды из воздуха при техногенных операциях, то закон его распределения скорее был бы нормальным, а коэффициенты вариации примерно равными по всем водоносным комплексам.

Наиболее вероятным процессом образования свободного кислорода в глубоководных подземных водах является радиолиз воды.

Доказательством радиолитического генезиса кислорода в подземных водах являются материалы по связи содержания кислорода с гелием (табл. 14) и радием (рис. 20).

Коэффициент корреляции Спирмена между содержанием в водорастворенном газе кислорода и гелия по данным табл. 14 равен +0,48, т. е. если учесть их резко отличную геохимическую активность, довольно высок. Еще более тесной зависимостью характеризуется содержание в подземных водах рассматриваемого региона кислорода и радия, для которой спирменов-

Сопоставление содержания кислорода и гелия в водорастворенном газе нижнепермского водоносного комплекса

Номер скважины	Интервал опробования, м	Общее содержание газа, см ³ /л	O ₂ , %	He, %
74	2816—2852	375	0,99	0,645
74	2852—2916	325	2,39	0,766
74	2852—2916	370	1,91	0,740
84	2448—2462	825	1,81	0,137
85	2535—2580	857	0,91	0,160
352	2880—2930	234	3,82	0,740
100	2423—2604	580	50,75	?
100	2423—2604	563	0,91	0,260
100	2423—2604	563	1,43	0,250
100	2423—2604	576	1,43	0,230
100	2423—2604	475	3,34	0,200
350	2512—2900	320	3,34	0,685
350	2830—2882	211	49,30	0,410
350	2830—2882	235	2,39	0,979
351	2466—2477	410	0,95	0,300
351	2466—2477	410	21,00	1,050
351	2466—2477	420	7,84	0,650
354	2450—2475	703	2,39	0,205

ский коэффициент корреляции составляет $+0,77$ при уровне значимости $0,01$ [79].

Установлено также, что в исследуемых подземных водах содержится в свободном состоянии вторая составная часть воды — водород.

Водород. В составе газовой фазы подземных вод Днепро-Донецкой впадины свободный водород обнаружен от следов до $5-10\%$ от общего объема газа, или до $100-200$ см³/л. Наибольшие абсолютные содержания его наблюдались в подземных водах нижнекаменноугольного комплекса.

Как показывают исследования, выполненные в последние два десятилетия, водород относится к довольно распространенным газам земной коры [80, 158, 174, 188, 221, 250].

Предполагается несколько источников водорода в осадочной толще: бактериальное водородное брожение, термометаморфизм органического вещества, а также радиолиз воды и органических соединений (спиртов, битумов, кислот) и другие процессы. Однако все они, в том числе и радиолиз воды, изучены и оценены, особенно в количественном отношении, пока еще недостаточно.

Известную в свое время дискуссию вызвал вопрос о механизме образования свободного водорода в калийных солях Стасфуртского и Соликамского месторождений [208]. Газ, содержащий водород, выделяется также на других месторождениях калийных солей, а также каменной соли, содержащей про-

слои калийных (в Предкарпатье, Донбассе, Прикаспии). Специальное рассмотрение этого вопроса приведено во второй части работы. Здесь уместно отметить одно важное обстоятельство.

В статье Л. Н. Капченко и др. [114] приведены данные по Индерскому соляному куполу (Прикаспий), содержащему горизонты калийных солей, из которых видна, во-первых, повышенная степень окисленности и полимеризации остаточного органического вещества, поскольку остаточные битумоиды, по сравнению с явно вторичными, характеризуются более высоким содержанием кислородных групп и ароматических структур. Во-вторых, водород здесь сопровождается комплексом углеродородных газов, двуокисью углерода, азотом и кислородом, которому по соотношению с азотом не всегда можно приписать воздушное происхождение, равно как и самому азоту.

А. И. Гончаров установил аналогичное сочетание водорода и кислорода с азотом в калийных солях Прикарпатья. При этом он заметил, что количество

аргона в газе меньше, чем полагается для смеси аргона и азота по сравнению с воздухом. Это говорит о том, что часть азота в соляных отложениях не воздушного происхождения, а соответственно не воздушного происхождения и большая часть кислорода, не говоря уже о водороде. А. И. Гончаров усматривал их источник в радиолизе воды, происходящем под действием радиоактивных излучений калия [71]. Дальнейшее обстоятельное изучение этого фактора приобретает сейчас важное значение в свете вывода авторов работы [114] о внутрисолевого генерации всего комплекса микровключенных и свободных газов Индерского соляного купола, и может быть, также других районов распространения калийных солей.

Азот. Основным источником азота в подземной гидросфере считается рассеянное органическое вещество горных пород [58, 76] и, возможно, нефть [58], причем первичной формой поступления его из органического вещества является $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ [76], преобразующийся затем в свободный азот.

Считают, что отщепление молекул NH_3 от органических со-

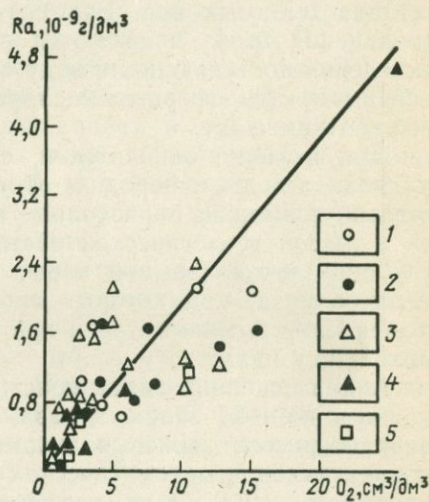


Рис. 20. Зависимость между содержанием радия и кислорода в подземных водах [79]

1 — C_1 ; 2 — C_2 ; 3 — C_3 ; 4 — P_1 ; 5 — P_2

единений происходит в результате их бактериального разрушения и действия процессов термодинамометаморфизма. При этом, на наш взгляд, недооценивается химическое разложение органического вещества вследствие его окисления. Выделение газообразного аммиака в больших количествах наблюдал К. К. Гедройц в опытах по обработке почв перекисью водорода [65]. О таком окислительном механизме отщепления азота, также убедительно свидетельствует региональный материал по содержанию связанного азота в подземных и особенно шахтных водах каменноугольных отложений Донецкого складчатого сооружения [50].

Содержание связанного азота в хорошо аэрируемых шахтных водах, где окислительно-восстановительные процессы протекают наиболее интенсивно, значительно выше, чем в подземных; причем наиболее высокие концентрации NH_4^+ и NO_3^- (до 100 мг/л) наблюдаются независимо от глубины выработок и состава шахтных вод. Это позволяет считать, что связанные соединения азота появляются в шахтных водах в результате окисления поступающих в воду органических соединений (угольной пыли) атмосферным кислородом непосредственно в горных выработках шахт.

При наличии окислителей, образующихся в частности при радиолизе воды в породах, обогащенных органическими веществами, возможно образование повышенных концентраций азота в любой геологической обстановке, в том числе и в более глубоких частях земной коры, как при сравнительно низких температурах, при которых еще не наблюдается термическое отщепление аммиака, так и при высоких температурах — в дополнение к нему.

Анализ средних характеристик величин концентраций гелия и азота по 1027 залежам газа Европы, Азии и Сев. Америки, охарактеризованных несколькими тысячами анализов, с применением методов математической статистики показал прямую зависимость между ними (коэффициент корреляции $r=0,58$). При этом в бассейне Альберта (Канада) коэффициент корреляции равен 0,69, а в Аппалачском и Мичиганском бассейнах (США) $r=0,80$ [41].

Отмеченная зависимость между гелием и азотом наблюдается в Днепровско-Донецкой впадине. Важно подчеркнуть, что наибольшее относительное обогащение гелием здесь установлено для газов с преобладанием биогенного азота, т. е. азота, образующегося в результате разложения органических веществ, что подтверждает радиолитическую природу последнего.

Ценные данные для доказательства зависимости между радиоактивностью горных пород и накоплением в них азота, а также для суждения о ее механизме приведены в работе Н. А. Еременко и др. [170]. При азотно-углеводородном фоне природных газов исследованных авторами районов (CH_4 50—

80%; C_2H_4 2—12%; N_2 10—20%; CO_2 0,5—1,5%; O_2 0—2,1%; H_2 0,01—0,06%) в зоне распространения уранового тела состав газа совершенно иной (N_2 56—92%; CH_4 6—35%; C_2H_4 0,01—0,02%; CO_2 до 7,5%; O_2 0—2,3%; H_2 до 17,1%). Урановая минерализация, представленная настураном, приурочена к песчаникам, обогащенным растительными остатками, фосфоритоносным известняком и горизонтом переслаивания углистых аргиллитов и доломитов. Из этих данных следует, что наиболее вероятный механизм накопления азота в урановой залежи — окисление органических веществ продуктами радиолитического разложения воды.

Авторы указывают также, что в газах рассмотренного ими района повышенным содержаниям азота соответствуют и значительные концентрации гелия [170].

Очень важным геохимическим наблюдением, отмеченным в работе [170], является установление В. Ф. Волинцем факта обогащения жильных минералов урановых месторождений связанным азотом, концентрация которого достигает 1 г/л раствора включения, а за пределами оруденения — до 0,1—0,3 г/л раствора включения. По нашим данным, также наблюдается зависимость между содержанием связанного (аммонийного) азота в подземных водах и содержанием в них радия.

Сущность этого факта будет ясна из дальнейшего изложения. Пока лишь подчеркнем, что это наблюдение указывает на важную роль радиолитического разложения подземных вод в геохимических преобразованиях систем с участием азота.

Зависимость между радиоактивностью и содержанием азота в подземных водах, исходя из механизма его накопления, включающего радиолитическое разложение воды, логично искать по сумме компонентов (газообразный + связанный, в частности, в восстановительной обстановке $N_r + N_{ам}$). При таком подходе она может быть обнаружена даже на кларковом уровне радиоактивности, например, подтверждается довольно высоким значением коэффициента корреляции Спирмена (+0,53) между радиоактивностью горных пород и содержанием азота ($N_r + N_{ам}$) в подземных водах каменноугольных отложений зоны весьма затрудненного водообмена (табл. 15).

Двуокись и окись углерода. Углекислый газ, как известно, является главной составной частью атмосферы Марса и Венеры. Это самый распространенный летучий газ, выделяющийся в результате дегазации коры и мантии в продолжении многих геологических периодов. Он не стал основной составной частью нашей атмосферы по двум причинам: во-первых, потому, что в присутствии воды он замещает SiO_2 в горных породах, образуя карбонаты, и, во-вторых, удаляется из атмосферы и захороняется в стратосфере в процессе жизнедеятельности организмов (фотосинтез, отложение органогенных известняков).

Большой интерес вызывает группа природных газов, в со-

Сопоставление содержания азота в подземных водах каменноугольных отложений с радиоактивностью горных пород

Интервал опробования, м	Содержание азота в растворенном газе, %	Содержание N_T в воде, см ³ /л	Содержание иона NH_4^+ в воде, мг/л	$N_T + N_{ам}$, мг/л	Радиоактив- ность пород, 10 ⁻¹³ А/кг
<i>Верхнекаменноугольный водоносный комплекс (C₃)</i>					
3536—3560	2,50	23,0	280,8	247,1	6
2960—2966	29,66	181,5	79,2	288,5	12
2978—2993	87,44	240,5	72,9	317,2	12
2464—2474	2,21	38,8	104,4	129,4	9
2784—2790	52,36	96,3	200,0	276,0	6
<i>Среднекаменноугольный водоносный комплекс (C₂)</i>					
2556—2566	43,60	113,4	52,5	182,5	8
2583—2600	3,91	17,8	450,0	372,2	14
1506—1510	74,11	35,6	36,0	72,5	5
2000—2016	4,06	12,3	93,4	87,9	5
2530—2535	14,10	62,0	75,9	136,6	9
2328—2361	7,39	52,5	89,9	135,5	14
2242—2254	1,31	13,8	200,0	172,8	9
1980—1985	2,84	33,6	134,2	146,3	7
<i>Нижнекаменноугольный водоносный комплекс (C₁)</i>					
3419—3428	40,63	53,6	118,8	159,4	4
2007—2040	14,08	197,1	68,4	299,6	10
3337—3346	0,71	3,2	90,0	74,0	4
1303—1307	7,15	62,2	77,4	138,0	10
2803—2807	57,50	172,5	50,0	254,5	5
3386—3413	12,03	108,5	162,0	261,6	19
3552—3560	7,24	75,1	14,4	105,1	16
2848—2855	9,03	18,0	125,9	120,4	6

ставе которых в повышенном количестве содержится окись углерода. Эта группа газов, ранее известная в метеоритах и вулканических эксгаляциях, имеет довольно широкое распространение по площади и разрезу нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра [182], а также встречается в отложениях кайнозойского возраста, в пределах Тянь-Шаня [226]. Спонтанный газ, отобранный из скважин, помимо окиси углерода (20,0—35,4%) содержит большое количество азота (25,12—46,45%), водорода (16,60—20,0%), двуокись углерода (0,50—7,80%), метан (10,20—12,0%), кислород (0,60—3,90%), тяжелые углеводороды и аргон. Механизм образования газа подобного состава в осадочных породах дискуSSIONЕН. Часть геологов-нефтяников склонна рассматривать его как результат ра-

диационного разложения органического вещества осадочных пород [182]. Но если привлекать для этого радиоактивность, то, судя по составу газа, следует допустить, что стадией, предшествовавшей разложению органического вещества, был радиолиз подземных вод.

Связь углекислого газа с радиоактивностью горных пород проявляется непосредственно в увеличении его количества в природном газе, приуроченном к урановым рудным телам [170], либо косвенно в виде карбонатизации горных пород, вмещающих урановые тела, и парагенезисе с радоном и гелием.

Еще в 1916 г. в докладе «О простых соотношениях некоторых природных газов, выведенных Мурё» В. И. Вернадский отмечал связь аргона, гелия и радона с азотом и углекислым газом [35]. Более отчетливо проявляется связь радиогенных газов со сходными геохимическими свойствами, инертного гелия с азотом, а короткоживущего радона с геохимически активной углекислотой. «Наиболее богатые гелием в процентном отношении струи принадлежат к азотным струям... Из данных Мурё при отнесении их к естественным типам струй как-будто проявляется значение углекислых струй для количества радона. Наибольшее количество радона, отвечающее данному источнику, наблюдалось для углекислых струй» [35, с. 367—368].

Впоследствии эти соотношения были подтверждены при изучении радоновых минеральных вод и закономерностей распределения гелия в земной коре [4, 25, 41, 75, 139, 265].

Имеются также указания на связь между содержаниями в донных осадках гелия и метана [75].

Таким образом, региональный фактический материал обнаруживает зависимость геохимических особенностей горных пород и подземных вод от радиоактивности и подтверждает высказанную гипотезу о радиолизе воды в качестве главной причины этой зависимости.

Глава 3.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИОЛИЗА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

История вопроса и современные представления

Разложение воды на водород и кислород, появление перекиси водорода, а также некоторые химические эффекты в воде под действием радиоактивных излучений наблюдались уже в первые годы после открытия радиоактивности. Так, еще в 1901 г. Пьер Кюри и А. Дебьерн заметили, что из солей радия, содержащих кристаллизационную воду, постоянно выделялся газ. Выделение газа из водного раствора бромида радия наблюдал также Ф. Гизель в 1902 г. В 1903 г. У. Рамзай и Ф. Содди показали, что выделяющийся газ является смесью во-

дорода и кислорода. Детальное изучение этой реакции в воде под воздействием α -лучей радона было выполнено в 1913 г. У. Дюаном и О. Шеером. Полученные при этом результаты были подтверждены 25 лет спустя Ф. Ленингом и С. Линдом и большим числом экспериментов в послевоенные годы [143].

В 1911—1913 гг. в Вене А. Кайланом было обнаружено, что излучения радия могут восстанавливать трехвалентное железо в водных растворах, а также окислять некоторые ионы; в частности выделять свободный бром и иод соответственно из бромидов и иодидов [223].

В ранний период радиационно-химических исследований доступные источники радиоактивных излучений были слабыми, а методики химического анализа недостаточно чувствительными, и это приводило к увеличению срока опытов. Например, А. Кайлан для получения необходимого для определения количества продуктов радиолитических превращений облучал свои образцы в течение трех лет. Несколько позже в результате освоения мощных источников проникающих излучений в промышленности и медицине были созданы технические предпосылки для более широкого изучения воздействия ионизирующих излучений на воду и водные растворы.

В 1920—1930 гг. в США Г. Фрик с большим успехом применил для радиационно-химических целей рентгеновские лучи. Им и его сотрудниками исследовались разнообразные реакции, протекающие в водных растворах под воздействием рентгеновских лучей: окисление ионов двухвалентного железа, восстановление хромат-ионов, нитрат-ионов, радиолитические превращения муравьиной и уксусной кислот и др. Одним из выводов, к которым привели эти исследования, было то, что во всех системах под влиянием ионизирующих излучений могут иметь место процессы окисления и восстановления [1].

Зарождение и интенсивный рост атомной энергетики в послевоенные годы стимулировали развитие радиационной химии. В частности, усиленно изучалось разложение воды в ядерных реакторах. Много работ посвящено различным дозиметрическим системам и результатам радиоллиза разнообразных водных растворов. В этой области послевоенный период ознаменовался важными экспериментальными достижениями и крупными теоретическими обобщениями по механизму радиоллиза воды и водных растворов, завершившимися открытием гидратированного электрона и разработкой теории радиоллиза водных растворов.

Систематическое изложение современных представлений о процессах радиоллиза воды и водных растворов дано в работах [1, 31, 74, 112, 143, 180, 181, 223, 245, 247, 258].

Взаимодействие ионизирующих излучений с водой условно можно разделить на несколько стадий: физическую, физико-химическую и химическую [180, 245].

В физическую стадию, общая продолжительность которой составляет $<10^{-13}$ с, за время 10^{-16} — 10^{-18} с происходит передача воде энергии излучения, а затем быстрые процессы молекулярной диссоциации и ионизации, в результате чего образуются возбужденные молекулы воды (H_2O^*), положительные ионы (главным образом H_2O^+) и электроны.

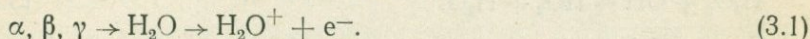
В физико-химическую стадию, длительностью около 10^{-13} — 10^{-10} с, в системе протекают процессы диэлектрической релаксации в воде и устанавливается тепловое равновесие. При этом возникают гидратированные электроны (e_{aq}^-), атомы водорода Н и радикалы ОН.

В третью стадию, продолжительностью 10^{-9} — 10^{-8} с, протекают различные химические реакции в так называемых шпорах на треках частиц и в непосредственной близости от них. В чистой воде в эту стадию радикалы рекомбинируют с образованием молекулярных продуктов радиолиза воды H_2 и H_2O_2 , а также радикала HO_2 . В растворах радикалы вступают в реакцию с растворенными веществами — акцепторами радикалов.

На этом заканчивается основной этап радиолиза водных растворов ионизирующими излучениями. В дальнейшем радикалы, рожденные в шпорах и не успевшие прореагировать в них, диффундируют в объем раствора, где вступают в химические реакции с растворенными веществами или рекомбинируют.

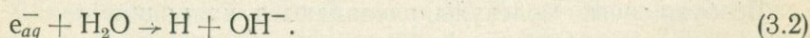
Упрощенный механизм рассмотренных процессов описывается следующими уравнениями реакций.

При прохождении через воду радиоактивных излучений на их пути происходит ионизация молекул:

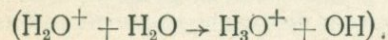
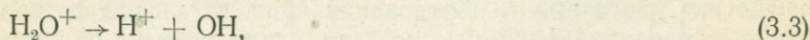


Вторичные электроны в свою очередь ионизируют еще несколько молекул воды. Число ионов в треках зависит от первоначальной энергии ионизирующих излучений и составляет от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч пар, а в отдельных шпорах в среднем 2,5 пары. Электроны, заторможенные до энергий, недостаточных для ионизации молекул воды, возбуждают их ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$).

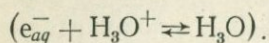
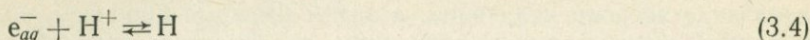
Вторичный электрон, замедлившись до тепловых скоростей, благодаря наличию заряда поляризует воду и гидратируется ($e^- \rightarrow e_{aq}^-$), задерживаясь в таком состоянии на время $>10^{-11}$ с, а затем образует атом водорода:



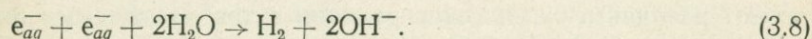
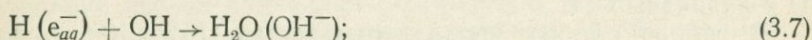
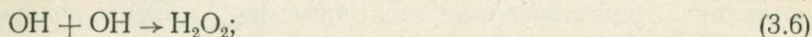
Молекулярный ион H_2O^+ диссоциирует на радикалы ОН и ион H^+ (H_3O^+)



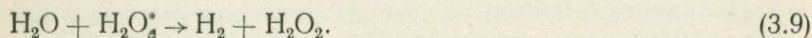
Гидратированный электрон образует атом водорода, также реагируя с ионами H^+ (H_3O^+):



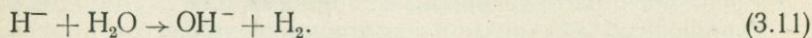
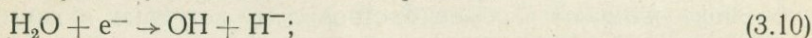
Рекомбинацию радикальных продуктов в шпорах в чистой воде можно записать в виде уравнений таких реакций:



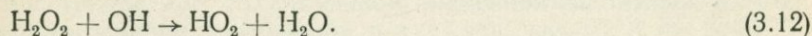
Некоторая часть молекулярных продуктов образуется и по реакции



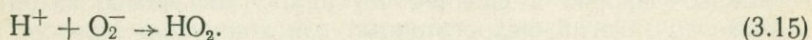
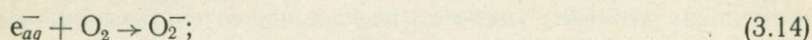
Недовозбужденные электроны (с кинетической энергией меньше 6,5 эВ) могут взаимодействовать с водой, образуя H_2 через промежуточный ион H^- по реакциям



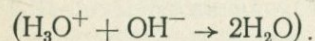
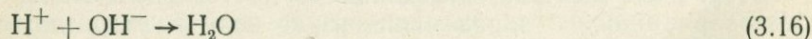
В шпорах наблюдается образование незначительного количества радикала HO_2



Более эффективно этот радикал образуется при наличии в растворе кислорода



В шпорах протекает и реакция нейтрализации



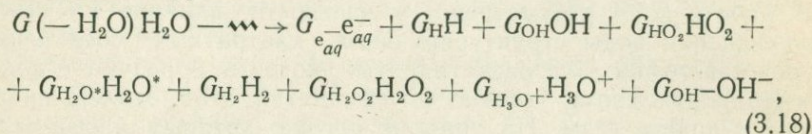
Возбужденные молекулы распадаются на радикалы



Радикалы, возникающие по этой реакции, могут диффундировать из места своего образования лишь в газовой фазе, а в конденсированной фазе, быстро теряя свою энергию при столкновениях с окружающими молекулами воды, они рекомбини-

руют в исходную молекулу (эффект «клетки»). Высказано также предположение, что в облученной воде возникают экситоны, способные вступать в химические реакции с растворенными веществами [258].

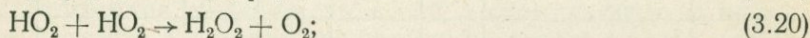
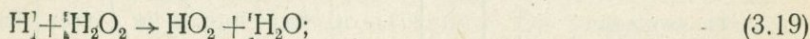
Резюмируя изложенное выше, процесс разложения воды под действием радиоактивных излучений можно представить в виде следующего уравнения:



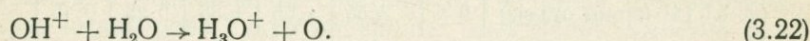
где $G(-\text{H}_2\text{O})$ — выход разложения воды, молекул/100 эВ; $G_{e_{aq}^-}$, $G_{\text{H}_3\text{O}^+}$, ... — выходы соответствующих продуктов радиолиза воды, единиц на 100 эВ.

Символом H_2O^* объединены возбужденные молекулы воды, экситоны или радикальные пары в «клетке».

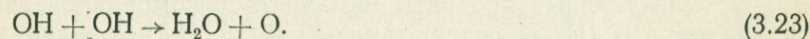
Кислород, хотя и присутствует среди продуктов разложения воды, не включен в это уравнение, так как предполагается [1], что он образуется не непосредственно из воды, а в результате действия радикалов на перекись водорода по реакциям (3.12), (3.19), (3.20) и (3.21).



Предполагается образование атомарного кислорода по реакции



Другим возможным источником атомарного кислорода в облучаемой воде может быть реакция



Как отмечает А. К. Пикаев [181], получить экспериментальное доказательство образования атомарного кислорода при радиолизе воды чрезвычайно трудно, так как в химическом отношении он эквивалентен двум радикалам OH .

Максимально возможный выход радиолитического разложения воды в результате ионизации и возбуждения составляет примерно 12 молекул/100 эВ, в том числе выход возбужденных молекул воды H_2O^* равен 4—6 молекул/100 эВ. Однако из-за эффекта «клетки» в разбавленных водных растворах они обычно не принимают участия в радиационно-химических реакциях. В растворах средней и повышенной концентрации созда-

ются условия для проникновения растворенного вещества в «клетку» и взаимодействия его с H_2O^* или радикальной парой ($\text{H}+\text{OH}$). Поэтому в достаточно концентрированных водных растворах $G(-\text{H}_2\text{O})$ может достигать 12 молекул/100 эВ. Эта величина может возрастать также в результате упорядочения структуры воды, так как при этом создаются благоприятные условия для передачи возбуждения по цепи водородных связей. В работе [258] рассмотрено, в частности, влияние на выход разложения воды структурирующих клатратных соединений, представляющих «газовые гидраты», которые образуют с водой хлор, закись азота, углекислый газ, метан, этан, этилен, инертные и другие газы. На примере аргона, которым насыщалась вода под давлением $15 \cdot 10^7$ Па, показано, что значение $G(-\text{H}_2\text{O})$ в этих условиях достигает 14—15 молекул/100 эВ.

Значения радикальных и молекулярных выходов определены экспериментально при облучении соответствующих водных систем методами современной оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Некоторые результаты приведены в табл. 16.

Таблица 16

Выходы радикальных и молекулярных продуктов в облученных водных растворах [223]

Тип излучения	pH	$G(-\text{H}_2\text{O})$	G_{H_2}	$G_{\text{H}_2\text{O}_2}$	G_{H}	G_{OH}	G_{HO_2}
γ -излучение и быстрые электроны	0,5	4,5	0,40	0,80	3,70	2,90	—
	7	3,64	0,42	0,71	2,80	2,22	0,02
β -частицы трития (средняя энергия 5,5 кэВ)	1	4,1	0,6	1,0	2,9	2,1	—
α -частицы полония (5,3 МэВ)	0,5	3,62	1,57	1,45	0,60	0,50	0,11
V^{10} (n, α) Li^7 (атомы отдачи)	0,5	3,55	1,65	1,55	0,25	0,45	—

Выход продуктов разложения воды (см. табл. 16) соответствует количеству молекул воды, превратившихся в радикальные и молекулярные продукты, без учета рекомбинировавших радикалов, а $G(\text{H})$ включает также $G(e_{aq}^-)$. Из нее видно, что $G(-\text{H}_2\text{O})$ в первом приближении не зависит от типа излучения. Выход радикалов больше для γ - и β -излучения, характеризующегося низкой линейной передачей энергии (более проникающего), а молекулярные продукты преимущественно образуются при облучении тяжелыми слабопроникающими частицами с высокой линейной передачей энергии. Заметно повышение радикальных выходов в кислых растворах по сравнению с нейтральными.

О выходе кислорода при разложении чистой воды можно получить представление на основании данных, приведенных в работе [1].

У. Дюан и О. Шеер, пропуская α -лучи радона через стекла различной толщины, нашли $(O_2)/(H_2O_2)$ близкими к 10, но они работали с незамкнутой системой, в которой кислород и водород уходили из раствора в свободный объем. В более поздних исследованиях, при которых использовались α -лучи ^{210}Po после уменьшения их энергии до 3,5 МэВ, получено значение $(O_2)/(H_2O_2)$, равное $0,08 \pm 0,01$, что хорошо согласуется с теоретически предсказанным значением. Выход атомарного кислорода равен 0,35.

Приведенные в табл. 16 выходы продуктов радиолиза воды измерены при комнатной температуре. С переменной температуры они изменяются незначительно (не более чем на 2% при возрастании температуры от 0 до 100°С).

Химические и физико-химические свойства продуктов радиолиза воды

Продукты радиолиза воды, за исключением молекулярного водорода, весьма реакционноспособны, особенно гидратированный электрон и свободные радикалы Н и ОН, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы которых равны соответственно $-2,7$; $-2,1$ и $+2,06$ [181, 245].

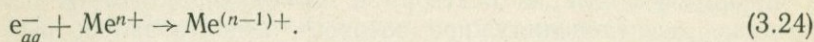
Атомарный водород хорошо известен как сильный восстановитель, причем его восстановительные свойства более резко проявляются с возрастанием рН среды. Он уже при комнатной температуре соединяется с серой, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой и другими неметаллами, выделяет медь, серебро, свинец и некоторые другие металлы из растворов их солей, гидрирует многие углеводороды и жирные органические кислоты.

Говоря о реакционной способности, а также о возможной геохимической роли гидратированных электронов, уместно привести мнение известного американского химика Э. Харта, высказанное им в предисловии к одному из сборников трудов Американского химического общества: «Взаимодействие ионизирующих излучений с жидкой водой приводит к образованию гидратированных электронов. Следовательно, с полным правом можно сказать, что примерно четыре биллиона лет тому назад гидратированные электроны впервые появились на нашей планете. Но эта частица имеет настолько малое время жизни и она настолько неуловима, что только в последние десять лет она была идентифицирована вполне определенно» [181, с. 5].

К настоящему времени свойства и реакции гидратированного электрона уже изучены в такой мере, что он рекомендован в качестве аналитического реактива и для дозиметрии ионизирующих излучений [245].

Гидратированный электрон — самый сильный восстановитель из известных в природе. Он весьма эффективно реагирует

с другими продуктами радиолиза воды, исключая молекулярный водород, в нейтральных и щелочных растворах восстанавливает металлы по реакции



Взаимодействуя с гидрокарбонатами, e_{aq}^- переводит их в карбонаты по реакции

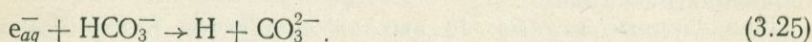


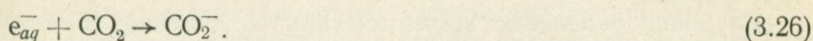
Таблица 17

Константы скоростей реакций e_{aq}^-
с компонентами химического и газового
состава подземных вод [181]

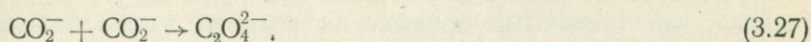
Компонент	k , л/моль·с
UO_2^{2+}	$7,3 \cdot 10^{10}$
HCO_3^-	$< 10^6$
CO_3^{2-}	$< 10^6$
SO_4^{2-}	$< 10^6$
Cl^-	$< 10^7$
Na^+	$< 10^6$
K^+	$< 5 \cdot 10^5$
Mg^{2+}	$< 10^5$
CH_4	$< 10^7$
C_2H_4	$7,6 \cdot 10^7$
C_6H_6	$< 7 \cdot 10^6$
CH_2O	$< 10^7$
$(COOH)_2$	$\sim 7 \cdot 10^7$
<i>d</i> -глюкоза	$< 10^7$
O_2	$1,88 \cdot 10^{10}$
H_2S	$1,35 \cdot 10^{10}$
CO_2	$7,67 \cdot 10^9$

Однако скорость этой реакции невелика ($k < 10^6$ л/моль·с). Малореакционны по отношению к гидратированному электрону также другие анионы основного химического состава природ-

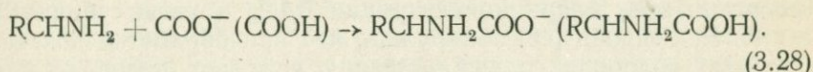
ных вод: Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (табл. 17), а также F^- , Br^- , I^- , OH^- . Его реакция с углекислым газом ($k=7,67 \cdot 10^9$ л/моль·с при $\text{pH}=7$), также несомненно имеет последствия в природе.



Анион CO_2^- , спариваясь, образует оксалаты



При радиационном карбоксилировании аминов в водных растворах возникают различные аминокислоты (аланин, глицин, пролин и др.), которые образуются путем рекомбинации аминных радикалов с радикалами CO_2^- (или COOH):



Если этот процесс протекает в присутствии Na_2S или H_2S , то могут образовываться серосодержащие аминокислоты.

Радикалы OH , HO_2 и перекись водорода (H_2O_2) являются сильными окислителями и слабыми восстановителями (в зависимости от реакции среды и природы растворенного вещества).

Фундаментальное рассмотрение реакций перекиси водорода изложено в монографии [253].

Перекись водорода вследствие окисляющего действия легко растворяет металлы и ее кислый раствор в этом отношении может конкурировать с царской водкой.

Элементарный хлор восстанавливается перекисью водорода до хлор-иона. Аналогично ведет себя бром. В кислой среде наблюдается окисление иодида в элементарный иод, а в щелочной — наоборот, восстановление элементарного иода в иодид.

Элементарная сера не взаимодействует с перекисью водорода, а в других валентных состояниях окисляется до шестивалентного состояния, образуя в водных растворах сульфаты. Сернистый водород окисляется до сульфатной серы только в щелочных растворах, а в кислых — процесс окисления заканчивается на элементарной сере. Окисление сероводорода перекисью водорода сильно катализируется присутствием в растворах железа (имеет значение даже чистота воды, используемой в качестве растворителя). Мышьяк, реагируя с перекисью водорода, образует мышьяковую кислоту.

Конечным продуктом взаимодействия перекиси водорода с нитритом является нитрат. Аммиак очень бурно реагирует с перекисью водорода, иногда со взрывом. Гидразин в зависимости от условий может реагировать с перекисью водорода с образованием азотисто-водородной кислоты HN_3 или же моле-

кулярного азота и воды. В разбавленных водных растворах эта реакция протекает только при наличии катализаторов: кобальта, титана, иодида, меди и железа, находящихся в различных формах.

Глубокое окисление ароматических соединений (бензола и толуола) перекисью водорода происходит с образованием темноокрашенных и коллоидных веществ.

Исследование действия перекиси водорода на углеводы показало, что типичными продуктами реакций являются кислород, водород, окись углерода, муравьиная и другие кислоты и альдегиды.

Перекись водорода классифицируется как неспецифический бактерицид. Опыты показали, что при концентрациях порядка 0,001—0,1% и комнатной температуре она угнетает рост микроорганизмов, а при концентрации 0,1% и выше убивает их.

К. К. Гедройц [65] обнаружил, что при обработке почвы перекисью водорода содержащийся в ней азот превращается в аммиак, кроме того, увеличивается содержание водорастворимых органических и неорганических веществ. Обменные свойства почвы при этом не изменяются.

Перекись водорода по химическому действию эквивалентна двум радикалам OH , но последние превосходят ее своей активностью, особенно в отношении органических веществ. В частности, гибель живых организмов при действии на них радиоактивных лучей вызывается в значительной мере разрушением живых клеток радикалами OH , которые образуются в результате радиолитического разложения воды.

Радикал HO_2 в кислой среде находится в недиссоциированной форме и проявляет окислительные свойства (легко окисляет Fe^{2+}), а в нейтральной и щелочной среде он диссоциирует на ионы H^+ и O_2^- . Ион-радикал O_2^- восстанавливает многие ионы, включая Fe^{3+} .

При радиолитическом разложении водных растворов радикалы H и OH расходуются в реакциях с растворенными веществами — акцепторами радикалов. При этом вещества, способные окисляться, например, I^- , Br^- , Cl^- , Fe^{2+} и др., являются акцепторами радикалов OH , а вещества, способные восстанавливаться, например ионы Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NO_3^- и др., являются акцепторами e_{aq}^- и атомов H .

Естественно, что если один из радикалов расходует в реакциях с растворенным веществом, то соответственно возрастает стационарная концентрация, а иногда и выход молекулярного продукта, образующегося за счет другого радикала, поскольку он сохраняется от расходования по реакциям рекомбинации.

П. И. Долин [87] показал, что растворенные в воде кислород, серная кислота и щелочь (KOH) значительно повышают

стационарные концентрации водорода. Так, в 10^{-4} н и 1 н растворах H_2SO_4 в воде при дозе облучения $2,3 \cdot 10^{20}$ эВ/мл предельное давление H_2 оказалось равным соответственно $1,05 \cdot 10^5$ и $1,80 \cdot 10^5$ Па. В растворах КОН, уже начиная с 10^{-3} н концентрации, выделение водорода сильно увеличивается.

Появление в водных растворах e_{aq}^- радикалов Н и ОН, молекулярных продуктов радиолитического распада воды и их реакции с растворенными веществами вызывают изменение окислительно-восстановительного состояния, а также кислотно-щелочных свойств растворов. При этом если в растворе находится вещество, способное окисляться или восстанавливаться, устанавливается равновесная система, и окислительно-восстановительный потенциал соответствует соотношению активностей окисленной и восстановленной форм. Однако при длительном облучении водных растворов, особенно веществ, имеющих высокий окислительный потенциал, например сульфата и перхлората церия, бихромата и перманганата калия, происходит сдвиг окислительно-восстановительного равновесия в сторону образования восстановленных форм [110].

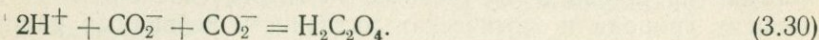
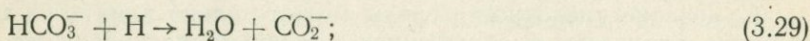
Радикалы-восстановители (e_{aq}^- и Н) имеют более диффузное начальное распределение, чем радикалы ОН [181]. Следовательно, начальная концентрация радикалов ОН в шпоре выше, чем радикалов-восстановителей, и при диффузии в объем раствора последние в большей степени могут избежать рекомбинации по сравнению с радикалами ОН. Этим, по-видимому, объясняется, что как в кислых, так и в нейтральных растворах выход радикалов-восстановителей выше, чем радикалов ОН (см. табл. 16), а также соответствующее снижение окислительно-восстановительного потенциала.

Изменение кислотности среды может сильно влиять на протекание процессов в облученных растворах, поскольку от нее зависят природа и химическая активность первичных радикалов. Общее правило, что в водных растворах многих окислителей и восстановителей кислая среда более благоприятна для протекания восстановительных процессов, а щелочная — для окислительных, по-видимому, сохраняется и при облучении [1]. Вместе с тем в кислой среде происходит конверсия гидратированного электрона в атомарный водород (3.4) и образование ион-радикала H_2^+ , обладающего окислительными свойствами. В нейтральной и щелочной средах наблюдается диссоциация перекисных радикалов и гидроксил-радикалов ($OH \rightleftharpoons H^+ + O^-$), а также конверсия атомарного водорода в гидратированный электрон. Вследствие этого для некоторых систем, например галогенов, в кислой среде в облученных водных растворах равновесие смещается в сторону образования окисленных форм, а в нейтральных и щелочных — в сторону образования восстановленных форм.

**Радиационно-химические превращения
в системах — аналогах гидрохимических
и геохимических систем**

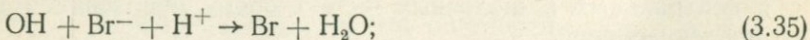
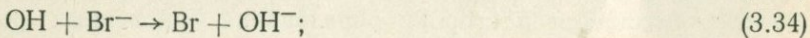
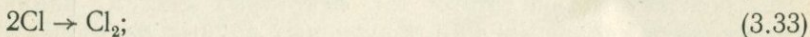
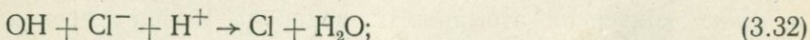
Одними из первых изучались процессы синтеза и разложения воды под действием тяжелых заряженных частиц. К настоящему времени установлено, что скорость реакции $2D_2 + O_2$ под действием α -излучения при обычной температуре примерно на 25—30% ниже скорости реакции $2H_2 + O_2$, подобно тому как скорость термической реакции D_2 с O_2 при $575^\circ C$ примерно на 40% ниже, чем у реакции с участием H_2 . Несколько ниже также скорость реакции $T_2 + O_2$ по сравнению с реакцией $H_2 + O_2$ под действием β -излучения самого трития [143]. С другой стороны, выход продуктов разложения тяжелой воды $G(-D_2O)$ жесткими рентгеновскими лучами несколько выше (4.61), чем при облучении H_2O (4.46), что объясняется более длительной диэлектрической релаксацией D_2O по сравнению с H_2O , позволяющей электрону диффундировать дальше от трека, что ведет к более широкому распределению атомов D , чем H -атомов в обычной воде [223]. По-видимому, это должно быть одной из причин наблюдаемого в подземной гидросфере фракционирования изотопов водорода и, по-видимому, кислорода, что может частично объяснить некоторые случаи несоответствия изотопного состава вод их генезису, определенному по другим геохимическим критериям, а также обогащение дейтерием углеводов [60].

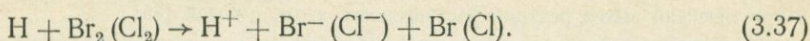
Гидрокарбонаты кальция, натрия и аммония в водных растворах под действием излучения восстанавливаются до щавелевой кислоты по следующему предполагаемому механизму:



Сульфаты довольно устойчивы к действию облучения. В разбавленных и умеренно концентрированных растворах H_2SO_4 наблюдалось образование надсерных кислот (H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$), водорода и кислорода [42].

Ионы галогенов вступают в быстрые реакции с гидроксил-радикалами [223]:



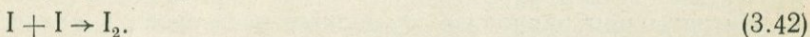
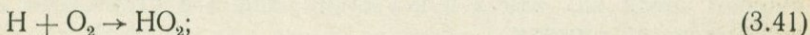
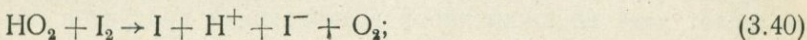
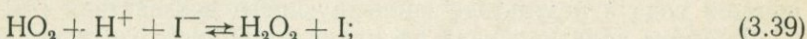
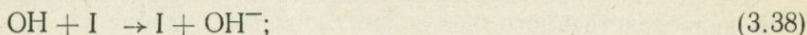


В деаэрированных водных растворах хлоридов и бромидов калия при концентрациях соответственно ниже 3,3 М и 10^{-1} М единственными продуктами радиолиза являются H_2O_2 и выделяющийся газ, представляющий собой гремучую смесь с избытком водорода [23]. При концентрациях КСl и КВг выше указанных в измеримых количествах появляются Cl_2 и Br_2 .

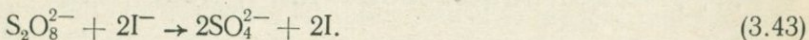
Реакция ионов галогенов с радикалами ОН протекают быстрее, чем реакции последних с органическими веществами, поэтому при наличии в облучаемой системе органики ее окисление будет происходить за счет атомов галогенов, образующихся по реакциям (3.31—3.37).

Образование свободного хлора в концентрированных водных растворах хлоридов, вероятно, происходит и в результате прямого действия излучения на растворенное вещество.

Механизм взаимодействия ионов иода с продуктами радиолиза воды можно выразить следующими реакциями [1]:



Выход G (I_2) возрастает при увеличении концентрации I^- и H^+ . В кислых растворах равновесие в реакции (3.39) смещено вправо, что обуславливает большие начальные выходы I_2 , близкие к 3 (в гетерогенных средах вероятно и более), которые уменьшаются по мере накопления I_2 . Возрастание концентрации I_2 подавляется реакцией (3.40). В нейтральных и щелочных средах равновесие в реакции (3.39) в отсутствие акцепторов H_2O_2 смещено влево. Превращение иодидного иона в атомарный иод может происходить также в результате окисления его персульфатами



Весьма сложными являются системы с азотом и его соединениями.

В работе [85] показано, что растворенный в воде азот под влиянием ионизирующих излучений образует нитрат, нитрит и аммиак. После облучения получают химически активные растворы. В табл. 18 приведены некоторые величины начальных выходов продуктов реакции при превращении до 10%.

Энергетический выход реакций растворенного азота с водой [85]

Давление над раствором, 10^6 Па	Состав газа, %	Выход NO_3^- , мол/100 эВ	Выход NO_2^- , мол/100 эВ	Выход NH_4^+ , мол/100 эВ	Выход связанного азота, атом/100 эВ
1	100 N_2	0,016	0,054	0,108	0,18
1	80 N_2 +20 O_2	0,032	0,021	0,085	0,14
1	50 N_2 +50 O_2	0,028	0,008	0,052	0,09
10	80 N_2 +20 O_2	0,068	0,057	0,205	0,33
50	100 N_2	0,138	0,216	0,472	0,83
100	100 N_2	0,238	0,283	0,730	1,25
150	80 N_2 +20 O_2	0,296	0,171	0,615	1,08
150	100 N_2	0,267	0,342	0,760	1,37

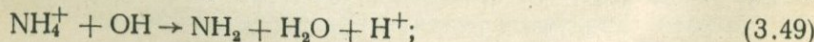
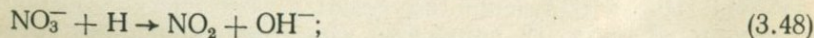
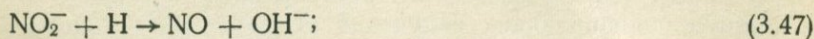
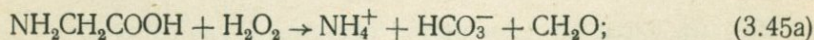
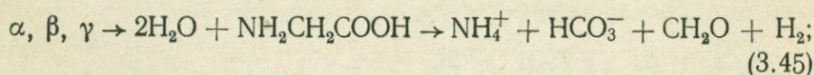
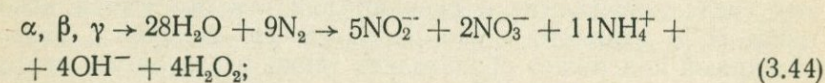
С увеличением интенсивности или продолжительности облучения в нитрат аммония переходит весь растворенный в воде азот.

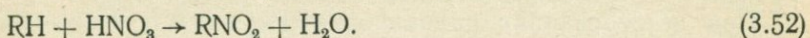
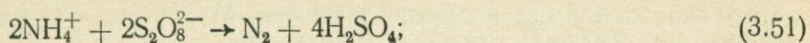
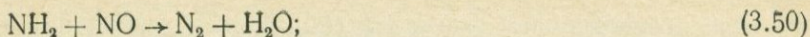
Эта реакция исследуется с целью практического применения для непосредственного получения азотных удобрений в орошаемой воде в результате ионизирующего воздействия [86].

Действие ионизирующей радиации на водные растворы аминокислот дает широкий набор возникающих продуктов, но основным среди них как в присутствии, так и в отсутствии воздуха является аммиак.

Нитраты при радиоллизе их водных растворов в качестве главного продукта дают нитрит, кроме того, в зависимости от условий образуются H_2 , O_2 , H_2O_2 , N_2 , NO , NO_2 . При облучении водных растворов нитритов происходит образование нитратов и H_2 , а также NO и NO_2 [1].

Превращения азота и его соединений в водных растворах под действием излучений могут быть схематизированы следующим набором реакций:



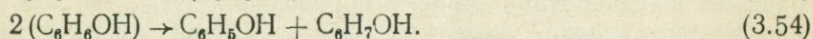
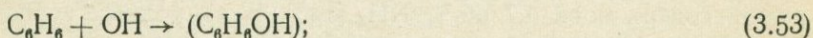


Органические галогениды в соответствии с радиационно-химическими выходами радикалов считаются наиболее чувствительными к излучению соединениями. Но выходы продуктов их радиолитического разложения близки по величине к выходам, наблюдавшимся для органических соединений других классов, что, вероятно, связано с эффектом «клетки».

Действительно, введение трифенилметана с целью акцептирования радикалов при облучении бромистого этила электронами и рентгеновскими лучами дало десятикратное увеличение радиационно-химического выхода НВг [81].

Целлюлоза легко подвергается заметным изменениям под действием излучения уже при дозе 10^3 Дж/кг, а при дозе 10^6 Дж/кг полностью растворяется в воде [81].

При радиолитическом разложении деаэрированных водных растворов бензола образуется фенол:



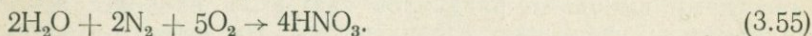
Радиолитические превращения цистеина и глутатиона (аминокислот, содержащих серу) сопровождаются выделением сероводорода, а при глубоком окислении выделяются также аммиак, элементарная сера, сульфат-ион и аланин. Выход сероводорода в водных растворах цистеина, насыщенных воздухом, составляет 0,5 молекул/100 эВ, а в деаэрированных растворах возрастает до 2 молекул/100 эВ [196].

В зоне контакта подземных вод с нефтяными и газовыми месторождениями основными являются реакции радиационно-химического преобразования N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и других углеводородов. Отличительная их черта — преобладание окисления над всеми другими процессами, инициируемыми α -излучением, поскольку выделяющийся при радиолитическом разложении подземных вод молекулярный водород более инертен в реакционном отношении. Он имеет низкую молекулярную тормозную способность и на его долю приходится лишь небольшая часть ионизации. Поэтому он не всегда вступает в химические реакции и под действием облучения, значительно уступая в этом выделяющимся вместе с ним кислороду и хлору, хотя и участвует в процессах гидрирования углеводородов и азота.

При облучении даже атмосферного воздуха образуется обширный набор продуктов реакции. Наряду с окислами азота в нем в небольших количествах образуются аммиак, окись уг-

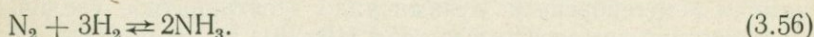
лерода, углеводороды, формальдегид, дициан, синильная кислота, гидроксиламин и другие вещества. Многие из них обнаружены в атмосферных осадках и воздухе.

При исследованиях радиационно-химического взаимодействия N_2 и O_2 во влажном воздухе было обнаружено, что в нем образуется HNO_3 по реакции



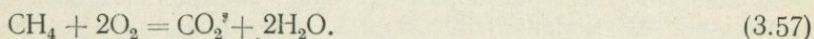
По-видимому, по реакциям (3.44) и (3.55) под воздействием космических и солнечных лучей образуется какая-то часть нитратов, присутствующих в атмосферной воде.

В газовых залежах более распространенной должна быть реакция

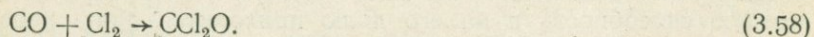


Ее принципиальная возможность была показана С. Линдом и Д. Бардвеллом, вычислившими, что при обычной температуре равновесие этой реакции под действием α -лучей достигается в смеси, содержащейся 9,09 об. % NH_3 . Позже было экспериментально найдено, что при $24^\circ C$ равновесие устанавливается в смеси, содержащей 4,7 об. % NH_3 [143]. В природных условиях равновесие сдвинуто в сторону образования NH_3 , так как он, растворяясь в воде, уходит из сферы реакции (газовой залежи).

Окисление CH_4 под действием α -излучения протекает до полного превращения метана в воду и углекислый газ, причем глубокое окисление происходит даже при большом недостатке O_2 по реакции



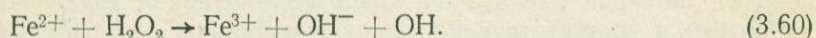
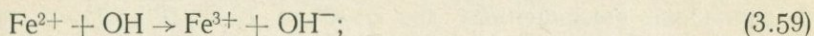
Радиационно-химическое хлорирование углеводородов и других органических и неорганических веществ может приводить к образованию в земной коре таких соединений, как RH_4Cl , CH_3Cl , $NOCl$, CCl_2O , $SiCl_4$, CCl_4 и др. Синтез этих соединений под действием излучений протекает очень эффективно. Иногда, как в случае образования фосгена по реакции (3.58), он носит цепной характер с исключительно большими выходами (вплоть до 250000 молекул/100 эВ) [143]



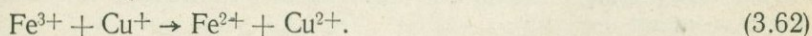
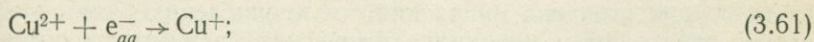
В результате радиационно-химического связывания хлора на контакте подземных вод с углеводородными залежами и пластами угля может изменяться коэффициент r_{Na}/r_{Cl} в сторону его повышения, что недоучитывается гидрогеологами.

Радиоактивные излучения должны оказывать большое влияние на формы нахождения элементов в природных водах и являться важным фактором их миграции в земной коре.

Хорошо известно [1, 31], что в сернокислых водных растворах под влиянием излучения происходит окисление железа по реакциям:

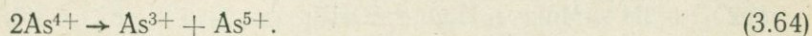
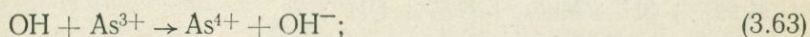


Если в систему добавить какие-либо активные органические вещества и сульфат меди, то наблюдается обратный процесс: даже в присутствии кислорода воздуха происходит восстановление Fe^{3+} , так как под воздействием облучения ионы Cu^+ быстро реагируют с трехвалентным железом:



Аналогично протекают многочисленные другие окислительно-восстановительные реакции в водных растворах и суспензиях. Многие из них в последнее время усиленно изучаются с целью извлечения металлов из руд, концентратов и т. п. Полученные результаты безусловно представляют интерес для анализа гидрогеохимических процессов.

В растворах арсенита и в отсутствии воздуха мышьяк окисляется до пятивалентного состояния и затем устанавливается стационарная концентрация между As^{3+} и As^{5+} по следующему возможному механизму [1]:



При действии излучения на золи Fe_2O_3 решающее значение имеют процессы восстановления железа на поверхности частиц и переход двухвалентного железа в водный раствор, следствием чего является коагуляция золя. При дозе излучения $6,2 \cdot 10^{19}$ эВ/см³ (10^4 Дж/кг) концентрация Fe^{2+} в растворе оказалась равной $4,95 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л (исходная концентрация золя Fe_2O_3 0,31 г/л) [160].

Под действием рентгеновского излучения на золе Cr_2O_3 с возрастанием дозы от 0 до $108 \cdot 10^{19}$ эВ/см³ концентрация Cr^{6+} в водном растворе увеличилась от 0 до $3,2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л [160]. В других условиях наблюдалось восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} [110].

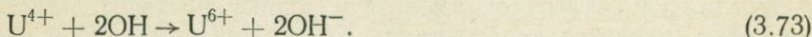
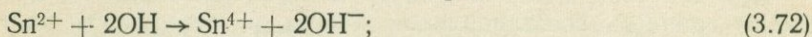
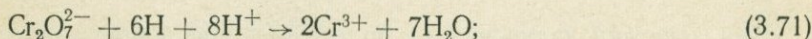
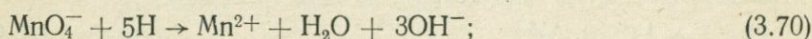
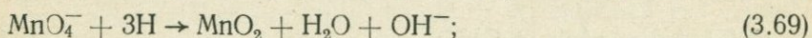
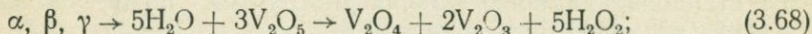
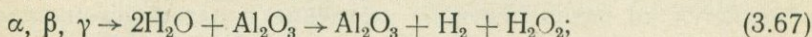
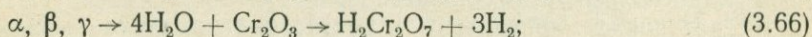
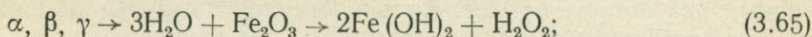
Золи и высшие окислы марганца, ванадия, олова и церия восстанавливаются под действием излучения до низших окислов, а окись титана дает перекисные соединения.

Рядом исследователей было изучено окисление четырехвалентного урана до шестивалентного радикалами OH под действием γ -излучения [1].

Полученные данные по ртути показывают, что радиационно-химическое восстановление ртути в водных растворах ее солей имеет место во всех средах: воздушной, азотной и водородной. В диапазоне поглощенных доз от 0 до $12,95 \cdot 10^{19}$ эВ/мл происходит линейное уменьшение концентрации ионов двухвалентной ртути и соответствующее увеличение ионов одновалентной ртути. Значения рН уменьшаются во всех средах для всех исследованных солей ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и HgCl_2) [198].

Приведенные примеры показывают, что действие излучения на водные растворы и суспензии соединений элементов с переменной валентностью, находящихся в высших степенях окисления, приводит к их восстановлению, а элементов, находящихся в низших степенях окисления, — к окислению, что способствует переходам и миграции химических элементов в системе порода—вода.

Схематически некоторые окислительно-восстановительные процессы, протекающие под воздействием радиоактивных излучений на водные золи и растворы соединений металлов с переменной валентностью, можно представить, помимо уравнений (3.59) — (3.64), в виде следующих реакций:

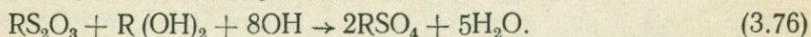
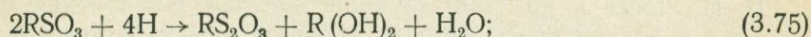


Но, пожалуй, наиболее интересной с гидрогеохимических позиций является система вода—сульфиды.

При облучении золя CdS (концентрация 300 мг/л) дозой порядка $5 \cdot 10^{19}$ эВ/мл (10^4 Дж/кг) он полностью перешел в истинный раствор в результате превращения его в легкорастворимый CdSO_4 [196]. При этом величина рН понизилась примерно от 6 до 4.

Аналогично ведут себя под облучением водные золи других сульфидов (Ag_2S , NiS , Au_2S , Na_2S , In_2S_3 , CoS , HgS , Ti_2S и др.). Предполагается, что радиационное окисление сульфидов может найти практическое применение для извлечения рассеянных и редких элементов из сульфидных руд. Оно несомненно играет важную роль в процессах мобилизации и выноса рудных компонентов из горных пород.

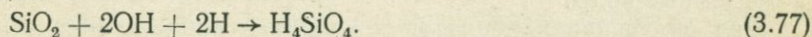
Преобразование сульфидов в водных суспензиях и золях, а также в водонасыщенных горных породах можно отразить в виде следующей схемы, где $R = H_2, Ag_2, Au_2 \dots Cu, Zn, Pb, Hg, Fe, Co, Ni \dots$



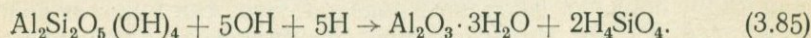
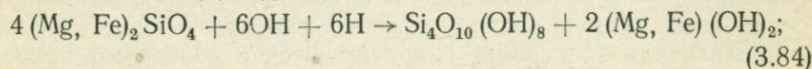
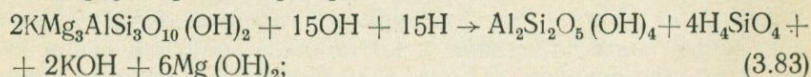
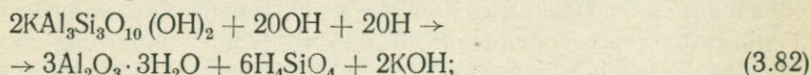
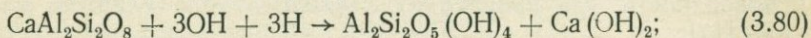
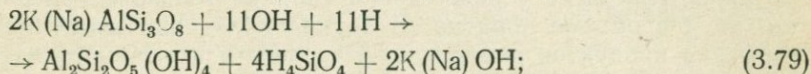
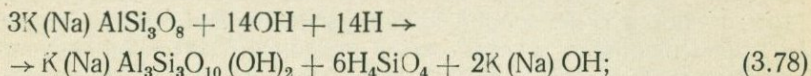
Радиационное окисление водных суспензий сернистых соединений использовалось для удаления серы из сернистых нефтей и сырого бензола. Во фракциях сырого бензола Руставского металлургического комбината, облученных совместно с водой частицами высоких энергий, процент серы снизился от 1,0 до 0,05 при дозе $2,4 \cdot 10^{19}$ эВ/мл, при поглощении $2,4 \times 10^{20}$ эВ/мл сера была удалена полностью [196].

Уже в первые годы работы с радиоактивными препаратами было замечено, что стекло «пирекс» и плавный кварц разрушаются в процессе длительного облучения α -частицами. Поэтому для солей радия и их растворов, для радона и других высокоактивных α -излучателей рекомендуется использовать сосуды, изготовленные только из «мягкого» стекла [143].

По-видимому, механизм разрушения кварца включает реакцию:



Аналогично можно записать реакции продуктов радиолиза воды и силикатов — калиевого (или натриевого) полевого шпата (3.78), (3.79), анорита (3.80), мусковита (3.81); (3.82), флогопита (3.83), оливина (3.84), каолинита (3.85) и др.



Как видно из реакций (3.78)—(3.85), под действием продуктов радиолиза воды исходные силикаты превращаются в глинистые минералы (каолинит), кремнекислоту и гидроокись алюминия, а в конечном итоге в окислы и гидроокислы с освобождением щелочных и щелочноземельных металлов.

Б. И. Лосев и др. [148] изучали действие γ -излучения Co^{60} на угли в водной среде и среде четыреххлористого углерода с целью растворения и извлечения германия. При дозе облучения 10^6 Дж/кг в водной среде выход германия составил до 50% от первоначального его содержания в угле. В практике извлечения редких и рассеянных элементов из минералов полиметаллических руд и угля важен метод хлорирования. В рассматриваемой работе это явление было использовано для извлечения германия из углей в четыреххлористом углероде (источнике атомарного хлора). При интегральной дозе 10^6 Дж/кг весь содержащийся в буром угле германий перешел в жидкую фазу. В аналогичных экспериментах суспензия угля в четыреххлористом углероде в процессе облучения поглощала около 4 вес. % хлора [81]. Эти эксперименты открывают еще ряд возможных следствий радиолиза подземных вод с высоким содержанием хлоридов, при котором выделяется свободный хлор, например хлорирование органических веществ и перевод микроэлементов из адсорбированного состояния в горных породах в подземные воды.

При облучении карбонатов и хлоридов наблюдается незначительное газообразование с выделением соответственно углекислого газа и хлора [17, 224].

Безводная соль BaCl_2 разлагается под действием гамма-радиации на Ba и Cl_2 . Радиационно-химический выход хлора составляет тысячные доли на 100 эВ поглощенной энергии. При этом, начиная с некоторой величины дисперсности, он стремится к насыщению, т. е. становится независимым от дисперсности, что свидетельствует о разложении соли не только с поверхности, но и в объеме образца. В период облучения имеет место диффузия продуктов радиолиза, в частности атомарного хлора, к поверхности, где происходит слияние атомов хлора в молекулы [17].

Весьма интересные результаты получены при исследовании образования и химических свойств продуктов радиолиза щелочно-галогидных соединений в работе [230]. При облучении указанных веществ образуются разнообразные радиационные дефекты, включая *F*-центры окраски, газовыделение галогенов, локальные зоны плавления и коллоидные металлические центры. При растворении в воде облученных щелочно-галогидных соединений радиационные дефекты гидролизуются, например *F*-центры, или электроны, гидратируются и реагируют по реакции (3.2), образуя свободный водород. Это, как будет показано ниже (см. гл. 6), имеет важное геохимическое значение на

месторождениях калийных солей, где соль длительное время подвержена облучению в результате распада радиоактивного изотопа К-40.

В последние годы установлено, что самооблучение и внешнее облучение твердых тел оказывают влияние на их химическую устойчивость и процессы, протекающие на границе раздела двух фаз (адсорбцию, изотопный обмен, испарение, растворимость и др.) [224].

Особый интерес для гидрогеохимии представляют исследования радиационно-химических процессов в гетерогенных системах. И хотя изучение гетерогенного радиолиза находится на самой начальной стадии и еще не выяснена картина явления в целом, полученные данные показывают, что гетерогенность системы вода — горная порода повышает эффективность ее радиолитического преобразования.

В ряде работ показано, что радиационно-химический выход для гетерогенных процессов возрастает по сравнению с выходом в гомогенной системе. Так, в работе [192], в которой изучалось совместное действие γ -радиации и катализаторов (SiO_2 , Al_2O_3 , алюмосиликатов, MgO , ZrO_2 , ZnO , NiO , Ni и др.) на дегидрирование циклогексана, установлено, что значение радиационно-химического выхода водорода более чем в 10 раз превышает радиационный выход гомогенного радиолиза. При этом большой радиационной каталитической активностью характеризовались SiO_2 , Al_2O_3 и алюмосиликаты, которые практически не работают в обычном каталитическом процессе даже при высоких температурах.

Как отмечает Г. М. Жаброва [98], реакция дегидрирования циклогексана до бензола в интервале температур ниже 20°C является термодинамически запрещенной и идет только за счет энергии излучения, которая может передаваться к молекулам циклогексана через твердое тело. Радиационный гетерогенный процесс резко отличается от гомогенного. Гомогенный радиолиз циклогексана не доходит и до бензола, а при гетерогенном каталитическом радиолизе осуществляются реакции изомеризации, крекинга и конденсации, т. е. происходит ускорение термодинамически невозможных реакций.

Механизм передачи энергии от твердого тела к адсорбированным на поверхности молекулам большинство исследователей связывают с взаимодействием молекул, находящихся на границе раздела, со свободными электронами или дырками, возникшими в объеме твердого тела под воздействием облучения и затем мигрировавшими в поверхностный слой, или же с экситонным возбуждением.

В работах [225, 227] предложена гипотеза химического участия поверхности кремнеземистых соединений в радиационно-химических превращениях в адсорбированном слое. Предполагается, что при облучении углеводородов, сорбированных на

поверхности силикагеля, своеобразная роль поверхности состоит в том, что в радиационно-химических превращениях участвуют «горячие» атомы Н и поверхностные радикалы $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$, образующиеся при расщеплении $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ связи в поле излучения. Показано, что химическая реакция между радикалами $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ и сорбированными молекулами гексана и бензола может протекать даже при температуре жидкого азота. Передача энергии из объема кремнеземистых частиц к поверхности происходит по системе силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в виде электронного возбуждения. Имеет место разрыв только поверхностных связей $\text{O}-\text{H}$, которые являются дефектом структуры в системе силоксановых связей.

Последняя точка зрения представляет большой интерес, так как именно химическая сторона взаимодействия между сорбентом и адсорбентом в случае водных растворов, связанных с горными породами, ответственна за необратимые изменения их состава и свойств.

Независимо от механизма, сам факт передачи поглощенной энергии излучения из объема твердого тела к поверхностным слоям имеет чрезвычайно большое значение для гидрогеохимии, так как источники излучения в горных породах нередко распределены в их объеме, на глубинах, превышающих длину пробега (тормозного пути) ионизирующих частиц, и в этом случае требуется принципиальная возможность подвода энергии излучения к реакционной зоне — жидкой фазе.

Известно [134, 136], что свободные радикалы и окислители, образующиеся при радиолитизе воды, вступают в химические реакции с молекулами белка, нуклеопротеидов, ферментов и других жизненно важных соединений. Образующиеся при этом радиотоксины нарушают нормальный обмен веществ и оказывают поражающее действие на живой организм, убывая его или ингибируя процессы жизнедеятельности. Радиочувствительность организмов возрастает по мере уровня их организации. Летальная доза для животных составляет обычно единицы и десятки джоулей на килограмм, а для одноклеточных организмов она измеряется сотнями и тысячами джоулей на килограмм. Природные ионизирующие излучения на поверхности Земли оказывают мало заметное биологическое действие даже на высшие живые организмы. Поэтому казалось, что нет никаких оснований ожидать заметного биологического действия естественных радиоактивных излучений на бактериальную микрофлору в горных породах. Однако исследования, выполненные с целью объяснения установленной обратной зависимости между ураноносностью подземных вод и повышенной гамма-активностью пород, с одной стороны, и интенсивностью развития углеродородокисляющих бактерий, — с другой стороны [201, 242] в лаборатории № 15 ВНИИЯГГ показали, что при повышенном фоне радиации в горных породах последняя влияет на жизне-

деятельность бактерий. Это отчетливо видно на рис. 21, построенном по данным 10 образцов с активностью $(2-4) \cdot 10^{-13}$ А/кг и 10 образцов с активностью $(15-35) \cdot 10^{-13}$ А/кг.

Поскольку повышенным фоном радиации в экспериментах обладали в основном образцы глин, а низким — пески и в единичных случаях известняки и известковистые глины, был поставлен опыт для образцов глин и песков со средним значением гамма-активности $(6-14) \times 10^{-13}$ А/кг (см. рис. 21). Результаты этого опыта показали, что литологический состав горных пород не оказывает существенного влияния на биогеогенность. Это же подтверждается и данными большого числа образцов (120 образцов), свидетельствующими о том, что более радиоактивные пески оказывают большее ингибирующее действие на жизнедеятельность бактерий, чем менее активные (в данном случае) глины.

Статистическая обработка данных микробиологических и радиометрических определений, выполненная Т. В. Токаревой, дала значение коэффициента корреляции между показателями биогеогенности подпочвенных отложений и их радиоактивностью равное $-0,68 \pm 0,03$ [242].

Таким образом, естественная радиоактивность горных пород ингибирует жизнедеятельность некоторых видов углеводородокисляющих бактерий. По-видимому, в таких структурно и химически сложных гетерогенных системах, как горные породы, всегда в той или иной мере насыщенных водой, создаются особо благоприятные условия для миграции энергии радиоактивных излучений к активным биологическим центрам, а также для протекания каталитических и цепных ре-

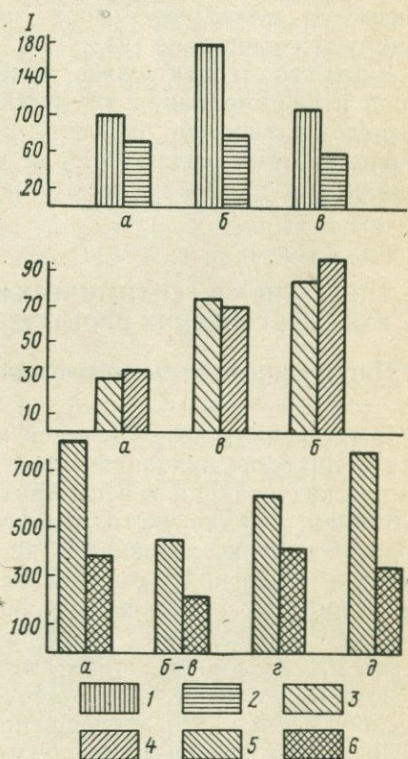


Рис. 21. Зависимость интенсивности развития углеводородокисляющих бактерий I от гамма-активности образцов [242]

Бактерии: а — метаноокисляющие; б — пропаноокисляющие; в — бутаноокисляющие; г — пентаноокисляющие; д — гексаноокисляющие. Образцы со средними значениями гамма-активности (в 10^{-13} А/кг): 1 — 2—4; 2 — 15—35; 3 — 6—14 (песок); 4 — 6—14 (глина); 5 — 3—11 (глина); 6 — 8—26 (песок)

акций окисления, нарушающих нормальные ферментативные процессы в живых клетках.

В то же время среди бактерий, в том числе углеводород-окисляющих, известны культуры, устойчивые к облучению. Более того, повышенный уровень радиоактивных излучений оказывает на жизнедеятельность некоторых видов бактерий стимулирующее действие [243, 283].

Учитывая тесную связь процессов преобразования горных пород и формирования химического состава подземных вод с жизнедеятельностью бактерий, можно сделать вывод, что радиолит системы вода — порода проявляет свое геохимическое влияние и в биогеохимическом направлении.

Глава 4.

ЭНЕРГЕТИКА И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАДИОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Поглощенные дозы излучений в горных породах

Поглощенная доза является исходным параметром для расчета количества накопившихся или израсходованных продуктов химических реакций в веществах под действием ионизирующих излучений. Однако чисто химическим аспектом ее значение для геологических исследований не исчерпывается. В последнее время в геологии с успехом используются новейшие физические приборы, позволяющие внедрение принципиально новых методов определения возраста геологических образований. Среди них можно отметить интенсивные исследования по термолюминесценции и мессбауэровской спектроскопии минералов. Предполагается, что усовершенствование методов определения поглощенных доз радиации будет способствовать превращению термолюминесцентного и мессбауэровского методов в надежные методы абсолютной геохронологии.

В геологических условиях, в отличие от лабораторных дозиметрических систем, где возможно рассеяние излучения за пределы дозиметра, энергия радиоактивных излучений в горных породах поглощается полностью. Следовательно, мощность поглощенной дозы отождествляется с мощностью дозы излучений.

На этом основании поглощенные дозы или мощности поглощенных доз естественных радиоактивных излучений в горных породах нетрудно подсчитать, исходя из содержания в них радиоактивных элементов и энергии, выделяемой при их превращениях в устойчивые изотопы. В справочных и монографических изданиях [83, 244] представлены энергетические характеристики излучения для трех распространенных в природе радиоактивных рядов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Из приведенных в них

данных видно, что значения суммарной энергии превращения радиоактивных изотопов урано-радиевого, урано-актиниевого и ториевого рядов в стабильные продукты превышает 40—50 МэВ. Однако простое суммирование энергий, приведенных в справочных таблицах, с целью определения поглощенной дозы очевидно привело бы к погрешности, так как все виды излучения почти для всех изотопов не являются моноэнергетическими и в таблицах приведены, как правило, максимальные значения энергии.

Более строго выделяющуюся энергию можно определить по соотношению $E = \Delta mc^2$, где Δm — разность масс начальных и конечных продуктов распада; c — скорость света. Ее величины, полученные нами на основе современных данных о массах изотопов [244], представлены в табл. 19. Как видно из табл. 19,

Таблица 19

Разница в массах, МэВ

Материнское вещество	Конечные продукты	По И. Ф. Вовку [48] 1971	По М. Стерну [14]	
			1949 г.	1952 г.
^{238}U	$^{206}\text{Pb} + 8\ ^4\text{He}$	51,7	52,2	51,6
^{235}U	$^{207}\text{Pb} + 7\ ^4\text{He}$	46,4	47,2	46,2
^{232}Th	$^{208}\text{Pb} + 6\ ^4\text{He}$	42,8	44,4	42,6

результаты нашего расчета незначительно отличаются от результатов последнего расчета М. Стерна.

На основании данных табл. 19 за вычетом энергии, уносимой нейтрино, можно вычислить количество поглощенной энергии при распаде 1 г i -го радиоактивного элемента в единицу времени (ω_i), т. е. мощность поглощенной дозы.

$$\omega_i = \sum_j E_{ij} A_{ij}, \quad (4.1)$$

где E_{ij} — поглощенная энергия единичного распада j -го изотопа i -го элемента; A_{ij} — активность 1 г радиоактивного изотопа.

Активность легко определить, исходя из закона радиоактивного распада

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (4.2)$$

где N_0 — число атомов данного изотопа в момент времени $t=0$; N — число атомов данного изотопа к моменту t ; λ — константа распада.

После несложных преобразований нетрудно получить для активности j -го изотопа i -го элемента следующее выражение:

$$A_{ij} = \frac{N A m_{ij} \lambda_{ij}}{M_{ij}}, \quad (4.3)$$

где m_{ij} , M_{ij} , λ_{ij} — соответственно масса, атомная масса и постоянная распада j -го изотопа i -го элемента; N_A — число Авогадро. Для 1 г вещества $m_{ij} = c_{ij}$ — содержание j -го изотопа в естественной смеси изотопов i -го элемента. Если учесть коэффициент перехода ($k_{\text{п}}$) от одних энергетических единиц (МэВ) к другим (джоулям), расчетная формула будет иметь вид:

$$\omega_i = \sum_j \frac{N_A E_{ij} c_{ij} \lambda_{ij}}{k_{\text{п}} M_{ij}} = \left[\sum_j \frac{9,65 \cdot 10^{13} E_{ij} c_{ij} \lambda_{ij}}{M_{ij}} \right], \text{ Вт/кг.} \quad (4.4)$$

Результаты вычислений по формуле (4.4) приведены в табл. 20. В ней также приведены результаты аналогичных вычислений других авторов.

Таблица 20

Энергетическая характеристика распада главных радиоактивных элементов земной коры

Изотоп	Содержание в естественной смеси изотопов, % [244]	Константа распада, год ⁻¹ [239]	Поглощенная энергия				
			по И. Ф. Вовку, 1971 г. [48]		по Ф. Берчу, 1954 г. [14]		по К. Ранкама, 1956 г. [200]
			МэВ	Дж/кг (за год)	МэВ	Дж/кг (за год)	Дж/кг (за год)
²³⁸ U	99,274	1,54 · 10 ⁻¹⁰	46,7	2940	47,4	2970	
²³⁵ U	0,7205	9,72 · 10 ⁻¹⁰	44,3	17600	45,2	17900	
U _{общ}				3050		3080	3140
²³² Th	100	4,99 · 10 ⁻¹¹	39,6	840	39,8	840	850
⁴⁰ K	0,0118	5,30 · 10 ⁻¹⁰	0,71	880	0,71	920	
⁴⁰ K				0,104		0,109	0,109
⁸⁷ Rb	27,85	1,39 · 10 ⁻¹¹	0,044	0,68	0,044	0,54	
Rb _{общ}				0,19		0,15	0,16

Как видно из табл. 20, результаты расчета выделяющейся энергии, выполненного автором, для U и Th практически не отличаются от результатов расчета Ф. Берча, а по K и Rb небольшое расхождение связано с различиями в принятых константах распада. В расчетах Ф. Берча константы равны: для K $5,5 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹, а для Rb $1,1 \cdot 10^{-11}$ год⁻¹.

Для определения поглощенной дозы в горной породе достаточно просуммировать вклады поглощенной энергии распада различных радиоактивных элементов за тот или иной промежуток времени с учетом изменения концентрации радиоактивных изотопов за этот промежуток времени.

Если p_i — современное весовое содержание i -го элемента в горной породе; c_{ij} — современное распределение изотопов в естественной смеси; а t — текущая координата времени, то зна-

чение весового содержания i -го элемента в породе для любого момента времени (p_i') равно

$$p_i' = p_i \sum_j c_{ij} e^{-\lambda_{ij} t}. \quad (4.5)$$

Здесь положительным направлением оси времени считается будущее, отсчитываемое от настоящего времени.

Значение мощности поглощенной дозы в горных породах R в любой момент времени можно записать в виде

$$R = \sum_i \omega_i p_i'(t), \quad dD = R(t) dt. \quad (4.6)$$

Проинтегрировав выражение (4.6) для интервала времени от T_1 до T_2 , получаем значение поглощенной дозы за этот период

$$\begin{aligned} D &= \int_{T_1}^{T_2} R(t) dt = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \omega_i p_i'(t) dt = \sum_i \omega_i p_i \left(\sum_j c_{ij} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\lambda_{ij} t} dt \right) = \\ &= \sum_i \omega_i p_i \left[\sum_j c_{ij} \frac{1}{\lambda_{ij}} (e^{-\lambda_{ij} T_1} - e^{-\lambda_{ij} T_2}) \right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Таким образом, выражение для расчета поглощенной дозы за период времени T_1 (в прошлом) и T_2 (в будущем) имеют следующий вид

$$D_{\pi} = \sum_i \omega_i p_i \left[\sum_j c_{ij} \frac{1}{\lambda_{ij}} (e^{\lambda_{ij} T_1} - 1) \right]; \quad (4.8a)$$

$$D_{\sigma} = \sum_i \omega_i p_i \left[\sum_j c_{ij} \frac{1}{\lambda_{ij}} (1 - e^{-\lambda_{ij} T_2}) \right]. \quad (4.8b)$$

Выражения (4.8a) и (4.8b) применимы для расчета поглощенной дозы в безводной и водонасыщенной горных породах в естественных условиях и в условиях захоронения радиоактивных стоков, если известна величина p_i , под которой в этих случаях понимается средняя концентрация радиоактивного элемента в единице массы водонасыщенной горной породы. Она определяется по содержанию радиоактивных элементов в безводной горной породе p_{in} и в подземной или сточной воде p_{iv} , пористости n , объемной массе водонасыщенных пород δ и воды ρ

$$p_i = p_{in} \left(1 - \frac{n\rho}{\delta} \right) + p_{iv} \frac{n\rho}{\delta} = p_{in} + \frac{n\rho}{\delta} (p_{iv} - p_{in}). \quad (4.9)$$

В табл. 21 приведены результаты расчета поглощенной дозы в водонасыщенных горных породах с кларковым содержанием радиоактивных элементов. Расчет производился по фор-

Средние значения поглощенных доз в главных типах пород земной коры

Показатель	Осадочные породы			Изверженные породы	
	глинистые	песчаные	карбонатные	граниты	базальты
Содержание элементов (по К. Турекяну и К. Ведеполу, %):					
U	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Th	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
K	2,66	1,07	0,27	3,36	0,83
Параметры пород:					
n , %	21	10	24	1,7	1,7
δ , г/см ³	2,5	2,5	2,2	2,7	2,9
Поглощенная доза (в Дж/кг) за период вре- мени, годы:					
1	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
10	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$0,4 \cdot 10^{-1}$	$0,8 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^{-1}$
10^4	$2,2 \cdot 10^2$	$0,4 \cdot 10^2$	$0,8 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$	$0,7 \cdot 10^2$
10^8	$2,2 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^6$	$0,8 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	$0,7 \cdot 10^6$
10^9	$2,3 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^7$	$0,9 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$	$0,7 \cdot 10^7$
$4 \cdot 10^9$	$11,1 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^7$	$12,3 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^7$
$5 \cdot 10^9$	$15,3 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^7$	$15,9 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$

муле (4.8а). Плотность воды ρ в расчетах принята равной 1 г/см^3 , а концентрация радиоактивных элементов в воде не учитывалась (обычные концентрации в воде $U \sim 10^{-6} \text{ г/л}$, $Th \sim 10^{-8} \text{ г/л}$ и $K \sim 10^0 \text{ г/л}$ на два-три порядка ниже содержания их в горных породах, поэтому при расчете средних поглощенных доз в породах земной коры ими можно пренебречь). Значения n и δ приняты в среднем для осадочного, гранитного и базальтового слоев по данным табл. 1 и 4.

Из табл. 21 видно, что даже при кларковом содержании радиоактивных элементов в горных породах поглощенная доза за период времени порядка 10^5 — 10^7 лет и более выражается величинами, достаточными для заметного преобразования горных пород и изменения химического состава подземных вод.

Поскольку информация о радиоактивности горных пород чаще всего выражена в их гамма-активности, а поглощенные дозы выражаются в джоулях на килограмм, требуется установление соответствия между ними.

Связь между мощностью дозы гамма-излучения (в амперах на килограмм) и поглощенной за год энергией радиоактивных излучений в горных породах (в джоулях на килограмм) можно найти в результате решения системы уравнений (1.1) и (4.6).

Результаты вычислений в предположении, что избыточная гамма-активность пород по сравнению с фоновой, обусловленной кларковым содержанием элементов, имеет равновесную урановую природу, приведены в табл. 22.

Таблица 22

Связь между мощностью дозы гамма-излучения в амперах на килограмм и поглощенной в горных породах дозы в джоулях на килограмм за год

Гамма-активность 10^{-13} А/кг	Поглощенная доза (10^{-2} Дж/кг) при $\delta=2,5$ г/см ³ и значениях n , %						
	0	5	10	15	20	25	30
<i>Глинистые породы</i>							
0,7	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13
7,0	1,43	1,40	1,37	1,34	1,32	1,29	1,26
12	2,43	2,38	2,33	2,28	2,24	2,19	2,14
36	11,3	11,0	10,8	10,6	10,4	10,2	10,0
72	24,4	23,9	23,4	22,9	22,4	22,0	21,5
360	130,5	127,9	125,3	122,7	120,1	117,5	114,9
720	363,1	257,8	252,6	247,3	242,0	236,8	231,5
<i>Песчаные породы</i>							
0,7	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09
3,0	0,40	0,39	0,38	0,38	0,37	0,36	0,36
7,0	1,96	1,92	1,88	1,84	1,80	1,76	1,72
36	12,6	12,3	12,1	11,8	11,5	11,3	11,1
72	25,8	25,3	24,8	24,3	23,7	23,2	22,7
360	131,8	129,2	126,5	123,9	121,3	118,6	116,0
720	264,3	259,0	253,7	248,4	243,2	237,9	232,6
<i>Карбонатные породы</i>							
0,7	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19	0,19	0,18
3,0	0,84	0,82	0,80	0,79	0,77	0,76	0,74
7,0	2,40	2,35	2,30	2,25	2,21	2,16	2,11
36	13,0	12,7	12,5	12,2	12,0	11,7	11,4
72	26,3	25,8	25,2	24,7	24,2	23,7	23,2
720	264,7	259,4	254,1	248,8	243,5	238,2	232,9

Поглощенные дозы радиоактивных излучений в подземных водах палеозойских отложений в зоне свободного водообмена в соответствии с возрастом вод, колеблющемся от 0,5—1 до 10^4 — 10^5 лет, и средней радиоактивностью горных пород (10 — 15) $\cdot 10^{-13}$ А/кг изменяется от 0,01 до 10^3 Дж/кг.

В зоне весьма затрудненного водообмена [26] расчетный возраст подземных вод близок к возрасту водовмещающих по-

род, что согласуется с геохимическими данными о преимущественном распространении здесь седиментогенных вод. Ниже при расчетах поглощенных доз в горных породах и подземных водах рассматриваемой зоны (табл. 23) принят средний возраст водовмещающих пород.

Таблица 23

Поглощенные дозы радиоактивных излучений в горных породах и седиментогенных подземных водах песчаных палеозойских коллекторов и глинистых водоупоров

Геологический индекс	Пористость пород, n	Объемная масса пород, δ	Радиоактивность пород, 10^{-13} А/кг	Содержание, %			Мощность дозы $R, 10^{-2}$ Дж/кг·год	Возраст $t, 10^6$ лет	Доза $D, 10^6$ Дж/кг
				K	Th·10 ⁴	U·10 ⁴			
<i>Песчаные коллекторы</i>									
P ₂	0,18	2,28	5,6	1,1	4,6	2,3	1,1	260	2,9
P ₁	0,15	2,36	6,0	1,1	5,0	2,5	1,2	280	3,4
C ₃	0,15	2,44	7,8	1,1	7,4	3,7	1,8	300	5,4
C ₂	0,12	2,50	8,4	1,1	8,2	4,1	2,0	320	6,4
C ₁	0,11	2,52	7,3	1,1	6,8	3,4	1,7	340	5,8
D	0,09	2,55	6,8	1,1	6,2	3,1	1,5	360	5,4
<i>Глинистые водоупоры</i>									
P	0,16	2,32	9,7	2,2	7,7	3,5	1,8	270	4,9
C	0,12	2,50	15,5	3,2	13,8	5,5	3,0	320	9,6
D	0,09	2,55	12,6	3,0	10,4	4,0	2,3	360	8,3

Содержания калия приняты равными кларковым, а содержания урана и тория в песчаных коллекторах палеозойских отложений рассчитаны на основании данных табл. 7 по зависимости (1.1) при значении Th/U, равном 2:1. Из табл. 23 видно, что расчетные содержания урана и тория для верхнепермской пестроцветной формации приблизительно согласуются с фактическими данными работы [140]. Для глинистых водоупоров использованы данные табл. 6.

На участках с повышенной радиоактивностью горных пород и урановых рудопроявлениях поглощенные дозы, очевидно, на несколько порядков отличаются от фоновых.

Поглощенные дозы излучений в подземных водах

Поскольку в единице массы водонасыщенной горной породы с пористостью n находится n/δ массовых единиц воды, формально можно записать следующее соотношение для поглощенной энергии радиоактивных излучений в подземных водах D' и водонасыщенных горных породах D , считая, что погло-

шенная энергия распределяется пропорционально массе вещества:

$$\frac{D'}{D} = \frac{n\rho}{\delta}; \quad D' = D \frac{n\rho}{\delta}. \quad (4.10)$$

Отсюда поглощенная доза в единице массы подземных вод равна

$$D' = D \frac{n\rho}{\delta} \cdot \frac{\delta}{n\rho} = D. \quad (4.11)$$

Однако, учитывая различную поглощающую способность веществ к радиоактивным излучениям, а также неравномерность распределения радиоактивных элементов в объеме водонасыщенных горных пород, для оценки достоверности соотношения (4.10) его необходимо проанализировать с физических и геологических позиций.

Выражение (4.10) можно записать в общем виде:

$$\frac{D'}{D} = k; \quad (4.12)$$

$$k = \frac{E_{\text{в}}}{E_{\text{в}} + E_{\text{п}}}, \quad (4.13)$$

где $E_{\text{в}}$ и $E_{\text{п}}$ — энергия распада, поглощенная соответственно водой и породами.

В случае гамма-излучения прохождение его через вещество подчиняется следующему закону

$$E = E_0 e^{-(\mu/\rho)t}. \quad (4.14)$$

где E_0 — начальная энергия излучения; E — энергия излучения после прохождения им вещества массой m ; μ/ρ — массовый коэффициент поглощения вещества с плотностью ρ .

Рассматривая поглощение гамма-лучей в слоях небольшой толщины (при этом экспоненту можно разложить в ряд Тейлора в окрестности нуля), находим

$$E_{\text{погл}} = E_0(\mu/\rho)t. \quad (4.15)$$

Отсюда $E_{\text{в}}$ и $E_{\text{п}}$, поглощенные соответствующими массами воды и породы $m_{\text{в}}$ и $m_{\text{п}}$, можно связать соотношением

$$k = \frac{(\mu/\rho)_{\text{в}}m_{\text{в}}}{(\mu/\rho)_{\text{в}}m_{\text{в}} + (\mu/\rho)_{\text{п}}m_{\text{п}}}. \quad (4.16)$$

Для веществ, состоящих из элементов с малыми порядковыми номерами (вода, воздух, глинозем, кремнекислота и др.), преобладающих в горных породах, в интервале энергий 0,2—3 МэВ, характерных для естественных гамма-излучений, потери энергии гамма-лучей определяются в основном комптонов-

ским эффектом, в соответствии с которым для одноэлементного вещества справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} = N_A \frac{Z}{M} e^{\sigma}, \quad (4.17)$$

где σ/ρ — массовый, а e^{σ} — электронный коэффициенты комптоновского поглощения; N_A — число Авогадро; Z — атомный номер; M — атомная масса; величина e^{σ} не зависит от состава вещества и для данной энергии фотона или γ -кванта есть величина постоянная.

Средняя электронная плотность сложного вещества выражается соотношением:

$$N_A \frac{\overline{Z}}{M} = N_A \sum_i p_i \frac{Z_i}{M_i} = N_A \left(\frac{\overline{Z}}{M} \right), \quad (4.18)$$

где p_i — весовые доли элементов, входящих в состав вещества. Подставляя (4.17) и (4.18) в (4.16), получаем

$$k = \frac{\left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)_в m_в}{\left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)_в m_в + \left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)_п m_п}. \quad (4.19)$$

В веществах, состоящих из элементов с низкими атомными номерами, как это легко подсчитать, $\left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)$ близко к 0,5 (например, для воды 0,555, для воздуха 0,499, для кремнезема 0,500), поэтому можно положить

$$\left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)_в = \left(\frac{\overline{Z}}{M} \right)_п. \quad (4.20)$$

На основании этого

$$k = \frac{m_в}{m_в + m_п} = \frac{n\rho}{\delta}. \quad (4.21)$$

Следовательно, исходная предпосылка при записи формулы (4.10) в первом приближении оказалась верной с физической точки зрения для гамма-излучения.

Более важным является ее соответствие физической картине поглощения заряженных частиц.

Массовые тормозные способности веществ по отношению к заряженным частицам и электронам выражаются следующими формулами:

а) для тяжелых частиц,

$$\begin{aligned} mS &= \frac{1}{\rho} \left(- \frac{dE}{dx} \right) = \\ &= \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_A \frac{Z}{M} \left[\ln \frac{2m_e v^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - \frac{\delta_{пол}}{2} \right]; \end{aligned} \quad (4.22)$$

б) для электронов

$$mS = \frac{1}{\rho} \left(-\frac{dE}{dx} \right) = \frac{2\pi e^4}{m_e v^2} N_A \frac{Z}{M} \left[\ln \frac{m_e v^2 E}{2I^2 (1 - \beta^2)} - (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 - \delta_{\text{пол}} \right], \quad (4.23)$$

где ze — заряд движущейся частицы (e — заряд электрона); m_e — масса покоя электрона; $\beta = v/c$ (c — скорость света; v — скорость частицы); I — ионизационный потенциал вещества; $\delta_{\text{пол}}$ — поправка на поляризационный эффект. Остальные обозначения прежние.

Ионизационные потенциалы молекул воды и химических соединений основных породообразующих минералов мало отличаются друг от друга. Так, низшие потенциалы ионизации воды и кварца составляют соответственно 12,61 и 11,7 эВ [246]. К тому же, входя под знак логарифма, они не вносят существенных различий в тормозную способность воды и пород. То же можно сказать и о поляризационном эффекте, проявляющемся лишь при больших энергиях частиц порядка десятков мегаэлектронвольт. Следовательно, энергии частиц, поглощенные соответствующими массами воды и породы, относятся между собой следующим образом:

$$\frac{E_{\text{в}}}{E_{\text{п}}} = \frac{m S_{\text{в}} m_{\text{в}}}{m S_{\text{п}} m_{\text{п}}} = \frac{\left(\frac{Z}{M} \right)_{\text{в}} m_{\text{в}}}{\left(\frac{Z}{M} \right)_{\text{п}} m_{\text{п}}}, \quad (4.24)$$

т. е.

$$k = \frac{n\rho}{\delta}.$$

Таким образом, с физических позиций соотношение (4.10) в первом приближении обосновано (без учета вторичных процессов передачи энергии из объема твердого тела к его поверхности).

Более строгое рассмотрение распределения энергии в гетерогенных системах с физических позиций должно учитывать миграцию энергии, поглощенной в твердом скелете горных пород по межатомным связям кристаллической решетки к поверхности раздела фаз. Дополнительное количество поглощенной в воде энергии, переданной ей горными породами, может быть отражено введением в формулу (4.10) некоторого коэффициента χ . На нынешней стадии изученности этого вопроса не имеется возможностей для его теоретической оценки. Можно полагать, что он заключен в пределах $1 \leq \chi \leq \delta/n\rho$.

Степень достоверности соотношения (4.10) с геологических позиций определяется литологическим составом горных пород и характером локализации в них радиоактивных элементов. Свободный пробег α -частиц от места их генерации в твердых телах не превышает 0,045 мм. Этим лимитируется максимальная глубина расположения радиоактивных изотопов в объеме твердого скелета горной породы или минерала, начиная с которой возможна непосредственная передача энергии их распада воде, заключенной в порах и трещинах. Такая возможность соблюдается в мелкозернистых осадочных отложениях — глинистых и пылеватых породах, а также в тонкозернистых песках с диаметром частиц $< 0,05 - 0,1$ мм.

В изверженных метаморфических и крупнозернистых осадочных горных породах возможность непосредственного воздействия радиоактивных излучений на воду сильно зависит от мест локализации радиоактивных элементов.

В кристаллических породах часть радиоактивных элементов равномерно рассеяна в породообразующих минералах, другая часть урана и тория содержится в мелких зернах таких минералов, как циркон и монацит, имеющих размеры обычно несколько микрометров. Торий и уран входят в них изоморфно, замещая в узлах кристаллической решетки цирконий или церий. Такое равномерное распределение радиоактивных элементов является наименее благоприятным для воздействия их излучений на воду. В некоторых породообразующих минералах (кварце, полевых шпатах и др.) уран и торий не входят изоморфно в кристаллические решетки, а находятся в составе примесей и занимают место на плоскостях спайности и на поверхности изломов, что значительно увеличивает степень их прямого воздействия на воду.

Характерной формой нахождения урана в осадочных горных породах является адсорбционная (на поверхности коллоидальных глинистых и других частиц) [217]. Эта форма наиболее благоприятна для радиолитиза воды, пропитывающей горные породы, непосредственно α -частицами.

В общем случае для учета мест локализации радиоактивных элементов в формулу (4.10) необходимо ввести второй эмпирический коэффициент $\eta \leq 1$. Для мелкозернистых (глинистых и пылеватых) осадочных горных пород $\eta \approx 1$, для всех остальных $\eta < 1$. Как отмечает В. В. Чердынцев [250], непосредственный уход α -частиц в микрокапилляры подобен уходу эманаций, поэтому коэффициент η , вероятно, может быть уподоблен коэффициенту эманирования.

Следовательно, формула (4.10) приобретает вид

$$\frac{D'}{D} = \chi \eta \frac{n\rho}{\delta} \quad (4.25)$$

При приближенных оценках, учитывая противоположность влияния параметров χ и η , можно исходить из распределения поглощенных доз в горных породах и подземных водах пропорционально их массе, отражаемого соотношением (4.10). При этом следует помнить, что для подземных вод, содержащихся в глинистых и пылеватых породах, соотношения (4.10) и (4.11) дают несколько заниженные значения D' , а для слаботрещиноватых изверженных пород — вероятно, завышенные.

Термодинамическая оценка радиоллиза подземных вод

Термодинамический анализ геохимических процессов, заложенный в трудах А. Е. Ферсмана и затем развитый в работах многих советских и зарубежных ученых (Д. С. Коржинского, А. Ф. Летникова, А. И. Перельмана, Р. Гаррелса и др.), сейчас становится мощным хорошо отработанным аппаратом геохимии. Он позволяет на строго научной основе оценивать реальность многих выводов и прогнозировать направленность геохимических изменений с изменением термодинамического равновесия различных геологических объектов.

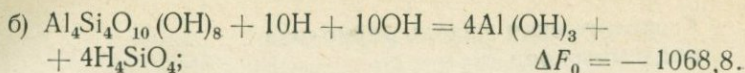
Для изолированных систем условием термодинамического равновесия, как известно, является максимум энтропии, а в изоэнтропических системах — минимум внутренней энергии. Большинство реальных процессов осуществляется в условиях, когда между данной системой и окружающей средой происходит обмен веществом и энергией, т. е. условия изолированности не соблюдаются. В таких случаях в зависимости от условий существования системы критериями равновесия являются минимальные значения изобарно-изотермического потенциала (при постоянных температуре и давлении) или свободной энергии (при постоянных температуре и объеме), которые для твердых и жидких веществ в стандартных условиях совпадают.

Продукты радиоллиза воды, получившие определенный избыток внутренней энергии, по сравнению с исходными молекулами, в термодинамическом отношении являются неравновесными для данной системы компонентами. Они освобождаются от избыточной энергии в различных реакциях (см. гл. 3), протекание которых подчиняется общему принципу термодинамики и идет в направлении уменьшения свободной энергии ΔF системы.

Ниже дается сравнение свободных энергий некоторых реакций с участием воды и продуктов ее радиоллиза в стандартном состоянии. Данные об энергиях образования веществ получены из работ [64, 129, 161]: $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ (−56,69); $\text{OH}_{\text{г}}$ (+8,18); $\text{H}_{\text{г}}$ (+48,58); $\text{OH}_{\text{в}}^-$ (−37,60); $\text{H}_2\text{O}_{2\text{в}}$ (−31,47); $\text{H}_2(\text{O})$, $\text{CH}_4_{\text{г}}$ (−12,14); $\text{CO}_{2\text{в}}$ (−92,31); $\text{N}_2(\text{O})$; $\text{NO}_{2\text{в}}^-$ (−8,25); $\text{NO}_{3\text{в}}^-$

(-26,43); NH_4^+ (-19,00); $\text{H}_2\text{S}_\text{B}$ (-6,54); CuS_K (-11,7); SO_4^{2-} ; $\text{H}_2\text{SO}_4_\text{B}$ (-177,34); $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (-262,0); Fe_B^{2+} (-20,30); $\text{Fe}_2\text{O}_3_\text{K}$ (-177,1); Mn_B^{2+} (-54,4); MnO_2_K (-111,1); SiO_2_K (-192,4); $\text{H}_4\text{SiO}_4_\text{B}$ (-300,3); Ca_B^{2+} (-132,18); $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8_\text{K}$ (-955,7); $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8_\text{K}$ (-1806,0); $\text{Al}(\text{OH})_3_\text{K}$ (-276,5), ккал/моль.

- I а) $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$; $\Delta F_0 = + 8,93$;
 б) $2\text{C} + 2\text{H} + 2\text{OH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$; $\Delta F_0 = - 217,97$;
- II а) $3\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 3\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$;
 $\Delta F_0 = + 296,90$;
 б) $3\text{N}_2 + 7\text{H} + 7\text{OH} = 2\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 3\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$;
 $\Delta F_0 = - 497,25$;
- III а) $2\text{NH}_4^+ + 4\text{SO}_4^{2-} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$; $\Delta F_0 = + 38,00$;
 б) $2\text{NH}_4^+ + 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ $\Delta F_0 = - 147,36$;
- IV а) $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2$; $\Delta F_0 = + 55,97$;
 б) $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H} + 4\text{OH} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2$; $\Delta F_0 = - 397,84$;
- V а) $\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2$; $\Delta F_0 = + 76,66$;
 б) $\text{CuS} + 4\text{H} + 4\text{OH} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2$;
 $\Delta F_0 = - 377,15$;
- VI а) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$;
 $\Delta F_0 = + 124,70$;
 б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H} + 3\text{OH} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$;
 $\Delta F_0 = - 215,65$;
- VII а) $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta F_0 = + 63,41$;
 б) $\text{MnO}_2 + 2\text{H} + 2\text{OH} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$;
 $\Delta F_0 = - 163,49$;
- VIII а) $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$; $\Delta F_0 = + 5,48$;
 б) $\text{SiO}_2 + 2\text{H} + 2\text{OH} = \text{H}_4\text{SiO}_4$; $\Delta F_0 = - 221,42$;
- IX а) $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 +$
 $+ 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^-$; $\Delta F_0 = + 30,78$;
 б) $4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 6\text{H} + 6\text{OH} = \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 +$
 $+ 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^-$; $\Delta F_0 = - 649,92$;
- X а) $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$;
 $\Delta F_0 = + 65,7$;



Приведенные значения ΔF_0 в уравнениях (I—X), с одной стороны, подтверждают известные факты, что окисление углерода, связывание газообразного азота, окисление сульфидов не происходит в химически чистой воде при нормальных условиях. С другой стороны, они указывают на то, что все эти процессы должны весьма эффективно протекать при участии продуктов радиолитического преобразования компонентов ее основного состава (реакция III).

Представляет интерес, какая часть энергии радиоактивного распада затрачивается на обеспечение радиолитических реакций в земной коре и накапливается в веществах в результате изменения внутренней энергии (химических потенциалов) преобразованных соединений. Если бы энергия, поглощенная в подземных водах, полностью расходовалась на разложение воды, что соответствовало бы $G=12$ молекулам/100 эВ, тогда в единице массы горной породы на радиолит подземных вод затрачивалось бы порядка $n\rho/\delta$ от общего количества выделившейся энергии радиоактивного распада, т. е. в соответствии с табл. 21 в среднем от 0,6% в изверженных породах до 8% в глинах. Из-за процессов рекомбинации радикалов, в результате которых часть энергии снова выделяется в виде тепла, фактический выход разложения воды составляет примерно 5 молекул/100 эВ и на радиолит воды в среднем расходуется от 0,25 до 3,5% от всей выделившейся при радиоактивном распаде энергии.

Энергия разрыва связей (энергия диссоциации) газообразных молекул воды при 0° К в основном состоянии $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ составляет 504 кДж/моль [129]. Близкое к ней значение имеет и свободная энергия реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$ в газообразном состоянии (466 кДж/моль).

Как видно из приведенных равенств (I—X), в реакциях продуктов радиолитического распада с компонентами окружающей среды на одну грамм-молекулу разложившейся воды снижение свободной энергии (тепловой эффект реакции) составляет от 343 до 461 кДж/моль (от 82 до 110 ккал/моль). Таким образом, энергия радиоактивного распада, поглощенная в воде, снова на 75—99% выделяется в химических реакциях в виде тепла. Лишь незначительная часть энергии радиоактивного распада (0,002—0,06% в изверженных породах и 0,03—0,9% в глинах) расходуется на изменение химических потенциалов веществ. Но на протяжении геологической истории Земли это дает заметную абсолютную величину, например, в глинах каменноугольного возраста в Днепровско-Донецкой впадине — около 42 кДж/кг.

Геохимическая модель радиолитиза подземных вод

Одним из основных вопросов геохимии является изучение фазовых переходов химических элементов из горных пород в воду и наоборот, т. е. исследование начального звена геохимической миграции, а также дальнейшей подвижности элементов в водных растворах.

Классическим определением геохимической миграции является определение А. Е. Ферсмана: «Миграция геохимическая — перемещение химических элементов в земной коре, ведущее обычно к их рассеянию или концентраций». Сюда относится «совокупность всех тех явлений перемещения, которые вызывали или вызывают отклонение от того состояния, той обстановки и тех количественных соотношений с другими элементами, которые были для него характерными в первичных формах накопления вещества» [241, с. 389].

А. Е. Ферсман, как известно, выделил и охарактеризовал важнейшие факторы геохимической миграции, в том числе и радиоактивный распад. В настоящее время намечается принципиальная возможность путем анализа процессов радиолитиза подземных вод сделать количественный подход к оценке этого фактора.

Резюмируя вышеизложенное, приходим к следующему выводу. Главным эффектом, вызываемым ионизирующей радиацией в системе вода — горная порода, и следовательно, главным фактором радиогенной геохимической миграции, является протекание окислительно-восстановительных реакций между продуктами радиолитиза воды, растворенными веществами и горными породами. В многокомпонентных системах в природных условиях поглощенная доза распределяется между всеми элементами, присутствующими в воде и вмещающих горных породах, и лишь определенную часть ее (приблизительно ρ/δ) можно приписать радиолитизу воды, т. е. расходованию на образование главных реагирующих компонентов (радикалов).

Легко показать [1], что в системе, где с радикалами одного сорта реагируют два вещества A и B , действительный выход исчезновения вещества A на единицу поглощенной дозы будет

$$G(-A) = \frac{k_A c_A G_R}{k_A c_A + k_B c_B}, \quad (4.26)$$

где k_A и k_B — константы скорости реакций вещества A и B с радикалом данного сорта; c_A и c_B — их концентрации; G_R — число радикалов, производимых излучением на единицу поглощенной энергии (100 эВ).

В общем случае значение радиационно-химического выхода какого-либо компонента I , доступного воздействию радикалов, в системе вода — горная порода равно

$$G(I) = \frac{k_I c_I G_R}{\sum_{i=1}^n k_i c_i} \quad (4.27)$$

Общее количество продукта радиолитического превращения

$$Q = k_{II} \frac{G(I) D' M}{N_A}, \text{ г/г}, \quad (4.28)$$

где D' — поглощенная доза излучения в подземных водах, эВ/г; M — молекулярная (атомная) масса; N_A — число Авогадро; k_{II} — коэффициент перехода от одних энергетических единиц (Дж/кг) к другим (эВ/г): Дж/кг = $6,24 \cdot 10^{15}$ эВ/г.

Необходимо учесть, что величина $G(I)$ изменяется с ростом поглощенной дозы, так как зависит от концентрации расходоуемого компонента I , поэтому в (4.28) следует подставлять значение $G_{\text{ср}}$.

Изменение G по мере поглощения дозы радиации D' (соответствующее убывание компонента I в результате расходования его в процессе реакции) описывается хорошо известным дифференциальным уравнением:

$$\frac{dG}{dD'} = -kG. \quad (4.29)$$

Его решение при начальном значении выхода G_0 имеет вид:

$$G = G_0 e^{-kD'}; \quad (4.30)$$

$$G_{\text{ср}} = \frac{1}{D'} \int_0^{D'} G_0 e^{-kD'} dD' = \frac{G_0}{kD'} (1 - e^{-kD'}); \quad (4.31)$$

$$G_0 = \frac{k_I c_{0I} G_R}{\sum_{i=1}^n k_i c_i} \quad (4.32)$$

Рассмотрим два случая: 1) накопление I -го компонента в подземных водах в результате перевода его в водорастворимую форму и выщелачивания из горных пород; 2) рассеяние I -го компонента в подземных водах в результате перевода его в легкоподвижную форму, например из анионной в газообразную, или осаждение в твердую фазу.

В первом случае расчет концентрации I -го компонента в подземных водах будет выполняться по следующей формуле:

$$Q_1 = k_{II} \frac{k_I c_{0I} G_R D' M}{\left(\sum_{i=1}^n k_i c_i \right) k_I D' N_A} (1 - e^{-k_I D'}) \frac{(\delta - n)}{n} \cdot 10^6, \text{ мг/л}. \quad (4.33)$$

Обозначим через q_0 потенциальное содержание I -го компонента в подземной воде (при полном его извлечении из горной породы)

$$q_0 = \frac{10^6 c_{0I} (\delta - n)}{n}, \text{ мг/л.} \quad (4.34)$$

Коэффициент пропорциональности k_1 выберем равным

$$k_1 = k_n \frac{k_I G_R M}{N_A \sum_{i=1}^n k_i c_i}, \text{ кг/Дж.} \quad (4.35)$$

При таком выборе коэффициент пропорциональности, или параметр k_1 , физически отражает постоянство отношения радиационно-химического выхода I -го компонента, подверженного радиолитическому воздействию, к его концентрации. С другой стороны он показывает число весовых единиц I -го вещества, радиолитически преобразованного в водорастворимое состояние, на единицу поглощенной дозы.

Подставив выражения (4.34) и (4.35) в (4.33), окончательно имеем

$$Q_1 = q_0 (1 - e^{-k_1 D'}), \text{ мг/л.} \quad (4.36)$$

Процесс рассеяния или осаждения I -го компонента под действием радиоактивных излучений можно описать следующим образом. Пусть Q_0 — исходное содержание его в воде, а Q_2 — содержание после поглощения водой дозы D' . По аналогии с (4.30)

$$Q_2 = Q_0 e^{-k_2 D'}; \quad (4.37)$$

k_2 определяется, как и k_1 ,

$$k_2 = k_n \frac{k_I' G_R M}{N_A \sum_{i=1}^n k_i c_i}, \text{ кг/Дж,}$$

где k_I' — константа скорости реакции I -го компонента с радикалом данного сорта в жидкой фазе (k_I — то же, при нахождении его в твердой фазе).

Если одновременно протекают процессы накопления (из горных пород) и рассеяния I -го компонента в воде, т. е. $Q_0 = Q_1$, то уравнение его радиолитической миграции в подземных водах будет иметь вид:

$$Q_2 = q_0 (1 - e^{-k_1 D'}) e^{-k_2 D'}. \quad (4.38)$$

Полагая, что наряду с радиолитическим накоплением какая-то часть I -го компонента Q^1 накопилась в результате действия других факторов и $Q_0 = Q_1 + Q^1$, имеем:

$$Q_2 = [Q^1 + q_0 (1 - e^{-k_1 D'})] e^{-k_2 D'}. \quad (4.39)$$

В окрестности нуля $e^{-x} = 1 - x$. Поэтому при малых величинах $k_1 D'$ и $k_2 D'$ имеем

$$k_1 = \frac{Q_1}{q_0 D'}, \quad (4.40)$$

$$k_2 = \frac{Q_0 - Q_2}{Q_0 D'}. \quad (4.41)$$

Уравнения (4.36), (4.38) и (4.39) теоретически отражают геохимическую сущность радиоллиза подземных вод. На данной стадии развития радиогеохимии они, строго говоря, не решаемы, так как для их решения в каждом случае требуется знать не только химический состав системы вода — порода, но и константы скоростей реакций продуктов радиоллиза воды со всеми компонентами химического состава, которые зависят от конкретных физико-химических и термодинамических условий среды. К тому же в настоящее время даже для стандартных условий более или менее обширный набор констант скоростей реакций имеется только для гидратированного электрона и очень мало данных о константах скоростей реакций радикалов ОН.

Известно [279], что константы скоростей окислительно-восстановительных реакций могут быть выражены следующим равенством

$$k = k_0 e^{-\frac{\alpha n F (\varphi - \varphi_p)}{RT}}, \quad (\varphi \neq \varphi_p), \quad (4.42)$$

где k_0 — константа скорости окислительно-восстановительной реакции при равновесном потенциале; α — коэффициент переноса, учитывающий влияние потенциала на величину энергии активации; n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; φ — окислительно-восстановительный потенциал Ен среды; φ_p — равновесный потенциал.

Из него видно, что константы скоростей реакций в облучаемых системах в строгом смысле являются не константами, а величинами, изменяющимися с изменением окислительно-восстановительного потенциала в ходе облучения.

Вероятно, в скором времени с развитием радиационно-химической кинетики в распоряжении геохимиков окажутся данные о константах скоростей окислительно-восстановительных реакций для большого набора компонентов, широкого диапазона изменения рН, Ен-потенциала, температур и давлений. Как будет показано ниже на примере ряда элементов, использование уравнений (4.36) — (4.39) при некоторых допущениях и упрощениях оказывается весьма полезным уже сейчас, особенно при наличии экспериментальных данных для определения k_1 и k_2 . В ряде случаев они позволяют предсказать тенденции геохимического поведения отдельных элементов в зависимости от напряженности радиационного поля горных пород. Основным же способом решения данной задачи, учитывая ограниченные воз-

возможности радиационно-химической кинетики на современном этапе ее развития и недостаточный набор экспериментальных данных для определения радиолитических констант, пока остается термодинамический анализ соответствующих радиационно-химических реакций.

Глава 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОЛИЗА СИСТЕМЫ ВОДА—ГОРНАЯ ПОРОДА

Краткий обзор результатов ранее выполненных экспериментов

В отличие от гомогенного радиолиза воды и водных растворов радиационно-химическое исследование гетерогенных систем, содержащих воду, экспериментально изучено еще сравнительно слабо. К числу немногих работ, в которых систематизированы результаты экспериментальных исследований воздействия радиации на процессы взаимодействия твердой и жидкой фаз, в частности растворение в воде и водных растворах различных твердых тел, относится монография [74]. В ней отмечается многообразие радиационных эффектов, влияющих на процессы растворения, что создает определенные трудности при изучении данного явления.

Наиболее чувствительными к радиационной обработке являются гетерогенные процессы (см. гл. 3), идущие через стадии окисления или восстановления компонентов твердого тела продуктами радиолиза воды. Этот вывод подчеркнут и в работе [74].

Одним из примеров, на котором изучалось влияние продуктов радиолиза воды и водных растворов на растворение твердых тел, являются опыты по облучению окислов урана в 0,1 н растворе серной кислоты и растворе карбоната натрия (40 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 30$ г/л NaHCO_3). Опыты проводились с тонкодисперсными порошками UO_2 , U_3O_8 и UO_3 . Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 0,5 г:500 мл в H_2SO_4 и 5 г:200 мл в карбонатном растворе натрия. С целью создания равномерного поля облучения использовались γ -кванты (Co^{60}). Максимальная мощность поглощенной дозы γ -излучения равнялась 12 Вт/кг.

Опыты показали, что продукты радиолиза воды, обладающие окислительными свойствами, способствуя реакции $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ на границе раздела фаз, стимулируют растворение окислов урана. В пользу такого механизма говорит то, что γ -облучение UO_2 мощностью дозы 12 Вт/кг, увеличивая концентрацию урана в растворе более чем в 2 раза, в то же время не оказывало никакого влияния на растворение UO_3 . Прямое подтверждение указанного механизма было получено путем добавления к 0,1 н

$\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 10^{-3}$ моль/л CH_3OH , являющегося акцептором радикалов OH , в результате чего степень растворения урана понижалась до значения, характерного для необлучаемой системы. В опытах с H_2SO_4 наблюдалось также замедление перехода урана в раствор при больших мощностях дозы облучения и длительности более 2 ч, что объясняется постепенным насыщением жидкой фазы растворяющимся ураном и расходом серной кислоты [74].

Другим интересным для геохимиков исследованием гетерогенного радиолиза водно-минеральной системы является работа [255], выполненная с целью изучения флотационного поведения минералов при облучении их водных пульп. Авторы не приводят значений поглощенных доз, а указывают активность источника β -излучения ^{90}Sr $16,28 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и γ -излучения ^{144}Ce 11 мг-экв Ra. Суспензии (5—10 г минерала в 50 мл воды) в стаканчиках из полистирола подвергались двухстороннему облучению изотопами до 30 мин. Судя по этим данным, поглощенные дозы были довольно малыми (порядка $n \cdot 10^{-1} - n$ Дж/кг). Но уже при этих дозах наблюдались заметные изменения физико-химических свойств водно-минеральных смесей.

После облучения водопроводной и дистиллированной воды значения рН возросли на 0,3—0,7 единицы. Значения рН водной фазы при γ -облучении суспензий минералов также несколько сдвинулись в щелочную область (числитель — необлученный минерал, знаменатель — облученный): ильменорутит 7,0/7,5; ильменит 8,0/8,0; циркон 7,65/7,8; пирохлор 8,0/8,2; фосфорит 8,0/8,25; апатит 8,0/8,1; кальцит 8,8/9,0; доломит 8,6/9,0. Избыточное количество ионов OH^- образуется при облучении воды или суспензий минералов в результате реакций между первичными продуктами радиолиза воды и примесными ионами.

Радиолиз воды в гетерогенной системе оказывает влияние и на окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы. Облучение пульпы γ -квантами и β -частицами придавало восстановительный характер жидкой фазе. Измеренные значения E_h (в мВ) жидкой фазы суспензий минералов по отношению платинового электрода к каломельному составляли (числитель — необлученный минерал, знаменатель — облученный): ильменорутит 300/230; ильменит 250/180; циркон 200/170; пирохлор 190/150; фосфорит — 110/—180; апатит 110/80; кальцит — —200/—320; доломит —220/—340; кварц —180/—200; антимонит 140/110; халькопирит 280—260; борнит 280/270; пирит 170/150. С ростом поглощенной дозы этот эффект возрастает, т. е. с ростом дозы E_h становится более отрицательным [255].

Результаты наших исследований при высоких поглощенных дозах, изложенные ниже, подтверждают установленную авторами [255] закономерность относительно окислительно-восстановительного потенциала, но изменения значений рН водной фазы суспензий минералов при облучении в наших экспериментах

проявляют противоположную тенденцию — сдвиг в кислую область.

В работе [255] экспериментально установлено также, что при облучении происходит увеличение электропроводности воды и водных фаз суспензий минералов, снижение электрокинетического потенциала, изменение механических и электрофизических свойств минералов.

Анализируя литературные данные, авторы [255] подчеркивают ряд особенностей радиолиза гетерогенных систем, состоящих из твердого адсорбента и адсорбата. К ним относится прежде всего возрастание степени радиолиза адсорбата против ожидаемого, исходя из закона действующих масс. Продукты радиационного разложения в гетерогенных системах, качественно оставаясь без изменения по сравнению с отдельным облучением, образуются со значительно большими выходами. В качестве примера указывается на существенное возрастание окисления иодидных и урановых ионов в поле γ -облучения суспензии, содержащей 0,3% минералов. Механизм этого эффекта не ясен. Предположительно он может быть следствием каталитического действия твердого тела на радиационно-химические реакции. Возможно, что дополнительное разложение заполняющей среды вызывается ионами и электронами, возникающими вследствие радиационной ионизации на поверхности твердого тела. Отмечаются образование коагуляционно-тиксотропных систем с повышенной прочностью при облучении нейтронами глинистых минералов, изменение сорбционных свойств поверхности кристаллов и другие физико-химические явления.

В работе В. К. Бернатониса и др. [15] экспериментально изучался переход золота в водные растворы под влиянием ионизирующей радиации путем приготовления водных суспензий из: 1) облученных (и контрольных необлученных) золотосодержащих сульфидов; 2) необлученных руд и облученной каменной соли в качестве источника атомарного хлора (и контрольных — с необлученной солью). В обеих сериях использовалось нейтронное излучение дозой $2,4 \cdot 10^4$ Дж/кг. В каждой серии опытов установлено существенное возрастание перехода золота в водный раствор в пробах с облученным веществом, по сравнению с контрольными. Примечательно, что содержание водорастворенного золота в облученных пробах первой серии опытов оказалось в прямой зависимости от концентрации образовавшихся в водном растворе при окислении сульфидов тиосульфатных ионов. Выход последних составлял довольно большую величину по отношению к сульфат-ионам. Так, в пробе 2413 после выдержки облученной породы в воде в течение 270 дней концентрации золота, тиосульфатов и сульфатов составили соответственно 111,18 мкг/л, 75,8 мг/л и 145 мг/л, в то время как в контрольной пробе концентрации тиосульфатов и сульфатов были равны соответственно 5,8 и 50 мг/л, а золото не обнаружено.

Облучение 1%-ных водных растворов талового мыла дозой около 5 Дж/кг, как показал анализ снятых инфракрасных спектров, не привело к какому-либо изменению в структуре реагента. Отсутствие эффекта в флотационных свойствах талового мыла после γ -облучения авторы работы [255] усматривают в сложном составе данного реагента, благодаря чему незначительные изменения в структуре одного из компонентов маскируются стабильностью структуры и свойств другого компонента. Поэтому для создания заметных изменений в структуре такого сложного вещества необходимы значительные дефекты, которые, по мнению Р. Ш. Шафеева и др. [255], возможны при дозах 10^2 — 10^4 Дж/кг.

В наших экспериментах по радиолузу системы вода — горная порода, результаты которых изложены ниже, применялись дозы 10^2 — 10^7 Дж/кг.

Материал и методика исследований

Основным материалом, на котором моделировалось воздействие радиолузу подземных вод на вещество земной коры, были специально приготовленные водно-минеральные смеси, а также донные морские осадки [290].

Для модельных экспериментов идеальным было бы облучение исследуемых образцов альфа-частицами, поскольку поглощенная доза в природной системе вода — горная порода на 90% определяется альфа-излучением. Однако здесь возникают трудности двоякого рода: организационные, обусловленные слабой доступностью мощных источников альфа-частиц, работающих в непрерывном режиме; и методические, вызванные малой проникающей способностью альфа-частиц и связанной с ней необходимостью равномерного внутреннего распределения их по всему объему образца.

Установлено, что «продукты взаимодействия излучения с данным веществом в основном одни и те же, независимо от вида и энергии излучения» [223, с. 66]. Поэтому, а также ввиду сравнительной доступности и дешевизны в последнее время в лабораториях радиационной химии в качестве источников ионизирующей радиации наиболее широко применение получили изотопные источники гамма-излучения.

При выполнении данной работы использовался источник гамма-излучения ^{60}Co . С его помощью за сравнительно короткий промежуток времени можно, не применяя сложных и громоздких схем, получить любую, строго фиксируемую и, что очень важно, равномерно распределенную по всему объему образца поглощенную дозу. Как видно из табл. 16, общий радиационно-химический выход разложения воды практически не зависит от вида излучения. Если учесть, что подземные воды глубоководных горизонтов — сложные, высокоминерализованные раст-

воры, что значительно снижает рекомбинацию радикалов в шпорах и проявление эффекта «клетки», можно допустить также, что и разница в выходе радикальных и молекулярных продуктов при действии на них гамма- и альфа-излучения будет небольшой. К тому же химическое действие радикалов OH и молекул H_2O_2 в системе вода — горная порода является идентичным. На этом основании можно считать, что выбор данного вида излучений для моделирования природных радиационных процессов не вносит существенных погрешностей в экспериментальную оценку их последствий.

Облучение производилось в Институте физической химии АН СССР на установках УК-120000 и УК-30000. Главной рабочей частью каждой из них является кассета с гнездами под пробирки. Размеры гнезд позволяют устанавливать в них пробирки диаметром до 20—30 мм и высотой до 200—300 мм. Для каждого гнезда с помощью ферросульфатного дозиметра определена мощность поглощенной дозы, которая в среднем для УК-120 000 составляла 22,5 Вт/кг, а для УК-30 000 — 4,2 Вт/кг.

Важным методическим требованием является идентичность подготовки облучаемых и контрольных проб, что дает возможность оценивать эффект облучения путем непосредственного сравнения результатов их анализа. Специфика моделирования воздействия радиоактивных излучений на систему, состоящую из воды и горных пород, заключается в необходимости запаивания ампул для сохранения физико-химической обстановки, формирующейся в процессе облучения. Радиационно-химическое газообразование обычно приводит к тому, что давление газов в ампулах превышает атмосферное. Поэтому вскрытие пробирок требует известной предосторожности во избежание взрывов.

Пробы на неустойчивые компоненты анализировались сразу же после откупоривания пробирок. В первую очередь измерялись значения Eh и pH, содержания NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , железа. Пробы воды на определение микроэлементов консервировались соляной кислотой.

Одной из особенностей исследования моделируемого облучения системы вода — порода является малый объем и обычно невысокие (исключая поровые растворы) концентрации компонентов в анализируемых пробах воды. Поэтому требуется применение современных высокочувствительных инструментальных методов анализа природных вод [43, 44].

Измерение Eh и pH растворов во всех пробах производилось на приборе рН-340 (по микрометоду) через 1; 5; 10 и 15 мин после вскрытия ампул с помощью хлор-серебряного электрода сравнения (данные таблиц приведены к нормальному водородному потенциалу с учетом температурных поправок). Eh и pH поровых растворов донных осадков измерялись в процессе отпрессовывания. Последнее производилось в латунных пресс-

формах с внутренним диаметром 30 мм при помощи гидравлического пресса усилием 4 т. Герметизация образца в прессформе достигалась за счет предварительного уплотнения фторопластовых прокладок. В условиях двусторонней фильтрации отпрессовывание длилось 6—8 ч.

Определение калия, натрия и кальция в растворах искусственных водно-минеральных смесей производилось на пламенном фотометре ФПЛ, а железа, магния, меди, цинка, свинца, никеля и кобальта — на атомно-абсорбционном спектрофотометре СФПА-4.

Химический анализ поровых растворов донных морских отложений выполнен в гидрохимической лаборатории Сектора гидрогеологии Института геологических наук АН УССР (химик-аналитик Э. М. Бланк), а твердой фазы — в силикатной лаборатории Киевского государственного университета и химической лаборатории Института геологических наук стандартными методами [44, 202] с некоторыми модификациями, изложенными в работах [5, 257].

Целью выполнявшихся модельных экспериментов было получение экспериментальных доказательств влияния радиоактивных излучений на преобразование химического состава твердой и жидкой фаз гетерогенной системы вода — горная порода, отмечавшегося во второй главе на региональном материале и закономерно вытекающего из результатов исследований, изложенных в двух предыдущих главах.

При постановке опытов исходили из того, что они, с одной стороны, должны по возможности моделировать приведенные выше теоретические уравнения реакций (I—X), а с другой — выполняться в условиях, возможно более близких к природным. Все опыты были разделены на две группы, каждая из которых состояла из нескольких серий. К первой группе относятся опыты с искусственными водно-минеральными смесями, а ко второй — с донными морскими осадками. Облучение первой группы проб произведено с мощностью поглощенной дозы равной в среднем 22,5 Вт/кг, второй группы 4,2 Вт/кг.

Твердая фаза по данным химического анализа не была мономинеральной, а содержала в большем или меньшем количестве все главные химические элементы земной коры. Но по преобладающему содержанию компонентов ее состав соответствовал химическим формулам минералов. В отличие от минерального скелета вода тщательно очищалась от примесей (бидистиллят) для уверенности в том, что эффект вызван взаимодействием продуктов ее радиолитизации с минералами, а не с растворенными в воде веществами.

Всего в этой группе выполнено пять серий опытов.

В первой серии изучалось влияние радиоактивных излучений на физико-химические свойства воды в присутствии минерального вещества и переход химических элементов в жидкую фазу из

диспергированных порообразующих минералов и пород, моделирующих терригенные осадочные образования. Для этой цели были выбраны кварц, микроклин, лабрадорит, олигоклаз, мусковит, флогопит, а также ожелезненный кварцевый песок и дистиллированная вода. Сведения о химическом составе исследованных минералов и горных пород представлены в табл. 24. Навеска минерала как облученных, так и контрольных проб составляла 10 г, кроме слюд, для которых была взята навеска 7 г. Из-за необходимости запаивания пробирки заполнялись примерно на 2/3 их высоты. Объем воды в необлученных пробах составлял 10 мл, а в облученных он изменялся от 12 до 30 мл (для поддержания одинаковой высоты столба облучаемой смеси), большей частью около 16 мл. Продолжительность облучения составляла 12 ч 30 мин, что соответствует поглощенной дозе 10^6 Дж/кг, а общая продолжительность контакта воды с минералами составила 6 сут, в том числе 2 сут после облучения.

Во второй серии опытов моделировались те же процессы для скальных пород, содержащих трещинные воды. Для этого были взяты достаточно плотные и крепкие образцы перечисленных минералов. После распиливания на прямоугольные пластинки размером приблизительно $6 \times 16 \times 30$ мм они погружались в пробирки с дистиллированной водой для последующего облучения. При этом масса их находилась в пределах от 0,8—1,2 г (для слюд) до 10,7 г (для лабрадорита); объем воды составлял в контрольных работах 20 мл, в облученных 15—22 мл. Учитывая малую площадь активной поверхности образцов, была дана повышенная доза облучения ($2 \cdot 10^7$ Дж/кг). Образцы облучались 250 ч, в среднем по 4 ч в сутки в течение двух месяцев. Общая продолжительность контакта воды с минералами составила 6 мес.

В третьей серии опытов исследовалось изменение физико-химических условий под воздействием излучения в водах, содержащих органические соединения и заключенных в сульфатных и карбонатных породах.

Навески химически чистых солей (гипс взят природный) составляли 2 г, а объем воды 20 мл, за исключением проб с раствором сахара, где они были равны, соответственно, 10 г и 10 мл, и пробы 5, где был взят насыщенный раствор кальцита в водном растворе NaCl при температуре 23°C . Продолжительность облучения составляла 23 ч 24 мин, что соответствует поглощенной дозе $1,9 \cdot 10^6$ Дж/кг. Общая продолжительность контакта воды с солями составила 6 сут.

В четвертой серии опытов моделировался серноокислый процесс, протекающий в результате радиолиза подземных вод. Для этого облучались смеси диспергированных сульфидов с водой. Размер фракций $< 0,25$ мм. Навески составляли 20 г минерала на 40 мл бидистиллята. Поглощенная доза 10^6 Дж/кг. Время контакта минералов с водой 78 сут.

Химический состав минералов облученных и контрольных пород, % (I и II серии опытов)*

Минерал или порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	П.п.п.	Σ
<i>Облученные пробы</i>														
Кварц	98,20	0,00	0,38	0,04	0,09	0,00	0,11	0,29	0,12	0,19	0,08	0,09	0,01	99,55
Микроклин	64,51	0,00	18,70	0,08	0,05	0,01	0,05	0,29	2,54	13,25	0,05	0,02	0,11	99,66
Лабрадорит	50,59	1,59	23,09	1,05	4,53	0,07	3,08	9,59	4,05	0,97	0,27	0,23	0,90	100,01
Олигоклаз	66,11	0,01	20,23	0,05	0,05	Следы	0,24	2,44	9,14	0,95	0,00	0,03	0,40	99,65
Флогопит	38,72	0,48	15,55	0,62	2,24	0,03	27,16	0,33	0,43	10,55	0,00	0,28	2,73	99,12
Мусковит	44,00	0,08	33,78	2,66	1,17	0,04	0,64	0,22	0,64	10,88	0,03	0,68	4,70	99,52
Кварцевый песок	96,57	0,06	0,95	0,31	0,09	Следы	0,32	0,07	0,03	0,25	0,00	0,16	0,56	99,37
<i>Контрольные пробы</i>														
Кварц	98,00	0,02	0,38	0,08	0,09	0,00	0,16	0,22	0,09	0,14	0,00	0,03	0,44	99,64
Микроклин	64,23	0,01	18,57	0,08	0,09	0,00	0,21	0,22	2,49	13,03	0,01	0,12	0,50	99,56
Лабрадорит	51,28	1,38	23,47	1,12	3,86	0,06	2,97	9,74	4,03	0,98	0,15	0,15	1,30	100,49
Олигоклаз	66,28	0,00	20,23	0,01	0,09	0,01	0,21	2,21	9,27	0,85	0,02	0,01	0,48	99,62
Флогопит	39,01	0,84	15,65	0,81	1,88	0,04	26,42	0,29	0,42	10,58	0,01	0,20	2,83	98,98
Мусковит	44,03	0,08	33,69	3,10	0,90	0,03	0,64	0,22	0,66	10,88	0,05	0,57	4,69	99,54
Кварцевый песок	96,30	0,06	1,14	0,26	0,09	Следы	0,16	0,22	0,01	0,26	0,02	0,27	0,68	99,47

* Анализы выполнены в лаборатории силикатного анализа НИС Киевского университета.

Цель пятой серии опытов заключалась в выяснении влияния радиоактивных излучений на ионно-обменные процессы в глинах. Изучались H^+ -, Na^+ -, K^+ - и Ca^{2+} -содержащие формы каолинита и монтмориллонита. H^+ -формы этих глин получали насыщением их 0,1 н раствором HCl с последующим отделением глин от раствора центрифугированием. Эти операции проделывались 3—4 раза до отсутствия в растворе кальция и установления постоянной величины рН. Для получения Na^+ -, K^+ - и Ca^{2+} -форм к H^+ -форме глин приливали 0,1 н растворы $CaCl_2$, $NaOH$ и KOH . Содержимое после перемешивания на шюттель-аппарате в течение 1 ч оставляли на сутки для установления адсорбционного равновесия. Растворы центрифугировали, отмывали от избытка Na , K и Ca дистиллятом. Полученные нужные формы глин после высушивания при температуре $105^\circ C$ развешивали по 1 г и раскладывали в пробирки. Затем приливалась дистиллированная вода, пробирки запаивались и анализировались после облучения (доза 10^5 Дж/кг).

В природных условиях радиолиз подземных вод протекает в сложных многокомпонентных системах, среди которых особый интерес представляют глинистые породы, обогащенные радиоактивными элементами и характеризующиеся слабым водообменом. Процессы радиолиза воды в них идут, начиная со стадии отложения осадка, диагенеза и не прекращаются даже на стадии метаморфизма. По этой причине, а также в методическом плане наиболее подходящими объектами для моделирования радиогенной метаморфизации седиментогенных вод являются донные осадки водоемов. В данной работе использовались донные осадки Черного и Средиземного морей, отобранные С. А. Клещенко во время морских экспедиций Института геологических наук АН УССР. Результаты аналогичных экспериментов с донными осадками Атлантического и Тихого океанов приведены в работе [47].

С донными осадками также выполнено несколько серий опытов. В шестой (первой морской) серии использованы пробы осадков, отобранные в июле — августе 1972 г. во время Черноморского рейса НИС «Муксун» в северо-западной части (пробы 1—6 ст. 7221, глубина 664 м; 7—8 ст. 7222, глубина 327 м) и у Кавказского побережья (проба 9 ст. 7242, глубина 210 м) Черного моря, и 2 пробы (10 и 11) осадков Средиземного моря, отобранные в январе 1969 г. во время XXII рейса НИС «Михаил Ломоносов» на ст. 1741 с глубины 400 м. Доза облучения 10^6 Дж/кг. При мощности 4,2 Вт/кг она набиралась в течение 64 ч 45 мин. Навеска грунта составляла 65—80 г. При указанных в табл. 25 влажностях и давлениях до $56 \cdot 10^6$ Па (конечная влажность составляла 10—15%) она обеспечивала получение 20—40 мл порового раствора. Химический состав твердой фазы применявшихся в экспериментах донных морских осадков приведен в табл. 26.

Литолого-геохимическая характеристика проб донных отложений Черного и Средиземного морей

Номер пробы	Интервал отбора, см	Литологическая характеристика	Влажность проб, %		Содержание в пробах CO_2 , %		Содержание в пробах $\text{C}_{\text{орг}}$, %		pH порового раствора в пробах		
			контрольных	облученных	контрольных	облученных	контрольных	облученных	контрольных	облученных	
										при отжи- ме	в момент анализа
1	12—25	Ил светло-серый микрослоистый сапропелевый	235,4	221,2	18,10	17,93	3,63	3,60	7,40	7,61	7,70
2	27—42	Ил тот же, более плотный	200,1	197,7	10,09	—	2,76	—	8,30	6,78	8,60
3	51—65	Ил зеленовато-бурый сапропелевый	218,7	173,4	—	4,55	4,40	3,85	8,15	7,47	8,65
4	95—108	Ил тот же, с запахом сероводорода	348,2	—	4,21	—	12,68	—	7,75	7,47	7,20
5	110—125	Ил голубовато-серый тонкодисперсный	139,2	115,4	9,67	—	2,02	—	8,75	7,63	8,70
6	210—220	Ил серый однородный плотный	91,3	68,4	23,80	23,10	1,54	1,27	8,75	6,86	8,60
7	15—35	Ил зеленовато-серый микрослоистый	221,9	—	11,78	—	3,76	—	6,95	7,40	8,00
8	118—130	Ил бурый микрослоистый	269,8	238,6	5,21	5,05	9,00	8,00	8,55	—	7,40
9	165—180	Ил серый однородный плотный	84,6	95,2	7,02	7,01	1,31	1,11	8,25	7,21	7,60
10	0—20	Ил коричневатого-серый однородный мягкий	—	68,4	16,86	16,86	0,11	—	8,85	7,49	8,68
11	88—105	Ил серый с пятнами гидротроилита	40,3	41,2	22,20	—	0,52	—	9,02	—	8,80

Химический состав донных отложений Черного и Средиземного морей, %

Номер пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O _{Гигр}	П.п.п.	S ²⁻	U·10 ⁴	Th·10 ³	Σ
<i>Контрольные пробы</i>																		
1	25,58	0,32	9,73	1,21	2,51	0,07	1,99	24,64	0,75	1,50	0,16	0,40	2,16	27,98	1,71	12,0	0,4	99,86
2	36,22	0,37	12,52	2,40	2,87	0,06	2,50	14,98	0,87	2,00	0,23	0,67	2,32	21,67	0,72	5,3	0,9	100,04
3	45,19	0,40	14,50	3,00	3,05	0,07	2,89	6,16	1,00	2,33	0,22	0,32	2,94	17,54	1,09	5,4	0,8	100,15
4	32,08	0,30	10,18	0,00	3,94	0,04	2,34	6,51	1,66	1,75	0,20	0,58	4,46	35,42	2,00	14,0	0,5	100,46
5	42,27	0,40	14,17	2,20	2,51	0,06	3,08	12,12	0,87	2,33	0,25	0,36	2,26	17,32	0,61	4,4	0,8	100,49
6	24,84	0,29	8,19	2,01	1,43	0,08	2,75	29,54	0,75	1,22	0,23	0,25	1,50	26,56	0,59	1,7	0,5	99,93
7	35,83	0,42	14,71	2,31	1,79	0,08	2,76	15,21	0,87	2,00	0,18	0,72	2,30	21,02	0,34	6,3	0,6	100,37
8	39,89	0,35	8,91	0,81	3,94	0,05	3,66	6,74	0,87	2,00	0,25	0,61	3,64	27,51	1,27	15,0	0,6	99,86
9	47,72	Следы	14,83	3,40	2,69	0,04	3,58	9,38	1,66	2,60	0,15	0,19	1,10	12,38	0,63	—	—	100,03
10	30,42	0,32	10,56	2,64	1,61	0,06	3,57	23,24	0,75	2,16	0,20	0,30	1,46	23,00	—	2,1	0,6	100,29
11	28,66	0,17	7,49	1,21	1,43	0,05	3,09	28,14	0,62	1,50	0,14	0,32	0,96	26,06	—	2,4	0,4	99,84
<i>Облученные пробы</i>																		
2	28,78	0,27	12,75	1,64	2,51	0,07	2,58	21,06	0,75	1,50	0,18	0,67	1,94	25,42	0,27	—	—	100,25
4	31,45	0,35	10,01	0,71	3,59	0,06	3,15	5,47	1,16	1,50	0,15	0,47	3,94	37,16	1,98	—	—	100,16
6	25,07	0,22	12,04	1,11	1,79	0,10	2,57	26,68	0,62	1,00	0,25	0,47	1,54	26,82	0,21	—	—	100,38
8	36,24	0,25	13,10	0,41	2,35	0,05	3,11	15,75	1,01	2,00	0,17	0,42	2,78	22,00	1,23	—	—	100,24
9	48,54	Следы	15,45	2,73	2,87	0,06	3,49	9,04	1,66	2,60	0,18	0,27	1,10	11,86	0,29	—	—	99,99
10	31,52	0,37	10,18	2,60	1,43	0,09	3,18	23,38	0,62	2,16	0,17	0,41	0,80	22,96	—	—	—	99,87

Особенности методики выполнения седьмой и восьмой серий опытов, в которых исследовалось радиационное газообразование и изменение водно-физических свойств грунтов под действием ионизирующей радиации, а также ряда других экспериментов изложены попутно с рассмотрением результатов исследований.

Физико-химические и химические преобразования жидкой и твердой фаз

Как видно из табл. 27, 28, в результате облучения произошли существенные и устойчивые изменения физико-химических свойств воды, контактирующей с минералами и горными породами.

Значения рН в облученных пробах первой серии в среднем на 0,7, второй — на 1,2 и третьей — на 0,5 единиц ниже, чем в контрольных, несмотря на то что в облученных пробах переход в воду катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др., повышающих щелочность, был в несколько раз выше, чем в контрольных. В одной

Таблица 27

Изменение рН и E_h^* в облученных смесях диспергированных минералов с водой (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Минерал или порода	Размер и фракции, мм	Облученные пробы				Контрольные пробы			
		Температура, °C	рН	E_h , мВ	Fe, мг/л	Температура, °C	рН	E_h , мВ	Fe, мг/л
Кварц	<0,25	27	5,54	-163	3,4	—	—	—	—
»	<0,25	27	5,35	-311	16,2	24	6,86	+432	<0,2
»	0,25—0,5	25	5,49	+265	<0,2	—	—	—	—
»	0,25—0,5	25	5,55	+320	<0,2	—	—	—	—
Микроклин	<0,25	27	—	-307	15,0	—	—	—	—
»	<0,25	28	5,83	-337	11,2	24	7,28	+347	<0,2
»	0,25—0,5	27	5,64	+217	0,5	24	6,54	+509	<0,2
Лабрадорит	<0,25	25	6,90	-302	2,2	24	7,17	+526	<0,2
»	<0,25	23	7,71	+80	1,1	—	—	—	—
»	0,25—0,5	29	7,39	+198	<0,2	24	7,91	+462	<0,2
»	0,25—0,5	29	7,65	+376	<0,2	—	—	—	—
Олигокраз	<0,25	27	6,96	+277	<0,2	—	—	—	—
»	<0,25	27	6,67	-5	1,1	24	6,98	+479	<0,2
»	0,25—0,5	29	7,37	+256	<0,2	23	6,98	+486	<0,2
Флогопит	—	27	7,86	+296	<0,2	25	—	+432	<0,2
Мусковит	—	25	6,25	+270	0,6	24	6,85	+514	<0,2
Кварцевый песок	<0,25	25	5,17	-282	10,6	24	5,52	+394	<0,2
»	<0,25	25	5,17	-312	7,0	23	5,37	+514	<0,2
Вода дистиллированная	—	—	—	—	—	23	5,82	+548	—

* Здесь, а также в табл. 28 и 31 значения E_h даны по отношению к нормальному водородному электроду.

Изменение pH и Eh в водных растворах сульфатов и карбонатов, содержащих органические вещества под влиянием облучения (доза $1,9 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Минерал или соль	Среда (раствор)	Облученные пробы			Контрольные пробы		
		температура, °C	pH	Eh, мВ	температура, °C	pH	Eh, мВ
CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,01M CHOON	17,0	6,49	+90	16,8	7,49	+440
	0,01M CH ₃ COOH	17,0	5,98	-227	19,1	6,24	+261
	0,2% C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	17,2	6,46	+138	19,0	7,36	+450
Na ₂ SO ₄	0,01M CHOON	16,5	4,66	+470	19,1	3,45	+563
FeSO ₄	0,01M CHOON	17,5	2,15	+631	19,0	2,67	+535
	0,01M CH ₃ COOH	17,5	2,18	+629	19,1	2,61	+545
	0,2% C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	17,2	1,50	+609	19,1	2,10	+548
CaCO ₃	Дистиллированная вода	17,2	7,23	+12	19,1	8,41	+435
	3,5% NaCl	17,0	5,25	+117	19,1	6,81	+441

пробе из второй серии опытов значение pH воды снизилось в процессе облучения от 7,01 до 2,79, т. е. более чем на 4 единицы. Несколько менее регулярными, но также с отчетливой тенденцией к снижению были изменения значений pH порового раствора в облученных пробах донных морских осадков (см. табл. 25).

Снижение pH в облученных пробах увязывается с изложенными выше (см. гл. 3) представлениями об образовании в них перекиси водорода, угольной и серной кислот в результате окисления примесных органических веществ и всех видов серы, содержащейся в виде основного компонента либо примесей в минералах, а также азотной и азотистой кислот вследствие связывания растворенного в воде азота и разрушения органических соединений.

Не менее отчетливо в первой группе опытов проявилось влияние радиоактивных излучений на окислительно-восстановительный потенциал исследованных водно-минеральных систем. В большинстве облученных проб, исключая лишь пробы с серноокислым железом, где облучение вызвало окисление двухвалентного железа в трехвалентное и соответствующее повышение Eh, значения Eh значительно ниже, чем в контрольных пробах. В последних величины Eh по отношению к исходным значениям в дистиллированной воде (+548 мВ) остались практически без изменения или проявили лишь небольшую тенденцию к снижению. Во многих облученных пробах наблюдалось снижение Eh вплоть до значений, встречаемых в очень восстановительных условиях (-300 ÷ -340 мВ).

Снижение E_h в облученных пробах обусловлено нескомпенсированным действием восстанавливающих агентов (Н-радикалов и гидратированных электронов), возникающих при радиолитезе воды, поскольку окисляющие агенты (радикалы OH и перекись водорода H_2O_2) расходуется в окислительных процессах, а также переходом в воду элементов в низших степенях окисления.

В большинстве облученных проб воды после их контакта с атмосферным воздухом в связи с потерей водой водорода и

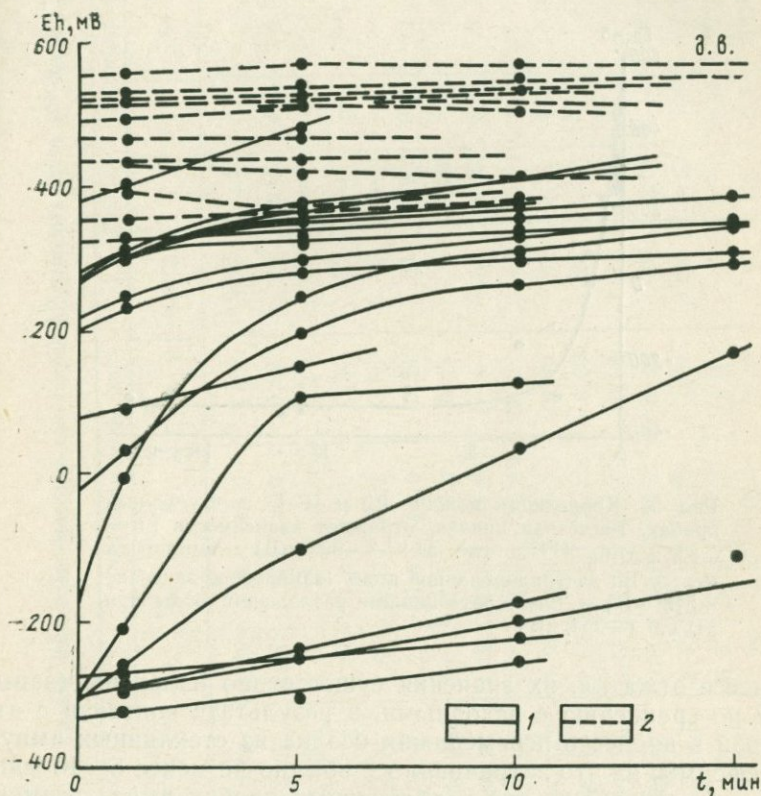


Рис. 22. Изменение E_h облученных (1) и контрольных (2) проб во времени после их контакта с атмосферным воздухом (д. в. — дистиллированная вода)

насыщения ее кислородом происходил сначала быстрый, а затем медленный рост E_h до значений, наблюдаемых в необлученной воде. В ряде проб первой серии, характеризующихся наиболее высоким содержанием железа в воде и наиболее низкими значениями E_h (пробы 2, 5, 6, 17), после вскрытия пробирок рост E_h происходил сравнительно медленно и равномерно, по-видимому, по мере окисления двухвалентного железа (рис. 22).

Представленные в табл. 27 значения Eh получены экстраполированием кривых (см. рис. 22) до нулевого момента времени (после вскрытия ампул). Во всех остальных таблицах приведены значения, измеренные через 1 мин после вскрытия ампул.

На рис. 23 видна отчетливая экспоненциальная зависимость между содержанием в воде железа и значениями Eh. Очевидно, если взять в качестве аргумента Eh, то $[Fe]$ в качестве функции будет отражать зависимость, идентичную выражению (4.42).

Ввиду того что значения Eh поровых растворов измерялись

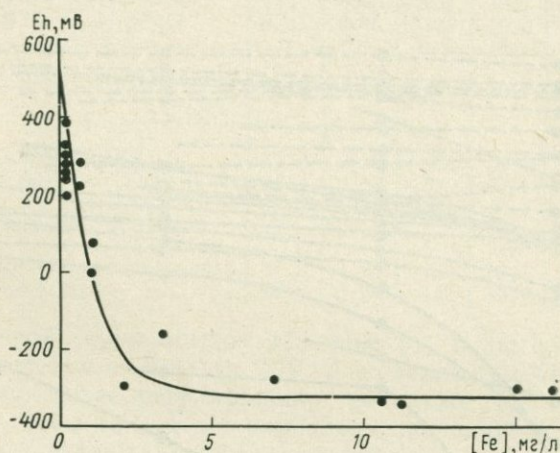


Рис. 23. Корреляция между Eh и $[Fe]$ в облученных пробах. Расчетная кривая, отражает зависимость $Eh = Eh_0 + \Delta E e^{-[Fe]}$, где ΔE (-902 мВ) — амплитуда между Eh дистиллированной воды (замеренное значение $+548$ мВ) и Eh_0 — потенциалом разложения воды при pH 6,0 (-354 мВ)

в процессе отжатия, их значения существенно изменены (завышены) по сравнению с исходными, в результате контакта с атмосферой в процессе перемещения осадка из стеклянных ампул в прессформы, на что затрачивалось обычно не менее 5—10 мин.

Из табл. 29 видно, что в облученных пробах вынос элементов из минералов в воду заметно возрос по сравнению с контрольными. Превышение составляет для суммы петрогенных элементов в среднем 4—7 раз, а для рудных 2—140 раз.

Основной причиной разрушения минералов, как уже отмечалось, является воздействие на них радикалов. Используя уравнения (4.34)—(4.36), выполним приближенный расчет концентрации компонентов в воде, приняв величину G_R равной 5 (наиболее вероятное значение для гетерогенного радиолитиза).

В опытах с кварцем, микроклином, лабрадоритом и олигоклазом (см. табл. 29) навески минерала в облучаемой смеси

Содержание химических элементов в жидкой фазе водно-минеральных смесей облученных (доза 10^6 Дж/кг) и контрольных проб

Минерал или порода	Размер фракции, мм	Облученные пробы, мг/л					Контрольные пробы, мг/л				
		K	Na	Ca	Mg	H ₄ SiO ₄	K	Na	Ca	Mg	H ₄ SiO ₄
Кварц	<0,25	0,76	4,5	19,0	1,62	1500	—	—	—	—	—
»	<0,25	0,25	4,3	5,0	0,92	24	0,13	3,2	2,5	0,27	20
»	0,25—0,5	0,10	1,7	1,0	0,34	24	—	—	—	—	—
»	0,25—0,5	0,13	3,2	1,6	0,34	100	—	—	—	—	—
Микроклин	<0,25	4,6	16,6	40,2	0,63	6	—	—	—	—	—
»	<0,25	8,2	30,0	64,0	0,36	24	1,23	6,5	12,5	0,20	10
»	0,25—0,5	3,6	7,1	33,0	0,45	6	0,60	5,5	5,5	0,17	3
Лабрадорит	<0,25	1,08	10,7	35,5	26,4	1250	0,40	8,7	12,5	2,64	3
	<0,25	0,77	11,9	25,5	26,2	18	—	—	—	—	—
	0,25—0,5	0,46	7,3	28,5	9,90	40	0,21	6,2	6,0	2,20	10
	0,25—0,5	1,02	15,1	30,0	8,00	320	—	—	—	—	—
Олигоклаз	<0,25	0,61	28,0	38,0	0,90	175	—	—	—	—	—
»	<0,25	0,65	28,0	40,2	1,10	120	0,19	11,4	6,5	0,16	6
»	0,25—0,5	0,40	10,5	27,5	1,09	150	0,15	4,0	7,0	0,28	6
Флогопит	—	3,9	34,0	42,0	11,2	13	2,7	24,0	27,5	2,0	4
Мусковит	—	1,75	4,0	15,0	0,02	45	1,7	6,5	14,5	0,02	6
Кварцевый песок	<0,25	0,7	—	—	0,46	15	—	—	—	—	—
»	<0,25	—	2,6	—	0,68	18	0,34	0,9	2,5	0,44	24

составляли 10 г при объеме воды 16 мл. Они занимали нижнюю треть заполненной части пробирки, что при $n=0,3$ и $\delta=2 \text{ г/см}^3$ дает $D'=Dnr/\delta=1,5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$.

Для кварца

$$q_0 = \frac{10\,000 \text{ мг}}{0,016 \text{ л}} = 6,25 \cdot 10^5 \text{ мг/л;}$$

$$k_1 = \frac{6,24 \cdot 10^{15}}{100} \cdot \frac{5 \cdot 60}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ кг/Дж;}$$

$$Q_1 = 6,25 \cdot 10^5 (1 - e^{-3,0 \cdot 10^{-8} \cdot 1,5 \cdot 10^5}) = 2812 \text{ мг/л.}$$

Фактические содержания в пересчете на SiO_2 не превышают 938 мг/л (см. табл. 28), что можно объяснить недостаточной растворимостью кварца.

Результаты аналогичных расчетов для других элементов, полученные по формулам (4.34) — (4.36), в предположении, что константы скоростей реакций всех основных компонентов, составляющих исследуемые минералы, примерно равны, приведены в табл. 30. Значения q_0 вычислены по данным табл. 24.

Таблица 30

Расчетные концентрации элементов в облученных пробах диспергированных минералов, мг/л

Минерал	Na		Ca		Mg	
	q_0	Q_1	q_0	Q_1	q_0	Q_1
Кварц	556	1,0	1295	4,1	412	0,77
Микроклин	11778	21,2	1295	4,1	188	0,35
Лабрадорит	18780	33,8	42634	134,8	11550	21,7
Олигоклаз	42383	76,3	10892	34,3	900	1,69

Сравнение данных табл. 29 и 30 показывает, что в среднем по магнию наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. В случае кальция и натрия, несмотря на расхождения для отдельных минералов, учитывая ориентировочный характер расчетов и разброс экспериментальных данных, обусловленный различной степенью дисперсности минерального вещества и другими причинами, совпадение можно признать удовлетворительным.

Эффективность воздействия ионизирующего излучения на переход химических элементов из горных пород и минералов в воду определяется, во-первых, их доступностью для радикалов, образующихся при радиоллизе воды, определяемой в свою очередь степенью дисперсности минерала, условиями распределения элемента в кристаллической решетке и т. п., и, во-вто-

рых — прямым действием излучения на твердый скелет системы вода — горная порода.

Воздействие радиоактивных излучений непосредственно на минералы приводит к нарушению связей атомов в кристаллической решетке, образованию различного рода дефектов решетки, к переводу электронов из валентной зоны в зону проводимости и другим эффектам, которые в значительной мере содействуют переходу химических элементов из твердой фазы минералов в воду. Поэтому соотношение (4.36) выполняется лишь в среднем.

Растворение всех силикатов в дистиллированной воде как при обычных условиях, так и под влиянием радиоактивных излучений происходило инконгруентно. При этом по способности петрогенных элементов к переходу из минералов в воду их можно расположить в следующий ряд: $Ca \geq Mg > Na > K$.

Облучение в среднем не изменяет порядка этого ряда, ускоряя процесс в целом. Но в отдельных случаях оно оказывает значительное влияние на распределение рассмотренных элементов в воде и твердой фазе, например, если элементы входят в кристаллическую решетку минерала в виде изоморфных примесей или занимают места в дефектах кристаллической решетки, или когда их соединения играют роль примазок и коллоидных пленок на поверхностях трещин в кристалле. Возможно, что определенную роль в этом играют также предыстория минерала и другие причины. Так, например, весьма своеобразно ведет себя кремний. Радиоактивные излучения то практически не влияют на вынос этого элемента из минерала в воду, то повышают его в десятки и сотни раз. Как видно из табл. 29, содержание его в воде ряда облученных проб намного превышало его растворимость. Анализ показал, что при таких высоких содержаниях он находился преимущественно в коллоидной форме.

На вынос рудогенных элементов с переменной валентностью решающее влияние оказывает степень доступности их для радикалов. Поэтому на их перераспределение при облучении сильнее всего влияет степень дисперсности минералов. Показательным в этом отношении является поведение железа. Так, вынос железа из минералов в воду при переходе от фракции 0,25—0,50 мм к фракции <0,25 мм в контрольных пробах остался без изменений (ниже чувствительности метода определения), а в облученных пробах возрос в 5—92 раза. Для остальных катионов при переходе к более мелкой фракции наблюдалось увеличение выноса как в облученных, так и в контрольных пробах в среднем в 1,5—2,0 раза.

Облучение проб привело к заметному изменению окраски светлых минералов (кварца, микроклина, олигоклаза). Все они приобрели более темный оттенок кофейного цвета, что обусловлено, с одной стороны, радиационным нарушением кристаллической решетки минералов, а с другой, — вероятно, отложением

на их поверхности гидроокиси железа. В более темных минералах (лабрадорит, флогопит) изменения в цвете макроскопически менее заметны, улавливается лишь некоторая тенденция к их осветлению.

В опытах четвертой серии происходило радиолитическое накопление сульфатов и халькофильных элементов в воде (табл. 31).

При дозах до 10^5 Дж/кг ионизирующие излучения практически не влияют на ионообменные процессы в водонасыщенных глинах, что согласуется с данными работы [94].

Таблица 31

Результаты исследования проб воды, облученных совместно с диспергированными сульфидными минералами (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Название минерала	pH	Ен, мВ	Содержание, мг/л					
			Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Co
<i>Облученные пробы</i>								
Халькозин	6,64	+344	1,2	600,0	2,5	6,4	<0,1	<0,1
Сфалерит	5,97	+431	0,4	<0,1	250,0	2,5	<0,1	<0,1
»	6,11	+409	0,5	<0,1	310,0	2,5	<0,1	<0,1
Пирит	4,32	+434	3,2	32,0	0,5	<2,5	<0,1	0,3
Каолин*	6,83	+278	<0,2	<0,1	2,3	<2,5	<0,1	<0,1
<i>Контрольные пробы</i>								
Халькозин	6,88	+273	0,2	35,0	0,1	2,9	<0,1	<0,1
Сфалерит	6,15	+453	0,2	<0,1	196,0	2,5	<0,1	<0,1
»	6,18	+433	0,2	<0,1	196,0	2,5	<0,1	<0,1
Пирит	5,48	+418	2,6	0,5	0,25	<2,5	<0,1	0,4
Каолин*	7,25	+355	<0,2	<0,1	0,4	<2,5	<0,1	<0,1

* Взяты для сравнения.

Химические изменения в твердой фазе, происходящие под действием радиоактивных излучений, в значительной степени скрываются геохимическими вариациями, и рядовые химические анализы обнаруживают лишь наиболее существенные из них. Так, в табл. 25 хорошо видна тенденция к уменьшению в твердой фазе донных осадков облученных проб содержания карбонатов, переходящих в жидкую фазу в результате снижения pH раствора при облучении. Еще более отчетливо прослеживается уменьшение содержания $S_{орг}$ на 1—18% от исходного содержания (см. табл. 25) и серы (см. табл. 26), обусловленное окислением органического вещества и сульфидов кислородсодержащими продуктами радиолитического разложения воды, а также содержания гигроскопической влаги (см. табл. 26). Последнее, вероятно, вызвано коагуляцией и разрушением поглощающих влагу органических и минеральных коллоидов.

Из табл. 24 видно закономерное снижение потерь при прокаливании твердой фазы в облученных пробах водно-минеральных смесей по сравнению с контрольными, свидетельствующее об их большей окисленности. В донных морских осадках вследствие больших геохимических вариаций этого показателя различия улавливаются менее четко. Но в них зато заметно снижение содержания в органическом веществе облученных проб битума «А» и повышение содержания битума «С» (в одной из проб оно возросло от 0,178 до 1,18%).

В жидкой фазе донных морских осадков (табл. 32) под действием радиоактивных излучений во всех пробах заметно

Таблица 32

Химический состав поровых растворов контрольных и облученных проб донных морских отложений (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Номер пробы	Содержание, мг-экв/л								Сухой остаток, г/л
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
<i>Контрольные пробы</i>									
1	297,5	8,1	15,0	72,5	350	35,6	7,5	0	23,1
2	290,0	7,8	15,0	67,5	340	32,6	4,3	3,4	22,3
3	296,7	8,3	15,0	67,5	350	28,7	6,7	2,1	22,7
4	274,7	7,2	15,0	67,5	330	26,1	8,3	0	21,3
5	292,3	8,3	15,0	67,5	350	24,4	3,9	4,8	22,3
6	288,9	8,1	15,0	60,0	340	23,6	3,8	4,6	21,8
7	284,8	8,3	15,0	72,5	340	33,7	6,9	0	22,3
8	300,3	7,4	25,0	70,0	350	46,3	3,0	3,4	23,7
9	301,1	5,6	10,0	66,5	340	26,6	13,1	3,6	22,3
10	551,0	14,3	15,0	120,0	640	40,3	6,4	13,6	40,7
11	552,7	15,2	5,0	122,5	650	6,4	13,3	25,7	39,7
<i>Облученные пробы</i>									
1	323,1	8,3	30,0	80,0	370	42,4	29,0	0	26,6
2	318,3	8,6	25,0	85,0	380	38,6	14,3	4,0	26,0
3	315,1	8,2	20,0	85,0	370	37,3	17,0	4,0	25,4
4	289,0	12,7	32,5	82,5	360	37,7	19,0	0	24,6
5	327,4	10,1	22,5	77,5	380	36,0	14,5	7,0	25,7
6	284,5	7,2	22,5	72,5	340	26,2	16,2	4,3	22,7
7	308,7	8,1	30,0	80,0	360	40,3	26,5	0	25,7
8	315,3	9,3	45,0	80,0	370	64,3	15,3	0	27,3
9	309,3	7,9	17,5	82,5	346	37,3	33,8	0	24,5
10	581,6	15,0	15,3	125,0	660	44,6	19,8	12,5	42,8
11	578,4	18,2	7,5	122,5	670	26,6	19,2	10,8	42,7

увеличились общая минерализация и содержание всех основных компонентов. Это связано, с одной стороны, с уменьшением количества растворителя в результате радиолитического распада молекул воды, а с другой — с переходом химических элементов из твердой фазы в жидкую в результате протекания окислительно-восста-

новительных реакций, процессов гидролиза силикатов и т. д. Визуально поровые растворы изменили свою окраску (побуре-ли) в результате накопления в них гуминовых кислот.

В большинстве проб влажность облученных осадков ниже, чем необлученных (см. табл. 25), что находится в соответствии с представлением о радиоллизе воды. Однако различие по ряду проб (3, 6, 8) значительно превышает расчетное, что, по-види-мому, связано с нарушением однородности во влажности проб в результате выпрессовывания воды из осадка в процессе газовой выделенной, поскольку величины давления газов в ампулах с облученными пробами составляют $(2-3) \cdot 10^5$ Па и более. Некоторые из них при вскрытии взрывались. Если исходить из радиационно-химического выхода разложения воды $G=5$ моле-кул/100 эВ, тогда при дозе $1 \cdot 10^6$ Дж/кг разлагается около 1,0% от исходного количества воды; при максимальном значении $G=12$ молекул/100 эВ — соответственно 2,4%. Эти цифры могут быть выше вследствие передачи поглощенной энергии, приходящейся на твердую фазу, по силосановым связям из внутрен-них частей к периферии твердых частиц. Все же разложение воды дозой энергии $1 \cdot 10^6$ Дж/кг при данной влажности осадков не может превысить 3—5% от начального ее количества, а соответственно влажность образцов не может измениться более чем на 5—10%.

Поскольку хлор в донных осадках сосредоточен в основном в жидкой фазе, то увеличение содержания иона хлора должно соответствовать количеству разложившейся воды. По данным табл. 32 можно подсчитать, что увеличение хлорности в облу-ченных пробах составляет в среднем 5,5%, что соответствует $G(-H_2O)=30$ молекул/100 эВ, т. е. выше предельного рас-четного значения. По-видимому, наиболее надежной является проба 9, подготовленная и проанализированная в контрольном и облученном вариантах с особой тщательностью. В ней изме-нение хлорности порового раствора составляет 1,8%, что соот-ветствует $G(-H_2O)=9$ молекул/100 эВ.

Величины рН порового раствора в большинстве облученных проб в момент его отжатия были ниже, чем в контрольных про-бах, а затем в результате потери растворенной углекислоты повышались и в момент анализа были примерно равны вели-чинам рН контрольных проб (см. табл. 25).

Большой вклад в возрастание минерализации порового рас-твора морских осадков под действием излучений вносят гидрокарбонаты и сульфаты. Содержание гидрокарбонатов в облученных пробах возросло до 500—600% от их содержания в контрольных пробах, сульфатов до 150%, а в одной пробе — до 400% (см. табл. 32).

Из катионов основного состава вод наиболее интенсивно под действием облучения в поровый раствор выносятся кальций и магний. Следует отметить, что разница между содержанием

магния, кальция, железа, гидрокарбонатов, сульфатов в поровых растворах облученных и контрольных проб (см. табл. 32) в действительности была значительно больше, так как после потери углекислоты и повышения рН в поровых растворах облученных проб выпал осадок в виде доломита с примесью гипса и анкерита (табл. 33), возможно вевелита (оксалата каль-

Т а б л и ц а 33

Химический состав солянокислых вытяжек из осадков, выпавших из поровых растворов облученных проб донных морских отложений

Номер пробы	Объем порового раствора, из которого выпал осадок, мл	Аналитические содержания в поровом растворе, мг-экв/л			Расчетное содержание CO_3^{2-} , мг-экв/л	Fe, мг/л
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}		
1	31,0	3,5	3,5	1,6	5,4	2,0
2	30,0	6,3	8,3	—	14,6	1,3
3	26,5	7,2	9,4	—	16,6	3,0
4	25,0	4,0	6,0	2,0	8,0	2,8
6	16,0	11,9	6,3	0,5	17,7	1,9
7	30,0	4,3	4,3	1,3	7,3	5,0
8	28,0	3,6	4,3	2,1	5,8	0,7
10	18,0	2,2	2,2	0,3	4,1	0,6

ция), анион которого был оттитрован вместе с органикой перманганатом калия, и кремнезема (остаток, нерастворимый в HCl).

Особенно сильно радиолитиз воды влияет на вынос из твердой фазы донных осадков некоторых малых элементов (табл. 34). В поровом растворе содержания иода возросли от 0,5—1 мг/л в необлученных пробах до 8—30 мг/л в облученных, содержания меди, свинца и железа возросли соответственно в 2—10, 2—5 и 3—47 раз, а содержание цинка в жидкой фазе облученных проб оказалось равным 5—12,5 мг/л, в то время как в контрольных пробах оно оказалось ниже чувствительности его определения спектральным методом.

Другие рудные элементы (титан, никель, кобальт, ванадий, хром) в данном опыте практически не реагировали на действие излучения, либо проявили лишь слабую тенденцию к накоплению в жидкой фазе, поскольку они, по-видимому, соосадились с железом и кремнеземом. По-особому ведет себя молибден. Его содержание в поровом растворе облученных проб заметно ниже, чем в контрольных. Сравнение данных табл. 34 и 25 подтверждает биогенную природу этого элемента в морских осадках. Вероятно, в поровом растворе он связан с органическими коллоидами или образует растворимые металло-органические комплексы, которые разрушаются под действием облучения, и молибден переходит в твердую фазу осадка. Это

Содержание малых элементов в поровых растворах донных морских отложений (доза 10^6 Дж/кг)

Номер пробы	Fe	Si	Br	I	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Ag	Zn	Sn
	мг/л				$10^{-3}\%$ от сухого остатка										
<i>Контрольные пробы</i>															
1	—	—	37,4	0,51	<1	0	0	0	<1	10	10	0	0,2	0	<1
2	0,3	—	40,6	0,59	<1	8	20	0	<1	20	4	<1	0,2	0	0
3	0,2	—	39,8	1,02	<1	0	0	<1	0	20	20	<1	0	0	0
4	2,8	—	37,9	1,18	<1	10	30	<1	1	70	20	1	0,2	0	0
5	0,8	16	40,8	1,02	<1	8	10	0	<1	5	5	1	0,2	0	0
6	—	14	38,4	0,93	1	0	0	<1	<1	2	5	<1	0,2	0	0
7	0,3	10	37,4	0,59	1	8	20	0	1	10	5	<1	0,2	0	0
8	0,1	24	41,0	0,51	2	0	0	<1	0	70	5	<1	0,2	0	0
9	—	14	38,6	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	45,9	1,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Облученные пробы</i>															
1	6,6	—	51,1	6,77	1	8	10	1	2	4	50	5	0,5	50	<1
2	2,8	—	52,3	8,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	9,4	—	54,7	29,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	13,0	—	28,5	8,46	1	10	20	3	0	10	50	1	0,2	0	<1
5	2,8	32	38,6	17,3	1	6	10	<1	<1	4	40	<1	0,2	0	<1
6	5,5	278	41,6	10,6	2	<1	0	1	1	0,1	50	1	0,5	20	0
7	5,5	117	—	7,0	1	<1	0	1	1	2	50	2	0,5	20	1
8	5,5	175	39,6	7,87	10	1	0	2	1	20	40	1	0,2	20	1
9	—	32	51,7	15,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	8,0	—	57,4	17,3	<1	<1	0	<1	1	0,2	40	1	0,2	0	0

тверждается спектральным анализом осадка, выпавшего из облученных проб поровых растворов. В нем обнаружены следующие количества микроэлементов ($10^{-3}\%$ к сухому веществу осадка, среднее из восьми проб): Mn 8; Ni 4; Co 4; Ti 10 (в сухом остатке поровых растворов менее 1); V 2; Cr 1; Mo 50; Cu 50; Pb 10; Ag 0,3; Zn 200; Ba 20 (в сухом остатке поровых растворов не обнаружено).

Исходя из возраста современных осадков Черного моря порядка 5—10 тыс. лет, можно подсчитать, что при содержаниях радиоактивных элементов (см. табл. 26 и рис. 4 и 5), влажности осадков (см. табл. 25) и значениях объемной массы 1,1—1,4 г/см³ поглощенная доза радиоактивных излучений находится в пределах $5 \cdot 10^1$ — $5 \cdot 10^2$ Дж/кг. Поэтому представляла интерес экспериментальная проверка достаточности таких доз для заметного изменения состава поровых растворов, для чего были выполнены две серии опытов. В первой из них материалом послужили донные осадки Черного моря (проба 9 из шестой серии опытов), а во второй — сланец, содержащий пирит. Из него получено две пробы: проба 1—20 г породы на 40 мл воды,

продолжительность контакта минерального скелета с водой 3 сут.; проба 2—1 г породы на 40 мл воды, продолжительность контакта минерального скелета с водой 220 сут.

Как видно из табл. 35 и 36, по большинству компонентов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Si , Br) основной эффект проявился в

Таблица 35

Влияние интегральной дозы облучения на состав порового раствора донных отложений Черного моря (проба 9)

Доза облучения, Дж/кг	рН	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	мг/л			Сухой остаток, г/л
										Si	Br	I	
0	8,19	301,1	5,6	10,0	66,5	340	26,6	13,1	3,6	14,4	38,6	0,63	22,3
10^2	8,17	300,1	7,6	10,0	66,5	338	28,3	18,1	0	20,5	38,8	0,55	22,0
10^3	7,85	300,9	7,8	11,5	67,0	340	29,2	18,1	0	20,6	39,4	0,68	22,5
10^4	7,68	300,2	7,9	11,5	66,0	336	31,7	18,1	0	19,7	36,8	1,61	22,7
10^5	7,62	302,2	7,8	12,5	67,5	338	31,7	20,5	0	23,0	40,4	5,61	23,1
10^6	7,21	309,2	7,9	17,5	82,5	346	37,3	33,8	0	32,0	51,7	15,6	24,5

Таблица 36

Влияние интегральной дозы облучения на накопление железа и сульфатов в пробах воды, облученных совместно с диспергированным пиритсодержащим сланцем, мг/л

Компоненты	Проба 1 при разных дозах, Дж/кг					Проба 2 при разных дозах, Дж/кг				
	0	10^2	10^4	10^5	10^6	0	10^2	10^4	10^5	10^6
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	1,3	3,1	3,2	3,4	5,0	156,0	169	176	184	350
SO_4^{2-}	28,4	40,4	48,4	71,0	80,2	188	202	251	250	475

соответствии с расчетами при дозах 10^5 — 10^6 Дж/кг, которые набираются при возрасте осадков в сотни тысяч и миллионы лет. Вместе с тем такие показатели, как рН, содержание карбонатов, гидрокарбонатов и сульфатов реагируют на излучение уже при низких значениях поглощенных доз порядка 10^2 — 10^3 Дж/кг (см. табл. 10, рис. 4 и 5). Это, по-видимому, обусловлено более высокими константами скоростей реакций радикалов с органическими соединениями и сульфидами, гетерогенностью и каталитическим характером радиолитических процессов в системе вода—горная порода. Следует отметить, что слабое нарастание выходов сульфатов, гидрокарбонатов, железа, меди с ростом поглощенной дозы в эксперименте (см. табл. 35 и 36) связано, вероятно, с тем, что облучение велось с

довольно высокой мощностью поглощенной дозы (4,2 Вт/кг). При дозах 10^3 — 10^5 Дж/кг, набранных за сравнительно короткий промежуток времени (от 3 мин до 6 ч), действие радиации было малоэффективным. Известно, что при взаимодействии в системе вода — порода лимитирующей является не кинетическая, а диффузионная стадия реакции, т. е. скорость удаления вещества из зоны реакции. В подтверждение сказанного сошлемся на результаты работы [168]. В ней исследовалось окисление сернистых соединений под действием рентгеновских и гамма-лучей. При облучении суспензии пирита, содержащей 100 мг FeS_2 на 100 мл H_2O , рентгеновскими лучами мощностью дозы 0,04 Вт/кг при интегральной дозе $1,6 \cdot 10^2$ Дж/кг получен высокий выход сульфатов (1,6 г/л). В природных условиях, где мощности поглощенных доз на несколько порядков ниже применявшихся в эксперименте, а время протекания реакции значительно длительней, образующиеся продукты успевают продиффундировать из зоны реакции в объем порового раствора и эффективность радиоактивных излучений в преобразовании состава твердой и жидкой фаз осадков должна быть значительно выше. Это подтверждается также данными табл. 36, из которой видно, что решающее значение для накопления сульфатов и железа в воде в результате окисления содержащегося в сланце пирита и других сульфидов имеет продолжительность взаимодействия окисляющих агентов воды с твердой фазой водно-минеральной смеси.

Выше отмечалась высокая чувствительность к радикалам органических соединений (см. гл. 3). Действительно, чтобы изменение исходного содержания органического вещества достигало 10—18% (см. табл. 25), необходимо, чтобы константа скорости реакции радикалов с органическими соединениями была не менее чем на порядок выше константы скорости их реакций с основными компонентами пород.

Учитывая, что иод в донных осадках в основном связан с органическим веществом, данные табл. 37 позволяют оценить это предположение.

Пусть в формуле (4.35) $k_1 / \sum_{i=1}^n k_i c_i = 10$, тогда k_1 для иода ($M = 127$) равен $6,6 \cdot 10^{-7}$ кг/Дж.

Исходное содержание иода в твердой фазе, использованное при расчете ожидаемого выхода его из твердой фазы в жидкую (проба 9), по данным анализов равно $3 \cdot 10^{-3}$ % на абсолютно сухую навеску, что при значении влажности образца 90% от массы твердой фазы и объемной массе $1,35$ г/см³ дало общее содержание иода в переводе на потенциальную концентрацию в поровом растворе $q_0 = 34$ мг/л; $D' = 0,47 D$.

Из табл. 37 видно, что экспериментальные значения накопления иода в жидкой фазе несколько выше расчетных, что, по-видимому, объясняется более высоким значением константы

Переход иода в донном осадке Черного моря (проба 9) из твердой фазы в поровый раствор под действием γ -излучения

Доза облучения, Дж/кг	0	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
Фактическое содержание иода в поровом растворе, мг/л	0,63	0,55	0,68	1,61	5,61	15,5
Содержание иода, рассчитанное по формуле (4.36)	0,60	0,60	0,60	0,72	1,65	9,78

скорости реакции радикалов с иод-органическими соединениями. Более значительные различия при низких дозах, вероятно, связаны с первоначально большим вкладом $G(I)$ иода, сорбированного коллоидной фракцией и органическим веществом осадка вследствие передачи энергии по силосановым связям из объема твердого скелета осадка. В первом приближении сделанное допущение относительно константы скорости реакции радикалов с органическим веществом можно считать правильным.

Результаты расчета k_1 по формуле (4.40) радиолитического превращения $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ в донных осадках Черного моря приведены в табл. 38, составленной по данным таблиц 25, 26, 32, 33.

Таблица 38

Расчет значений константы k_1 радиолитического окисления сульфидов в донных осадках Черного моря (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Номер пробы	Влажность W , %	Объемная масса δ , г/см ³	Пористость n , %	D^{\pm} , 10^5 Дж/кг	Содержание S^{2-} , %	Эквивалентное количество SO_4^{2-} , %	q_0 , мг-экв/л	Q_1 , мг-экв/л	$k_1 \cdot 10^{-8}$ кг/Дж
1	235,4	1,16	81,4	7,0	1,71	5,13	453	8,4	2,7
2	200,1	1,21	80,6	6,7	0,72	2,16	225	6,0	4,0
3	218,7	1,17	80,2	6,9	1,09	3,27	312	8,6	4,0
4	348,2	1,12	87,0	7,8	2,00	6,00	359	13,6	4,9
5	139,2	1,34	77,9	5,8	0,61	1,83	273	11,6	7,3
6	91,3	1,35	64,4	4,8	0,59	1,77	404	3,1	1,6
7	221,9	1,21	83,4	6,9	0,34	1,02	96	7,9	11,9
8	289,8	1,12	83,2	7,4	1,27	3,81	275	20,1	9,9
9	86,4	1,35	62,5	4,7	0,63	1,89	457	10,7	5,0

Среднее значение $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ кг/Дж или с доверительной вероятностью 95% $k_1 = (5,7 \pm 2,2) \cdot 10^{-8}$ кг/Дж при коэффициенте вариации $V = 60\%$.

Полученное значение k_1 соответствует примерно трехкратному превышению константы скорости реакции радикалов с

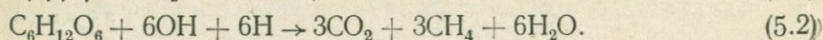
сульфидами по отношению к константам скоростей их реакций с главными компонентами химического состава твердой фазы донных осадков (кварц, силикаты, карбонаты).

Радиолитическое газообразование

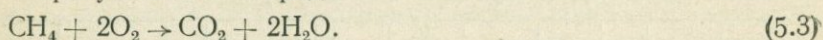
С целью экспериментальной проверки радиолитического газообразования в системе вода — горная порода нами выполнена специальная (седьмая) серия опытов с облучением донных морских осадков.

Пробные газовые анализы показали, что при облучении водно-минеральных смесей, в которых твердая фаза представлена кварцем, микроклином, лабрадоритом, олигоклазом и другими породообразующими минералами (первая серия опытов), по существу единственным выделяющимся в свободный объем ампул газом был гремучий газ. Содержание кислорода в газовой смеси в итоге повышалось до 30—35% от общего объема газа.

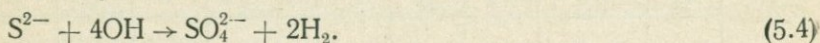
При облучении обогащенных органическим веществом донных морских осадков, исходя из химического состава твердой и жидкой фаз облученных и контрольных проб (см. табл. 25, 26, 32), теоретически можно предположить протекание следующих итоговых реакций образования и связывания газов (см. гл. 3):



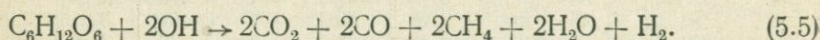
В присутствии кислорода



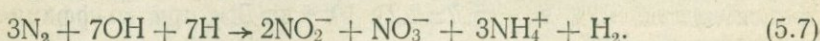
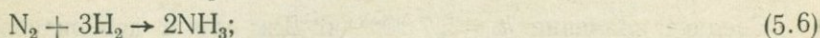
Радикалы Н могут рекомбинировать в H_2 , а радикалы ОН (или H_2O_2) расходоваться на окисление других компонентов горных пород и насыщающих их вод, в частности, серы



Поэтому реакция (5.2) в промежуточной стадии может протекать с образованием окиси углерода, например, по следующей схеме



Одновременно протекают реакции радиационно-химического связывания газообразного азота



Из приведенных уравнений видно, что основными результатами радиолитического газообразования в обогащенных орга-

ническим веществом и сульфидной серой донных морских отложений являются выделение свободного водорода, углекислого газа, окиси углерода и расходование (связывание в соединения) свободного кислорода и азота.

Для экспериментального изучения радиолитического газообразования были использованы пробы 1, 2, 3 и 6 (см. табл. 25), а также одна дополнительная проба 12, отобранная в придунайской части Черного моря на ст. 1921 (глубина воды 8 м, интервал 85—95 см) в том же рейсе НИС «Муксун», что и остальные пробы. Методика облучения проб была такой же, как и в шестой серии. Навески грунта 65—80 г помещали в ампулы со специальным стеклянным отростком, через который был пропущен металлический капилляр, запаянный внутри отростка. Для измерения давления газа и отбора его для анализа на стеклянный отросток одевали резиновую трубку с зажимами, после чего кончик отростка взламывали, освобождая отверстие капилляра.

Давление газа в ампуле измеряли манометром. Исходный объем газа V (заполненное газом пространство ампулы) и объем образовавшегося газа ΔV вычисляли по показаниям манометра, используя следующие зависимости:

$$V = V_0 \frac{P_1}{P - P_1}; \quad (I)$$

$$\Delta V = V \frac{(P - P_{ат})}{P_{ат}}, \quad (II)$$

где P — исходное (после облучения) давление газа в ампуле; P_1 — давление после отбора шприцем объема газа V_0 ; $P_{ат}$ — атмосферное давление.

Газовый состав изучали при помощи хроматографа ЛХМ-7А. Анализы на O_2 , N_2 , H_2 и CO проводили на колонке с цеолитом $5 \cdot 10^{-10}$ м при комнатной температуре. Скорость потока газоносителя He составляла 80 мл/с, а ток катарометра — 130 мА. Углекислый газ определяли на колонке с силикагелем КСК при тех же условиях. Углеводороды разделяли на колонке, заполненной хромосорбом R с нанесенным диметилсульфонолом (20%). Газ-носитель — азот. Скорость потока 30 мл/мин. Детектор пламенноионизационный.

Результаты анализа приведены в табл. 39, из которой видно, что в облученных пробах по сравнению с контрольными сильно возросло содержание водорода, двуокиси и в меньшей мере окиси углерода при соответствующем снижении исходного содержания кислорода и азота. Эти данные подтверждают правильность приведенных выше теоретических положений, отраженных в реакциях (5.1) — (5.7). Процентное содержание азота заметно снизилось как в результате протекания реакций (5.6) и (5.7), так и вследствие увеличения объема водорода и угле-

Газовый состав донных отложений Черного моря (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Номер пробы	Давление газа в ампуле, 10^5 Па	Исходный объем газа, см ³	Объем образовавшегося газа, см ³	Содержание газов, об. %											
				O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ +редкие	Метан 10 ⁻³	Этан 10 ⁻³	Пропан 10 ⁻³	Изобутан 10 ⁻³	Бутан 10 ⁻³	Высшие углеводороды 10 ⁻³	
<i>Контрольные пробы</i>															
1	~ 1,0	~ 100	—	12,5	84,5	0,5	1,6	1,0	0	0,5	0,2	0,1	0,1	—	
3	~ 1,0	~ 100	—	14,5	82,8	—	1,7	1,0	—	—	—	—	—	—	
6	~ 1,0	~ 100	—	20,0	78,1	—	0,9	1,0	—	—	—	—	—	—	
12	~ 1,0	~ 100	—	15,0	82,7	—	1,3	1,0	—	—	—	—	—	—	
<i>Облученные пробы</i>															
1	2,1	100	110	0,15	20,3	2,3	8,6	68,7	7,6		1,4	0,4	0,4	1	
3	1,8	102	82	3,10	31,5	2,1	8,7	55,6	1,4	1,7	1,4	0,5	0,5	0,1	
6	1,5	100	50	1,10	28,6	1,2	8,4	60,7	4,0		7,1	0,2	0,2	0,1	
12	2,0	114	114	0,30	20,4	3,6	15,0	60,7	2,8	2,1	3,0	0,7	1,2	0,5	

кислого газа. При отсутствии свободного кислорода в системе (в ампулу он попал из атмосферного воздуха при ее запаивании) одной из основных газовых составляющих радиолитического превращения органических веществ в соответствии с реакцией (5.2) должен быть метан.

Полученные экспериментальные данные по радиолитической углекислоте, как и по иоду, позволяют оценить значение константы k_1 для разложения органического вещества в предположении, что $k_1/\sum_{i=1}^n k_i c_i = 10$. При этом учитывая, что $M = 12$

$$k_1 = \frac{6,24 \cdot 10^{15} \cdot 10 \cdot 5 \cdot 12}{10^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ кг/Дж.}$$

Для пробы 1 значение $D' = 7 \cdot 10^5$ Дж/кг (см. табл. 38), а q_0 на основании данных табл. 25 и 38 при содержании $C_{\text{орг}} = 55,4\%$ в органическом веществе на стадии диагенеза [128, с. 109] в пересчете на CO_2 равно

$$q_0 = \frac{1,160 - 0,814}{0,814} \cdot \frac{3,60 \cdot 0,544 \cdot 44}{12} \cdot 10^4 = 30 \cdot 10^3 \text{ мг/л;}$$

$$Q_1 = 30 \cdot 10^3 (1 - e^{-6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 7 \cdot 10^5}) = 1300 \text{ мг/л.}$$

При навеске пробы 70 г в ней содержится $70 (0,814/1,16) = 49$ мл воды. Таким образом, по расчету в пробе 1 могло образоваться

$$\frac{1300 \cdot 49}{1000} = 64 \text{ мг } \text{CO}_2.$$

Суммарное содержание $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (см. табл. 39) составляет $10,9\%$, или $22,9 \text{ см}^3$, или при плотности CO_2 $1,977 \text{ мг/см}^3$ — 45 мг .

Из табл. 32 и 33 находим еще 58 мг радиолитически образовавшейся CO_2 , из них в результате растворения карбонатов серной кислотой могло образоваться 15 мг . Таким образом, количество радиолитически образовавшейся углекислоты из органического вещества в пробе 1 по экспериментальным данным равно примерно 88 мг при расчетном 64 мг , что указывает на хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов.

Значение константы $k_1 = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ кг/Дж}$ может быть рекомендовано для расчетов радиолитического преобразования рассеянного органического углерода и в природных условиях.

Влияние радиоактивных излучений на водно-физические свойства горных пород

Водонасыщенные осадочные породы являются гетерогенными структурированными квазиравновесными дисперсными системами. Равновесное структурированное состояние в них устанавливается путем образования между твердым скелетом и

жидкой фазой особого межфазового слоя, которым определяются процессы поверхностного взаимодействия частиц грунта между собой и пропитывающим их поровым раствором, их связность и агрегативная устойчивость, реологические характеристики, пластичность и другие физико-механические показатели. По современным представлениям межфазовый слой имеет электрическую природу. Это двойной электрический слой, образуемый заряженной поверхностью твердых частиц, гидратированными ионами и молекулами воды. Он характеризуется электрокинетическим или ζ -потенциалом, зависящим как от кристаллохимического строения дисперсных частиц грунта, так и от химического состава и физико-химических свойств порового раствора [183].

Теоретически изменения рН и Ен поровых растворов, происходящие под действием радиоактивных излучений, должны вести к снижению потенциала двойного электрического слоя и соответственно к свертыванию и обезвоживанию коллоидов, укрупнению частиц, уменьшению удельной поверхности, возникновению новых структурных связей между частицами и освобождению прочно связанной воды. Обезвоживанию коллоидов, очевидно, должны способствовать также разрыв водородных связей молекул воды с атомами кислорода в силикатах и оксилах и происходящее под действием радиации возрастание содержания в растворе двух- и трехвалентных катионов кальция, магния и железа, оказывающих коагулирующее действие на глинистые частицы [187]. С целью проверки этого предположения была выполнена восьмая серия экспериментов [45], в которых изучалось влияние радиоактивных излучений на водно-физические свойства донных отложений Черного моря. Для опытов были взяты пробы 4, 8 и 13, отобранные в северо-западной (придунайской) части Черного моря (ст. 725).

По данным рентгенографического анализа, исследованные осадки представляют тонкодисперсную смесь кварца, карбонатов, каолинита, хлорита, гидрослюд с небольшим количеством полевого шпата и смешаннослойных глинистых минералов.

Показатели водно-физических свойств грунтов (объемная масса, емкость обмена относительно метиленового голубого, активная поверхность и предельное напряжение сдвига) определялись в соответствии с методами, изложенными в [155]. При этом объемную массу определяли методом режущего цилиндра, а предельное напряжение сдвига — конусным методом. Гигроскопическая влажность определялась путем высушивания воздушно-сухого образца до постоянной массы при 105—110° С. Кроме того, определялись также скорость и характер размокания облученных и контрольных проб грунта с нарушенной структурой на приборе ПРГ-1.

Поскольку комплекс определений был довольно обширный, а объем облученных проб грунта ограниченным, пришлось сде-

лать некоторые отступления от стандартных методик. Так, при определении предельного напряжения сдвига были взяты кольца диаметром 30 мм и высотой 20 мм, против рекомендуемых размеров соответственно 50 и 30 мм, а при исследовании грунтов на размокание высота кольца грунтоноса была взята равной 10 мм против рекомендуемой 30 мм. Поэтому эти определения не претендуют на большую точность полученных абсолютных значений. Но поскольку облученные и контрольные пробы грунта испытывались в совершенно одинаковых условиях, то полученные результаты (табл. 40) позволяют с уверенностью судить о роли радиоактивных излучений в формировании водно-физических свойств грунтов. По контрольным пробам в первом приближении они соответствуют данным, приведенным в работе [5].

В табл. 40 отчетливо видно уменьшение в облученных пробах по сравнению с контрольными всех характеристик грунта (гигроскопической влажности, емкости обмена и активной поверхности), связанных с мерой его дисперсности, т. е. со степенью развития межфазового слоя, характеризуемого ζ -потенциалом.

Таким образом, предположение об обезвоживании и коагуляции коллоидов, сделанное исходя из механизма снижения ζ -потенциала под действием радиации, подтвердилось. Оно подтверждается также вытекающими из явления обезвоживания коллоидов и сближения частиц следствиями изменения механических (прочностных) свойств осадков. Так, «рыхление» воды при облучении, в частности разрыв структурных связей воды с глинистыми частицами и переход части ее из связанного состояния в свободное, обусловили снижение величины пластической прочности грунтов, характеризуемой значениями предельного сопротивления сдвигу (см. табл. 40). Даже визуально было заметно, что при облучении осадки превращались из желеподобного структурированного в разжиженно текучее состояние, т. е. отчетливо проявляли тиксотропные свойства.

Вместе с тем, при исследовании образцов на размокание обнаружено, что «тесто», приготовленное замачиванием предварительно высушенных на воздухе необлученных грунтов, начинало распадаться сразу же и через 4 ч образцы практически полностью распадались на мелкие чешуйки и порошок. В аналогично приготовленных облученных образцах через 4 ч размокание было практически незаметно и лишь через двое суток примерно третья часть распалась на крупные чешуйки. Это свидетельствует о том, что в результате обезвоживания коллоидов и снижения величины удельной поверхности в процессе облучения происходит сближение частиц и образование водопропрочных микроагрегатов (цементация глинистыми частицами). К формированию водопропрочных структур ведет также образование карбонатного цемента при потере растворенной в поровой

Водно-физические свойства донных осадков северо-западной части Черного моря (доза $1 \cdot 10^6$ Дж/кг)

Номер пробы	Глубина воды, м	Интервал отбора, см	Ил	CO ₂ , %	C _{орг.} , %	Объемная масса, г/см ³	Гигроскопическая влажность, %	Емкость обмена, мг-экв на 100 г	Активная поверхность, м ² /г	Предельное напряжение сдвига	
										влажность, %	P, 10 ⁵ Па
<i>Контрольные пробы</i>											
4	664	95—108	Сапропелевый	4,21	12,68	1,15	4,46	19,3	110,3	320	0,023
8	327	118—130	Бурый	5,21	9,00	1,27	3,64	18,1	103,4	256	0,030
13		15—28	Светло-серый	12,11	3,22	1,34	3,86	11,2	63,8	187	0,006
<i>Облученные пробы</i>											
4	664	95—108	Сапропелевый	—	—	1,09	3,94	16,5	94,4	320	0,012
8	327	118—130	Бурый	5,05	8,00	1,17	2,78	14,1	80,6	256	0,020
13		15—28	Светло-серый	—	—	1,34	2,84	7,4	42,1	187	0,004

воде углекислоты, поскольку облученные пробы пересыщены гидрокарбонатами кальция и магния, выпадающими в осадок в виде доломита и анкерита (см. табл. 33).

Из табл. 40 видно, что под действием облучения происходит снижение объемной массы осадков. Это может быть обусловлено переходом воды из прочносвязанного состояния, где она уплотнена до $1,5 \text{ г/см}^3$ [187], в свободное, частично радиолизом воды, а также разрыхляющим действием радиационного газообразования.

Выполненные в восьмой серии экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что радиоактивные излучения в природе, постоянно разрушающие равновесное состояние между твердой и жидкой фазами осадков, являются одним из факторов литификации, действующих в направлении их обезвоживания и цементации. Эти исследования могут найти конкретное применение в гидрогеологии при анализе действующих механизмов элизионных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерными геохимическими чертами земной коры являются насыщенность ее подземными водами и повышенная радиоактивность горных пород. Это создает региональную основу для изучения естественного радиолиза подземных вод, протекание которого обнаруживается в зависимости структурных особенностей, химического и газового состава подземных вод, минералов и горных пород, а также интенсивности микробиологических процессов от радиоактивности различных образований земной коры.

Геохимические следствия радиолиза подземных вод более отчетливо проявляются в восстановительной обстановке зон затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Здесь появление в воде кислорода, сульфатов, урана и наблюдаемая прямая корреляционная связь между их содержанием, равно как содержанием в воде азота, кремния, целого ряда металлов, с радиоактивностью горных пород и вод одновременно с выраженной тенденцией к обратной зависимости между радиоактивностью горных пород и содержанием в водах сероводорода, радия, стронция, иода трудно логично увязать с каким-либо другим геохимическим процессом помимо радиолиза воды.

Радиолиз воды и водных растворов как в научно-методическом плане, так и по постановке огромного количества лабораторных опытов относится к наиболее хорошо изученным направлениям радиационной химии, что определяет надежность экспериментальной физико-химической основы для изучения радиолиза воды в природе.

Рассмотрение гидрогеохимического аспекта исследований радиолиза воды и водных растворов показывает, что, взаимодействуя с горными породами и растворенными в воде веществ-

вами, продукты радиолиза воды осуществляют реакции, термодинамически запрещенные для молекул воды. Они превращают полевые шпаты в глинистые минералы, а последние — в простые окислы, окисляют сульфиды в легкорастворимые сульфаты, арсениды — в арсенаты и т. п.

В результате этого, а также радиолитического окисления органических веществ пород подземные воды обогащаются кремнекислотой, сульфатами, арсенатами, свободной углекислотой, гидрокарбонатами, метаном, аммонийным и свободным азотом, карбоновыми кислотами, карбонильными соединениями, иодом, бромом и другими компонентами.

Растворенные в воде газы под воздействием излучений переходят в связанное состояние. Например, довольно инертный азот превращается в аммонийный, нитратный и нитритный ионы. С другой стороны, ионы галогенов (иод, бром, хлор) превращаются в газовые молекулы, являющиеся хорошими мигрантами и сильными агентами по окислению органических веществ и извлечению металлов из минералов и горных пород.

Теоретической основой для количественной оценки отмеченных реакций в земной коре является геохимическая модель радиолиза подземных вод. Ее построение базируется на расчете поглощенных доз радиоактивных излучений в подземных водах, значениях радиационно-химических выходов радикальных продуктов разложения воды, данных о концентрациях химических элементов в подземных водах и горных породах, константах скоростей их реакций с радикалами Н и ОН и водно-физических параметрах горных пород.

Выполненные модельные эксперименты показали, что, во-первых, радиоактивные излучения играют важную роль в создании определенной физико-химической обстановки и выносе химических элементов из твердой фазы в жидкую в системе вода — горная порода; во-вторых, предложенная геохимическая модель радиолитических процессов в первом приближении является правильной; в-третьих, химическая эффективность радиолиза гетерогенных систем типа вода — горная порода является более высокой, чем гомогенных систем, к тому же поскольку в них лимитирующей является диффузионная, а не кинетическая стадия реакций, она, вероятно, повышается с уменьшением мощности поглощенной дозы. Все это обосновывает возможность применения уже теперь экспериментальных и теоретических результатов радиационной химии к анализу геохимических процессов в земной коре, а также указывает на большую важность дальнейших исследований радиолиза гетерогенных систем вода — горная порода.

Таким образом раздвигаются горизонты развития геохимии, расширяются возможности теоретического и практического приложения радиационной химии и намечаются пути интеграции данных наук.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ РАДИОЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

ВВЕДЕНИЕ

Итак, можно считать установленным, что радиолиз воды — реальный геохимический процесс. Если даже отвлечься от его физико-химической сущности, определяемой образованием высокорекреационных продуктов радиационного разложения воды (гидратированных электронов, водородных, гидроксильных и гидроперекисных радикалов, перекиси водорода), и исходить только из двух составных частей воды — кислорода и водорода, то и тогда геохимическое значение этого процесса в земной коре, очевидно, нельзя переоценить.

Кислород и водород — два главных потенциалзадающих элемента в природе. По образному выражению А. И. Перельмана, кислород является «подлинным геохимическим диктатором» [175, с. 28]. Водород, как и кислород, относится к химически наиболее активным элементам земной коры. Способность его к минералообразованию m равна примерно 3000, а с учетом органических соединений она составляет несколько миллионов [174]. Особое значение водород имеет для образования минералов с листоватой, ленточной и поясовой структурами. Как отмечает Н. П. Семененко, «если бы Земля была лишена водорода, минералогия ее коры была бы беднее на 70%... и наша планета походила бы на Луну» [211, с. 32].

Более активными являются атомарная и особенно ионная формы водорода. Молекулярный водород химически менее активен и уступает в этом кислороду. Поэтому в земной коре он распространен значительно шире, образуя иногда довольно крупные скопления в виде свободного газа в качестве примесей к другим природным газам, в которых его содержание колеблется от следов до 80—90%.

Продукты радиолиза воды, реагируя со многими химическими элементами, находящимися в низших степенях окисления, окисляют их и восстанавливают те, которые пребывают в высших степенях окисления, в результате чего изменяются формы нахождения и соответственно миграционная способность элементов.

Следовательно, в зависимости от конкретных гидрогеологических и литолого-геохимических условий происходит радиоли-

тическое накопление или рассеяние в подземных водах широкого круга металлических элементов, а также серы, мышьяка, азота, углерода, галогенов и др. при соответствующем изменении их содержаний в водовмещающих горных породах. В этом смысле, указывая, что движущей силой миграции химических элементов в системе вода—горная порода является ее радиолитиз, можно говорить о радиолитической миграции элементов [53] подобно тому, как говорят об их биологической миграции.

Разработанная в первой части данной работы геохимическая модель радиолитиза подземных вод позволяет, используя лабораторные данные, производить ориентировочные балансовые расчеты радиолитической миграции, т. е. накопления и убыли компонентов в водонасыщенной горной породе в целом, либо в отдельных составляющих ее фазах [291]. Как и в других случаях применения расчетных схем и лабораторных данных для описания природных явлений, предлагаемая модель также обладает определенными погрешностями. Тем не менее она позволяет оценить масштаб явления. Принципиально важно, что рассчитанные интегральные поглощенные дозы в природных условиях даже при кларковых содержаниях радиоактивных элементов в горных породах уже за сравнительно короткое геологическое время (сотни тысяч—десятки миллионов лет) соизмеримы с дозами, набираемыми в радиационно-химических лабораториях. На месторождениях радиоактивных руд они набираются на протяжении сотен и тысяч лет.

Одним из слабых мест применения рассматриваемой модели к природным условиям является то, что зависимость между радиационно-химическими выходами продуктов радиолитических преобразований и поглощенной энергией при мощностях поглощенных доз, характерных для природных условий (менее 10^{-4} Вт/кг), экспериментально пока еще не исследована. Однако следующая совокупность фактов позволяет, тем не менее, считать, что в первом приближении результаты, полученные при мощностях дозы 0,01—10 Вт/кг, наиболее часто применяемых в лабораториях, можно переносить в природные условия. Это, во-первых, независимость радиационно-химических выходов от мощности дозы в широком диапазоне (девять порядков) исследованных мощностей, например окисления двухвалентного железа в ферросульфатной дозиметрической системе в интервале от 10^{-3} до 10^6 Вт/кг; во-вторых, сохранение главного механизма взаимодействия излучения с веществом—ионизации и возбуждения молекул независимо от мощности дозы; в-третьих, ранние опыты А. Кайлана в Вене, которые из-за отсутствия мощных источников ионизирующих излучений длились по нескольку лет и дали результаты, не противоречащие современным; и наконец, в-четвертых, то обстоятельство, что радиационно-химические эффекты, подмеченные в природе при моделировании их, подтверждаются экспериментально.

Во всяком случае, нет оснований считать химическое действие излучателей в природной обстановке менее эффективным, чем в лабораторных условиях. Скорее можно полагать, что при равных с лабораторными поглощенных дозах в системе вода — порода суммарный радиационно-химический эффект, вызванный естественной ионизирующей радиацией, выше, поскольку в ряде экспериментов по радиолизу водных растворов с предельно низкими мощностями поглощенных доз наблюдалось повышение начального выхода радиолитических продуктов. Так, при радиоллизе щелочного раствора нитрата натрия при мощностях поглощенных доз до $5 \cdot 10^{-4}$ Вт/кг был получен максимальный выход нитрита (12 экв/100 эВ) [254]. Авторы работы объяснили это тем, что при малых мощностях доз с растворенным веществом реагируют как свободные радикалы, так и возбужденные молекулы воды, тогда как при высоких мощностях возбужденные молекулы, вероятно, дезактивируются путем взаимных соударений.

Эффективность радиационно-химического воздействия в природных условиях в отдельных случаях может оказаться существенно выше, чем в лабораторных, вследствие более широких возможностей включения механизма радиационного катализа, а также значительного многообразия и повышенных концентраций в природной системе вода — горные породы многовалентных металлов, ионов галогенов и других соединений, способствующих протеканию радиолитических реакций в «клетке». В верхней гидродинамической зоне легко осуществляемы аэрация подземных вод и насыщение их кислородом, в присутствии которого атомы водорода и гидратированные электроны трансформируются в активные окислительные частицы HO_2 и O_2^- , в результате чего начальный радиационно-химический выход окислителей возрастает более чем в четыре раза [59], а соответственно в такой же степени возрастает и радиолитическое окисление горных пород.

Для оценки геохимической роли радиолиза подземных вод необходимо, во-первых, оценить тот вклад, который данный фактор внес в геохимическую эволюцию вещества земной коры на протяжении геологической истории и отдельных эпох, во-вторых, установить его значение для процессов геохимической миграции и рудообразования и, в-третьих, выяснить возможности его практического использования при поисках полезных ископаемых.

Ниже более детально изложены отдельные вопросы этой сложной и многообразной задачи и предварительные результаты, полученные при первом подходе к ее решению.

**ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА,
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ****Водород в подземной гидросфере**

Наличие свободного водорода в природных газах и подземных водах представляет большой научно-теоретический и практический интерес. Этот газ рассматривается в качестве геохимического показателя, имеющего практическое значение при решении вопросов образования и поисков месторождений нефти, газа и ряда других полезных ископаемых. Изучение природы и закономерностей его накопления в рудничных газах важно также потому, что оно имеет непосредственное отношение к безопасности ведения горноразведочных и добывающих работ.

Вопросу генезиса и геохимической роли водорода в земной коре посвящена обширная литература [80, 157, 163, 174, 208, 210, 219—221, 256, 260]. И хотя большинство исследователей признает в качестве основного источника водорода в этой оболочке подземные воды, вопрос о механизме перевода данного газа в свободное состояние остается дискуссионным.

Теоретическое обоснование радиационного происхождения водорода дано в 30-х годах советскими и зарубежными физиками и радиохимиками. В частности, в трудах А. Ф. Иоффе, В. Г. Хлопина, Э. К. Герлинга четко показано, что количество выделяющегося из радиоактивных пород и минералов водорода находится в прямой зависимости от возраста минерала и содержания в нем естественных α - и β -излучателей. Подробный обзор теоретических радиационных воззрений на генезис водорода и кислорода и генетически связанного с ними метана приведен в работе [71].

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований не оставляют сомнений в том, что одним из факторов образования свободного водорода является радиолиз подземных вод, на что правильно указывалось в работах [34, 71, 80, 174, 219, 260]. Что касается масштабов этого процесса, то они оцениваются следующим образом.

Основываясь на предположении Н. Д. Зелинского о радиолизе подземных вод как источнике водорода в процессах гидрогенизации органического вещества в земной коре, В. А. Соколов [219] выполнил оценочные расчеты, которые показали, что количество водорода, образующегося в осадочных породах в результате разложения воды α -частицами, может быть очень значительным. По этим расчетам при радиоактивности глинистых пород пористостью 30%, обусловленной лишь растворен-

ным в воде радием в количестве $10^{-10}\%$ (10^{-9} г/л) и продуктами его распада, общее количество водорода, образующегося в 1 км^3 породы за 200 млн. лет, составляет около 90 тыс. т. При повышенной радиоактивности породы и содержащейся в ней воды, достигающей в сумме $0,01\%$ урана и тория вместе с продуктами их распада, даже в сравнительно молодых отложениях (миоцен) возрастом 10 млн. лет количество образовавшегося водорода составляет 100—200 тыс. т на 1 км^3 породы. Этого количества водорода, по мнению В. А. Соколова, более чем достаточно для гидрогенизации органического вещества, послужившего исходным материалом для залежей углеводородов.

По расчету, выполненному в соответствии с табл. 16 и 23, количество водорода, которое могло выделиться при радиолизе воды в глинистых породах карбона при $G(-\text{H}_2\text{O})=5$ молекул/100 эВ и соответственно $G(\text{H}_2)=2,5$ молекул/100 эВ, составляет 600 тыс. т на 1 км^3 породы (5 г/л, или $5 \cdot 10^{-7}$ г/л при поглощении энергии 1 Дж/кг). То, что его современное содержание в водах рассматриваемых отложений на несколько порядков ниже, можно объяснить расходом в многочисленных реакциях не только гидрирования органических соединений, но также связывания азота, восстановления окислов и преобразования силикатов типа реакций (3.56); (3.69); (3.70); (3.78—3.85) и др., а также диффузионным рассеянием, бактериальной утилизацией. Деятельности бактерий, уменьшающей содержание водорода путем перевода его в другие органические соединения, по-видимому, принадлежит значительная роль. Ею, в частности, объясняют отсутствие свободного водорода в болотных и других газах [235] и образование метана из водорода и углекислого газа в нефтеносных породах [91] и донных морских осадках [281].

В эксперименте (см. табл. 39) кроме всех перечисленных процессов расходования водорода, за исключением диффузионного рассеяния и биологического потребления, вследствие высокого парциального давления образовавшегося водорода и большой мощности поглощенной дозы в присутствии кислорода, несомненно, имел место также радиационный синтез воды [143]. Тем не менее получен высокий выход свободного водорода, составляющий, например, в пробе 1 $2,6 \cdot 10^{-7}$ г/л на 1 Дж/кг поглощенной энергии.

Водород на месторождениях калийных солей

Большой интерес, как уже отмечалось в гл. 3, представляют результаты, полученные при исследовании химических свойств и образования продуктов радиолиза в щелочно-галогидных соединениях [230]. Они дают в руки геохимиков новый экспериментальный материал для объяснения давно наблюдае-

мого, но окончательно еще не разгаданного явления — образования свободного водорода на месторождениях калийных солей.

Газоносность калийных солей, связанная с проявлением водорода в целом ряде районов, наиболее подробно изучалась на Стасфуртском и Верхнекамском месторождениях калийных солей. В Березниковском и Соликамском районах Верхнекамского месторождения все пустоты в пределах вскрытой горными выработками толщи калийных и калийно-магниевого солей оказались заполненными газом под давлением порядка 1×10^6 Па и более. Содержание водорода в свободно выделяющихся газах достигает 30—50% [157]. Наряду с необычно высоким содержанием привлекает внимание также несколько неожиданное распределение водорода в зависимости от состава калийных солей и формы его нахождения в соляной толще.

Как показали наблюдения, выполненные в период разведки и эксплуатации рудников на Верхнекамском месторождении, выделения свободного газа и максимальные содержания в нем водорода приурочены в основном к пластам карналлита и значительно реже констатируются в других горизонтах. Газ из скважин и шурфов, пробуренных в молочно-белых, красных и пестрых сильвинитах, характеризуется пониженным содержанием водорода или его полным отсутствием [157, 163].

Иную картину дает изучение состава и количества газа, заключенного непосредственно в солях. В газе, извлеченном из солей путем их растворения, зависимость содержания водорода от состава солей проявляется значительно слабее. Среднее содержание водорода составляет, по данным А. А. Черепенникова, в карналлите $1,7 \text{ см}^3/\text{кг}$, в сильвине $0,7 \text{ см}^3/\text{кг}$, по данным В. П. Савченко — соответственно $2,4$ и $1,9 \text{ см}^3/\text{кг}$ [208]. Среднее содержание водорода в 1 кг молочно-белого сильвина Березниковского калийного рудника равно $1,48 \text{ см}^3$ [163].

Для объяснения природы водорода в месторождениях калийных солей выдвинут ряд гипотез [208]. Отметив их малую обоснованность, В. П. Савченко пришел к выводу, что образование водорода на месторождениях калийных солей следует объяснить восстановительным действием на воду изотопов кальция и стронция, возникающих в процессе радиоактивного превращения калия и рубидия [208]. Эта же идея была положена в основу теоретического расчета содержания водорода в молочно-белом сильвине Верхнекамского месторождения [163].

Однако, как справедливо отмечают В. А. Соколов и А. И. Фридман [220], данное объяснение образования водорода в калийных солях также является недостаточным. Из него вытекает, в частности, что количество образовавшегося таким путем водорода по объему всего лишь в 3—4 раза превышает количество образовавшегося при распаде калия аргона-40. Фактически же содержание водорода в газах калийных солей

намного больше по отношению к радиогенному аргону. Если учесть еще преимущественную потерю водорода вследствие его высокой диффузионной подвижности и других процессов миграции при хорошей сохранности аргона, то станет очевидным, что масштабы генерирования водорода в калийных солях значительно выше, чем это можно объяснить с позиций восстановительного действия радиогенных изотопов кальция и стронция.

Гипотеза В. П. Савченко имеет и другие слабые стороны. Одну из них отмечает и сам автор — несоответствие между расчетным количеством водорода, приходящимся на 1 кг каждой из двух главных разновидностей калийных солей, и его фактическим содержанием. В соответствии с расчетами водорода должно быть больше в сильвините ($1,5 \text{ см}^3/\text{кг}$), чем в карналлите ($0,4 \text{ см}^3/\text{кг}$), на самом же деле — наоборот.

Хорошо известно, что сильвинитовые зоны на месторождениях калийных солей нередко богаты синей каменной солью. При растворении ее в воде также выделяется свободный водород в больших или тех же количествах, что и в сильвините ($1,1-1,6 \text{ см}^3/\text{кг}$) [163].

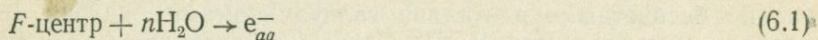
Для объяснения синей окраски галита с позиций своей гипотезы В. П. Савченко пришлось допустить диффузионное проникновение в него атомов кальция из сильвинита с последующим метасоматическим замещением ими в кристаллической решетке галита натрия, который, освобождаясь, окрашивает каменную соль в синий цвет. Это объяснение синей окраски природной каменной соли противоречит опытным данным. Дело в том, что при таком диффузионном окрашивании первоначально бесцветных кристаллов галита атомами натрия (или кальция, как полагает В. П. Савченко) возникает аддитивно окрашенная соль, в которой при умеренном нагревании ($200-300^\circ \text{C}$) окраска не исчезает. Образцы же природной соли, легко обесцвечиваясь, проявляют признаки субстративного окрашивания. Этот, а также другие факты: совпадение спектра поглощения природной синей соли со спектром поглощения солей, искусственно окрашенных путем воздействия радиоактивных излучений, и наличие термолуминесценции, не возникающей при аддитивном окрашивании, являются убедительным доказательством, что синяя каменная соль из месторождений калийных солей обязана своей окраской радиоактивному облучению [190].

Таким образом, гипотеза образования водорода в калийных солях, предложенная В. П. Савченко, используя лишь одно частное следствие радиоактивного распада калия и рубидия (образование изотопов с более высокой восстановительной емкостью), в целом является противоречивой и недостаточной. Указанный В. П. Савченко процесс в природе является всего лишь одним из звеньев в общей цепи явлений, порождаемых распадом радиоактивных элементов.

По современным представлениям, действие радиоактивных излучений (для калия-40 характерно испускание β -частиц с максимальной энергией 1,32 МэВ и γ -лучей с энергией 1,46 МэВ [244]) на щелочно-галлоидные, как и другие кристаллы, сопровождается каскадом нарушений в кристаллической решетке в виде выбитых атомов и электронов. В итоге образуются устойчивые дефекты в виде локализованных электронов и дырок, смещенных атомов и вакансий, определяющие все последующие изменения облученного вещества.

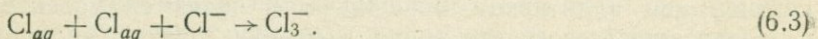
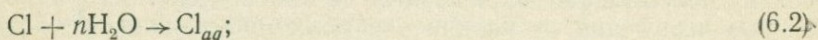
В облученных щелочно-галлоидных кристаллах решающее значение имеют простые электронные центры окраски (F -центры), локализованные в кристаллической решетке в виде захваченных атомными вакансиями электронов, а также дырочные центры (атомы и молекулы галогенов). Сложные электронные центры (M -, U -центры) и коллоидные металлы, дающие при растворении в воде молекулярный водород, при невысоких поглощенных дозах β - и γ -излучения образуются в подчиненных количествах. В работе [230] в неактивированных щелочно-галлоидных соединениях при облучении их гамма-лучами средней энергией 1,41 МэВ, комнатной температуре и мощности поглощенной дозы 10^4 Дж/кг в 1 ч образование коллоидов не наблюдалось вплоть до дозы $3 \cdot 10^6$ Дж/кг. Наличие в кристаллах примесных ионов OH^- вызывает образование коллоидов уже при дозах $3 \cdot 10^5$ Дж/кг, ионы кальция в начальный период облучения ведут к усиленному росту F - и M -центров.

F -центры при растворении солей в воде трансформируются в гидратированные электроны по механизму [74, 230]



с дальнейшей трансформацией в водород по реакциям (3.4), (3.5) и (3.8).

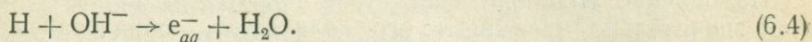
Дырочные центры облученных галоидов в воде дают гидратированные и закомплексованные молекулы галогенов: (X_1^0 , X_2^0 , X_2^- ...), например [74, 230]:



Растворение облученных щелочно-галлоидных соединений сопровождается частичной рекомбинацией в растворе электронных и дырочных продуктов. Д. Оттерсон и М. Хакайло нашли, что каждый F -центр облученного кристалла галита в результате процессов рекомбинации соответствует образованию в воде 0,6 иона OH^- вместо ожидаемого по уравнениям (6.1) и (3.8) одного иона OH^- [74].

Следует отметить, что реакция (3.8) медленная, а реакция (3.4) протекает с очень большой скоростью. Реакция (3.4) зависит от рН раствора и является обратной.

В кислых растворах гидратированный электрон легко превращается в атомарный водород (константа скорости реакции (3.4) в слабокислой среде $k=2,26 \cdot 10^{10}$ л/моль·с). В щелочной среде атомы Н трансформируются в e_{aq}^- по эквивалентной (3.8) реакции (6.4), имеющей константу скорости при $pH=11,6$ $k=1,8 \cdot 10^7$ л/моль·с [181].



Избежавшие рекомбинации электронные F -центры, как видно из уравнений (3.4), (3.5) и (3.8), дают при растворении в воде молекулярный водород, а дырочные центры — окислительные продукты X_1^0, X_2^-, X_3^- (Cl, Cl_2^-, Cl_3^-). Поэтому водные растворы облученных галогенов содержат свободный водород и характеризуются окислительными свойствами.

Как уже отмечалось, в расчете, выполненном В. П. Савченко [208], при растворении 1 кг сильвина с содержанием калия 52,4%, имеющего возраст 200 млн. лет, в результате разложения воды кальцием могло выделиться 1,5 см³ водорода. Будем исходить из тех же данных и предлагаемого нами радиационного механизма и проведем расчет накопления водорода при растворении сильвина $Q_1(H)$ (без учета процессов рекомбинации электронных и дырочных продуктов).

Радиационно-химический выход локализованных электронов и дырок в галоидных кристаллах характеризуется величинами порядка 10^{-2} деформаций на 100 эВ [230].

В 1 кг калия за год выделяется и поглощается энергия 0,11 Дж (см. табл. 20) или $6,8 \cdot 10^{14}$ эВ/г·год. Соответственно в 1 г сильвина за период $200 \cdot 10^6$ лет поглотится $6,8 \cdot 10^4 \times 0,524 \cdot 2 \cdot 10^8 = 7,12 \cdot 10^{22}$ эВ энергии.

Максимальное количество водорода, которое может образоваться в 1 кг сильвина при гидратации F -центров, равно в соответствии с выражением (4.28)

$$Q_1(H) = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 7,12 \cdot 10^{22} \cdot 1 \cdot 10^3}{10^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ г/кг} = 132,2 \text{ см}^3/\text{кг}. \quad (6.5)$$

В карналлите, где содержание калия составляет 14,1%, соответственно $Q_1(H)$ равно 35,6 см³/кг. Эти цифры примерно на два порядка выше полученных В. П. Савченко. Даже с учетом процессов рекомбинации образовавшихся электронных и дырочных продуктов радиолиза калийных солей при растворении их в воде расчетное количество образующегося водорода может достигать десятков кубических сантиметров на килограмм солей, что объясняет наблюдаемые в природе большие масштабы генерирования водорода на месторождениях калийных солей. Эти представления о генезисе водорода объясняют и другие особенности его распределения в солях.

В карналлите, содержащем большое количество кристаллизационной воды и частично захваченной маточной рапы солевых бассейнов, происходит медленное вековое накопление молекулярного водорода как в результате гидратации F -центров и коллоидов, так и непосредственно путем радиолиза самой воды.

Накопление водорода вследствие последнего процесса может значительно превышать его количество, образовавшееся в результате гидратации F -центров. Так, расчет, выполненный по формуле (4.28), при содержании в карналлите в соответствии с его химической формулой ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) 38,9% воды, отводе или расходовании одного из продуктов ее радиолиза (радикалов H или OH), радиационно-химическом выходе разложения воды 5 молекул/100 эВ, дает за период $200 \cdot 10^6$ лет порядка $7 \cdot 10^3$ см³ водорода на 1 кг карналлита.

Образующиеся при гидролизе облученной соли и радиолизе воды окислительные частицы (атомы хлора и радикалы OH) расходуются на окисление железа, в результате чего оно, находясь в рассеянном состоянии в форме Fe_2O_3 или $FeO(OH)$, придает карналлиту и сильвину, особенно образуемому в процессе перекристаллизации карналлита, характерный красный цвет.

По данным Е. Э. Разумовской [199], одной из первых изучившей связь красной окраски калийных солей с содержанием в них дисперсно рассеянного железа, концентрация железного блеска в карналлитах и сильвинитах Соликамского месторождения находится в пределах 0,07—0,33%. Превращение исходного двухвалентного железа в трехвалентное при взаимодействии с водой и среднем содержании железного блеска в карналлите 0,2% эквивалентно освобождению 855 см³ водорода на 1 кг карналлита [208]. Многочисленные опыты по нагреванию хлористого железа в сочетании с водой и карналлитом показали, что образование Fe_2O_3 и H_2 при этом не происходит [208]. Окисление же ионов двухвалентного железа в водных растворах облученных галогенов подтверждено экспериментально [278].

В работе [199] отмечалось, что в отдельных зернах карналлита наблюдалась желтая и бурая окраска, которая не могла быть объяснена присутствием в них железа, поскольку оно не было установлено в этих зернах химическим анализом. После растворения зерен в воде и перекристаллизации вновь образовавшиеся кристаллы карналлита были бесцветны. На этом основании Е. Э. Разумовская предположила, что их окраска, возможно, обусловлена присутствием в них в виде твердого раствора какого-то газа.

Ю. В. Морачевский и др. [157] также наблюдали в кристаллах синей каменной соли включения, морфологически совершенно аналогичные синим, но имеющие шоколадно-кирпич-

ную окраску, которую они, не колеблясь, отнесли, как и синий цвет, к следствиям процессов радиоактивного распада. На основании изложенного логично заключить, что желтая и шоколадная окраска соли может быть обусловлена свободным иодом или бромом (X_1^0 , X_2^0), образующимся под действием ионизирующей радиации. Не исключено также, что она определяется образованием при облучении соли в присутствии воды гидридов натрия, имеющих буро-желтый цвет [190].

В обычно безводном сильвине в природных условиях F -центры сохраняются в кристаллической решетке и образование водорода не происходит. Водород выделяется только в процессе искусственного растворения соли. Это и объясняет то обстоятельство, что свободный газ, выделяющийся из сильвинитов, не содержит водорода, а газ, выделенный из них посредством растворения, содержит водород.

Если принимать во внимание образование водорода только в результате гидратации F -центров и не учитывать радиолиз воды, то и тогда уравнение (3.4) позволяет объяснить, почему его фактическое выделение при растворении карналлита оказывается большим, чем при растворении сильвина, несмотря на то, что расчет, основанный на содержании в солях калия, дает обратную картину. Это получается потому, что при растворении сильвина образуются щелочные растворы (рН 8,2—8,5), в то время как при растворении карналлита в результате гидролитического расщепления магниевых солей рН смещается в кислую сторону (для 35% водного раствора $MgCl \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре рН 6,7).

Но поскольку среди газов, приуроченных к месторождениям калийных солей, вместе с водородом установлен и второй компонент воды — кислород и имеются доказательства, что он не атмосферного происхождения (см. гл. 2), то при выяснении газоносности калийных солей необходимо учитывать и радиолиз воды.

Кислород и баланс окисленности земной коры.

Изотопные эффекты

Геохимическое значение кислорода, растворенного в подземных водах, проанализировано в многочисленных работах [4, 34, 66, 79, 145, 174, 259, 260]. В гл. 2 показано, что в отличие от существовавших ранее представлений об исключительно атмосферном генезисе кислорода в подземных водах и распространении свободного кислорода лишь в зоне активного водообмена до глубины порядка 1 км, он может встречаться также и на больших глубинах в зоне весьма затрудненного водообмена. Источник его здесь — радиолиз подземных вод. Условия аккумуляции — окисленная среда, соленосные и карбонатные породы.

Свободный кислород (см. гл. 3) не относится к числу основных продуктов радиолиза воды. Все же его радиационно-химический выход $G(0) = 0,35 + 2(0,08 \times 1,5) \approx 0,6$ атомов/100 эВ мог обеспечить (см. табл. 23) образование при радиолизе воды в глинистых породах карбона 9,6 г/л, а в песчаных породах нижней перми — 3,4 г/л свободного кислорода.

В гл. 2 показано, что в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена существует парагенетическая связь кислорода с гелием и радием.

Содержание радиолитического кислорода в подземных водах, образующегося исключительно в результате разложения их растворенным радием, можно определить следующим образом. При распаде радия и его продуктов до свинца ($^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 5\text{He}$) выделяется $32 \cdot 10^6$ эВ энергии на 1 атом. Учитывая, что 1 г радия дает $3,7 \cdot 10^{10}$ с⁻¹, находим $R = 3,73 \times 10^{25}$ эВ/г·год, откуда для среднекаменноугольного водоносного комплекса

$$D' = \frac{nR}{\delta} Rtc = 0,048 \cdot 3,73 \cdot 10^{25} \cdot 3,2 \cdot 10^8 c = 5,73 \cdot 10^{32} c, \text{ эВ/л}, \quad (6.6)$$

где c — концентрация радия в воде, г/л; t — время, лет.

По (4.28) получаем:

$$Q_1^{C_2}(\text{O}_2) = \frac{0,3 \cdot 5,73 \cdot 10^{32} \cdot 32c}{10^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 9,1 \cdot 10^7 c, \text{ г/л}. \quad (6.7)$$

Аналогично получаем соотношение между потенциальным содержанием кислорода и радия в воде для верхнекаменноугольного водоносного комплекса

$$Q_1^{C_2}(\text{O}_2) = 1,2 \cdot 10^8 c, \text{ г/л}. \quad (6.8)$$

Соответственно при $c = 1,0 \cdot 10^{-9}$ г/л Ra получаем $Q_1^{C_2}(\text{O}_2) = 120$ мг/л O_2 . Как видно из рис. 20, фактическое соотношение выражается приближенно уравнением

$$Q_1(\text{O}_2) = 0,7 \cdot 10^7 c, \text{ г/л}, \quad (6.9)$$

т. е. фактическое содержание более чем на порядок ниже расчетного.

При всей условности такого сопоставления оно все же является определенным доказательством радиолитического механизма накопления кислорода в глубоководных подземных водах.

Рассматриваемые процессы генерирования водорода и кислорода в земной коре путем радиолиза подземных вод имеют большое теоретическое значение для изучения баланса окисленности земной коры и обоснования геохимической кислородно-водородной модели Земли. В модели, предложенной

Н. П. Семенов [210, 211], предполагается, что планетарный источник водорода находится в ядре, а источник основного окислителя горных пород литосферы (свободного кислорода) — в атмосфере. При этом Н. П. Семенов правильно отмечает, что количество кислорода, выработанного биосферой, недостаточно для перевода закисного железа, содержащегося в горных породах, в окисное, особенно если учесть, что помимо железа кислород расходуется на окисление серы, фосфора, органических соединений.

Согласно [203], в земной коре находится (в 10^{23} г): Fe_2O_3 6,99; P_2O_5 0,64. Серы содержится $0,16 \cdot 10^{23}$ г, в том числе сульфидной $0,097 \cdot 10^{23}$ г и сульфатной $0,063 \cdot 10^{23}$ г [205]. Полагая, что фосфор и сера возникли в виде гидридов, а железо в виде закиси, легко подсчитать, что на их окисление израсходовано $1,2 \cdot 10^{23}$ г кислорода. В настоящее время в атмосфере его содержится порядка $1,2 \cdot 10^{21}$ г. Чистый вес кислорода, выделившегося за всю геологическую историю в атмосферу в результате фотосинтеза по подсчетам У. Руби, выполненным исходя из количества органического углерода, захороненного в осадках (исключая карбонаты), составляет $1,8 \cdot 10^{22}$ г. По подсчетам П. Абельсона, эта величина равна $2,3 \cdot 10^{22}$ г [101]. Оба значения почти на порядок ниже количества кислорода, требуемого для оксидации горных пород. Поэтому совершенно очевидно, что зеленые растения являются лишь одним звеном общего планетарного процесса регенерирования кислорода.

Н. П. Семенов, обосновывая свою кислородно-водородную геохимическую модель Земли, полагает, что главным фактором в регенерации свободного кислорода на нашей планете является процесс фотодиссоциации воды ультрафиолетовыми лучами в верхних слоях стратосферы. Следует отметить, что эта точка зрения не является оригинальной. Раньше многие считали, что весь свободный кислород на Земле возник в результате фотодиссоциации паров воды при облучении их ультрафиолетом Солнца.

Но оказывается, количество образующегося таким образом кислорода строго ограничено из-за существования автоматического механизма, регулирующего фотодиссоциацию воды (так называемого «барьера Юри») [205]. Дело в том, что ультрафиолетовое излучение того диапазона спектра, в котором оно способно разлагать воду, поглощается кислородом, поэтому последний защищает водяные пары от дальнейшей фотодиссоциации. Л. Беркнер и Л. Маршалл [269] рассчитали, что достаточно 0,001 современного содержания кислорода в атмосфере, чтобы полностью заэкранировать дальнейшую фотодиссоциацию воды. Поскольку кислород поднимается в атмосфере выше, чем вода, то практически это так и происходит.

Таким образом, планетарный источник окислителя, который бы мог обеспечить современный уровень оксидации земной

коры, следует искать не в атмосфере, а в самой литосфере и, как видно из табл. 41, по масштабам таким источником вполне мог быть радиолиз подземных вод.

Таблица 41

Баланс радиолиза подземных вод в земной коре

Показатель		Осадочные породы			Изверженные породы		Всего
		глинистые	песчаные	карбонатные	гранитные	базальтовые	
10 ⁸ лет:							
млн. км ³		1,92	0,04	0,52	0,92	0,77	4,17
% к общему	объему	2,06	0,37	0,75	2,24	0,65	1,25
	поровых вод						
10 ⁹ лет:							
млн. км ³		20,0	0,4	5,8	9,6	7,7	43,5
% к общему	объему	21,5	3,7	8,4	23,4	6,5	13,1
	поровых вод						
4·10 ⁹ лет:							
млн. км ³		96,5	2,0	29,7	47,2	39,8	215,2
% к общему	объему	103,8	16,8	43,0	115,0	33,7	64,6
	поровых вод						

Эквивалентные количества выделившихся при радиолизе воды кислорода и водорода за период $4 \cdot 10^9$ лет составляют соответственно $1,91 \cdot 10^{23}$ и $0,24 \cdot 10^{23}$ г. Количество радиолитически разложившейся воды, приведенное в табл. 41, рассчитано на основании данных табл. 4 и 21 по формуле (4.28), исходя из радиационно-химического выхода разложения воды $G = 5$ молекул/100 эВ с учетом только поровой воды и постоянного заполнения пор водой. Если принять во внимание, что радиационно-химический выход разложения воды при гетерогенном радиолизе может быть выше и что радиолизу в какой-то мере подвержена и химически связанная вода, то огромные количества водорода и кислорода (окислителей), освобождающихся в этом процессе (см. табл. 41), не покажутся преувеличенными.

Приведенные цифры говорят о том, что количество радиолитического кислорода и эквивалентных ему по химическому действию окислителей, образующихся при радиолизе воды, могло с избытком обеспечить наблюдаемую степень окисления земной коры, а выделившийся при этом водород — гидрогенизацию всего содержащегося в земной коре органического вещества. В этом аспекте радиолиз подземных вод выступает как чрезвычайно важный фактор химической эволюции вещества земной коры. По-видимому, его дальнейший научный ана-

лиз может дать в руки исследователей, как и предвидел В. И. Вернадский, ключ к решению многих основных геологических проблем.

Это — оценка геохимической роли радиолитического разложения подземных вод в главном. Из нее, естественно, следует важная роль данного фактора в разнообразных геохимических процессах и явлениях, имевших место в земной коре на протяжении всего геологического времени.

Ввиду того что радиационно-химический выход разложения тяжелой и обычной воды неодинаков (см. гл. 3), то при установленных масштабах радиолитического разложения подземных вод одним из его важных следствий должно быть разделение изотопов водорода и кислорода в земной коре. Региональный материал по ряду гидрогеологических бассейнов показывает, что однонаправленное изменение содержания радия и дейтерия в водах низкой и средней минерализации нарушается в высокоминерализованных водах хлор-кальциевого состава, приобретая тенденцию к обратной зависимости [197]. По-видимому, в условиях затрудненного водообмена или полного его отсутствия начинает сказываться действие механизма радиолитического фракционирования изотопов водорода и кислорода.

С этих позиций можно понять ряд противоречивых моментов в геохимии изотопов, а также пояснить некоторые установленные, но пока нерасшифрованные изотопные эффекты, наблюдаемые в природе. Остановимся на двух примерах.

М. Доул [274] еще в 1934 г. установил обогащение дейтерием бензина и керосина, но подверг полученные данные сомнению, исходя из известных факторов ингибирующего действия тяжелой воды на живые организмы [275]. Поскольку ряд исследователей подтвердили, что содержание дейтерия в природных углеводородах выше, чем в стандартной воде, в работе [60] сделан вывод, что либо природные углеводороды не относятся к веществам органического происхождения, либо обогатились дейтерием в процессах последующего преобразования. Из фактического материала, изложенного в работах [60, 67, 109], видно, что наблюдается рост содержания дейтерия в ряду природная вода — нефть — газ и от тяжелых углеводородов к легким, т. е. по мере насыщения этих соединений водородом. Поскольку под действием ионизирующей радиации тяжелая вода разлагается предпочтительнее, то среди атомов водорода, участвующих в гидрогенизации органического вещества, соотношение протия и дейтерия сдвинуто в сторону последнего, что, вероятно, и определяет его накопление в гидрогенизированных органических веществах в литосфере. На этом основании становится понятным тот факт, что различные по генезису газы существенно отличаются по изотопному составу водорода. «Минимальная концентрация тяжелого изотопа дейтерия наблюдается в метане биогенного происхождения (бо-

лотном газе), а максимальная — в метане нефтяном» [176, с. 80].

Исследование изотопного состава горных пород и вод океанов показывает, что кислород в породах тяжелее, чем в воде океанов. При этом изотопное отношение кислорода для гранитов находится в пределах от +7 до +12%, а для базальтов составляет +6÷7% [240]. В то же время содержание дейтерия в водороде горных пород ниже, чем в водороде океанической воды. Это можно объяснить тем, что легче освобождаемый при радиоллизе воды тяжелый кислород расходуется на окисление пород литосферы, а более инертный молекулярный водород, обогащенный дейтерием, поступает в атмосферу, а затем, окисляясь озоном, дейтерий накапливается в гидросфере.

Рассолы фундамента докембрийских щитов

Выше (см. гл. 1) отмечалось нахождение высокоминерализованных рассолов в совершенно не свойственной им с точки зрения обычных представлений обстановке (магматических породах, вакуолях силикатных минералов и т. д.). Наряду с рассолами в подобных условиях обнаружены выделения каменной соли. Соль встречена как в виде кристаллов, заполняющих пустоты и трещины в породах, так и в виде «кристаллов-узников» в газообразных включениях в кальците, апатите, имеющих размеры 0,001—0,05 мм в поперечнике [28].

Исследование состава вольфрамоносных гидротермальных растворов месторождений Монголии по данным газообразных включений, содержащих твердую соль, показало, что концентрация NaCl в минералообразующих растворах составляла 30 вес.%, а KCl 25 вес.%, т. е. суммарная концентрация только этих солей достигала 55 вес.% [248].

В табл. 42 приведены результаты гидрогеохимического изучения скважины глубиной 1927 м. Докембрийские породы фундамента, залегающего на глубине 290 м, представлены мигматитами гранодиоритового состава, в которых встречен ряд зон глубинной трещиноватости, заполненных высокоминерализованными водами хлоридного кальциево-натриевого состава.

Результаты гидрогеохимического опробования глубокой скважины

Глубина опробования, м	рН	Содержа					
		сухой остаток	Ca	Mg	K	Na	Cl
360	7,0	17950	1728	62	61	4729	10211
600	7,2	42120	4514	143	97	10434	24252
800	7,1	65290	7129	298	138	15664	37849

Минерализация воды на глубине 1416 м составляла порядка 200 г/л (к сожалению, ее химический анализ не был выполнен). Радиоактивность кристаллических пород большей частью равна $(10-15) \cdot 10^{-13}$ А/кг, повышаясь в отдельных интервалах до $(20-30) \cdot 10^{-13}$ А/кг, температура на забое плюс 34° С.

Как видно из табл. 42, с глубиной вместе с ростом минерализации подземных вод происходит возрастание концентраций всех катионов, особенно кальция, а также двухвалентного железа, сульфатов и урана, в то же время происходит снижение содержания в воде брома и иода, т. е. наблюдается типичная радиолитическая метаморфизация состава воды.

Данные, приведенные на рис. 6 и в табл. 10, 25, 32, 35, показывают, что одной из причин концентрирования рассолов в земной коре вплоть до выпадения солей (при достаточно древнем возрасте рассолов или достаточно высокой радиоактивности вмещающих пород) может быть радиолитизация молекул воды как растворителя. В пользу этого механизма свидетельствует то, что встречаемые обычно с каменной солью кальцит, апатит, хлорит и другие минералы располагаются непосредственно на стенках полостей и трещин в породах и рудах, а соль заполняет их внутренние части. Очевидно, в начале происходит концентрирование рассолов, по мере того как образующиеся при радиоллизе воды свободные радикалы расходуются на переработку пород с образованием на их поверхности вторичных минералов, затем после достижения стадии насыщения раствора дальнейший радиолитиз воды сопровождается кристаллизацией каменной соли. С этим представлением согласуются изменения катионного состава жидкой фазы, в частности, накопление кальция и магния в растворе, а также состав газовой фазы газообразных включений в минералах и горных породах. Так, исследования газодных включений в кристаллических породах, кварце и полевых шпатах пегматитов Украинского щита показывают, что главными составляющими газовой фазы являются CO₂, CO, H₂, CH₄, NH₃, O₂, N₂ [211].

В газодных включениях минералов касситерито-кварцевой формации оловорудных месторождений Якутии, сформированных из растворов хлоридно-натриевого состава, содержание

Таблица 42

ние, мг/л							U, г/л
SO ₄	HCO ₃	Σ _и	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Br	I	
198	37	7036	299	0,10	19,2	0,4	$1,62 \cdot 10^{-6}$
748	40	40595	694	0,15	7,3	0,4	$3,25 \cdot 10^{-6}$
798	40	61992	1065	0,10	0	0	$4,06 \cdot 10^{-6}$

кислорода в газовой фазе отдельных проб превышает 30% [72].

В Кривом Роге диффузно рассеянные газы имеют преимущественно водородно-углекислый состав с примесью углеводородов. При этом наибольшее количество газов с наиболее широким спектром углеводородов содержат жильные кварц и кальцит. Концентрированные газы, проявляющие себя в зонах тектонических нарушений, из которых они истекают вместе с рассолами хлор-натриевого типа с минерализацией 80—90 г/л, имеют азотно-водородно-углеводородный состав со сверхвысоким первичным содержанием гелия, близкий к составу газов Хибин. По изотопному составу углерода углеводородные газы Кривого Рога подобны углеводородам нефтегазовых месторождений зоны катагенеза [55].

В соответствии с расчетами при кларковом содержании радиоактивных элементов за период начиная с раннего протерозоя (2500 млн. лет) в осадочных глинистых и гранитных породах в результате радиолитического разложения воды исходная минерализация 35 г/л могла возрасти до 80 г/л, в более древних (архейских) образованиях того же состава с возрастом более 3200 млн. лет она должна превысить 120—150 г/л, а при возрасте этих пород 3900—4000 млн. лет большая часть воды должна быть разложена и образована соль. Этот механизм объясняет наблюдаемые закономерности минерализации и состава вод кристаллических пород древних щитов. Если же учесть, что глубинные разломы и кимберлитовые трубки взрыва, по которым циркулировали рудоносные растворы, рассекают древний кристаллический фундамент, то можно объяснить также источник обогащения солями вод более молодых магматических и гидротермальных образований вне соленосных формаций.

Глава 7.

РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Сернокислый процесс

Сернокислый процесс протекает при воздействии воды, содержащей окислитель, на породы, вмещающие сульфиды или свободную серу, в результате чего происходит окисление серы и образование серной кислоты. Этот процесс детально изучен в связи с поисками, разведкой и разработкой колчеданных, полиметаллических, угольных месторождений и выяснением общих закономерностей формирования сульфатных вод и миграции металлов [68, 89, 173, 185, 214, 259]. В свое время С. А. Дуров [89], проанализировав фактический материал по Донбассу, где в ряде районов содержание сульфатов в подземных водах достигает 8—10 г/л, т. е. более чем в пять раз превышает то, которое соответствует растворимости гипса, а также данные по Кавказу и Русской платформе, пришел к выво-

ду, что это вообще главный процесс в накоплении сульфатов в природных водах и что высокие их содержания в воде связаны исключительно с окислением сульфидов горных пород, в частности пирита и мельниковита. Очевидно, абсолютизировать этот процесс не следует, поскольку большие концентрации сульфатов в подземных и поверхностных водах нередко являются результатом испарительного концентрирования атмосферных осадков, с которыми сульфаты поступают уже в готовом виде. Но безусловно окисление сульфидов в горных породах играет важную роль в накоплении сульфатов в гидросфере Земли.

До последнего времени исследователи при рассмотрении данного явления ограничивались зоной гипергенеза, в которую главный окислитель — кислород проникает из атмосферы. Однако данные, изложенные в первой части работы, говорят о том, что окисление сульфидов, являясь следствием радиолитического процесса, протекает и в более глубоких зонах земной коры, включая зоны катагенеза и метаморфизма.

Наиболее интенсивно радиолитический сернокислый процесс протекает на урановых месторождениях с сульфидной минерализацией в зоне гипергенеза, где повышенная напряженность радиационных полей в присутствии кислорода умножается резким повышением радиационно-химического выхода окислительных продуктов радиолитической воды [59]. Этот механизм, по-видимому, играет не второстепенную роль в совместном накоплении сульфатов и урана в подземных водах и в зоне гипергенеза (см. рис. 8), но особенно заметным его значение становится в более глубоких горизонтах (см. рис. 9—13), где отсутствуют другие окислители сульфидов.

В нижних зонах земной коры радиолитический сернокислый процесс протекает при воздействии на сульфиды гидроксильных радикалов и перекиси водорода по схеме реакций (3.74) — (3.76). Количественное представление об этом процессе дают результаты расчета, приведенные в табл. 43. Расчет выполнен по формуле (4.36). В нем использовано экспериментально полученное среднее значение радиолитической константы $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ кг/Дж (см. табл. 38). Содержание суммы органической и сульфидной серы колеблется от следов до 3—5%. В расчете принято наиболее вероятное содержание $S^{2-} = 0,115\%$ и эквивалентное ему значение $q_0 = 69,0 \cdot 10^3$ мг/л SO_4^{2-} .

Из табл. 43 видно, что и при значениях радиоактивности глинистых горных пород $(4-14) \cdot 10^{-13}$ А/кг радиолитическое генерирование сульфатов в состоянии обеспечить наблюдаемые ныне содержания, превышая среднее значение в среднекаменноугольном водоносном комплексе (302 мг/л) и тем более модальное — 136 мг/л [26, 49] в несколько раз. При низких (фоновых и ниже фоновых) значениях радиоактивности нако-

Расчет радиолитического накопления сульфатов в подземных водах среднекаменноугольных (глинистых) отложений ($n=0,12$; $\delta=2,52$)

Радиоактивность пород, 10^{-13} А/кг	$R, 10^{-2}$ Дж/кг·год	$D, 10^6$ Дж/кг	$D', 10^5$ Дж/кг	$k_1 D'$	$Q_1, \text{ мг/л}$
3,5	0,7	2,2	1,1	0,006	416
7	1,4	4,5	2,2	0,013	900
14	3,0	9,6	4,6	0,026	1800
21	5,5	17,6	8,4	0,048	3330
28	8,0	25,6	12,3	0,070	4850
36	10,6	33,9	16,3	0,093	6450
43	13,1	41,9	20,1	0,115	7950
50	15,6	49,9	23,9	0,136	9000
58	18,2	58,2	27,9	0,159	10400
65	20,7	66,2	31,8	0,181	11500
72	23,2	74,2	35,6	0,203	12600

пившиеся радиолитическим путем сульфаты снова превращаются в сульфиды в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, ингибируемой повышенной радиоактивностью.

При повышенной радиоактивности ($>20 \cdot 10^{-13}$ А/кг) может достигаться состояние насыщения подземных вод сульфатами и они должны выпадать в осадок в виде барита, целестина, гипса и ангидрита. Вместе с тем радиоактивные излучения оказывают заметное влияние на растворимость сульфатов и тем больше, чем менее растворимо соединение. Экспериментально наблюдалось следующее относительное пресыщение при растворении в воде кристаллических соединений, содержащих радиоактивную серу: BaSO_4 —30, SrSO_4 —7, CaSO_4 —2 [224]. По-видимому, радиолитическое накопление сульфатов в подземных водах при высоком уровне радиоактивности может привести к относительному обогащению их барием и стронцием по сравнению с кальцием.

При высоких радиоактивностях горных пород и повышенном содержании сульфидов накопление сульфатов становится заметным при сравнительно небольшом возрасте вод, исчисляемом сотнями тысяч и даже тысячами лет. Так, при радиоактивности горных пород $360 \cdot 10^{-13}$ А/кг и содержании в них сульфидной серы, равном 2%, $n=0,12$ и $\delta=2,52$ для накопления сульфатов в количестве 400 мг/л требуется всего лишь 100 тыс. лет. Это уже возраст вод верхней части зоны затрудненного водообмена или даже низов зоны свободного водообмена, которым можно охарактеризовать подземные воды одного из рудопроявлений (см. рис. 14, 15).

Из табл. 43 видно, что общее количество серы, переведен-

ной из сульфидного состояния в сульфатное радиолитическим путем в водонасыщенных породах карбона, составляет при фоновых радиоактивностях $(7-14) \cdot 10^{-13}$ А/кг 1—3% от ее исходного содержания. Аналогичный расчет показывает, что в глобальном масштабе радиолитический сернокислый процесс за период $4 \cdot 10^9$ лет мог перевести в сульфаты от 1—5% в базальтах и гранитах до 40% в глинистых породах, а в среднем около 5% всей серы. Сопоставление содержаний сульфидной и сульфатной серы ($0,097 \cdot 10^{23}$ и $0,068 \cdot 10^{23}$ г) в земной коре с данными табл. 41 говорит о том, что экспериментально полученное значение константы $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ кг/Дж не является завышенным и что реальный радиолитический процесс в земной коре может быть более интенсивным.

Радиолиз подземных вод удовлетворительно объясняет приведенные и отмечавшиеся в литературе особенности накопления и распределения сульфатов в глубоких горизонтах подземных вод. На его основе становятся понятными, в частности, известные факты повышенного содержания сульфатов в поровых водах глинистых водоупоров [4, 49, 120]. В них благодаря более высоким кларкам радиоактивных элементов, органической и сульфидной серы, а также пониженным темпам водообмена, результаты протекания радиолитического сернокислого процесса являются более заметными, чем в смежных водоносных горизонтах пластовых вод.

В радиолитическом освещении приобретают закономерный характер и некоторые другие непонятные ранее и казавшиеся противоречивыми явления, например, наблюдавшееся А. Н. Козинным в нефтяных месторождениях «...более раннее исчезновение сероводорода из пластовых вод по сравнению с ионом сульфата, несовпадение кривых зависимости иона сульфата и сероводорода от кальция, уменьшение в водах отдельных месторождений сероводорода с ростом ионов сульфата при одновременном росте концентрации кальция...» [119, с. 296].

Учитывая, что количество радиолитического продукта прямо пропорционально поглощенной дозе излучений, которая в геологических объектах определяется главным образом их возрастом, протеканием радиолитического сернокислого процесса можно пояснить установленное С. И. Смирновым статистически неслучайное увеличение концентрации SO_4^{2-} в поровых водах глубоководных донных осадков по мере увеличения их возраста (рис. 24). С. И. Смирнов отмечает, что особенно отчетливо проявляется возрастание среднего содержания сульфатной серы в поровых водах от миоцена к палеогену, для которых выборки содержат достаточное число точек. Группировка точек в осадках этих двух возрастных подразделений указывает на более близкое к равновесному распределению SO_4^{2-} в более древних осадках.

Как и с повышением радиоактивности донных осадков (см. рис. 4, табл. 10), а также при их экспериментальном облучении (см. табл. 32), увеличение содержания в поровых водах SO_4^{2-} с увеличением возраста осадков сопровождается повышением концентрации в поровых водах Ca^{2+} и Mg^{2+} (рис. 25) и в какой-то мере, особенно с миоцена по мел, также Cl^- и Na^+ [216]. Распределение Sr (см. рис. 24) проявляет противоположную тенденцию, по-видимому, обусловленную его переходом в твердую фазу в виде труднорастворимого целестина, по мере радиолитического накопления в поровых растворах сульфатов.

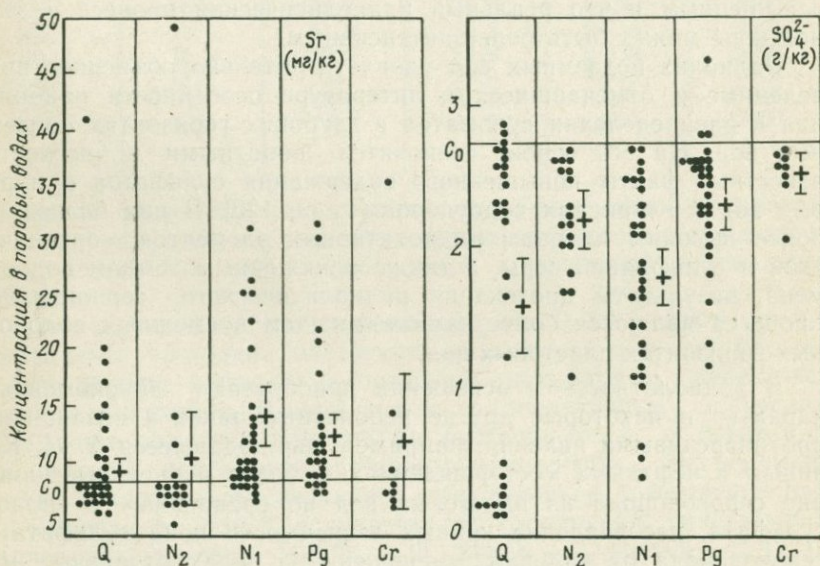


Рис. 24. Статистическая матрица концентрации ионов стронция и SO_4^{2-} в поровых водах глубоководных донных осадков [216].

C_0 — концентрация ионов в океанической воде; знак (+) — среднеарифметическая концентрация ионов в осадках данного геологического возраста; вертикальная черта — доверительный интервал при 5%-ном уровне значимости

К важным геологическим находкам последнего времени относятся стратифицированные залежи сульфатов (барита), широко разбросанные в пределах зеленокаменных поясов Трансваальского и Родезийского массивов и Алданского щита, имеющие возраст, приближающийся к 3,5—4 млрд. лет [88, 267, 287]. В ассоциации с баритом встречен в виде вкрапленности и окатанных зерен пирит. По изотопному составу баритная и пиритная сера отложений серии Фиг-Три системы Свазиленд Трансваальского массива и иенгрской серии архея Алданского щита мало отличается как между собой, так и от

метеоритной серы [88, 286]. По всем признакам образование сульфатов в породах иенгской и Фиг-Три серий происходило осадочным путем [88, 267, 286]. Сульфаты в воде исходных водоемов, очевидно, накапливались в результате прямого окисления сульфидов при еще невключенном или неразвитом биохимическом механизме перераспределения изотопов серы [88]. Поскольку согласно существующим космогоническим, биохимическим и геологическим представлениям первичная атмосфера Земли имела восстановительный характер [205], то возникает вопрос, каким образом в гидросфере в тот ранний период могли накапливаться окисленные соединения серы.

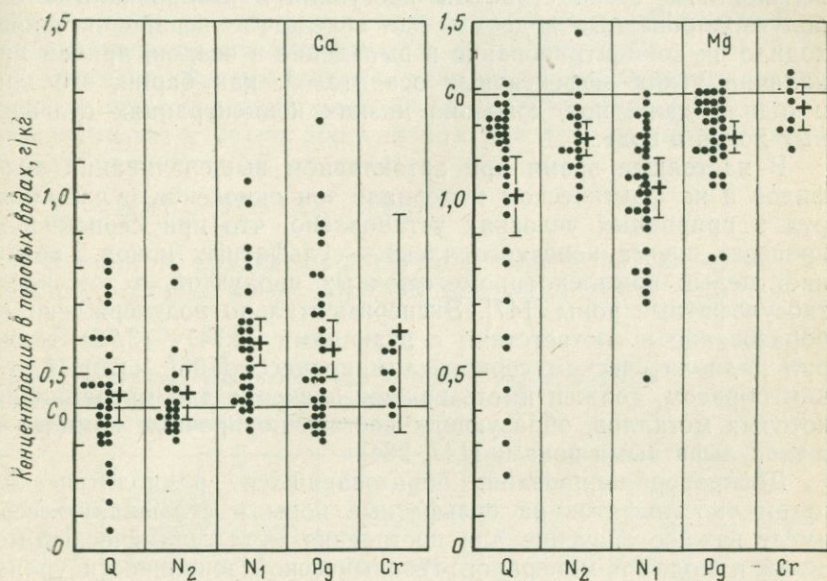


Рис. 25. Статистическая матрица ионов кальция и магния [216]. Условные обозначения см. на рис. 24.

В работе [286] предполагается, что образование сульфатов происходило в условиях восстановительной атмосферы в результате окисления H_2S или S^{2-} тиобактериями в фотосинтетическом слое водоемов. По мнению В. И. Виноградова и др. [88], нахождение древних осадочных сульфатов свидетельствует о существовании уже примерно 4 млрд. лет назад кислородной атмосферы, подобной или не слишком отличной от современной.

Из всего изложенного в данной работе видно, что преобразование восстановленных форм серы в окисленные продуктами радиолитиза воды — геохимический и, более того, космохимический процесс, который протекает везде, где системы, содержа-

щие серу и воду, подвергаются ионизирующей радиации, независимо от обстановки. В связи с этим мы не можем согласиться с выводом, что «появление сульфатов означает существование в период осадконакопления кислородной атмосферы Земли» [88, с. 26].

Накопление сульфатов в осадках серии Фиг-Три (Южная Африка) и иенгрской серии (Алданский щит), вероятно, явилось результатом их радиолитического и фотолитического образования из сульфидов и сероводорода в водонасыщенных горных породах и атмосфере, которая к этому времени могла еще оставаться восстановительной. В виде подземного и поверхностного стока сульфаты поступали в изолированные или полуизолированные водоемы, где вследствие испарения происходило их концентрирование и выпадение в осадок, причем при наличии таких эффективных осадителей, как барий, это происходило даже при довольно низких концентрациях сульфатных ионов в воде.

В настоящее время при автоклавном выщелачивании сульфидов и на фактическом материале зон окисления сульфидных руд в природных условиях установлено, что при сернокислом процессе, кроме конечного члена — сульфатных ионов, возникает целый комплекс промежуточных продуктов, в том числе тиосульфатные ионы [147]. Экспериментально подтверждено их образование в соответствии с реакциями (3.74) — (3.76) также при радиолитическом сернокислом процессе [196], который, таким образом, должен иметь важное значение для миграции некоторых металлов, образующих достаточно прочные комплексы с тиосульфатными ионами [147, 234].

Диспропорционирование образовавшихся радиолитическим путем тиосульфатов на сульфатные ионы и сульфидную серу имеет важное значение для построения металлогенических моделей и моделей минералого-геохимической зональности урановых месторождений.

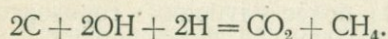
Углекислый процесс и метанообразование

Органическое вещество, растворенное в воде, при достаточно длительном облучении полностью окисляется, и основными конечными продуктами оказываются углекислый газ и вода [247]. Поэтому можно говорить о радиолитическом углекислом процессе в системе вода — горные породы, хотя при этом, как и при окислении сульфидов, образуется широкий спектр промежуточных соединений.

При взаимодействии продуктов радиолитического распада органического вещества горных пород протекают сопряженные окислительно-восстановительные реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, карбоксилирования и декарбоксилирования. В результате наряду с углекислым газом образуются

разнообразные вторичные соединения, включающие окись углерода, углеводороды, аммонийный и газообразный азот, сероводород и такие промежуточные продукты, как спирты, карбоновые кислоты, карбонильные (формальдегид, ацетальдегид) и другие соединения. При воздействии радикалов OH на бензол и другие углеводороды образуются весьма устойчивые относительно радиационно-химической деструкции в водных растворах фенолы. Все они получены экспериментально под действием ионизирующей радиации на соответствующие водные растворы и смеси, содержащие органическое вещество, и, за исключением, может быть, спиртов обнаружены в нефтяных водах. Даже карбонильные соединения не так давно были установлены в подземных водах юго-востока Восточно-Европейской платформы в количестве до 7,5 мг/л [102].

Важнейшими продуктами разложения рассеянного органического вещества компонентами радиолитиза воды являются углекислый газ и метан, образование которых можно схематизировать реакцией (I б, см. гл. 4):



В табл. 44 приведены расчетные количества указанных продуктов, которые могли образоваться в глинистых палеозойских

Таблица 44

Расчет количества углекислого газа и метана, образовавшихся радиолитическим путем из органического вещества в глинистых палеозойских отложениях¹

Геологический индекс	Содержание органического вещества в позднем диагенезе, %	C _{орг} , %	q ₀ , г/л		D', 10 ⁵ Дж/кг	k ₁ D'	Q ₁ , г/л		Процент от q ₀
			CO ₂	CH ₄			CO ₂	CH ₄	
P ₂	0,23	0,13	28	10	3,7	0,023	0,6	0,2	2,3
P ₁	0,26	0,14	38	14	3,1	0,019	0,7	0,3	1,9
C ₃	0,46	0,25	70	26	5,9	0,036	2,5	0,9	3,6
C ₂	1,16	0,64	232	85	4,6	0,029	6,7	2,5	2,9
C ₁	2,77	1,53	613	224	4,2	0,026	15,9	5,8	2,6
D	0,83	0,46	230	84	2,9	0,018	4,1	1,5	1,8

породах. Расчеты выполнены по формуле (4.36). Содержание углерода в органическом веществе на торфяной стадии его метаморфизма (в позднем диагенезе) принято равным 55,4% [128], а значение k₁ = 6,2 · 10⁻⁸ кг/Дж (см. гл. 5).

Из табл. 44 видно, что в результате окисления и гидрогенизации рассеянного органического вещества продуктами радиолитиза воды преобразовано 2,5% исходного содержания C_{орг} или 5% исходного органического вещества. Содержание

органического вещества изменилось от стадии позднего диаге-неза, когда в среднем для толщи D — P₁ оно составляло 1,28%, к современному содержанию 0,84% [50]. Вклад радиолитического преобразования в это изменение составляет величину порядка 15%.

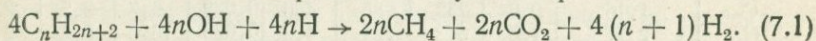
Газонасыщенность подземных вод метаном в соответствии с табл. 44 составляет (н·см³/л): P₂ — 280; P₁ — 420; C₃ — 1260; C₂ — 3500; C₁ — 8100; D — 2100, т.е. современная газонасыщенность подземных вод палеозойских отложений Днепроовско-Донецкой впадины [26] полностью могла быть обеспечена только одним разложением органического вещества продуктами радиолиза воды.

Главными продуцентами метана в Днепроовско-Донецкой впадине являются нижний и средний карбон и частично девон. В то же время наиболее крупные известные залежи газа приурочены к верхнему карбону и нижней перми. Имеется ряд доказательств, что газовые месторождения впадины сформировались в результате вертикальной миграции флюидов в верхнюю часть осадочной толщи из более глубоких горизонтов в относительно недавнее время.

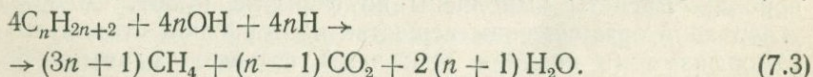
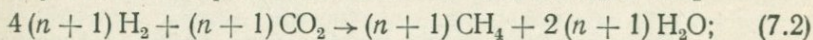
Экспериментально установлено [2], что присутствующий в воде и водных растворах солей кислород практически полностью удаляется при пропускании через них метана. Вероятно, в природных условиях также происходит десорбционный вынос радиолитического кислорода из объема водонасыщенных горных пород при миграции через них углеводородных газов и аккумуляция его в газовых месторождениях. В них он выполняет свою геохимическую функцию по окислению углеводородов, создавая таким образом геотермические аномалии, столь характерные для многих нефтегазоносных провинций мира.

Источником тепла могут быть также процессы, связанные с окислением, деструкцией, гидрогенизацией, осернением, хлорированием углеводородов продуктами радиолиза воды и радиолитического преобразования ее химического состава.

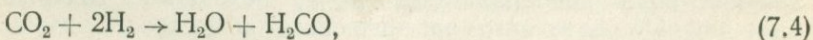
Преобразование нефтяных углеводородов продуктами радиолиза воды можно отразить следующей реакцией.



С учетом бактериального синтеза CH₄ из H₂ и CO₂



Наряду с реакцией (7.3) под действием радиоактивных излучений протекают процессы полимеризации нефти, а также реакции типа



обуславливающие совместно с окислением утяжеление ее объемной массы.

При повышенной радиоактивности горных пород и при достаточно большой длительности радиолитического воздействия на нефтяную залежь она может полностью разрушиться, превратившись в газовую залежь с сухим метановым газом и керитовым остатком.

Количество радиолитически преобразованного органического вещества за период $4 \cdot 10^9$ лет, как и серы, колеблется от 1—6% в базальтах и гранитах до 45% в глинах. Общая масса выделившихся при этом углекислого газа и метана, при исходном содержании $C_{орг}$ в земной коре порядка $4,3 \cdot 10^{16}$ т [203], составляет соответственно $4 \cdot 10^{15}$ и $1,4 \cdot 10^{15}$ т ($2 \cdot 10^{18}$ м³). Для сравнения укажем, что общее количество метана, растворенного в подземных водах (здесь оно во много раз превышает все его запасы в газовых залежах), составляет, по Л. М. Зорькину, $n \cdot 10^{16}$ м³ [27].

Преобразование азотсодержащих соединений

Азот и его соединения претерпевают в подземных водах весьма сложные превращения в результате радиолитического многокомпонентных трехфазных систем вода—газ—горная порода. Во-первых, происходит высвобождение аммиачного азота при окислении органических веществ (3.45) и (3.45а); во-вторых, связывание газообразного азота по реакциям (3.44) и (3.56) и, в-третьих, разложение аммиачных (аммонийных) молекул с образованием газообразного азота как продуктами радиолитического разложения воды, так и образующимися при радиолитическом разложении вод, содержащих сульфаты, персульфатными ионами по реакциям (3.46)—(3.51).

Количество азота, поступившего в подземные воды в результате радиолитического окисления органических веществ, приведено в табл. 45. При расчетах использованы те же исходные данные, что и при определении радиолитической углекислоты и метана. Содержание азота на торфяной стадии метаморфизма органического вещества принято равным 1,72% [128], $k_1(NH_3) = 8,8 \cdot 10^{-8}$ кг/Дж. При усреднении при $D - P_1$ толще приняты параметры n , δ и D' по среднекаменноугольному водоносному комплексу.

Как следует из табл. 45, радиолитическое отщепление азота от органических соединений происходит более эффективно, чем углерода. Среднее количество азота, накопившегося в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена таким путем (174 мг/л), составляет третью часть от общего количества азота, выделившегося при метаморфизме органического вещества, и 90% от его современного содержания [50].

Расчет количества азота, образовавшегося радиолитическим путем из органического вещества в глинистых палеозойских отложениях

Геологический индекс	Содержание органического вещества в позднем диагенезе, %	q_0 , мг/л	$D' \cdot 10^6$ Дж/кг	$k_1 D'$	Q , мг/л	Процент от q_0
P_2	0,23	463	3,7	0,033	15,3	3,3
P_1	0,26	657	3,1	0,027	17,7	2,7
C_3	0,46	1210	5,9	0,052	62,9	5,2
C_2	1,16	3950	4,6	0,040	158,0	4,0
C_1	2,77	10434	4,2	0,037	386,0	3,7
D	0,83	3897	2,9	0,026	101,3	2,6
Среднее по D— P_1	1,28	4359	4,6	0,040	174	4,0

Связывание газообразного азота по реакции (3.44) оценим по образованию этим путем NH_4^+ в подземных водах нижнекаменноугольного водоносного комплекса, где в соответствии с [50] парциальная упругость азота составляет $\sim 2 \cdot 10^6$ Па. В соответствии с ней по табл. 18 находим значение $G(NH_4^+) = 0,27$ молекул/100 эВ, а при упругости азота в 10^5 Па $G(NH_4^+) = 0,108$. Примем за среднее значение 0,15 молекул/100 эВ. Тогда по формуле (4.28) с учетом (4.34) имеем

$$Q_1 = \frac{6,24 \cdot 10^{15} \cdot 4,2 \cdot 10^5 \cdot 0,15 \cdot (2,55 - 0,11) \cdot 10^6 \cdot 18}{10^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,11} = 2583 \text{ мг/л.} \quad (7.5)$$

Этот и приведенный ниже расчеты показывают высокую эффективность радиолитического превращения газообразного азота в связанный и объясняют зависимость между радиоактивностью и связанным азотом, отмеченную в работе [170] (см. гл. 2).

На рис. 26 линия I — усредняющая, II и III — линии, ограничивающие разброс точек сверху и снизу (участок рудопроявления), IV—VII — расчетные линии.

Линия IV отражает расчет (7.6) связывания N_2 в NH_4^+ в среднекаменноугольном водоносном комплексе, аналогичный расчету (7.5), в котором учитывается только энергия радиоактивных излучений растворенного в воде радия (6.6), с использованием $G(NH_4^+) = 0,27$.

$$Q_1 = \frac{0,27 \cdot 5,73 \cdot 10^{32} \cdot 18c}{10^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,62 \cdot 10^7 c, \text{ г/л;}$$

$$\lg(\text{NH}_4^+, \text{ мг/л}) = 10,67 + \lg c, \quad (7.6)$$

где c — концентрация радия в воде, г/л.

Линия V — то же, при условной исходной концентрации NH_4^+ в воде, равной 40 мг/л.

Линия VI отражает расчет накопления NH_4^+ в подземных водах среднекаменноугольного водоносного комплекса в результате окисления органических веществ горных пород продуктами радиоллиза воды за счет энергии одного лишь растворенного в воде радия.

Линия VII — то же, при исходной концентрации NH_4^+ в воде, равной 40 мг/л.

Из рис. 26 видно, что корреляционная связь между содержанием в подземных водах зоны весьма затрудненного водо-

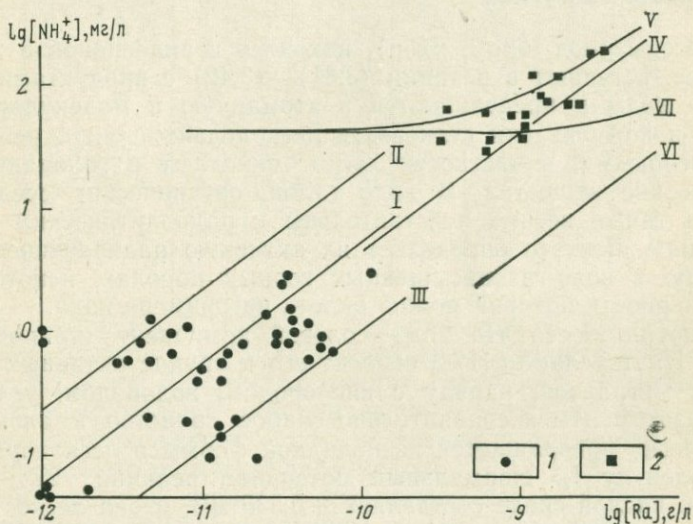


Рис. 26. Корреляция содержания NH_4^+ и Ra в подземных водах

1 — на урановом рудопроявлении; 2 — в зоне весьма затрудненного водообмена (объяснение линий I—VII см. в тексте)

обмена аммонийного азота и радия может быть объяснена радиационно-химическим связыванием газообразного азота в аммонийный радиоактивными излучениями растворенного в воде радия.

При переходном гидродинамическом режиме от свободного к затрудненному водообмену (участок рудопроявления) связь радия с аммонийным азотом, по-видимому, обусловлена одновременным повышением их содержания с увеличением радиоактивности горных пород. Аммонийный азот накапливается при

этом в результате как окисления органических веществ продуктами радиолиза воды, так и связывания газообразного азота.

Разложением аммонийных молекул по реакциям (3.46) — (3.51) можно объяснить обратную зависимость между содержанием аммонийного и газообразного азота, между содержанием аммонийного азота и сульфатов, с одной стороны, и прямую зависимость содержания в подземных водах сульфатов и газообразного азота — с другой [50].

Таким образом, радиолиз подземных вод является одним из важных факторов накопления в них азота из органического вещества горных пород, превращения одних его форм в другие и поддержания динамического равновесия между ними.

Миграция галогенов

Галогены (иод, бром, хлор), находясь в виде ионов в жидкой фазе, вступают в реакции (3.31) — (3.42) с продуктами радиолиза воды и превращаются в атомарную и молекулярную формы, в которых они становятся легкоподвижными и реакционноспособными, в частности легко окисляют и галоидируют органические вещества. В виде галоид-органических соединений они также весьма чувствительны к радиолитическим превращениям. Все это определяет их активную радиолитическую миграцию в водо-газо-насыщенных горных породах, некоторые закономерности которой можно видеть на примере иода.

Несмотря на то что иод — солевой компонент природных вод, А. И. Перельман [174] относит его к группе активных воздушных мигрантов, наряду с кислородом, водородом, углеродом и азотом. Имея сравнительно слабое сродство к электрону, он легко превращается из иодидной формы в легкоподвижную молекулу I_2 . Нормальный потенциал реакции $2I^- \rightarrow I_2 \uparrow$ в сильно кислой среде составляет +0,535 мВ, и она легко протекает в присутствии таких окислителей, как O_2 , Fe^{3+} , Mn^{4+} , характерных для зоны гипергенеза. Поэтому в ней преобладает рассеяние иода и эффективным барьером является лишь биогеохимический. Иод сохраняет высокую миграционную способность и в восстановительных условиях, и от рассеивания его удерживает здесь лишь высокая степень гидрогеологической закрытости. Это, как и тенденция к обратной зависимости между содержанием иода в подземных водах и радиоактивностью горных пород и вод, находит свое объяснение в окислении ионов иода продуктами радиолиза воды и радиолитического преобразования компонентов химического состава подземных вод по реакциям (3.38) — (3.43).

При количественном рассмотрении процесса радиолитической геохимической миграции иода его можно разделить на две стадии: 1) переход иода из горных пород в воду; 2) рас-

сеяние в подземных водах и описать уравнениями (4.38) или (4.39).

В табл. 46 и на рис. 27 отражены результаты расчета по уравнению (4.38). Константа k_1 на основании данных табл. 37

Таблица 46

Расчет содержания иода в подземных водах каменноугольных отложений ($n=0,12$; $\delta=2,52$), исходя из его радиолитического накопления и рассеяния

Радиоактивность пород, 10^{-13} А/кг	$R, 10^{-2}$ Дж/кг-год	$D, 10^6$ Дж/кг	$D', 10^6$ Дж/кг	$k_1 D'$	$k_2 D'$	Q_2 (в мг/л) при разных значениях q_0 , мг/л				
						3000	1000	500	300	100
0,7	0,1	0,32	0,15	0,01	0,05	29	10	5	3	1,0
2,1	0,3	0,96	0,46	0,03	0,15	77	26	13	8	2,6
3,6	0,6	1,9	0,91	0,05	0,25	117	40	20	12	4,0
5,0	1,0	3,2	1,5	0,10	0,50	170	56	28	17	5,6
7,2	1,7	5,4	2,6	0,17	0,85	213	71	36	21	7,1
8,6	2,2	7,0	3,4	0,22	1,10	199	66	33	20	6,6
10,8	2,8	9,0	4,3	0,28	1,40	178	59	30	18	5,9
14,3	4,0	12,8	6,1	0,40	2,00	134	45	23	13	4,5
17,9	5,3	17,0	8,2	0,54	2,70	85	28	14	9	2,8
21,5	6,6	21,1	10,1	0,67	3,35	52	17	9	5	1,7
25,1	7,9	25,3	12,1	0,80	4,00	30	10	5	3	1,0
28,7	9,2	29,4	14,1	0,93	4,65	18	6	3	2	0,6

принята равной $6,6 \cdot 10^{-7}$ кг/Дж. Реакции типа (3.38) относятся к наиболее быстрым в радиационной химии водных растворов, поэтому $k_{2I} \geq k_{1I}$. В расчетах принято $k_{2I}/k_{1I} = 5$, а также учтено, что максимальное потенциальное содержание иода органического происхождения могло достигать в подземных водах рассматриваемого региона 3000 мг/л [52].

Анализ табл. 46 и рис. 27 показывает, что весь иод, содержащийся в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена, теоретически мог накопиться в них радиолитическим путем. Наибольшая густота точек фактического содержания иода совпадает с кривой 4, отражающей исходное содержание иода в породах $5 \cdot 10^{-4}\%$, или $q_0 = 100$ мг/л, которое наиболее соответствует данным [95]. Расчетное содержание иода в подземных водах Q_2 (кривые 1—4) проходит через максимум при значении радиоактивности горных пород, отвечающем ее региональному фону, а затем снижается с ростом радиоактивности. Снижение Q_2 при этом происходит тем резче, чем больше величина q_0 , а затем чем больше величины $k_1 D'$ и $k_2 D'$. Отсюда видно, что с повышением уровня радиоактивности горных пород и вод (по сравнению с кларковым) в подземных водах должно преобладать рассеяние иода над накоплением, что и подтверждается фактическим материалом.

Интенсивность радиолитической миграции иода, как видно из полученных данных (см. табл. 46), довольно высокая. Так, при фоновой радиоактивности горных пород $(10-15) \cdot 10^{-13}$ А/кг, определяемой кларковыми содержаниями урана, тория и калия, за период со среднего карбона по настоящее время благодаря этому процессу из горных пород в воду могло перейти до 30—40% иода, а при радиоактивностях более 30×10^{-13} А/кг — свыше 90%. Однако в воде, если гидрогеоло-

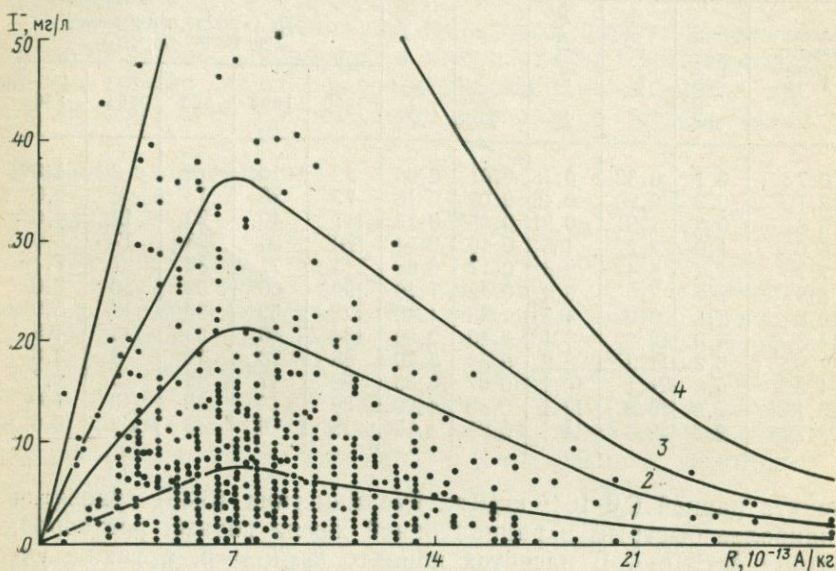


Рис. 27. Зависимость содержания иода в подземных водах зоны весьма затрудненного водообмена от радиоактивности горных пород R
 1—4 — теоретические зависимости при исходных значениях иода в горных породах (в мг/л): (1 — 100; 2 — 300; 3 — 500; 4 — 1000)

гические условия не препятствовали свободной миграции иода, при радиоактивности $10 \cdot 10^{-13}$ А/кг за этот период могло расщепиться около 75%, а при радиоактивностях более 30×10^{-13} А/кг — практически весь иод, поступивший в воду из горных пород.

Эти результаты позволяют глубже понять причину снижения содержаний иода в горных породах и подземных водах древних отложений по сравнению с более молодыми [116, 133], а также приуроченности максимума концентраций иода к подземным водам отложений определенной возрастной принадлежности (мел — палеоген) [133]. Очевидно, если в качестве переменной координаты оси абсцисс на рис. 27 взять время, а радиоактивность оставить постоянной, то получатся аналогичные графики, отражающие зависимость содержаний иода в

подземных водах от геологического возраста. При правильном выборе значений R , k_1 и k_2 максимум содержания иода в подземных водах, вероятно, будет соответствовать отмеченному выше моменту времени (мелу — палеогену).

Учет радиолиза подземных вод как фактора миграции иода указывает на новый подход к выяснению также других его геохимических особенностей, в том числе не имевших ранее объяснения или казавшихся противоречивыми (см. гл. 2).

Другие галогены — бром и хлор, как следует из экспериментов, рассмотренных в гл. 3, радиолитически также довольно подвижны, хотя и значительно уступают в этом иоду.

Формирование состава минеральных, промышленных вод и рудоносных растворов

Все эти категории подземных вод объединяются нами при их рассмотрении как однотипная жидкая фаза горных пород.

В настоящее время биологи и медики придают большое значение бальнеологической роли таких элементов, как иод, бром, серебро, бор, цинк, магний, кремний, свинец, титан, медь, барий, никель, хром, марганец, молибден, железо, цирконий, ванадий, литий, рений, торий, олово, мышьяк. В ряде случаев доказано, что наиболее эффективное действие на органы и системы человеческого организма оказывают органо-минеральные соединения перечисленных элементов, но нередко, как в случае трускавецкой «Нафтуси», природа бальнеологического воздействия минеральной воды остается невыясненной. Не исключено, что в будущем может оказаться, что именно радиолиз подземных вод как фактор преобразования их структуры и накопления специфических соединений является ответственным за биологическое действие того или иного типа минеральных вод.

Более определенно сейчас можно говорить об участии этого процесса в накоплении в минеральных водах перечисленных выше элементов и таких соединений, как углекислый газ, сульфаты, аммонийный азот, смолистые и другие органические вещества, отмечавшиеся в частности в минеральной воде г. Хмельника. Углекислота, аммонийный азот, сульфаты и такие микроэлементы, как кремнезем, железо, марганец, медь, титан и др., содержатся в повышенных количествах также в минеральных радоновых водах многих месторождений Украинского щита, Забайкалья, Средней Азии, Балкан, Центральной Европы и других районов.

Одним из наиболее богатых радоновыми и углекислыми минеральными водами является район северо-западной части Богемии. К загадочным явлениям здесь относится высокое содержание сульфатных ионов в воде источников и скважин,

вскрывших воду в гранитах и покрывающих их осадочных породах, в то время как в воде основных и особенно ультраосновных пород, а также на площади их развития в воде осадочных отложений содержание сульфатов много ниже. Например, в районе Марианске Лазне углекислые минеральные воды подразделяются на три основных типа [284]:

1) вода из ультраосновных пород (серпентинитов), имеющая следующее соотношение мольных эквивалентов: $\text{HCO}_3 \gg \text{Mg} \gg \text{Ca} > \text{Na} > \text{Cl} + \text{SO}_4$;

2) вода из амфиболитов: $\text{HCO}_3 > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Cl} + \text{SO}_4$;

3) вода из гранитных пород: $\text{Na} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{Mg} > \text{Ca}$.

Кроме этих основных типов, конечно, широко развиты и воды смешанного состава, но с тенденцией роста сульфатов в водах кислых пород.

Анализируя содержание сульфатов в минеральных водах курорта Франтишкови Лазне, Т. Пачес [284] отмечает, что М. Коларова и В. Махачек писали о частой встречаемости пирита в третичных отложениях и подстилающих их гранитах и филлитах, нередко в сочетании с гипсом и минералом типа мелантерита ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). На этом основании М. Коларова и В. Махачек заключили, что причиной высоких содержаний сульфатных ионов в минеральных водах и формирования сульфатных минералов является окисление пирита. Однако, по мнению Т. Пачеса, для накопления наблюдаемого количества сульфатов, достигающего 10 г/л, требуется слишком много кислорода, который не мог быть доставлен в артезианские водоносные горизонты с поверхностной атмосферы в требуемом количестве. Поэтому источник сульфатов в рассматриваемых минеральных водах не ясен.

Приведенный Т. Пачесом изотопный состав подземных вод Богемии заключен по D в пределах от $-66,4$ до $-73,8\text{‰}$, а по ^{18}O от $-9,6$ до $-18,6\text{‰}$ (SMOW) и указывает на их метеорное происхождение и возможное, по нашему мнению, радиолитическое облегчение.

Эпигенетическое облегчение изотопного состава воды проявляется в разнообразных геологических фактах, в частности в снижении содержания O^{18} от центра к периферии карбонатных конкреций [280].

Содержание тяжелого изотопа серы в сульфатах минеральных вод Богемии колеблется от -5 до $+12,7\text{‰}$, а в сульфидных минералах — от -22 до $+14\text{‰}$ [284]. Это служит доказательством того, что сульфатные ионы образовались в результате окисления сульфидов.

Гранитные породы Богемии характеризуются повышенной радиоактивностью. К ним приурочено знаменитое Яхимовское месторождение урана, расположенное в 50 км к северо-восто-

ку от Франтишковых Лазен. Всего лишь в 12 км к северу от Франтишковых Лазен находится один из крупнейших бальнеологических курортов ГДР Брамбах. Радиоактивность используемых здесь радоновых минеральных вод достигает $28\,000 \text{ с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ [21]. Поэтому можно предположить, что необходимое количество окислителей для накопления сульфатов в минеральных водах и породах северо-западной части Богемии дал радиолиз подземных вод. Поскольку осадочные породы, залегающие на гранитах, здесь обогащены органическим веществом (в них известны даже угольные месторождения), а сами граниты нередко окаймляются графитизированными породами и мраморами, то этот процесс, очевидно, внес также определенный вклад и в генерирование углекислоты.

Существующая гипотеза о ювенильном генезисе углекислоты в минеральных водах Карловых Вар и других курортах Богемии не находит прямого подтверждения. Наоборот, она скорее опровергается тем, что изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -4,0 \div +3,4\text{‰}$) в них соответствует изотопному составу морских известняков. Парциальное равновесное давление CO_2 в подземных водах в Крушнегорском грабене, в котором расположен Соколовский угольный бассейн (в 13 км западнее Карловых Вар), оказалось выше, чем в воде других районов развития гранитных пород. Эта аномалия в сочетании с тектонической картиной региона послужила Т. Пачесу основанием для вывода о существовании потока CO_2 через толщу пород Крушнегорского грабена «первичный источник которого, однако, все еще не известен» [284, с. 15].

Из [284] видно, что в водах гранитных пород содержание меди, алюминия, мышьяка и лития на один-два порядка выше, чем в водах амфиболитов, хотя среднее содержание некоторых из них, например меди и мышьяка, в основных породах выше, чем в кислых.

Мышьяк в горных породах содержится главным образом в виде бескислородных сернистых соединений (арсенопирита, леллингита, реальгара, аурипигмента). В то же время расчеты показывают, что наиболее важную роль в его миграции играют комплексные анионы мышьяковой и мышьяковистой кислот (H_2AsO_4^- , H_2AsO_3^- , AsO_4^{3-}), содержащие кислород, а также соединения с галогенами. В качестве примера Г. А. Голева [68] приводит данные по содержанию мышьяковистой кислоты в углекислых водах Закарпатья (с. Квасы), вскрытых скважинами в туфогенных породах. Воды хлоридно-натриевого состава с минерализацией 30 г/л; рН 7,8; Eh (—35 мВ). Содержание H_2AsO_3 в них составляет 90 мг/л. Перевод сернистых соединений мышьяка в кислородные в восстановительной обстановке термальных подземных вод трудно объяснить без представлений об их радиолизе.

Содержание в водах лития, а также рубидия и цезия представляет интерес не столько для бальнеологии, сколько в плане их использования для промышленных нужд.

Предполагается, что накопление этих элементов происходит в рессолах морского генезиса преимущественно в связи с испарительной концентрацией морской воды, подобно накоплению хлора, брома, магния, калия [39, 174]. Однако данные по Днепровско-Донецкой впадине показывают, что с таким представлением в какой-то мере согласуется лишь распределение в водах рубидия. Анализ распределения содержаний лития в водах по площади и в гидрогеологическом разрезе показывает, что они связаны прежде всего с поступлением его в воду из пород, содержащих литиеносные минералы [26]. Это подтверждает вывод С. Р. Крайнова [127], что основным процессом, ведущим к образованию высоких концентраций редких щелочных элементов в подземных водах, является взаимодействие вод с породами, а формирование хлоридных вод (в седиментационных бассейнах, галогенных породах) является необходимым, но недостаточным для этого условием.

Переход лития, рубидия и цезия в растворенное состояние весьма энергично протекает при сернокислотном разрушении пород, содержащих минералы редких щелочей. Это доказывается положительной корреляцией между содержанием в водах лития, значениями pH и содержанием иона SO_4^{2-} в пределах рудных полей сульфидных месторождений [68]. По мнению Г. А. Голевой, сернокислый процесс растворения литиеносных минералов по интенсивности превосходит углекислотное выветривание и гидролиз минералов. Очевидно, в любом из этих процессов при накоплении лития в подземных водах глубоких горизонтов одним из основных факторов должен быть радиолиз подземных вод.

Кроме лития, рубидия и цезия промышленный интерес в настоящее время представляют также воды с высокими содержаниями бора, брома, иода, магния, вольфрама и других элементов. При соответствующей технологии добычи и обнаружении высоких концентраций в водах этот список элементов может быть значительно расширен. Их изучение с целью промышленного использования расширяет и углубляет наши знания о природе рудоносных растворов. Так, со времени обнаружения в земной коре подземных вод, в которых содержание лития, меди, свинца, цинка, бария, бора, марганца, железа, серебра, золота и др. металлов оказалось в 10^3 — 10^6 раз выше, чем в водах геохимического стандарта — Мирового океана, вне связи с магматическими очагами (известные рудные растворы Солтон Си, Красного моря), стало ясно, что источники рудного вещества и переносящие его гидротермальные растворы не обязательно должны быть приурочены к магматическим проявлениям. Сейчас многие исследователи подчер-

квивают рудообразующую роль отжатых поровых растворов. Как правило, содержание металлов в поровых растворах возрастает параллельно с накоплением в них углекислого газа, аммонийного азота, иода, кремнезема, сульфатов (при отсутствии сульфатредуцирующей микрофлоры) и увеличивается с возрастом и степенью литификации осадков. Так, исследования З. В. Пушкиной [189] показали, что в районе Бакинского архипелага в поровых водах на глубине 300 м по сравнению с глубиной 9 м содержание меди выше в 50 раз, свинца — в 75 раз, серебра — в 50 раз, висмута — в 138 раз.

Рекордно высокие концентрации свинца (до 110 мг/л) и цинка (до 575 мг/л) установлены в нефтяных рассолах нижнемеловых и юрских отложений на глубинах от 2,5 до 4 км в центральной части шт. Миссисипи [270]. Распространенность вод со столь высоким содержанием указанных элементов в обширном стратиграфическом интервале и на большой площади (более 5000 км²) в осадочных отложениях указывает на их важную роль в образовании некоторых стратиморфных форм рудных залежей при эпигенетическом рудообразовании. На основании анализа геохимических особенностей рассолов А. Б. Карпентер пришел к выводу, что обогащение их металлами является результатом взаимодействия с глинистыми породами [270].

Весьма высокие содержания цинка (723 мг/л), железа (9158 мг/л, в том числе окисного 491 мг/л), ванадия (37 мг/л), кадмия (16 мг/л), свинца (12 мг/л), меди (1,9 мг/л), марганца (245 мг/л) и других микроэлементов обнаружены в рассолах седиментационного генезиса, вовлеченных в элизионную разгрузку в Припятском бассейне [135].

Концентрация ряда металлов и иода в рассолах юрских отложений побережья Мексиканского залива возросла по сравнению с исходной морской водой в 86—15 000 раз, в то время как концентрация Вг в них увеличилась лишь в 48 раз. Избыток накопления по отношению к бромю составляет (раз): литий (18), кальций (2), стронций (5), барий (16), медь (8), железо (84), марганец (311), иод (10) [273]. Он может быть объяснен только поступлением перечисленных элементов в рассолы из горных пород.

Поскольку свинец, цинк, медь и другие металлические элементы в глинистых породах находятся преимущественно в сульфидной или окисной формах, весьма устойчивых даже при высоких температурах водных растворов, в геохимической обстановке глубоких горизонтов осадочных пород трудно представить себе другой фактор, кроме радиолиза поровых вод, который мог бы обусловить переход этих элементов в растворенное состояние в столь высоких количествах.

Одной из причин, по которым поровые воды глинистых водоупоров представляют интерес для радиолиза в качестве

рудоносных растворов, кроме повышенной радиоактивности глинистых пород и ограниченной подвижности содержащихся в них вод, является нахождение последних преимущественно в связанной форме, наиболее легко разлагаемой радиоактивными излучениями. В соответствии с оценочными расчетами С. Л. Шварцева [256] связанная вода в условиях абсолютной нейтральности характеризуется резким уменьшением термодинамической устойчивости, проявляющемся в резком увеличении концентрации ионов H^+ и OH^- , возрастании парциальных давлений кислорода и водорода, уменьшении величины окислительно-восстановительного потенциала, резком увеличении констант диссоциации и разложения. Эти свойства связанной воды, наряду с тем что, контактируя с твердым скелетом породы, она принимает на себя наибольшую часть энергии радиоактивных излучений, обуславливают ее повышенный радиолит и соответствующие изменения как химического состава поровых растворов, так и водно-физических свойств твердой фазы осадков. В гл. 5 показано, что радиоактивные излучения способствуют литификации глинистых морских осадков, особенно обогащенных органическими веществами, путем коагуляции коллоидов, а также тем, что разложение и удаление из двойного электрического слоя связанной воды приводит к снятию ее расклинивающего действия и сближению частиц грунта. Радиационное газообразование (накопление H_2 , CO_2 , CH_4 , N_2) обуславливает повышение давления в системе вода — порода.

Все это благоприятствует элизионному отжатию поровых вод из глинистых водоупоров в пластовые водоносные горизонты песчаников и известняков, а также в ослабленные тектонические зоны. Здесь происходит их дегазация, смешение с водами другого химического состава и взаимодействие с различными геохимическими барьерами, на которых они сбрасывают свой рудоносный груз, образуя рудные месторождения.

Роль радиолита поровых вод в формировании рудоносных (ураноносных) растворов можно наглядно проиллюстрировать на материале монографии [236]. Выполненная в ней реконструкция состава ураноносных гидротермальных растворов показала их существенное обогащение сульфатами и углекислотой. Валовая концентрация сульфат-иона в газожидких включениях в минералах настурановой стадии (настуране и кальците) изменяется в пределах от 22,5—10,5 г/л в низах месторождения до 3 г/л в его верхней части (в среднем по семи пробам равна примерно 10 г/л). Концентрация растворенной углекислоты уменьшается во включениях в настуране от 19,3 г/л в нижней части месторождения до 9—10 г/л в его верхней части.

Формирование ураноносных растворов происходило, по мнению авторов работы [236], в основном в результате взаимо-

действия кислородсодержащих артезианских вод атмосферного питания с вулканогенно-осадочными породами основания вулканической депрессии на глубинах около 1600 м при температурах порядка 150° С.

Е. А. Басков [9] отмечает, что основные физико-географические и геолого-гидрогеологические условия рудообразования реконструированы в монографии [236] весьма объективно и убедительно. Однако некоторые физико-химические схемы гидротермального процесса вызывают замечания. Прежде всего трудно объяснить, исходя из построений авторов, высокое содержание сульфатов и углекислоты. Инфильтрационные воды не могли содержать более 10—12 мг/л свободного кислорода, поэтому в результате процесса окисления сульфидов и органического вещества при отсутствии других окислителей в артезианских водах не могли накопиться столь высокие содержания сульфатов (22,5 г/л) и углекислоты (10 г/л).

По данным, приведенным в работе [236], имеется возможность оценить интенсивность радиолитического накопления сульфатов в трещинно-поровых водах горизонта, примыкающего к послойному тектоническому нарушению на контакте интенсивно раздробленных андезитов и туфогенно-осадочных пород. Породы этого горизонта, как предполагается, послужили основным источником рудного вещества. Поровые воды в нем находились в условиях гидродинамической изоляции на протяжении времени, начиная с верхнего карбона — нижней перми до конца верхней перми, т. е. в течение не менее 30 млн. лет. Их объем составлял в среднем 10% от объема пород. Породы рассматриваемого горизонта отличались высоким исходным содержанием пирита (в среднем около 5% объема или с учетом объемной массы пород 2,6 г/см³ порядка 8—10% массы пород, что эквивалентно примерно 5 вес. % содержания серы) и повышенным содержанием урана. Современное содержание урана в толще осадочных пород (туфоконгломератах, туфопесчаниках и др.) достигает 10⁻³ вес. % и еще более высоких значений в тонкозернистом материале, содержащем органическое вещество. Очевидно, что, поскольку главным источником урана, сформировавшего месторождение, был уран рассеянный в толще пород, примыкающей к послойному нарушению, исходное содержание в них урана было в несколько раз, а то и на порядок выше современного. По-видимому не будет завышением, если принять среднее первичное содержание здесь урана 3·10⁻³ вес. % (в ураноносных сланцах, обогащенных органическим веществом и сульфидами, среднее содержание урана на больших площадях составляет, как известно, порядка 1·10⁻² вес. %).

Расчет, аналогичный изложенному в табл. 43, дает значение φ_0 для SO₄²⁻ 3,75·10⁶ мг/л; R только за счет урана составляет 0,09 Дж/кг·год, а с учетом кларковых содержаний тория и

калия 0,1 Дж/кг·год; $D=3 \cdot 10^6$ Дж/кг; $D'=11,5 \cdot 10^4$ Дж/кг; $kD^1=6,6 \cdot 10^{-3}$; $Q_1=25$ г/л.

Этот расчет подтверждает возможность радиолитического накопления установившихся во включениях минералов соединений сульфатов.

Следует учесть, что именно длительное время контактировавшие с горными породами поровые воды донной части депрессии были первыми порциями рудоносного раствора, положившими начало отложению настурана в низах месторождения до того, как в зону открывшихся вертикальных трещин поступили инфильтрационные артезианские воды из краевых областей депрессии, ибо инфильтрационные воды, прежде чем достичь зоны рудоотложения, должны были вытеснить находившиеся на их пути поровые воды. Поэтому здесь и наблюдается максимальное содержание сульфатов и углекислоты в настуране, отложившемся в первую фазу рудообразования.

Инфильтрационные воды имели значительно более низкую концентрацию сульфатов, углекислоты (и рудных элементов) по сравнению с поровыми по причине, правильно указанной в работе [9], и это нашло свое отражение в ее снижении с течением рудного процесса во времени в нижней и верхней частях месторождения. Содержание сульфатных ионов во включениях верхней части месторождения (3 г/л), по-видимому, отражает их концентрацию в рудоносном растворе инфильтрационного генезиса.

Наряду с сульфатными комплексами многие металлы и в особенности уран мигрируют в природных растворах в виде карбонатных комплексов, устойчивость которых зависит от присутствия углекислоты. Поэтому радиолитическое накопление ее в поровых растворах способствует переходу химических элементов из твердой фазы в жидкую в результате углекислотного разрушения минералов, а с другой стороны, — сохранению их подвижности.

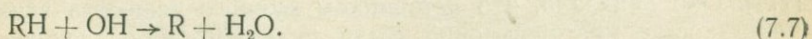
Очень важным анионом рудообразующих растворов является хлор. Его активирующая роль в накоплении микроэлементов в подземных водах и значение для миграции металлов как комплексобразователя отмечалось в гидрогеохимической литературе [68, 69, 127, 289]. Радиационно-химические исследования и в этом случае указывают на механизм, посредством которого инертный анион хлора может активизироваться — образование высокорекреационного атомарного хлора радиолитическим путем по реакциям (3.31) и (3.32).

Особенно важное значение координационные соединения играют в миграции благородных металлов. Химия водных растворов серебра, платины, золота — это почти исключительно химия комплексных соединений.

Наиболее стойким в химическом отношении металлом в земной коре является золото. У исследователей нет единого,

мнения о ведущем миграционном комплексе этого элемента в природных водных растворах. Одни отдают предпочтение сульфидным комплексам [262], другие — гидросульфидным и хлоридным [146, 289], третьи — тиосульфатным [147, 234]. Роль тиосульфатных комплексов в миграции золота, учитывая рассмотренные выше масштабы радиолитического генерирования сульфатов в земной коре, по-видимому, недооценивалась. Их выход, как показывают некоторые данные [56], повышается при протекании процесса в более глубоких горизонтах, находящихся в большей изоляции от избытка окислителя — атмосферного кислорода.

Одним из следствий радиолитического разложения подземных вод, содержащих насыщенные углеводороды, является образование в них алкилов R, например, метила CH₃, этила C₂H₅ и т. п. по реакции:



Это позволяет предсказать возможность миграции золота в виде металлоорганических соединений типа диалкилов состава R₂AuX (X—Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ и т. д.).

Изучение реликтов минералообразующей среды в самородном золоте подтверждает такую возможность. Среди газов в вакуолях самородного золота содержатся CO₂, CH₄, H₂ и N₂. Недавно в вакуолях золота, наряду с отмеченными газами, обнаружены хлориды и сульфаты в сопровождении широкого комплекса других элементов (Si, Ti, Fe, Mg, Ca, Cl, Na, K, P).

Как отмечают авторы работы [178], участие хлоридов в составе твердых фаз в вакуолях согласуется с представлением о переносе золота в виде хлоридных комплексов, но не снимает вопроса об их ограниченной устойчивости в слабощелочной и слабокислой средах; присутствие сульфатных соединений является указателем на одновременное сосуществование нескольких видов комплексов с различными лигандами; незначительное содержание сульфидов в рудах, из которых были отобраны образцы, говорит о малой роли в рассматриваемом плане сернистых соединений.

В любом случае растворение и перевод золота в комплексное соединение предполагает его первоначальное окисление. Стандартный потенциал реакции Au—e=Au⁺ исключительно высок (+1,7 В), и поэтому переход электрона от золота к наиболее распространенным в природе окислителям невозможен. Галогены же легко реагируют с золотом, особенно легко реагируют окисляющие растворы, в которых образуются галогены. Сравнение стандартных потенциалов окисления золота (+1,7 В) и радикалов OH (+2,0 В) показывает, что золото может быть окислено также непосредственно этими частицами. Поскольку гидроксильные радикалы и свободные галогены яв-

ляются прямыми либо косвенными продуктами радиолитического разложения подземных вод, то в этом, вероятно, и заключается природа золото-урановой парагенетической ассоциации (см. гл. 2). Крупнейшие провинции и отдельные месторождения серебра и платиноидов (Южная Африка, Канада, Центральная и Западная Европа) также в значительной мере сопряжены с урановыми провинциями [122, 277].

Участие радиолитического фактора в формировании рудосных растворов других металлов подтверждается радиогенным изотопным составом свинца многих полиметаллических месторождений и рудопроявлений [8, 171].

Специальное изучение роли урана и тория в эволюции рудного свинца с целью выяснения генезиса ряда галенит-сфалерит-флюоритовых месторождений выполнено в работе [171]. Оно показало, что источником рудного вещества свинцово-цинковых месторождений были вулканогенно-осадочные и осадочные толщи докембрия, обогащенные халькофильными элементами и свинцом радиогенного происхождения. Рудные месторождения образовались вследствие мобилизации, переноса и переотложения названных компонентов в благоприятных средах (карбонатных породах) на протяжении длительного времени. Высокое содержание радиогенного свинца (более 98%) в изотопном составе несомненно свидетельствует о важной роли радиолитических процессов в миграции рудных компонентов.

Радиолитическая миграция, по-видимому, должна рассматриваться также как одна из причин дефицита концентраций рудных элементов в осадках докембрийских щитов по сравнению с палеозоем, который для радиоактивных элементов составляет от 2 до 20 раз [96].

Эпигенетические изменения горных пород

Наиболее чувствительные к радиолитическому воздействию компоненты горных пород — органическое вещество и сульфиды. Направленность химического преобразования органического вещества на урановых месторождениях уже частично рассматривалась в гл. 2 на основе работ [81, 125, 238].

На урано-битумных месторождениях обычно наиболее распространены являются две группы битумов: первая — бурый битум с содержанием урана от 0,03 до 0,3% и вторая — черный битум с содержанием урана до 3%. Битумы первой группы (так называемые сульфооксикериты) отличаются сравнительно невысокой степенью полимеризации и повышенным содержанием серы, а также горючих элементов — углерода и водорода. Битумы второй группы (оксикериты) представляют собой высокополимеризованное плотное твердое вещество черного цвета со смоляным блеском, обогащенное кислородом в

результате пониженного содержания углерода, водорода и серы.

Подобные изменения с повышением уровня радиоактивности горных пород отмечаются и для рассеянной органики в региональном плане.

Из табл. 47 видно, что, как и следовало ожидать из радиолитических соображений, в более радиоактивных пелитовых породах по сравнению с песчаниками битумы А более окисле-

Таблица 47

Модальное содержание органических компонентов в породах [6]

Составные части органических компонентов пород	Содержание, %	
	в нефтеносных песчаниках	в пелитовых породах
Сорг	0,16—6,6	1,0—10,1
Битум А	1,1—5,0	0,1—1,4
Битум С	0,1—0,4	0,1—0,47
Гуминовые кислоты	0—0,1	0,1—0,7
Нерастворимая часть органического вещества:		
Н	9,5—12,5	9,1—10,3
С	80,2—85,0	64—77
S	0,5—2,25	0,9—1,8
N	0,28—5,3	0,1—0,5
O	4,3—13,0	8,0—19,0
Состав битума А:		
масла	67—75	23—36
смолы	23—38	33—47
асфальтены	1,4—2,4	19—38

ны и полимеризованы, а в нерастворимой части органического вещества пелитов снижено содержание водорода, углерода, серы, азота и одновременно существенно выше содержание кислорода.

При преобразовании органического вещества с ростом содержания радиоактивных элементов в терригенных отложениях и в ураноносных битумах в последних, несмотря на значительно более высокую концентрацию урана, чем в глинах, из-за сосредоточения его в минеральных зернах в виде минералов настурана, уранинита, коффинита, изолированных битумными слоями от воды, эффективность воздействия радиоактивных излучений на органическое вещество может быть значительно ниже, чем в глинистых породах, где уран находится преимущественно в сорбированном состоянии в органическом веществе и на поверхности глинистых частиц, окруженный связанной водой.

Радиолитическое удаление серы из органических веществ происходит в виде продуктов различной степени окисленности, включая сероводород, который, реагируя с металлами, восполняет убыль в породах сульфидов, превращенных в сульфаты в результате протекания серноокислого процесса. Значение радиолитического накопления сероводорода и соответственно сульфидов возрастает с увеличением количества содержащих серу органических веществ и радиоактивности горных пород, ингибирующей деятельность сульфатредуцирующих бактерий.

Вторичные пириты и сульфаты в глубоководных отложениях карбона встречены в виде каемок, лучистых сростков, выполнения трещин и полостей между обломками базального эпигенетического цемента. Сульфаты обычно представлены ангидритом и гипсом, реже — баритом. Заметна более частая приуроченность вторичных сульфатов и пирита к песчанникам, чередующимся с темно-серыми и черными углистыми аргиллитами и алевролитами, отличающимися повышенной радиоактивностью.

Радиолитическое удаление углерода из органических соединений происходит главным образом в виде углекислого газа и метана. Метан как более инертный газ накапливается, а углекислый газ расходуется, разрушая горные породы. Воздействуя на полевые шпаты, углекислые водные растворы преобразуют их в глинистые минералы, карбонаты и свободный кремнезем.

Но основная роль в разрушении полевых шпатов и накоплении глинистых минералов и кремнезема при радиолитическом разложении подземных вод принадлежит все же не угольной и тем более не серной кислоте. Даже если константа скорости реакции радикалов с органическим веществом горных пород выше констант скоростей их реакций с главными породообразующими элементами, как это принято в выполнявшихся выше расчетах, то и тогда на органическое вещество будет израсходовано не более 10—15% общего количества образовавшихся радикалов. Основная масса их расходуется по реакциям (3.77)—(3.85) непосредственно с силикатным скелетом пород, преобразующим полевые шпаты в глины с освобождением кремнезема и оснований без участия кислот. По-видимому, именно эта сторона радиолитического разложения подземных вод в количественном отношении наиболее ощутимо сказывается на эпигенетическом преобразовании горных пород в зоне катагенеза.

Разрушение минералов обычно сопровождается переходом в растворенное состояние многих элементов с последующим вторичным минералообразованием в виде цементов и жил.

В карбонатном цементе палеозойских отложений Большого Донбасса наряду с кальцитом и доломитом широко распространены минералы магnezально-железистых и других карбонатов. Среди них преобладают сидероплезит и сидерит. В ряде

мест в визейских отложениях встречен анкерит. Часто встречается вторичный анатаз и многие другие минералы.

Обратимся к урановым месторождениям. Такие изменения вмещающих пород, как гематитизация, окремнение, карбонизация, хлоритизация, серицитизация, аргиллитизация, альбитизация и др., визуально проявляющиеся в изменении окраски пород, весьма характерны для урановых месторождений. Вместе с тем все они обычно развиты и на месторождениях многих других металлов, в частности свинца, цинка, золота, молибдена, и не являются специфическими признаками урановых руд. Поэтому изменение боковых пород на урановых, как и на других месторождениях, полностью приписывается деятельности гидротермальных растворов, либо гипергенным процессам, хотя не всегда для этого имеется достаточно оснований.

Еще предстоит выполнить целенаправленное детальное изучение этого вопроса с радиолитических позиций. Но в общих чертах и сейчас ясно, что радиолиту подземных вод в преобразовании горных пород на урановых месторождениях принадлежит заметная роль, а в некоторых случаях их просто невозможно или трудно объяснить, не привлекая данный фактор.

Так, на урановом рудопроявлении, рассмотренном в работе [99], не устанавливается никаких следов гидротермальной деятельности. Тем не менее в рудных телах наряду с настураном, браннеритом, халькопиритом встречаются новообразования в виде прожилков хлорита, кварца, серицита. Ранее отмечались (см. гл. 2) выделения золота в новообразованиях кварца. Все эти изменения, во многом сходные с гидротермальными, а также наблюдавшееся на рудопроявлении окисление и вынос органического вещества и железа легко объясняются с радиолитических позиций.

На известном месторождении Амброзия Лейк урановая руда тесно ассоциирует с асфальтовым остатком, под которым понимается черный углистый осадок, тождественный гуминовой кислоте. Песчаник, к которому приурочено месторождение, во всем районе окрашен окислами железа в красный цвет, а вблизи рудных тел отмечается резкое обеление, очевидно, связанное с радиолитическим окислением углеводородов, а также с одновременным восстановлением и выносом железа.

При объяснении генезиса рассматриваемого месторождения с учетом околорудных изменений, без учета внутреннего (радиолитического) механизма, можно столкнуться со следующими противоречиями.

«После отложения асфальта через проницаемые пески Уестуотер просочилось большое количество слабоураноносной грунтовой воды. Асфальт являлся осадителем урана и, возможно, адсорбировал его, что привело к образованию уранового месторождения. Сбросы произошли несколько позднее.

Распределение урановых месторождений по стратиграфическому разрезу свидетельствует в пользу осадочной гипотезы и исключает участие гидротерм. Мало того, устанавливается, что воды, из которых выпал уран, относятся к тому же возрасту, что и рудовмещающая формация. Это подтверждается тем, что осветление, вызванное ураноносными растворами, отсутствует в выше- и нижележащих породах, которые сохраняют красный цвет; не наблюдается оно и по сбросам» [122, с. 101].

С радиолитической гипотезой согласуются также многочисленные другие факты эпигенетического преобразования вмещающих пород на урановых месторождениях [13, 19, 24, 63, 92, 93, 103, 122, 125, 153, 156, 169, 172, 177, 190, 204, 206, 222, 236, 238, 249, 251]. Отметим лишь некоторые из них.

Л. С. Евсева и Н. П. Фомина [92] наблюдали замещение железисто-карбонатного цемента в песчанике, залегающем в кровле уранового рудопроявления, гидрослюдисто-каолинитовым. При этом из цемента была вынесена значительная часть рассеянного железа. Эти изменения пород, по мнению их исследователей, связаны с действием вод, содержащих углекислоту, образовавшуюся при окислении ураноносных битумов. В другом случае, изучив обеление детритовых известняков углесто-карбонатной ураноносной свиты, авторы работы [92] связали это явление с окислением («выгоранием») дисперсного органического вещества известняков, а также сопровождавшими его вторичной кальцитизацией и окремнением.

В. Н. Холодов и др. [249] установили, что обеление пород вокруг урановых месторождений в нефтеносных карбонатных отложениях также связано с окислением дисперсного органического вещества в известняках. Это окисление сопровождалось образованием сероводорода, осаждавшего из природных вод железо в виде вторичного пирита. Углекислота, образующаяся при окислении углеводородов, способствовала растворению кальцита и его переотложению в виде вторичных образований. В вогнутой части рудного тела произошло накопление кремниевых конкреций.

Принято считать, что окислительная зональность на урановых месторождениях связана исключительно с атмосферным кислородом. Однако расчет баланса поступления атмосферного кислорода к урановой залежи с движущимися подземными водами и количества окислителей, образующихся в результате их радиолитического распада, показывает, что даже в случае урановорудного ролла в песчаных породах оба источника окислителей примерно равноценны. При этом в той части уранового тела, где проходит окислительно-восстановительная граница, в присутствии атмосферного кислорода, как уже отмечалось, выход окислительных продуктов радиолитического распада воды резко возрастает за счет восстановительных. Урановая залежь здесь окисляется,

и уран сносятся вниз по потоку, где он при наличии акцепторов окислительных продуктов радиолиза воды (органических веществ, сульфидов либо образовавшегося ранее радиолитическим путем и попавшего сюда молекулярного водорода) восстанавливается продуктами радиолиза воды.

Вместе с ураном в глубь залежи мигрируют также образовавшиеся сульфаты, тиосульфаты, селенаты железа и других металлов, гидрокарбонаты, свободная углекислота. Тиосульфаты, диспропорционируя, дают здесь вторичные сульфиды. Вверх по потоку на месте образования остаются аутигенные глинистые минералы, скопления вторичного кремнезема, малоподвижные и устойчивые в окислительных условиях соединения железа (особенно характерные из них гётит, лимонит, гематит), титана, алюминия. Таким образом, даже в типично экзогенных ролловых месторождениях урана в его рециклическом перемещении и формировании минералогеохимической зональности радиолиз подземных вод играет заметную роль.

Осветление графитизированных сланцев на контакте или вблизи линз с настураном сопровождается диспергированием и переходом графита из трех- в двумерноупорядоченное состояние с одновременной гидрогенизацией и окислением. В конце концов медленное постепенное окисление органического вещества приводит к появлению осветленных ореолов вблизи рудных линз, почти полностью лишенных органики. В жилах наблюдается также выделение битумоидов типа антраксолитов [222]. Последнее может быть связано с гидрогенизацией графита.

На урановых месторождениях, приуроченных к породам, обедненным органическим веществом, где главным окисляющимся компонентом было железо, весьма характерным околорудным изменением является гематитизация, которую можно рассматривать как результат реакций (3.59) и (3.60). Гематитизация развита на месторождениях в докембрийских образованиях всех урановых субпровинций Канады (Большого Медвежьего озера, Большого Невольничьего озера, озера Атабаска, Великих Озер и др.) [122].

Как следует из предыдущего раздела, косвенно радиолиз подземных вод проявляется также в изменении вмещающих пород на многих рудных месторождениях благодаря его участию в формировании состава рудообразующих (гидротермальных) растворов. Исследование взаимосвязи радиоактивности и руд, получившее широкое развитие в последние годы, показывает, что этот фактор может усиливать гидротермальные преобразования и путем прямого участия, поскольку нередко околорудно-измененные породы месторождений цветных, благородных и редких металлов отличаются более высокой радиоактивностью по сравнению с вмещающими [166, 228].

**РАДИОЛИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
И ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ****Урановое рудообразование**

Одной из задач исследования уранового, как и любого другого рудообразования является вскрытие механизма реакций, приводящих к концентрированию и рассеянию рудного компонента. Целый ряд химических и геохимических особенностей, изложенных ранее (радиолитическое накопление в подземных водах), и тех, о которых пойдет речь ниже, свидетельствуют о том, что для урана этот механизм, наряду со строением электронной оболочки атомов и физико-химическими условиями среды, обычно исчерпывающим образом определяющих поведение большинства нерадиоактивных элементов, обусловлен также распадом его ядер и взаимодействием излучений с веществом (водой).

Известно, что карбоксильные, карбонильные и альдегидные группы принадлежат к наиболее реакционноспособным соединениям. Но еще в 1860 г. Ниеспс де Сен-Виктор и Л. Корвисар заметили, что раствор, содержащий 1% уранилнитрата и 4% щавелевой кислоты, в темноте даже при кипячении в течение 40 ч не обнаруживает заметной реакции, а на свету и при температуре 0°С немедленно протекает реакция восстановления урана с выделением горючего газа СО. Аналогичные результаты были получены при использовании вместо нитрата уранила UO_3 [191].

В одной из современных работ [207] показано, что в темноте (в черных стеклянных сосудах) не происходит восстановления U^{6+} до U^{4+} в 40%-ном водном растворе формальдегида даже в присутствии катализаторов ($CuCl$, $CuCl_2$, $FeCl_2$) и плавиковой кислоты. В то же время при действии на исследуемые растворы обычного дневного света происходит восстановление урана и тем эффективнее, чем выше интенсивность облучения. Скорость восстановления возрастает при действии более коротковолнового излучения.

На свойстве урана сохранять реакционную инертность в темноте и проявлять активность при попадании света в растворы основаны методы анализа содержания урана путем его фотохимического восстановления с использованием многочисленных органических соединений, включая муравьиную, уксусную, молочную, щавелевую и другие карбоновые и оксикарбоновые кислоты, спирты, углеводы, диэтиловый эфир и альдегиды [162].

Логично предположить, что в земной коре восстановительную функцию фотолиза урансодержащих растворов выполняет радиолит под земных вод. Это предположение не отвергает, а

уточняет и углубляет существующие объяснения ряда важных геохимических особенностей миграции и рудообразования урана, в частности, его высокой подвижности в кислородных водах, исключительно сильного сродства к органическому веществу и относительно слабого взаимодействия с сероводородом. Из табл. 17 видно, что константы скоростей реакций главной восстанавливающей частицы, образующейся при радиолитическом восстановлении, — гидратированного электрона с UC_2^{2+} , на три-четыре порядка выше, чем с органическими веществами, а с кислородом и сероводородом — того же порядка. Образующиеся одновременно с гидратированными электронами радикалы OH эффективно взаимодействуют с органическими веществами и сероводородом и практически не взаимодействуют с кислородом. Поэтому радиолитический подземных вод в кислородной обстановке, в которой гидратированный электрон и атомарный водород превращаются в окислительные частицы O_2^- и OH_2 , поддерживает уран в окисленном состоянии, в сульфидной (сероводородной) среде, где происходит конкуренция гидратированных электронов и гидроксильных радикалов за сульфидные ионы, он меньше сказывается на окислительно-восстановительном состоянии урана, а в присутствии органического вещества ведет к эффективному его восстановлению. В этом, по нашему мнению, состоит суть того, что «...концентрация урана органическим веществом — факт исключительный в его геохимической истории, так как все другие известные нам процессы способствуют его рассеянию... и возможно, что во всех водных месторождениях урана агентом осаждения его соединений являются органические вещества» [32, с. 266].

В работах [70, 186] рассмотрена схема формирования рудного ролла на подвижном восстановительном барьере пластового потока кислородсодержащих вод, которые содержат первичную концентрацию урана $c_0 = n \cdot 10^{-5}$ г/л. Рудовмещающий водоносный горизонт характеризуется такими усредненными параметрами: скорость фильтрации $u = 5$ м/год; пористость $n = 0,3$; объемная масса пород в воздушно-сухом состоянии $\delta_0 = 1,8$ г/см³, что соответствует δ в водонасыщенном состоянии примерно 2 г/см³. На основании этих данных при содержании урана в породе $q_{max} = 0,5\%$ и в воде $c_{max} = n \cdot 10^{-3}$ г/л ($n < 5$) длительность рудообразования на современном восстановительном барьере определена равной $T = n \cdot 10^5$ лет, а ширина зоны рудоотложения в мешковой (наиболее богатой) части залежи $l = 500$ м, что, как отмечают авторы, подтверждается разведочными работами.

Оценим возможность радиолитического осаждения урана на органическом восстановительном барьере в приведенных выше условиях, приняв в качестве исходного содержание урана в породах $q_0 = 5 \cdot 10^{-3}\%$. Ее можно выразить через c_1/c_0 ,

где c_0 — исходная концентрация урана в подземных водах; c_1 — снижение концентрации урана в подземных водах в результате выпадения его из раствора в твердую фазу породы. В соответствии с (4.37)

$$\frac{c_1}{c_0} = 1 - e^{-k_2 D'} \quad (8.1)$$

Значение радиолитической константы k_2 определим, приняв в соответствии с табл. 17 $k'_1 = 10^3 k_i$, а $G_{e-aa} = 2,6$ на 100 эВ. [181]. После подстановки значений в (4.35а) получаем $k_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$ кг/Дж.

Величина D' на основании зависимостей (4.7), (4.9) и (4.10) при равномерном содержании в породах урана q по всей ширине геохимического барьера в трубке тока сечением 1 см² определяется соотношением:

$$\begin{aligned} D' &= \delta l \frac{n}{\delta} \left(1 - \frac{n}{\delta}\right) \omega q = 5 \cdot 10^4 \cdot 0,3 \cdot 0,85 \cdot 3,05 \cdot 10^3 q = \\ &= 3,9 \cdot 10^7 q, \text{ Дж/кг} \cdot \text{год}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

В течение первых тысяч лет $q = q_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ г/г, соответственно $D' = 2 \cdot 10^3$ Дж/кг·год и годовое радиолитическое осаждение урана на геохимическом барьере будет составлять $c_1/c_0 = 1 - e^{-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^3} = 0,12$.

При значении $u = 5$ м/год и $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ г/л за период 10^5 лет в выбранной трубке тока концентрация урана достигнет $3,5 \cdot 10^{-2}$ %. Соответственно годовая интенсивность осаждения c_1/c_0 возрастет до 0,6. Через следующие 10^5 лет концентрация урана в породе составит величину порядка $2 \cdot 10^{-1}$ %, а $c_1/c_0 > 0,99$.

Общая длительность рудообразующего процесса с накоплением урана от $q_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ % в рассмотренных выше условиях составляет примерно $3 \cdot 10^5$ лет, т. е. имеет тот же порядок, что и оцениваемая на основании теории динамики эпигенетического рудообразования [70]. Это совпадение свидетельствует о правильности изложенных представлений о радиолитическом механизме рудообразования урана на восстановительном геохимическом барьере.

При исходной концентрации урана в подземных водах $n \cdot 10^{-5}$ г/л, характерной для подземных вод зоны гипергенеза, длительность рудообразующего процесса составит $n \cdot 10^7$ лет или менее, если начальная концентрация урана в геохимическом барьере, содержащем восстанавливающие органические вещества, была выше. Радиолитическое обогащение бедных урановых залежей в породах, обогащенных органикой, может привести к формированию богатых руд также в результате восходящей фильтрации через них гидротермальных раство-

ров различной природы (магматогенной, метаморфогенной, седиментогенной вадозно-инфильтрационной [113], содержащих уран как в повышенном, так и фоновом количестве ($n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-6}$ г/л). Таким образом, можно согласиться с А. И. Перельманом [173], что при образовании месторождений урана главное — не особые рудоносные растворы, а особые условия осаждения урана. Основные из них в соответствии с радиолитическими представлениями — наличие реагирующего органического вещества или другого эффективного акцептора радикалов ОН, например двухвалентного железа, щелочная или нейтральная среда и повышенное исходное содержание урана в породах при достаточно высокой водопроницаемости пород.

Благодаря радиолизу подземных вод уран, содержащийся в горных породах, при соответствующих условиях является автоконцентратором или авторассеивателем. Это функция его геологически заметной становится при начальных концентрациях порядка $n \cdot 10^{-3}\%$ и проявляется тем сильнее, чем выше содержание урана в породе.

Данный механизм объясняет подмеченную ранее закономерность, состоящую в том, что в процессах диагенеза и эпигенеза рассеянное рудное (урановое) вещество превращается в концентрированное меньшего объема или в том, что менее богатые руды становятся более богатыми [73].

В литературе известно о «зародышевом действии» отложившегося настурана на образование последующих порций. На благоприятные условия для восстановления U^{6+} , которые создаются вокруг образовавшегося настурана, указывает появление новых центров роста сферокристаллов преимущественно на поверхности сферолитовых корок. Оно рассматривается как проявление автокатализа двуокиси урана, известное из технологии. В качестве одной из возможных причин осаждающего автокаталитического влияния настурана указывается образование гидратированных электронов и других катализирующих продуктов радиолиза хемосорбированной воды [90].

В гл. 3 отмечалось, что радикалы-восстановители (e_{aq}^- и Н) имеют более диффузное начальное распределение, чем радикалы-окислители (ОН). Это видно из следующих данных. Вычисленные коэффициенты диффузии составляют (10^{-5} см²/с): в кислой среде ДН 4,7; ДОН 3,0; в нейтральной среде ДН 6,4; ДОН 3,0; а гаусов радиус шпоры равен (10^{-10} м): в кислой среде Н 16; ОН 3,6; в нейтральной среде Н 5; ОН 3,4 [181]. Отсюда следует, что радиус восстановительного действия вокруг центров кристаллизации урановых минералов оказывается большим, чем радиус окисляющего действия. Этим, вероятно, и объясняется «зародышевый эффект». И хотя катализ в принципе не исключается, речь идет безусловно прежде всего о прямом химическом действии продуктов радиолиза воды.

Ввиду сконцентрированности окисляющих радикалов OH и образующейся из них перекиси водорода непосредственно у формирующихся зародышей кристаллов урановых минералов происходит их окисление и максимально возможное для данных условий обогащение кислородом. Одна из загадок рудообразования, связанная с формированием залежей урановой смолки, а именно: образование зародышей уранинита вблизи окисленного в целом сферокристалла настурана, по-видимому, состоит в преобладании восстановительного действия излучения во внешней области сферы и окисляющего — во внутренней вокруг зародышей урановых минералов.

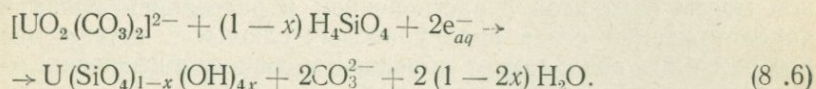
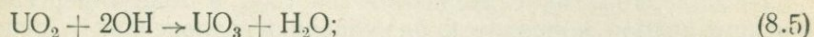
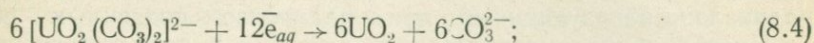
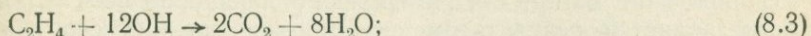
С радиолитических позиций становится понятной не только структура основного минерала урановой смолки — настурана, представляющего собой сферокристаллический агрегат (рис. 28, 29) природных кубических окислов урана — кубических зародышей уранинита [90, 233], но и ряд других характерных особенностей урановых минералов. Одна из них — постоянное присутствие в них кислорода и почти постоянное присутствие воды или гидроксильной группы, отсутствие среди них восстановленных соединений серы, мышьяка, фосфора. Другая не менее характерная особенность — непостоянство свойств и химического состава природных соединений урана, представляющих собой комплекс минералов, в котором практически всегда присутствуют его силикатные и гидроокисные формы. Роль радиолитического процесса в этом можно проиллюстрировать следующей схе-



Рис. 28. Почка урановой смолки среди доломита. Увел. 2 [233]

дышей уранинита [90, 233], но и ряд других характерных особенностей урановых минералов. Одна из них — постоянное присутствие в них кислорода и почти постоянное присутствие воды или гидроксильной группы, отсутствие среди них восстановленных соединений серы, мышьяка, фосфора. Другая не менее характерная особенность — непостоянство свойств и химического состава природных соединений урана, представляющих собой комплекс минералов, в котором практически всегда присутствуют его силикатные и гидроокисные формы. Роль радиолитического процесса в этом можно проиллюстрировать следующей схе-

мой образования урановой смоляной руды на восстановительном геохимическом барьере, где в качестве восстановителя присутствует олефин (этилен):



Нам кажется, что материал данного раздела отвечает на вопросы, сформулированные в свое время в статье [125]: почему высокие концентрации урана приурочены именно к окис-



Рис. 29. Концентрически-зональные почки урановой смолки. Протравлено в HNO_3 . Полированный шлиф. Увел. 250 [233]

ленному органическому веществу и как объяснить связывание урана из растворов гуминовыми кислотами в присутствии основной его массы не в виде металлоорганических соединений, а в форме настурана или коффинита.

В настуранах неоднократно обнаружены самородные серебро и медь [90]. С учетом констант скоростей реакций гидратированных электронов с Ag^+ и Cu^{2+} , равных при pH 7 соответственно $3,6 \cdot 10^{10}$ и $3 \cdot 10^{10}$ л/моль·с [181], можно полагать, что их образование происходило по реакции (3.24).

В эпигенетическую стадию за счет настурана образуется большое разнообразие сложных по составу гидроокислов и силикатов урана с привнесом многих катионов и кремнезема, высвобождение которых из вмещающих пород, по всей вероятности, является результатом воздействия на них свободных радикалов, образующихся при радиолизе подземных вод.

Преобладание окислительного действия в зоне гипергенеза в конце концов приводит к разрушению гидроксидов и основной массы силикатов с растворением и рассеянием урана или переотложением его в виде урановых слюдок в другом месте, где радиолиз воды может обусловить свои специфические особенности вторичных урановых руд.

В литературе неоднократно упоминалось наличие четырехвалентного урана в ряде вторичных урановых минералов, особенно в составе урановых слюдок. Присутствие в них U^{4+} устанавливается как рентгенографически и химически, так и визуально — по появлению темной, иногда черной окраски на общем светлом фоне минерала. Количество четырехвалентного урана во вторичных минералах бывает самое различное — от следов до столь высоких содержаний, что окраска вторичного минерала полностью изменяется и по внешнему виду он ничем не отличается от смолков и черней [13].

Природа этого явления еще окончательно не установлена. Как отмечается в работе [12], четырехвалентный уран в составе урановых слюдок является результатом частичного разрушения уранильных групп и образования UO_2 , четко устанавливаемого на дебаграммах, под воздействием каких-то пока еще невыясненных процессов. Надо сказать, что место U^{4+} в структуре минералов также еще не ясно, а именно: выступает ли U^{4+} в роли катиона или он заимствуется из уранильной группы [13].

Очевидно, так или иначе, основной вопрос сводится к восстановлению U^{6+} в U^{4+} в не свойственных этому процессу окислительных условиях образования вторичных минералов, подобно тому как выше шла речь об образовании окисленных форм урана в восстановительных условиях при образовании урановой смоляной руды.

При образовании первичных руд в эндогенных условиях окисленные формы урана появляются в результате взаимодействия его атомов с радикалами ОН. Точно так же в зоне гипергенеза не исключаются восстановительные реакции урана и гидратированных электронов. Эффективность восстановительного действия гидратированных электронов на уран сильно возрастает при формировании или нахождении вторичных урановых минералов в геохимической среде, богатой акцепторами радикалов ОН и кислорода, к которым относятся восстановленные формы мышьяка, серы, фосфора, железа, углерода и других элементов. В этой же обстановке на фоне преобладаю-

шего окисления и выноса урана на отдельных участках возможно его восстановление гидратированными электронами и формирование минералов типа смолков и черней.

Геохимическая двойственность урана, в силу которой он может давать окисленные соединения в восстановительной обстановке и восстановленные — в окислительной, является следствием образования двух сортов (окисляющих и восстанавливающих) свободных радикалов при радиоллизе воды, вызванном его излучениями.

Радиолитические критерии поисков урановых руд

Поисковые критерии — это данные, по совокупности которых может быть сделан прогноз и открыто месторождение того или иного полезного ископаемого. Надежность прогноза определяется степенью его научной обоснованности, которая в свою очередь зависит от теоретической вооруженности метода.

Развитие представлений о радиоллизе подземных вод закладывает теоретическую основу для оценки информативности некоторых геохимических (лито, гидро- и газохимических) критериев, установленных ранее эмпирическим путем, а также создает предпосылки для выработки на этой основе новых поисковых критериев. Важнейшей исходной предпосылкой для этого является участие радиолиза подземных вод в формировании рудоносных растворов, эпигенетическом преобразовании рудовмещающих пород и самом урановом рудообразовании.

Так, при подходе к оценке геохимической миграции урана в процессах диагенеза и эпигенеза, предполагающем радиолитическую интенсификацию его перемещения в водных растворах и соответствующее радиолитическое автоконцентрирование, становится закономерно обоснованным такой поисковый критерий на урановые руды, как присутствие в водопроницаемых породах первично осадочных низких, но повышенных по сравнению с кларком концентраций урана [73].

Радиолитическое вовлечение в совместную с ураном миграцию многих цветных, редких и благородных металлов обуславливает формирование вокруг урановых месторождений геохимических ореолов указанных металлов, размещенных в определенной зональности по отношению к рудному телу [204]. Образование двух сортов радикалов при радиоллизе воды, (окислительных и восстановительных) отражается на формах нахождения элементов-спутников урана. В рудной залежи и ближайшем окружении происходит окисление органического вещества, серы, двухвалентного железа, входивших в состав вмещающих пород. Вместе с тем целый ряд элементов Cu, Ag, Bi, Au восстанавливается и выделяется в парагенезисе с настураном в самородном виде. Мышьяк на урановых месторож-

дениях встречается от аниона As^{3-} , As^{2-} до катиона As^{3+} , включая самородное состояние As^0 [233]. Радиолитические окислительно-восстановительные реакции являются, по нашему мнению, причиной образования ореолов ртути, мышьяка, таллия, свинца, цинка и меди над урановыми рудными телами. Первые три приобретают повышенную подвижность сами в результате изменения степени их окисленности, а три последних элемента — в результате перевода их из сульфидного состояния в тиосульфатное и сульфатное. Во вмещающих породах они, вероятно, вступают в реакцию с пиритом и частично замещают его соответствующими сульфидами. Последние образуются также в результате диспропорционирования тиосульфатов.

Радиолитическое освобождение из вмещающих пород кремнезема, щелочных и щелочноземельных элементов, накопление углекислоты обуславливали образование зон окремнения, карбонатизации, альбитизации, серицитизации, аргиллитизации, создающих иногда своеобразные «шапки»-экраны над урановой минерализацией [204].

При рассмотрении участия радиолитического преобразования горных пород уже отмечалось, что, как правило, этот фактор действует в комплексе с другими (гипергенными, гидротермальными), усиливая их воздействие на вмещающие породы.

Одним из поисковых признаков на уран являются псевдоморфозы гидроокислов железа по урановым минералам. Известны также псевдоморфозы глинистых минералов (каолинита) по урановым слюдкам. Они хотя и менее распространены по сравнению с гидроокислами железа, но также могут иметь поисковое и оценочное значение [13].

Псевдоморфозы гидроокислов железа по урановым минералам наблюдаются в зонах окисления практически всех сульфидно-урановых месторождений. Они являются закономерным следствием окисления пирита и превращения железа в легкоподвижную форму $FeSO_4$, в которой оно мигрирует к урановым минералам и, попадая в их окрестностях в сильную окислительную обстановку, создаваемую «облаком» радикалов-окислителей, выпадает в виде осадка $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Место железа в сульфатном комплексе занимает уранил-ион, в котором уран выносится за пределы месторождения. В результате этого процесса в зависимости от геолого-геохимических условий и структуры урановой руды уран в ней может полностью замещаться железом, либо обволакиваться лимонитовой пленкой и предохраняться от дальнейшего разрушения.

Очевидно, в описанном образовании лимонита в зоне гипергенеза радиолитический преобразование подземных вод является вспомогательным фактором, усиливающим гипергенное преобразование сульфидных руд, сопровождающееся образованием железных шляп, характерных для многих сульфидных месторождений, в том:

числе и для несодержащих уран. Но его учет может быть полезным здесь при оценке интенсивности окислительных процессов, глубины и степени окисленности сульфидных руд, мощности, структурно-текстурных и геохимических особенностей железных шляп, дающих дополнительную информацию при поисках сульфидно-урановых месторождений. Более значительная роль рассматриваемого фактора в формировании зон лимонитизации предполагается в осадочных породах в восстановительной обстановке, где эти зоны соответственно являются более надежным критерием наличия урановых месторождений [73].

Вероятный механизм образования псевдоморфоз глинистых минералов по урановым — высаживание из раствора избыточных количеств алюминия и кремнекислоты в результате радиолитического изменения рН в окрестностях урановых минералов.

Ценным поисковым признаком на радиоактивные руды могут быть находки редких минералов, в образовании которых важную роль играет радиолитический механизм. К таким минералам, по нашему мнению, относится вевеллит. Его образование на урановых месторождениях возможно как в результате окисления органических веществ радикалами ОН, при котором в качестве промежуточного продукта реакций появляется щавелевая кислота, так и путем восстановления молекул углекислого газа и гидрокарбонатных ионов по реакциям (3.26); (3.27), (3.29), (3.30).

На основании изучения изотопного состава углерода вевеллита из гидротермального уранового месторождения ($\delta^{13}\text{C}$ от $-15,6$ до $-22,2^{0/00}$) Э. М. Галимов и др. доказывают, что он является продуктом окисления органического вещества [63]. При этом ими сделан вывод, что в процессе рудообразования происходило восстановление шестивалентного урана и отложение его в виде настурана, которое сопровождалось образованием окисленных форм органического вещества, включая щавелевую кислоту, с последующим осаждением оксалата в виде вевеллита.

Нам кажется, что более вероятен все же восстановительный механизм образования вевеллита из накопившихся при окислении органического вещества углекислого газа и гидрокарбонатов. В его пользу говорит то обстоятельство, что вевеллит образуется на заключительной стадии гидротермального процесса, после отложения настурана и основной массы сопровождающих его жильных минералов [222]. На месторождении, из которого был отобран вевеллит, исследованный Э. М. Галимовым и др., строение линз и прожилков следующее: в зальбандах на тонкие оторочки кварца и флюорита нарастают кристаллы кальцита, а центральные части сложены вевеллитом [63]. Это согласуется с представлением, что после осаждения

основной массы урана в окружающем его растворе появляется большое число гидратированных электронов, которые превращают образующиеся гидрокарбонаты и углекислый газ в оксалаты.

Не вдаваясь в теоретические глубины этого вопроса, можно отметить причастность радиолитизации подземных вод к образованию данного минерала и вытекающую отсюда его значимость как поискового критерия на радиоактивные руды.

Из других редких минералов, исходя из радиолитических представлений, в качестве спутников урана можно ожидать анатаз, мионасрагрит, бетпакдалит, ярозит, плумбоярозит, миметезит, алунит или его аналоги (калафатит, левицит). Левицит был диагностирован термическим анализом в ядре зоны пиритизации на участке уранового руденения, приуроченного к отложениям неогеновой молассы в своде нефтегазоносной структуры [145].

Перечисленные минералы-индикаторы (лимонит, каолинит, вевеллит, анатаз, ярозит, алунит и др.) могут указывать как на современное наличие урановой рудной залежи, так и на места ее нахождения в прошлом и пути перемещения, например, вслед за перемещением восстановительного барьера.

Радиолитические следствия связи ураноаккумуляции с нефтями и нефтеносными породами обнаруживаются в возрастании степени окисленности нефтей, проявляющейся в потере легких фракций, уменьшении парафинистости, возрастании содержания смол и асфальтенов. Все это ведет к увеличению плотности нефтей, которая является легко определяемым обобщенным косвенным поисковым критерием на урановые месторождения, генетически либо пространственно связанные с нефтяными залежами. По данным А. К. Лисицына, при возрастании плотности нефтей от 0,820 до 0,964 концентрация в них урана увеличивается от $6 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/кг [145].

Начавшись, процесс радиолитического окисления углеводородов далее развивается с нарастающим эффектом, образуя новые активные группы (олефины, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты), которые в свою очередь способствуют восстановлению шестивалентного урана и осаждению его из подземных вод. В конечном итоге по мере накопления урана нефть превращается в сульфоксикериты и оксикериты, а также летучие соединения (CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , H_2S и NH_3), являющиеся косвенными показателями ураноносности нефтеносных пород.

С продвижением фронта поисково-разведочных работ в глубину земной коры все большее значение для поисков месторождений полезных ископаемых приобретает гидрогеохимический метод.

Однако для глубоких горизонтов, характеризующихся восстановительной обстановкой, гидрогеохимический метод поис-

ков урановых месторождений как по прямым, так и по косвенным поисковым критериям разработан еще недостаточно. А именно здесь заключены наибольшие возможности радиолитического подхода.

В работе [215] указывается, что даже по слабым, а иногда и отрицательным радиогидрогеологическим аномалиям в восстановительной обстановке можно находить промышленные урановые руды. При этом отмечается, что отрицательные аномалии могут формироваться в пределах рудных полей, где воды обогащены сероводородом, по урану. Этот вывод, по-видимому, справедлив для урановых месторождений современного формирования на внешнем контакте залежей углеводородов. Более обычной в соответствии с радиолитическими воззрениями должна быть ситуация, когда урановые рудные поля сопровождаются отрицательными аномалиями содержания в подземных водах сероводорода и положительными по сульфатам, а следовательно, — положительными аномалиями по содержанию в водах урана и слабовыраженными или отрицательными по радио.

Радиолитические окислительно-восстановительные реакции на урановых месторождениях и рудопроявлениях приводят к образованию в подземных водах своеобразных ореолов рассеяния (ореолов аномальных вод), обогащенных, наряду с сульфатами, также гидрокарбонатами, соединениями азота, кремнекислотой, железом, марганцем, алюминием, медью, свинцом, цинком, кобальтом, никелем, молибденом, литием, мышьяком, фосфором и другими микроэлементами.

Обобщение большого фактического материала дало возможность установить взаимосвязь между содержанием микрокомпонентов в подземных водах и месторождениями урана различных типов [195]. При этом выявлена важная закономерность, находящая объяснение только с радиолитических позиций. Она состоит в том, что для целого ряда микроэлементов (молибдена, ванадия, меди, свинца, цинка, мышьяка, лития и др.), накопление которых в подземных водах связано с протеканием сернокислого и углекислого процессов окислительного ряда, высокие концентрации в подземных водах урановых месторождений характерны как для окислительной, так и для восстановительной обстановок.

Отмеченная закономерность хорошо прослеживается на примере рудопроявления урана, приуроченного к небольшому поднятию, осложняющему крупную моноклиналиную структуру. Урановая минерализация сопровождается сульфидным полиметаллическим оруденением, вместе с которым она локализована в породах и пустотах выщелачивания кавернозных органогенных известняков и разрывных нарушениях. Четко проявились околорудные изменения пород (перекристаллизация, доломитизация и окремнение известняков).

Подземные воды в пределах рудопроявления имеют минерализацию 1—4 г/л, содержание сульфатов 0,2—0,6 г/л (возрастает с ростом радиоактивности пород), сероводорода 0,1—27 мг/л (снижается с ростом радиоактивности пород), нитратов 0,1—35 мг/л, нитритов 0,01—0,4 мг/л, аммонийного иона 0,05—7,5 мг/л. Содержание в водах урана в скважине, где максимум радиоактивности пород составляет $100 \cdot 10^{-13}$ А/кг, равно $6,5 \cdot 10^{-7}$ — $2,2 \cdot 10^{-6}$ г/л, а в скважине с максимумом радиоактивности пород $300 \cdot 10^{-13}$ А/кг повышается до $2,2 \cdot 10^{-6}$ — $1,3 \cdot 10^{-5}$ г/л. Максимальные содержания радия равны соответственно $1,1 \cdot 10^{-10}$ и $6,7 \cdot 10^{-11}$ г/л, сульфатов 295 и 606 мг/л, сероводорода 27 и 1,6 мг/л. Несмотря на присутствие сероводорода, содержание железа в воде достигает 15,4 мг/л, свинца 0,022 мг/л, цинка 0,22 мг/л, меди 0,07 мг/л.

Полезную информацию о возможной близости урановой минерализации могут дать количество и химический состав растворенных в воде органических веществ. Радиолитическое окисление водорастворенных органических веществ на урановых рудопроявлениях вне связи с месторождениями горючих ископаемых обуславливает низкие значения окисляемости подземных вод. Например, на рассмотренном выше рудопоявлении перманганатная окисляемость не превышала 1,5—2 мг O_2 /л и снижалась с ростом радиоактивности до 0,8—1,0 мг O_2 /л. На месторождениях урана, приуроченных к нефтегазовым залежам и углям, радиолиз подземных вод, наоборот, способствует накоплению в водах в больших количествах разнообразнейших органических соединений, таких, как муравьиная, уксусная, масляная, янтарная и другие карбоновые кислоты, аминокислоты, гуминовые кислоты, ароматические вещества, бензол, фенолы смолоподобные продукты и др.

Химический состав подземных вод в скважине уранового рудопроявления

Глубина опробования, м	U, г/л	Ra, г/л	Rn, c^{-1} кг $^{-1}$	Формула химического состава вод
Самоизлив	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-12}$	44,4	$M_{0,69} \frac{HCO_3 56}{Na 37 Mg 33 Ca 30}$
101	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-12}$	148	$M_{1,05} \frac{HCO_3 42 Cl 13 SO_4 26}{Mg 38 Na 32 Ca 30}$
107	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-12}$	163	$M_{1,01} \frac{HCO_3 39 Cl 13 SO_4 30}{Mg 42 Ca 31 Na 27}$
112	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-12}$	55,5	$M_{0,99} \frac{HCO_3 44 SO_4 28 Cl 28}{Mg 43 Ca 31 Na 26}$

Кроме аномалий сероводорода, важными показателями ураноносности могут быть аномалии других водорастворенных и свободных газов, образование и преобразование которых прямо или косвенно можно приписать радиолизу подземных вод, — водорода, кислорода, углекислого газа, окиси углерода, метана, азота.

Водород, углекислый газ и азот установлены в подземных водах и газе, извлеченном в вакуумированные пипетки из раздробленных водонасыщенных и герметизированных образцов на ряде урановых месторождений [145]. В этих же образцах в составе газа обнаружен также кислород.

Кислород в качестве поискового критерия на уран представляет особый интерес, поскольку, в отличие от других газов, он слабо сохраняется в горных породах, где, исключая атмосферу, радиолиз воды — практически единственный источник кислорода. Растворимость атмосферного кислорода в природных водах обычно не превышает 5—10 мг/л. Поэтому нахождение его в подземных водах зоны гипергенеза в больших количествах, а в зоне катагенеза при достаточной чистоте проб — в любых количествах является показателем близости интервалов с повышенной радиоактивностью горных пород. Это подтверждается результатами геохимического изучения подземных вод (табл. 48) на другом урановом рудопроявлении. Активная зона расположена в интервале 100,8—121,7 м. При изливе воды из верхних горизонтов скважины в ней наблюдались фоновые содержания всех компонентов, исключая углекислоту, а при опробовании воды из рудного интервала в ней обнаружены аномалии радиоактивных элементов, кислорода и микроэлементов. Кроме приведенных в табл. 48 железа, марганца и меди, в колодцах и скважинах на участке данного

Таблица 48

pH	Содержание, мг/л						
	O ₂	CO ₂	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Cu
7,4	0,8	57,2	0,1	0,7	0,3	0,066	0,007
7,5	17,2	8,8	0	2,5	2,0	0,101	0,021
7,5	12,1	61,6	0,1	1,4	2,0	0,104	0,020
7,5	22,5	55,0	0,1	1,1	0,4	0,099	0,060

рудопроявления отмечены аномальные содержания в воде лития — до 0,34 мг/л, серебра — до 0,04 мг/л, а также повышенные содержания никеля, кобальта и молибдена.

Исходя из радиолитических представлений, следует ожидать облегчения изотопного состава воды на урановых месторождениях и утяжеление кислорода углекислого газа и водорода в углеводородных соединениях. Сера сульфатов должна иметь преимущественно легкий изотопный состав. К сожалению, в настоящее время мы не имеем возможности подтвердить эти положения фактическим материалом по известным месторождениям, но нам они представляются важными поисковыми критериями на радиоактивные руды, приуроченные к глубоким горизонтам зон затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Радиолитиз воды и последующее радиолитическое преобразование органических и других углеродсодержащих соединений, вероятно, сказывается на изотопном составе углерода вновь образованных соединений, который после соответствующего изучения также может стать поисковым признаком на уран.

При оценке информативности прямых и особенно косвенных геохимических критериев поисков месторождений радиоактивных руд необходимо исходить, таким образом, из существования причинной связи между радиоактивными залежами и формирующимися вокруг них ореолами чувствительных к радиолитическому воздействию компонентов.

Другие полезные ископаемые

Практическое значение представлений в радиолитизе подземных вод не ограничивается только поисками урановых руд. Они могут оказаться плодотворными также при поисках и разработке других полезных ископаемых.

Эти представления подводят научную базу под изучение связи радиоактивности и руд, все более широко используемой в последние годы для радиометрических поисков ванадия, титана, тантала, ниобия, редкоземельных элементов, некоторых цветных и благородных металлов [130, 166, 167, 228].

Известно, что повышенная радиоактивность характерна для подземных вод и пород многих нефтегазовых месторождений [29, 34, 61, 77, 78, 91, 97, 145, 197, 237, 238]. В свете изложенного выше, а также известных фактов ингибирующего воздействия радиоактивных излучений на бактериальный мир нуждаются в пересмотре и уточнении некоторые критерии наличия нефтегазовых залежей, такие, как сульфаты, иод, аммонийный азот.

Бессульфатность вод — бесспорно важный геохимический критерий нефтегазоносности. Однако высокие содержания сульфатов в водах — еще не показатель бесперспективности.

структур в отношении нахождения в них углеводородных залежей, а иногда бывает даже наоборот [26]. Как отмечает В. В. Кесарев [118], сочетание десульфированных вод и легких нефтей и, наоборот, сульфатных вод и тяжелых нефтей свидетельствует о том, что там, где возможно окисление двухвалентной серы до сульфатов, происходит и окисление нефти с переходом ее из легкой в тяжелую. Там же, где исключается окисление серы до сульфатов, исключается и окисление легкой нефти и превращение ее в тяжелую. В связи с предложенным нами радиолитическим механизмом этих процессов показательной является приуроченность скоплений водорода к породам, покрывающим нефтяные залежи, в количестве, прямо пропорциональном степени осернения и окисленности нефтей в пластах [145]. При вскрытии сульфатных вод необходимую для поисковых целей дополнительную информацию может дать изотопный состав сульфатной серы: преобладание тяжелого изотопа — отрицательный, а легкого — положительный (или нейтральный) показатель нефтегазонасности.

Очевидно, большая часть косвенных поисковых критериев радиолитической природы на урановые месторождения, связанные с нефтегазовыми залежами, остается в силе и для поисков последних.

Что касается иода, то повышенные содержания его в водах по радиолитической теории могут выступать как геохимический поисковый критерий главным образом на наличие газовых месторождений. Аммонийный азот в этом смысле — нейтральный показатель как на газ, так и на нефть.

Радиолиз подземных вод и радиолитическое обогащение углеводородов дейтерием в процессе их образования подводят теоретическую базу для поисков нефтегазовых месторождений по изотопному составу подземных вод, которые обогащаются дейтерием в результате реакций изотопного обмена на контакте с нефтью и газом. Эмпирические попытки такого рода в литературе уже известны [60]. Следует добавить, что радиолитическое окисление нефтегазовых залежей также весьма эффективный механизм обогащения контактирующих с ними подземных вод дейтерием. Этим поясняется нахождение в нефтяных водах совместных положительных аномалий дейтерия и радия, что, на первый взгляд, не согласуется с преимущественным разложением в процессе радиолиза тяжелой воды.

В последние годы внимание исследователей гидрогеологии нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений все больше привлекают специфические газонефтяные и в то же время необычные для глубоких горизонтов стратисферы слабоминерализованные и пресные подземные воды гидрокарбонатно-хлоридного, хлоридно-гидрокарбонатного, сульфатно-хлоридного и сульфатно-гидрокарбонатного натриевого состава, рассматриваемые как конденсационные и солюционные [121].

Эти воды залегают непосредственно под залежами углеводородов и постепенно переходят в высокоминерализованные пластовые воды. При низкой общей минерализации конденсационных вод (до 1,5—10 г/л) поражают удивительно высокие содержания в них иода (до 32 мг/л), брома (до 95 мг/л), кремнезема (до 244 мг/л), высокие значения (1,0—4,0) коэффициента $r_{Na/rCl}$, высокие содержания гидрокарбонатов (до 6 г/л), нередко одновременно с повышенным содержанием сульфатов (до 1,5 г/л), летучих (до 6,7 мг/л) и нелетучих (до 6,3 мг/л) с водяным паром фенолов, обедненность трудноокисляющимися компонентами водорастворенного органического вещества и азотом в составе последнего. Конденсационные газонефтяные воды сильно обогащены многими металлами (мг/л): Ag (0,001); Al (1,7); Bi (0,3); Cd (1,2); Co (0,05); Cr (0,2); Cu (0,4); Fe (400); Mn (9,8); Mo (1,0); Sb (0,7); Ti (0,6); V (0,6); Zn (0,6), причем некоторые из них содержатся в конденсационных водах в более высоких абсолютных количествах, чем в пластовых [121].

Отмеченные особенности состава пластовых конденсационных вод свидетельствуют о том, что он является сложным продуктом широкого круга длительное время протекающих окислительно-восстановительных реакций в системе вода — углеводородная залежь — горная порода. Поэтому, признавая ведущую роль дистилляционных физических процессов (испарения, конденсации и расслоения газожидкостных растворов) в формировании низкой минерализации вод в подошве нефтяных и газовых залежей, для объяснения специфических особенностей состава этих вод указанные процессы, несомненно, следует дополнить процессами химического и физико-химического характера, порождаемыми радиолизом нефтяных вод.

Поскольку щелочноземельные элементы при отмеченном составе конденсационных вод, отражающем протекание углекислого и серноокислого процессов, менее устойчивы, чем натрий, это ведет к относительному обогащению им вод и соответствующему увеличению коэффициента $r_{Na/rCl}$. Другой причиной возрастания этого коэффициента является радиационно-химическое улетучивание хлора и связывание его в хлор-органические соединения в залежах углеводородов.

Образующийся радиолитическим путем свободный хлор на нефтегазовых месторождениях играет еще одну важную геохимическую роль — перевод микроэлементов из связанного состояния в горных породах в подземные воды. Их сбор может происходить со значительного объема горных пород, заполненных нефтью или газом (с примесью воды), а накопление ограничивается небольшим объемом конденсационных или солюционных вод в подошве залежей, что и обуславливает высокие концентрации в них многих металлов, включая радий, который в свою очередь интенсифицирует процесс.

Взаимодействие галогенов с органическими соединениями, в том числе с углем, представляет большой технический интерес с точки зрения изменения их свойств и получения новых синтетических материалов и поэтому было подвергнуто достаточно глубокому изучению. В итоге среди других результатов установлено, что галоидирование угольного вещества увеличивает выход смолистых и растворяющихся веществ, приводит к образованию таких продуктов реакции, как гексахлорбензол, гексахлорэтан, четыреххлористый углерод и другие соединения, а также тормозит реакцию окисления углей кислородом.

На этой основе А. А. Лапиным [137] проведено изучение содержания хлора (в антрацитах Донбасса) как ингибитора процесса их самовозгорания. В результате опробования 32 шахтопластов в разных районах установлено, что содержание хлора в антрацитах составляет от следов до 0,25% на горючую массу. При малом содержании хлора в антрацитах породные отвалы оказались подверженными самовозгоранию и, наоборот, если в разрабатываемых углях содержание хлора превышало 0,10%, породные отвалы не горели. Специальными исследованиями установлено, что при содержании хлора в углях более 0,05% он химически связан с угольным веществом.

Для объяснения природы хлорирования угольного вещества автором статьи рассматривается сложная цепь реакций, включающая следующие процессы: при доступе кислорода в угольном пласте протекают одновременно окисление пирита до серной кислоты, которая реагировала с хлоридами, выделяя хлористый водород, и окисление угольного вещества с образованием перекиси водорода, являющейся источником озона. Далее, в присутствии озона предполагается окисление соляной кислоты, сопровождающееся выделением элементарного хлора, взаимодействующего с угольным веществом. Как видно, главные звенья этой цепи (образование перекиси водорода и озона в углях, окисление хлоридов химическим путем) являются гипотетическими и маловероятными для природных условий, в то время, как радиолитическое образование атомарного хлора в водных растворах хлоридов — достоверный экспериментальный факт.

Одной из важнейших научно-технических проблем в нашей стране и во всем мире является прогноз выбросоопасности угольных пластов и вероятности возникновения внезапных выбросов угля, породы и газа при разработке угольных пластов.

В результате геохимических исследований природы внезапных выбросов угля в шахтах Донбасса В. Г. Бондарчук и А. И. Чередниченко [20] высказали гипотезу, что решающее значение в создании необходимых для этого условий имеют образующиеся в углях взрывчатые соединения.

Способностью к взрыву, как известно, обладает многочисленная группа веществ: азиды, ацетилениды, diaзосоединения,

хлористый азот, нитроклетчатка, нитрометан, соли азотной кислоты, особенно нитрат аммония, смеси горючих веществ с га-логенами, «замороженные» свободные радикалы, перекиси, органические соли хлорной и хлорноватой кислот, органические и карбоновые кислоты и их соли, в особенности гремучая кислота и ее соль — гремучая ртуть и др. Почти все они могут образовываться в результате радиолитического разложения подземных вод, насыщающих угольные пласты.

Более высокая выбросоопасность характерна для угольных пластов, приуроченных к свитам C_2^5 , C_2^6 , C_2^7 , т. е. к отложениям с повышенным радиоактивным фоном.

Шахты, разрабатывающие опасные по внезапным выбросам пласты, более газообильны. Иногда отмечается повышенное содержание газов не в центральной части выбросоопасного угольного пласта, а у его подошвы или кровли, что, на наш взгляд, может быть связано с повышенной радиоактивностью подстилающих и перекрывающих уголь песчаников и глинистых сланцев.

В химическом составе свободных и сорбированных газов выбросоопасных зон содержится повышенное количество метана и его гомологов, углекислого газа и гелия и пониженное количество азота. По изотопному составу газы выбросоопасных угольных пластов отличаются от невыбросоопасных большим содержанием дейтерия и тяжелого углерода. Так, если содержание дейтерия в угольных газах обычно заключено в пределах 3,5—7,8 μ (в среднем 5,9 μ), то в газах выбросоопасных пластов оно изменяется в пределах 4,1—8,4 μ (в среднем 6,7 μ), приближаясь к содержанию дейтерия в газовых месторождениях (в среднем 8,4 μ) [107]. Как видно, состав газов на выбросоопасных участках свидетельствует в пользу радиолитической природы этого явления.

Изучение радиоактивности и геохимических особенностей углей и вмещающих пород с радиологических позиций может составить основу для развития нового направления исследования углей с целью выяснения причин и условий их самовозгорания и выбросоопасности, что, в свою очередь, может оказать существенную помощь в прогнозировании и предупреждении указанных явлений.

Выступая на пленуме Комиссии по осадочным породам, акад. А. В. Сидоренко подчеркнул: «Заслуживает самого пристального внимания развитие исследований гидроминеральных месторождений полезных ископаемых. На некоторой глубине не только в осадочных толщах, но и в кристаллическом фундаменте мы встречаем высокоминерализованные воды. Им пока не уделяется достаточного внимания. Считается, что это в основном рассолы натрия, калия, кальция, магния. Они кроме этих солей иногда содержат ценные компоненты: литий, цезий, рубидий, иод, бром и др. Интересна связь этих высокоми-

нерализованных вод с рудными рассолами в рифтовых зонах, где имеются рассолы с высокими рудными концентрациями тяжелых рудных элементов. Также известны высокоминерализованные рудные растворы, вскрытые скважинами и выходящие на поверхность. Они нуждаются в новом изучении. Изучение гидроминеральных полезных ископаемых еще не заняло достаточного места среди направлений рудной геологии. Гидроминеральные ресурсы — еще нераскрытая, весьма перспективная страница геологии. К ней должно быть привлечено внимание геологов-осадочников, гидрогеологов, гидрохимиков, рудников» [212, с. 7]. В связи с этим следует еще раз подчеркнуть, что существуют большие возможности для изучения промышленных и минеральных вод, в частности для перспективной оценки территорий и научного прогноза их обнаружения, заложенные в радиолитическом направлении.

В свое время отмечалось повышенное содержание радия ($1,75 \cdot 10^{-9}$ г/л) в «Миргородской» минеральной воде [82]. В качестве другого примера можно привести «Березовскую» минеральную воду, приуроченную к пескам харьковской свиты Днепровско-Донецкой впадины. В ее составе в повышенном количестве содержатся кремнекислота, железо, медь, титан и ряд других микроэлементов, что, по нашему мнению, является следствием формирования состава воды в горизонте, обогащенном фосфоритовой галькой и отличающемся повышенной радиоактивностью $(15-20) \cdot 10^{-13}$ А/кг при фоне $(3-4) \times 10^{-13}$ А/кг. А это дает критерий для отыскания здесь новых месторождений минеральных вод аналогичного состава.

Основное направление отечественной и мировой энергетики — развитие атомных электрических станций, которые станут одним из главных производителей электроэнергии. Это повлечет за собой необходимость утилизации огромных количеств радиоактивных отходов, что всегда представляло сложную проблему. Однако уже теперь, очевидно, проблему необходимо сформулировать по-другому: не просто удалять или захоронять, а рационально использовать эту огромную энергию.

Рассмотрение геохимической роли радиолитического фактора позволяет считать принципиально возможным применение радиоактивных стоков также для целей геотехнологии. У геотехнологических методов большое будущее, поскольку они позволяют вести разработку месторождений полезных ископаемых, залегающих на больших глубинах, и месторождений бедных руд, разработка которых обычными горными методами нерентабельна.

Одним из основных препятствий для широкого внедрения геотехнологических методов является низкая скорость извлечения металлов из руд, так как большинство из них находится в труднорастворимой восстановленной форме. Для ускорения извлечения требуется предварительное окисление рудных ком-

понентов. Учитывая растущий уровень автоматизации производства и техники радиационной безопасности, можно полагать, что в будущем в гидрометаллургии и геотехнологии в качестве извлекающего агента важное место займут радиоактивные стоки, несущие запас энергии, необходимый для генерирования окислителей и эффективного протекания реакций, особенно в случае выщелачивания сульфидных руд и добычи самородных и благородных металлов.

На основании замеченного влияния радиоактивных излучений на водно-физические и физико-механические свойства водонасыщенных грунтов в сторону улучшения их тиксотропных свойств и литификации (см. гл. 5), а также учитывая большие достижения в области радиационной полимеризации, можно указать еще на одно возможное практическое направление использования радиации в геологии — инженерно-геологическую мелиорацию грунтов (борьба с пльвунами, оползневыми явлениями и т. д.). Она может осуществлять погружение в грунты радиоактивных отходов с полимеризирующимся под действием радиации материалом, например метилметакрилатом, в результате чего радионуклиды будут связаны в твердом теле, а грунт приобретет прочность и устойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолиз подземных вод — закономерный геологический процесс, обусловленный выделением энергии в радиационном физическом поле земной коры. Его свойства можно описать с помощью модели, использующей данные и методы точных наук, составляющих теоретическую основу изучения естественного радиолиза подземных вод. Применение указанной модели к анализу геологических явлений показывает большие возможности, заложенные в радиолитическом направлении, при решении широкого круга научных и прикладных задач.

Выполненная в работе оценка, основанная на физико-химической сущности, глобальном характере и геологическом масштабе времени проявления радиолиза воды в земной коре, показывает, что этот процесс обеспечивает: а) генерирование окислителей в количестве, необходимом для оксидации вещества земной коры в той степени, в которой она установлена по геохимическим данным; б) образование эквивалентных количеств водорода; в) концентрирование подземных водных растворов, вплоть до образования рассолов в древних породах фундамента докембрийских щитов. На этом основании можно считать, что радиолиз подземных вод относится к числу ведущих факторов геохимической эволюции земной коры.

Важными следствиями радиолиза подземных вод являются окисление серы и органических веществ горных пород и протекание соответственно сернокислого и углекислого радиолити-

ческих процессов, метанообразование, преобразование соединений азота, интенсификация процессов геохимической миграции галогенов, кремнезема и многих металлов, особенно с переменной валентностью, как путем изменения состояния их окисленности, так и вследствие образования прочных миграционных комплексов.

Радиолиз подземных вод является, таким образом, одним из важнейших механизмов формирования минеральных и промышленных вод, рудоносных растворов и эпигенетического преобразования горных пород. Его изучение в этом плане открывает путь к углубленному пониманию и созданию научной теории уранового рудообразования, взаимосвязи радиоактивности и руд цветных, редких и благородных металлов, а соответственно — к более обоснованному применению существующих и разработке новых поисковых критериев на указанные виды минерального сырья. Учет этого процесса может быть полезным также при решении задач угольной петрохимии, при выяснении генезиса и поисках нефтегазовых месторождений и при рассмотрении других геологических вопросов.

Для дальнейшего изучения геохимической роли естественного радиолиза подземных вод требуется постановка широкого комплекса исследований, включающего глубокий теоретический анализ воздействия ионизирующей радиации на системы подземных вод и вмещающих горных пород, обширные экспериментальные исследования, режимные гидрогеохимические и литохимические наблюдения на участках захоронения радиоактивных отходов, анализ фактического материала по химическому составу подземных вод и эпигенетических изменений горных пород (особенно на месторождениях радиоактивных руд, залегающих в зонах затрудненного и весьма затрудненного водообмена), исходя из радиационно-химических позиций.

В комплексе этих исследований важное место принадлежит лабораторному и натурному моделированию, точнее, модельному эксперименту, ибо только с его помощью специальным подбором условий и режимов облучения можно воспроизвести недоступное непосредственному экспериментальному исследованию длительное действие радиоактивных излучений на всевозможные геологические объекты. Оно позволяет выделить радиационно-химическую (радиолизную) составляющую в ее «чистом» виде и получить необходимые исходные данные для количественной оценки явления.

При геологосъемочных, геологоразведочных и горных работах изучение химического состава горных пород и вод необходимо комплексировать с изучением их радиоактивности и физико-химической обстановки с последующим анализом полученного материала на базе представлений о естественном радиолизе подземных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов, М., Госатомиздат, 1963, 203 с.
2. Андриющенко Ф. К., Шагайденко В. И., Васильченко В. П. Ингибирующее влияние на скорость коррозии стали десорбционного обескислороживающих растворов хлористого кальция природным газом.— В кн.: Ингибиторы кислотной коррозии. Киев, 1965, с. 137—141.
3. Аношин Г. М., Емельянов Е. М., Пережогин Г. А. Золото в современных осадках северной части бассейна Атлантического океана.— Геохимия, 1969, № 9, с. 1120—1129.
4. Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 379 с.
5. Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П. Гидрогеологические и геохимические особенности глубоководных отложений Черного моря. Киев, Наукова думка, 1973. 160 с.
6. Балуховский Н. Ф. Методика региональных исследований нефтегазодносных провинций. Киев, Наукова думка, 1967. 156 с.
7. Баранов Э. М. О содержании урана в флюоритах.— Геохимия, 1966, № 8, с. 1006—1009.
8. Бартницкий Е. Н., Лазьков В. А., Скаржинский В. И. Об изотопном составе свинца из галенитов Донбасса.— Геохимия, 1967, № 7, с. 795—802.
9. Басков Е. А. Палеогидрогеологический анализ при металлогенических исследованиях. Л., Недра, 1976. 199 с.
10. Батурин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975. 152 с.
11. Бедер Б. А., Мукимова Д. С. К вопросу о глубине распространения кислорода в подземных водах.— В кн.: Геология рудных районов и месторождений Средней Азии, методы их изучения и разведки. М., 1972, с. 118—120.
12. Белова Л. Н., Тимофеев Е. В. О вхождении $И^{4+}$ в состав отенита.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 7, с. 39—47.
13. Белова Л. Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. М., Недра, 1975. 158 с.
14. Берч Ф. Радиогенное тепло.— В кн.: Ядерная геология. М., 1956, с. 192—231.
15. Бернатонис В. К., Черепнин В. К., Рихванов Л. П. Радиационно-химическое растворение золота в зоне окисления рудных месторождений.— В кн.: Экспериментальные исследования в области геохимии, петрографии, минералогии и кристаллографии. Элиста, 1976, с. 42—52.
16. Беус А. А. Геохимия литосферы. М., Недра, 1972, 296 с.
17. Блаунштейн И. М. Радиолит некоторых неорганических твердых соединений в поле гамма-радиации. Автореф. канд. дисс. Ташкент, 1961, 12 с.

18. *Блох А. М.* Структура воды и геологические процессы. М., Недра, 1969, 216 с.
19. *Бойцов В. Е., Дымков Ю. М.* Уран-селен-ванадиевое оруденение карбонатно-настурановых жил. Уран-сульфидная формация.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 119—155.
20. *Бондарчук В. Г., Чередниченко О. І.* Про природу раптових викидів вугілля, порід та газу в шахтах Донбасу.— Доповіді АН УРСР. Сер. Б, 1971, № 10, с. 870—872.
21. *Борисов А. Д.* Важнейшие курорты социалистических стран Европы. М., Медицина, 1967. 231 с.
22. *Бродская С. Ю.* Влияние γ -излучения на процесс роста вязкой намагниченности горных пород.— Изв. АН СССР. Физика Земли, 1970, № 7, с. 70—76.
23. *Брусенцева С. А., Долин П. И.* Влияние концентрации КВг и КСІ на выход молекулярных продуктов радиолиза в водных растворах.— Тр. I Всес. совещ. по радиационной химии. М., 1958, с. 39—44.
24. *Булатов С. Г., Щеточкин В. Н.* Минералого-геохимические особенности уранового оруденения, наложенного на окисленные породы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 6, с. 38—52.
25. *Бурксер Е. С., Бурксер В. В., Зайдис Б. Г.* Минеральная вода в г. Хмельнике Винницкой области.— Гидрохимические материалы, т. XXIX, 1959, с. 167—173.
26. *Варава К. Н., Вовк И. Ф., Негода Г. Н.* Формирование подземных вод Днепровско-Донецкого бассейна. Киев, Наукова думка, 1977. 160 с.
27. *Вассоевич Н. Б.* Газы земной коры.— БСЭ. 3-е изд., 1971, т. 6, с. 35.
28. *Вахрушев В. А., Воробьев Е. И.* Каменная соль в кимберлитах и рудах.— Природа, 1976, № 5, с. 84—85.
29. *Вдовенко В. М., Дубасов Ю. В.* Аналитическая химия радия. Л., Наука, 1973. 190 с.
30. *Вдовыкин Г. П.* Метеориты. М., Наука, 1974. 184 с.
31. *Верещинский И. В., Пикаев А. К.* Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.
32. *Вернадский В. И.* Избр. соч. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, 696 с.
33. *Вернадский В. И.* Изобр. соч. Т. III. М., Изд-во АН СССР, 1959. 508 с.
34. *Вернадский В. И.* Избр. соч. Т. IV, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.
35. *Вернадский В. И.* Избр. соч. Т. V. М., Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
36. *Виноградов А. П.* Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, т. 1, с. 25—35.
37. *Виноградов А. П.* Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.
38. *Виноградов А. П., Ярошевский А. А.* О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли.— Геохимия, 1965, № 7, с. 779—790.
39. *Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. М., Наука, 1967. 215 с.

40. Виноградов А. П., Ярошевский А. А., Ильин Н. П. Физико-химическая модель разделения элементов в процессе дифференциации вещества мантии.— *Геохимия*, 1970, № 4, с. 387—388.

41. Вишнякова Г. И., Воронов А. Н., Петровская Н. Л. О корреляционной связи между азотом и гелием в газовых залежах.— *Докл. АН СССР*, 1969, т. 184, № 3, с. 698—699.

42. Владимировна М. В., Ершова З. В. Радиолит водных растворов серной кислоты под действием α -излучения.— *Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии*. М., 1962, с. 162—166.

43. Вовк И. Ф., Пелешенко В. И. Современные инструментальные методы анализа природных вод. Киев, Изд-во УкрНИИТИ, 1970, 51 с.

44. Вовк И. Ф. Современные методы анализа горных пород и вод и перспективы их развития.— В кн.: *Вопросы прикладной геохимии*. Киев, 1974, с. 129—137.

45. Вовк И. Ф., Клещенко С. А. Влияние радиоактивных излучений на изменение физико-механических свойств донных осадков.— В кн.: *Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород*. Киев, 1974, с. 195—200.

46. Вовк И. Ф. Проблема радиогенной метаморфизации природных вод и горных пород.— *Литология и полезные ископаемые*, 1974, № 1, с. 86—95.

47. Вовк И. Ф., Клещенко С. А., Литовчак А. В. О влиянии радиоактивных излучений на химический состав поровых растворов донных океанических отложений.— *Доповіди АН УРСР*. 1974. Сер. Б, 1974, № 1, с. 7—10.

48. Вовк И. Ф. Поглощенные дозы радиоактивных излучений в подземных водах главных типов пород земной коры.— В кн.: *Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения*. Вып. 4. Киев, 1975, с. 30—34.

49. Вовк И. Ф., Николаенко Т. С. Сульфаты в подземных водах нижних гидродинамических зон Днепровско-Донецкой впадины и их связь с радиоактивностью горных пород.— *Геол. ж.*, 1975, т. 35, вып. 5, с. 139—144.

50. Вовк И. Ф., Сироштан К. Р. Азот в подземных водах палеозойских отложений Большого Донбасса.— *Геол. ж.*, 1975, т. 35, вып. 1, с. 91—99.

51. Вовк И. Ф. Влияние естественного радиолита воды на миграцию иода.— В кн.: *Вопросы прикладной геохимии и петрофизики*. Киев, 1976, с. 53—61.

52. Вовк И. Ф., Николаенко Т. С. Закономерности распределения и накопления иода и брома в подземных водах нижних гидродинамических зон Днепровско-Донецкой впадины.— *Геохимия*, 1976, № 3, с. 413—421.

53. Вовк И. Ф. Радіолітична міграція елементів у земній корі.— *Вісник АН УРСР*, 1977, № 5, с. 34—40.

54. Водные ореолы рассеяния золота на коренных рудопоявлениях в условиях Забайкалья / Ф. П. Кренделев, Ю. Ф. Погребняк, Ю. А. Моргунов, В. В. Толочко.— *Тр. Геол. ин-та АН СССР, Улан-Удэ*, 1976, вып. 7(15) с. 5—17.

55. Войтов Г. И. О химическом составе газов Кривого Рога.— *Геохимия*, 1971, № 11, с. 1324—1331.

56. Волков И. И., Остроумов Э. А. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 1957, т. 114, № 4, с. 853—855.

57. Вольфсон Ф. И., Лукин Л. И. Соотношения гидротермального уранового оруденения с эндогенным оруденением других металлов в пределах рудных районов и полей. — В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., 1966, с. 396—424.

58. Воронов А. Н., Вишнякова Г. И. Закономерности распределения азота в подземных флюидах Русской платформы. — Сов. геология, 1970, № 2, с. 50—59.

59. Высоцкая Н. А., Жихарев В. С. Радиационная очистка сточных вод от органических загрязнений. — Химическая технология, 1973, № 6, с. 45—50.

60. Гавриленко Е. С. Гидрохимические показатели нефтеносности по солевому и изотопному составам подземных вод. Киев, Наукова думка, 1965, 190 с.

61. Гавриленко Е. С., Щепак В. М., Гуцало Л. К. Корреляционное и нефтепоисковое значение радионасыщенности подземных вод (на примере нефтегазоносных регионов Украины). — В кн.: Геология и геохимия нефтяных и газовых месторождений. Киев, 1965, вып. 3, с. 64—73.

62. Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф. Глубинная гидросфера. Земли. Киев, Наукова думка, 1971. 272 с.

63. Галимов Э. М., Тугаринов А. И., Никитин А. А. О происхождении вевелита в гидротермальном урановом месторождении. — Геохимия, 1975, № 5, с. 676—683.

64. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968. 368 с.

65. Гедройц К. К. Действие перекиси водорода на почву. — Удобрение и урожай, 1931, т. 3, № 9, с. 814—827; № 10, с. 910—922.

66. Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 6, с. 70—82.

67. Гринберг И. В., Петриковская М. Е. Исследование изотопного состава органического вещества горючих ископаемых. Киев, Наукова думка, 1965. 148 с.

68. Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., Недра, 1968. 291 с.

69. Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М., Недра, 1977. 216 с.

70. Голубев В. С., Пошехонов Е. Ф., Росман Г. И. О длительности современного эпигенетического рудообразующего процесса на подвижном восстановительном барьере. — Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 923—925.

71. Гончаров А. И. Природа газов в соляных отложениях Прикарпатья. Автореф. канд. дисс. Киев, 1949.

72. Гончаров В. И., Воронцова Л. А. О составе гидротерм, сформировавших некоторые оловорудные месторождения Якутии. — Геохимия, 1976, № 9, с. 1319—1326.

73. Готман Я. Д., Нифонтов Р. В. Процессы образования осадочных урановых месторождений и поисковые критерии. — Геология рудных месторождений, 1964, № 3, с. 69—81.

74. Громов В. В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М., Атомиздат, 1976. 126 с.

75. Гулиев И. С., Фейзуллаев А. А. О некоторых особенностях газовой делений минеральными водами Азербайджана.— Докл. АН АзССР, 1977, т. XXXIII, № 3, с. 40—44.
76. Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л., Недра, 1972. 271 с.
77. Гуцало Л. К. О некоторых закономерностях распределения радия в подземных водах средней части Днепровско-Донецкой впадины.— Геохимия, 1964, № 12, с. 1305—1312.
78. Гуцало Л. К. О геохимической связи радиевых аномалий в подземных водах с нефтяными и газовыми залежами.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 5, с. 1174—1176.
79. Гуцало Л. К. Радиолиз воды как источник свободного кислорода в подземной гидросфере.— Геохимия, 1971, № 12, с. 1473—1481.
80. Гуцало Л. К. О процессах радиолиза воды в земной коре.— Сов. геология, 1974, № 8, с. 91—106.
81. Действие радиации на органические материалы. М., Атомиздат, 1965. 499 с.
82. Де-Метц Г. Г. Об исследовании радиоактивных богатств Украины. Доклад, сделанный 29 декабря 1924 г. в Харькове на съезде по изучению производ. сил и нар. хоз-ва Украины. Киев, 1925, с. 284—298.
83. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Сергеев В. О. Схемы распада радиоактивных ядер $A \geq 100$. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963. 1059.
84. Джеффрис Г. Земля, ее происхождение, история и строение. М., Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
85. Дмитриев М. Т., Пшежецкий С. Я. Реакция растворенного в воде азота под действием ионизирующих излучений. Атомная энергия, 1964, т. 8, вып. 1, с. 59—62.
86. Дмитриев М. Т. Практические аспекты радиационной химии воздуха. Изотопы в СССР, 1970, № 17, с. 11—16.
87. Долин П. И. Влияние растворенного кислорода на радиолиз воды под действием рентгеновских лучей.— В кн.: Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, с. 7—23.
88. Древнейшие сульфаты в архейских образованиях Южно-Африканского и Алданского щитов и эволюции кислородной атмосферы Земли/В. И. Виноградов, Т. О. Реймер, А. М. Лейтес, С. Б. Смелов.— Литология и полезные ископаемые, 1976, № 4, с. 12—27.
89. Дуров С. А. Геометрический метод в гидрохимии. Ростов, кн. изд-во, 1959. 195 с.
90. Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М., Атомиздат, 1973, 240 с.
91. Евдокимов В. А. Влияние радиоактивной воды на состав газа и нефти в природных условиях.— Геология нефти, 1957, № 2, с. 51—54.
92. Евсеева Л. С., Фомина Н. П. Окислительно-восстановительные свойства осадочных ураноносных пород. М., Атомиздат, 1965. 68 с.
93. Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1974. 280 с.
94. Егоров Е. В., Новиков П. Д. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М., Атомиздат, 1965. 398 с.

95. *Елисеева М. П.* Геохимия малых элементов в минерализованных водах и рассолах Днепровского артезианского бассейна. Автореф. канд. дисс. Киев, 1967.

96. *Ермолаев Н. П.* Физико-химические закономерности перераспределения радиоактивных элементов при прогрессивном метаморфизме горных пород.— В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1975, с. 140—146.

97. *Естественная радиоактивность подземных вод как критерий оценки перспектив нефтегазоносности локальных структур*/А. М. Никаноров, Э. В. Соколовский, С. А. Сааков, Г. П. Волобуев.— В кн.: Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. Минск, 1971, с. 104—107.

98. *Жаброва Г. М.* О передаче энергии поглощающим твердым телом.— В кн.: Элементарные процессы в химии высоких энергий. М., 1965, с. 149.

99. *Железняк Н. Н.* Условия образования урановых руд в древних пестроцветных толщах.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 292—319.

100. *Зверев С. М., Ковылин В. М., Удинцев Г. Б.* Мощности донных отложений в океане.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., 1961, с. 292—316.

101. *Земля. Т. 2.* Дж. Ферхуген, Ф. Тернер, Л. Вейс и др. М., Мир, 1974. 845 с.

102. *Зингер А. С., Кравчик Т. Э.* Карбонильные соединения в подземных водах юго-востока Русской платформы.— Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 1, с. 204—207.

103. *Зубов А. И., Казанцев В. В.* Пострудная минерализация в карбонатно-арсенидно-настурановых жилах. Уран-арсенидная («пятиметальная») формация.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 244—273.

104. *Иваницкий В. П., Калинин А. М., Матяш И. В.* Изучение механизма окисления и дегидроксиляции некоторых слюд (препринт Ин-та геохимии и физики минералов АН УССР). Киев, 1975. 64 с.

105. *Иваницкий В. П., Матяш И. В., Ракович Ф. И.* Влияние радиоактивных излучений на мессбауэровские спектры биотитов.— Геохимия, 1975, № 6, с. 850—857.

106. *Иваницкий В. П., Матяш И. В., Ракович Ф. И.* Мессбауэровские спектры железа в околорудных биотитах как поисковый критерий на радиоактивные элементы.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 3, с. 206—209.

107. *Иванов А. К.* Состав природных газов каменноугольных бассейнов.— Геол. ж., 1976, т. 36, вып. 3, с. 66—74.

108. *Изотопный состав урана вод и нефтей некоторых нефтегазоносных провинций.* Ф. А. Алексеев, В. Л. Зверев, А. И. Спиридонов, А. Л. Чешко.— Геохимия, 1977, № 3, с. 475—478.

109. *Ингерсон И.* Неродиогенные изотопы в геологии.— В кн.: Изотопы в геологии, М., 1954, с. 7—131.

110. *Исследование механизма и кинетики окислительно-восстановительных реакций в водных растворах под действием радиоактивных излучений.*— В. И. Веселовский, Ц. И. Залкинд, Н. Б. Миллер, Н. А. Аладжалова.— В кн.: Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, с. 36—48.

111. *Иткина Е. С.* Распределение меди в водах нефтяных месторождений.— Докл. АН СССР, 1942, т. 35, № 5, с. 164—167.

112. *Кабакчи А. М., Лаврентович Я. И., Пеньковский В. В.* Химическая дозиметрия ионизирующих излучений. Киев, Изд-во АН УССР, 1963. 155 с.

113. *Казанский В. И., Лаверов Н. П., Тугаринов А. И.* Эволюция источников рудного вещества эндогенных урановых месторождений.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений, М., 1976, с. 244—254.

114. *Капченко Л. Н., Rogozina Е. А., Соколова Н. Я.* Микровключенные газы в солях Индерского соляного купола (Прикаспий).— Геология нефти и газа, 1973, № 5, с. 71—75.

115. *Капченко Л. Н.* Генезис глубокозалегающих подземных вод нефтегазоносных бассейнов и их роль в нефтегазоаккумуляции. Автореф. докт. дисс. Л., 1975. 48 с.

116. *Карцев А. А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963. 353 с.

117. *Кваша Л. Г.* Исследование каменного метеорита Старое Борискино.— Метеоритика, 1948, т. 4, с. 83—96.

118. *Кесарев В. В.* Движущие силы развития Земли и планет. Л., Недра, 1967, 152 с.

119. *Козин А. Н.* О зависимости содержания сульфатных ионов и сероводорода от содержания кальция в пластовых водах нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья. Тр. Куйбышев. н-и. ин-та нефт. пром., 1960, вып. 1, с. 281—307.

120. *Колодий В. В., Нудык Б. И.* Поровые растворы. Днепро-Донецкой впадины.— Докл. АН БССР, 1971, т. 15, № 10, с. 926—929.

121. *Колодий В. В.* Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. Киев. «Наукова думка», 1975. 122 с.

122. *Константинов М. М., Куликова Е. Я.* Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960. 306 с.

123. *Концентрации золота в минеральных водах Забайкалья/Ю. Ф. Погребняк, А. В. Елисеев, А. Б. Куликова, Р. Д. Мельникова.*— Тр. Геол. ин-та АН СССР, Улан-Удэ, 1976, вып. 7(15), с. 28—35.

124. *Кормилец Ю. С.* Взаимосвязь гидрогеохимической и литологогеохимической зональности в палеозойских нефтегазоносных горизонтах Днепро-Донецкой впадины. Автореф. канд. дисс., Киев, 1969.

125. *Королев Д. Ф., Погорелова М. Г.* О механизме накопления урана в песчаниках на примере одного из осадочных месторождений.— Геология рудных месторождений, 1964, № 3, с. 82—89.

126. *Корценштейн В. Н.* Методика гидрогеологических исследований нефтегазоносных райнов. М., Гостоптехиздат, 1963. 168 с.

127. *Крайнов С. Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Недра, 1973. 295 с.

128. *Краткий справочник по геохимии/Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных, В. Г. Прохоров.* М., Недра, 1970. 278 с.

129. *Краткий справочник физико-химических величин.* Л., Химия, 1972. 200 с.

130. *Кренделев Ф. П., Павлов А. П.* Причины сонахождения урана и золота в рудных провинциях.— В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Т. 2. Новосибирск, 1972, с. 22—23.
131. *Кренделев Ф. П.* Металлоносные конгломераты мира. Новосибирск, Наука, 1974. 238 с.
132. *Кренделев Ф. П., Погребняк Ю. Ф., Мельникова Р. Д.* Содержание золота в океанических водах, водной взвеси и иловых водах донных осадков Тихого океана.— *Геохимия*, 1977, № 3, с. 439—445.
133. *Кудельский А. В.* Гидрогеология, гидрогеохимия вода. Минск, Наука и техника, 1976. 216 с.
134. *Кузин А. М.* Радиационная биохимия. М., Наука, 1962. 355 с.
135. *Лавров А. П., Бенсман В. Р., Шаповал Л. И.* Методика анализа и поисковое значение микроэлементов (металлов) в расолах Припятской впадины.— В кн.: Вопросы геологии и поисков рудных полезных ископаемых БССР. Минск, 1976, с. 180—190.
136. *Ландау-Тылкина С. П.* Радиация и жизнь. М., Атомиздат, 1974. 168 с.
137. *Лапин А. А.* О хлоре в антрацитах.— В кн.: Материалы по геологии и разведке углей Донбасса. М., 1969, с. 49—54.
138. *Ларионов В. В.* Ядерная геология и геофизика. М., Гостоптехиздат, 1963. 345 с.
139. *Левченко Т. Ф.* Радиоактивные воды месторождений Хмельник, Белая Церковь, Тетерев и Мироновка на Украине.— *Гидрохим. материалы*, 1968, т. XLVI, с. 46—56.
140. *Лепкий С. Д.* Распределение радиоактивных элементов в пестроцветной формации и некоторые особенности их локализации. Автореф. канд. дисс. Киев, 1971.
141. *Лепкий С. Д.* Особливості розподілу розсіяного урану в пісковиках верхньої пермі Північно-західного Донбасу.— *Геол. ж.*, 1973, т. 33, вип. 6, с. 110—112.
142. *Лепкий С. Д., Дзюба С. М.* Радиоактивные элементы терригенно-угленосной формации Донбасса и их значение в геохимической специализации региона.— В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. Киев, 1976, с. 61—62.
143. *Линд С.* Радиационно-химические процессы в газах. М., Атомиздат, 1965. 379 с.
144. *Липова И. М.* Природа метамиктных цирконов. М., Атомиздат, 1972. 160 с.
145. *Лисицын А. К.* Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М., Недра, 1975. 248 с.
146. *Лисицина Г. А., Рудонис П. А.* Особенности окolorудных изменений на уран-молибденовых и золотых месторождениях одного рудного узла.— В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных месторождений. М., 1968, с. 95—108.
147. *Листова Л. П., Вайнштейн А. З., Рябинина А. А.* О растворении золота в средах, возникающих при окислении некоторых сульфидов.— В кн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., 1966, с. 189—199.

148. Лосев Б. И., Тростянская М. А., Былина Э. А. Действие γ -излучения на угли в водной среде и среде четыреххлористого углерода.— Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 2, с. 314—315.
149. Любимова Е. А. Термика Земли и Луны. М., Наука, 1968, 279 с.
150. Лялько В. И. Методы расчета тепло- и массопереноса в земной коре. Киев, Наукова думка, 1974. 131 с.
151. Малышева Т. В., Грачев В. И., Малышев А. И. Исследование термических превращений углистого хондрита ORGUEIL при помощи эффекта Мессбауэра.— Геохимия, 1977, № 1, с. 17—23.
152. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., Наука, 1964. 315 с.
153. Мелков В. Г., Пухальский Л. И. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957. 219 с.
154. Мессбауэровское исследование процессов окисления железа в биотитах (препринт Ин-та геохимии и физики минералов АН УССР) / В. П. Ивацкий, И. В. Матяш, Э. В. Польшин, Ф. И. Ракович, Киев, 1974. 30 с.
155. Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. Т. II. Изд-во МГУ, 1968. 371 с.
156. Модников И. С., Скворцова К. В., Сычев И. В. Минералого-геохимические признаки урановой минерализации в зонах выщелачивания рудоносных разрывных нарушений.— Геология рудных месторождений, 1976, № 4, с. 102—110.
157. Морачевский Ю. В., Самарцева А. Г., Черепенников А. А. Газоносность толщи калиевых солей Верхнекамского месторождения.— Калий, 1937, № 7, с. 24—31.
158. Муратов В. Н. Геология каустобиолитов. М., Высшая школа, 1970. 359 с.
159. Мэйсон Б. Метеориты. М., Мир, 1965. 306 с.
160. Нанобашвили Е. М., Бах Н. А. Действие рентгеновского излучения на стабильность золь окисей металлов.— В кн.: Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, с. 111—122.
161. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971. 239 с.
162. Немодрук А. А., Безрогова Е. В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М., Химия, 1972. 168 с.
163. Несмелова З. Н. Геохимические особенности газов соленосных пород.— Тр. ВНИГРИ, вып. 174, Л., 1961, с. 177—185.
164. Никонов В. Ф. Кислород в подземных газах.— Нефтегаз. геология и геофизика, 1966, № 18, с. 19—20.
165. Новиков Г. Ф., Капков Ю. Н. Радиоактивные методы разведки. М., Недра, 1965. 769 с.
166. Ножкин А. Д., Зозуленко Л. Б. Радиоактивные элементы во вмещающих и гидротермально измененных породах с сульфидной и золоторудной минерализацией Енисейского кряжа.— В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Ч. 2, Новосибирск, ИГ и Г СО АН СССР, 1972, с. 24—25.
167. Ножкин А. Д., Гавриленко Л. А. Золото и радиоактивные элементы в полифациальных отложениях верхнего докембрия. Новосибирск, Наука, 1976. 198 с.

168. Окисление сернистых соединений под действием рентгеновских и γ -лучей / Е. М. Нанобашвили, Л. П. Беручашвили, С. Е. Гвилава и др. Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, М., 1962, с. 155—158.
169. *Омельяненко Б. И.* Околорудные изменения вмещающих пород на гидротермальных урановых месторождениях.— В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., Наука, 1966, с. 275—322.
170. *О происхождении азота в газах некоторых южных районов СССР / Н. А. Еременко, В. Ф. Волюнец, С. П. Левшунова, И. А. Шмелев.*—Геология нефти и газа, 1972, № 7, с. 64—68.
171. *О роли урана и тория в эволюции рудного свинца, в связи с изучением генезиса месторождений свинцово-цинкового рудного пояса Северо-Западного Прибайкалья / А. А. Тычинский, Л. Д. Шипилов, И. Г. Перовский и др.*— В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1975, с. 226—229.
172. *Панкратов Е. Л.* Стадии формирования экзогенных месторождений урана в терригенно-карбонатной толще верхней перми.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 319—350.
173. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1968. 331 с.
174. *Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., Недра, 1972. 288 с.
175. *Перельман А. И.* Химический состав Земли. М., Знание, 1975. 64 с.
176. *Петриковская М. Е.* К вопросу о генезисе нефти и газа по их изотопному составу.— В кн.: Проблемы геологии и техники освоения сверхглубокого бурения на нефть и газ в Украинской ССР. Киев, 1969, с. 74—84.
177. *Петров Р. П., Карпенко В. С., Мецкерский Ю. А.* О месторождениях урана в железорудных формациях докембрия. М., Атомиздат, 1969, 72 с.
178. *Петровская Н. В., Новгородова М. И., Целин А. И.* О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте.— Геология рудных месторождений, 1975, № 5, с. 53—61.
179. *Петровская Н. В., Сафонов Ю. Г.* Источники рудного вещества эндогенных месторождений золота.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М., 1976, с. 307—320.
180. *Пицаев А. К.* Импульсный радиолиз воды и водных растворов. М., Наука, 1965. 260 с.
181. *Пицаев А. К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969. 457 с.
182. *Пиковский Ю. И.* Некоторые особенности состава природных газов из нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.— Геология и геофизика, 1963, № 5, с. 59—67.
183. *Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г.* Курс коллоидной химии. 3-е изд. М., Высшая школа, 1969. 248 с.
184. *Плохинский Н. А.* Биометрия. Изд-во МГУ, 1970. 367 с.
185. *Посохов Е. В.* Сульфатные воды в природе. Л., Гидрометеиздат, 1972. 167 с.
186. *Пошехонов Е. Ф.* Приближенный кинетический анализ рудоотложения при пластовом движении металлоносных растворов.— Узбек. геол. ж., 1975, № 3, с. 49—53.

187. Приклонский В. А. Грунтоведение. Ч. I. М., Гостеолтехиздат, 1955. 430 с.
188. Природные газы осадочной толщи. Л., Недра, 1976, 344 с.
189. Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия.—Литология и полезные ископаемые 1963, № 3, с. 3—18.
190. Пишбрам К. Окраска и люминесценция минералов. М., Изд-во иностр. лит., 1959. 458 с.
191. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М., Атомиздат, 1968. 343 с.
192. Радиационно-каталитические превращения циклогексана / Г. М. Жаброва, В. Б. Казанский, В. И. Владимирова и др.—Нефтехимия, 1964, т. 4, № 5, с. 753—762.
193. Радиоактивность осадков Черного моря / И. Е. Старик, Д. С. Николаев, Ю. В. Кузнецов, В. К. Легин.—Докл. АН СССР, 1961, т. 139, № 6, с. 1456—1459.
194. Радиогеохимические ореолы в золоторудных полях Западного Узбекистана / Ф. П. Кренделев, А. М. Гофман, В. И. Климов и др. Новосибирск, Наука, 1976. 53 с.
195. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана / А. Н. Токарев, Е. Н. Куцель, Т. П. Попова и др. М., Недра, 1975. 255 с.
196. Радиолиз сернистых соединений. Ч. I. Е. М. Нанобашвили, Г. Г. Чиракадзе, М. Ш. Симонидзе и др. Тбилиси, Мецниереба, 1967. 147 с.
197. Радиохимические и изотопные исследования подземных вод нефтегазоносных областей СССР / Ф. А. Алексеев, Р. П. Готтих, С. А. Сааков, Э. В. Соколовский. М., Недра, 1975. 271 с.
198. Размадзе Н. А., Нанобашвили Е. М. Радиационно-химическое восстановление металлов из растворов их солей.—В кн.: Исследования в области электрохимии и радиационной химии. Тбилиси, 1965, с. 65—73.
199. Разумовская Е. Э. Причины и характер красной окраски калиевых соединений Соликамского месторождения.—В кн.: Материалы по общей и прикладной геологии. Вып. 105. Л., 1927, с. 61—74.
200. Ранкама К. Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр. лит., 1956. 464 с.
201. Распределение углеводородных газов и микрофлоры по площади и разрезу нефтяных и газовых месторождений в отдельных районах европейской части СССР / Г. А. Могилевский, А. Н. Сухова, С. Н. Кичатова и др.—Тр. ВНИИЯГГ, 1970, вып. 6. с. 351—376.
202. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., Недра, 1970. 488 с.
203. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры.—Геохимия, 1967, № 11, с. 1285—1309.
204. Рудные тела и первичные ореолы гидротермальных урановых месторождений / Э. Н. Баранов, Г. И. Вертепов, С. В. Григорян и др.—В кн.: Использование ореолов рассеяния урана и элементов-спутников при поисках и разведке гидротермальных урановых месторождений. М., Недра, 1964, с. 9—45.
205. Руттен М. Происхождение жизни. М., Мир, 1973. 411 с.

206. *Рыжов Б. И.* «Бурошпатовые» жилы саксонских рудных гор (ГДР) и место в них селеновой минерализации. Уран-арсенидная («пятиметальная») формация.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 156—180.

207. *Савельева В. И., Киреева Г. Н., Ляпина Л. А.* Исследование фотохимического восстановления соединений уранила формалином.— Тр. Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. LVIII, с. 237—241.

208. *Савченко В. П.* Об образовании свободного водорода в земной коре, превращения изотопов.— Геохимия, 1958, № 1, с. 14—21.

209. *Сафронов В. С.* Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., Наука, 1969. 244 с.

210. *Семененко Н. П.* Геохимическая кислородно-водородная модель Земли (ИГФМ АН УССР), Киев, 1974. 15 с.

211. *Семененко Н. П.* Континентальная кора. Киев, Наукова думка, 1975. 198 с.

212. *Сидоренко А. В.* Некоторые научные и практические вопросы современной литологии.— Литология и полезные ископаемые, 1972, № 6, с. 3—14.

213. *Славянова Л. В., Галицын М. С.* Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М., Недра, 1970. 171 с.

214. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.

215. *Смирнов А. А., Щербаков А. В.* Методические указания по интерпретации и проверке радиогидрогеологических аномалий с целью поисков урановых месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1957. 35 с.

216. *Смирнов С. И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М., Недра, 1974. 264 с.

217. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. Л., Недра, 1974. 231 с.

218. *Соботович Э. М., Рудник В. А.* Космогеологические аспекты формирования Земли.— В кн.: Проблемы космохимии и метеоритики. Киев, 1971, с. 51—117.

219. *Соколов В. А.* Очерки генезиса нефти. М., Гостоптехиздат, 1948. 460 с.

220. *Соколов В. А., Фридман А. И.* Водород в природных газах и его практическое значение как геохимического показателя.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1965, № 4, с. 27—30.

221. *Соколов В. А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., Недра, 1966. 301 с.

222. *Соколова Н. Т., Моторина З. М., Кремнева М. А.* Органическое вещество в процессе околожильного гидротермального метасоматоза.— Тезисы докл. Междунар. геохим. конгр. Т. 2. М., июль, 1971, с. 946—947.

223. *Спинкс Дж., Вудс Р.* Введение в радиационную химию. М., Атомиздат, 1967. 408 с.

224. *Спицын В. И., Громов В. В.* Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел. М., Атомиздат, 1973. 191 с.

225. *Стрелко В. В., Супруненко К. А.* К вопросу о механизме процессов радиолитиза углеводородов, адсорбированных на силикагеле.— Теоретическая и экспериментальная химия, 1966, т. 2, вып. 5, с. 694—697.

226. *Суббота М. И., Сардонников Н. М.* О генезисе газа, состоящего из азота, окиси углерода и водорода, некоторых межгорных впадин северного Тянь-Шаня.— *Геохимия*, 1968, № 5, с. 612—617.

227. *Супруненко К. А., Стрелко В. В., Кабакчи А. М.* Роль поверхности силикагеля в радиационно-химических превращениях адсорбированных углеводородов.— *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1969, т. 5, вып. 3, с. 353—360.

228. *Сыромятников Н. Г., Иванова Э. И., Трофимова Л. А.* Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породы- и рудообразования. М., Атомиздат, 1976. 232 с.

229. *Тепловой режим недр СССР.* М., Наука, 1970. 220 с.

230. *Тиликс Ю. Е.* Химические свойства и образование продуктов радиолитиза в щелочно-галонидных соединениях. Автореф. канд. дисс. М., 1972.

231. *Токарев А. Н., Щербаков А. В.* Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.

232. *Требования промышленности к качеству минерального сырья.* Вып. 67. М., Госгеолтехиздат, 1959. 67 с.

233. *Тышкин А. И.* Особенности минерального состава гидротермальных урановых месторождений, залегающих в различных структурных этажах и ярусах. В кн.: *Геология гидротермальных урановых месторождений.* М., 1966, с. 322—368.

234. *Тюрин Н. Г.* К вопросу о составе гидротермальных растворов.— *Геология рудных месторождений*, 1963, № 4, с. 24—42.

235. *Уайтхед В. Л.* Углеводороды, образующиеся под действием радиоактивности, и их роль в происхождении нефти. В кн.: *Ядерная геология.* М., 1956, с. 257—283.

236. *Условия образования месторождений урана в вулканических депрессиях* / В. Л. Барсуков, Г. Д. Гладышев, В. Н. Козырев и др. М., Атомиздат, 1972. 312 с.

237. *Условия формирования, переформирования, разрушения и поисковые критерии экзогенных инфильтрационных месторождений с сульфидно-урановой минерализацией.* М., Недра, 1973. 55 с.

238. *Успенский В. А., Пеньков В. Ф.* Основные типы урансодержащих органических веществ в горных породах.— В кн.: *Радиоактивные элементы в горных породах.* Новосибирск, 1975, с. 63—67.

239. *Узерилл Дж. У.* Константы и энергия радиоактивного распада.— В кн.: *Справочник физических констант горных пород.* М., 1969, с. 471—479.

240. *Ферронский В. И.* О происхождении гидросферы Земли по данным изотопного состава воды.— *Водные ресурсы*, 1974, № 4, с. 21—35.

241. *Ферман А. Е.* Избр. тр. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955. 798 с.

242. *Филиппова А. А.* Изучение влияния естественной гамма-активности на жизнедеятельность углеводородокисляющих бактерий в связи с формированием геохимических аномалий.— В кн.: *Новые методы и аппаратура ядерной геофизики и геохимии.* М., 1970, с. 275—281.

243. *Филиппова А. А.* Влияние различных уровней радиации на жизнедеятельность бактерий, окисляющих углеводороды, и возможность использования полученных эффектов в практических целях.— В кн.: *Новое в ядерной геофизике и геохимии.* М., 1971, с. 184—190.

244. Фридендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж. Ядерная химия и радиохимия. М., Мир, 1967. 567 с.
245. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., Атомиздат, 1973, 280 с.
246. Хастед Дж. Физика атомных столкновений. М., Мир, 1965. 710 с.
247. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М., Атомиздат, 1974. 416 с.
248. Химический состав вольфрамоносных гидротермальных растворов (по данным изучения газовой-жидких включений) / Г. Ф. Иванова, Д. Н. Хитаров, Н. И. Левкина и др.— Геохимия, 1976, № 9, с. 1308—1318.
249. Холодов В. Н., Лисицын А. К., Комарова Т. В., Кондратьева И. А. Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 11, с. 50—64.
250. Чердынцев В. В. Распространенность химических элементов. М., Техтеориздат, 1956. 360 с.
251. Чернецова К. Н. О зональности метасоматического уранового месторождения. Железо-урановая формация.— В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., 1970, с. 34—44.
252. Черношвилов Ю. Л. Роль золото-урановых конгломератов в урановой промышленности капиталистических стран.— Бюлл. научн.-техн. информ. МГ и ОН СССР, 1957, № 2(7), с. 30—34.
253. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
254. Шарпаты В. А., Проскурин М. А. О промежуточных продуктах радиолиза воды.— В кн.: Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии. М., 1962, с. 122—126.
255. Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А., Якушкин В. П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. М., Наука, 1971. 58 с.
256. Шварцев С. Л. Разложение и синтез воды в процессе литогенеза.— Геология и геофизика, 1975, № 5, с. 60—69.
257. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., Наука, 1972. 228 с.
258. Шубин В. Н., Кабакчи С. А. Теория и методы радиационной химии воды. М., Наука, 1969. 215 с.
259. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., Наука, 1968. 234 с.
260. Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М., Наука, 1974. 219 с.
261. Щербаков Ю. Г., Пережогин Г. А. К геохимии золота.— Геохимия, 1964, № 6, с. 518—528.
262. Щербина В. В. Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах?— Геология рудных месторождений, 1964, № 3, с. 110—112.
263. Энергетика геологических и геофизических процессов. М., Наука, 1972. 166 с.
264. Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А., Нуриев А. Н. Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Баку, Изд-во АН АзССР, 1964. 151 с.
265. Якуцени В. П. Геология гелия. М., Недра, 1968. 232 с.

266. *Anders E., Hayatsu R., Studier M. H.* Organic compounds in meteorites.— *Science*, 1973, v. 182, N 4114, p. 781—790.
267. *Anhaeusser C. R.* Archean metallogeny in Southern Africa.— *Econ. Geol.*, 1976, v. 71, N 1, p. 16—43.
268. *Becker V. I., Bennett I. H., Mannel O. K.* Jodine and uranium in sedimentary rocks.— *Chem. Geol.*, 1972, v. 9, N 2, p. 133—136.
269. *Berkner L. V., Marshall L. C.* Limitation of oxygen concentration in a primitive planetary atmosphere.— *J. Atmos. Sci.*, 1966, v. 23, p. 133—143.
270. *Carpenter A. B.* Origion and chemical evolution of lead- and zink-rich oil-field brines in central Missisipi.— *Abstrs. Internat. Symposium Water-Rock Interaction, Prague, 1974*, p. 23.
271. *Collins A. G., Bennett I. H., Manuel O. K.* Jodine and algae in sedimentary rocks associated with iodine rich brines.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1971, v. 82, N 9, p. 2607—2610.
272. *Collins A. G.* Geochemistry of liquids, gases and rocks from the Smackover Formation. Washington, U. S. Bureau Mines, 1974. 84 p.
273. *Collins A. G., Egleson G. C.* Geochemistry of formation waters from jurassic age rocks in the Southern United States of America.— *Proc. Internat. Symposium Water-Rock Interaction, Prague, 1976*, p. 261—265.
274. *Dole M.* The natural separation of the isotopes of hydrogen The concentration of deuterium in benzene, kerosene and honey.— *J. Chem. Phys.*, 1934, v. 2, p. 337—341.
275. *Dole M.* Is water isotopically fractionated on partial condensation of its vapor? A correction to my paper on «The natural separation of isotopes, ets».— *J. Chem. Phys.*, 1934, v. 2, p. 548—549.
276. *Ewing R. C.* Metamict mineral alteration: an implication for radioactive waste disposal.— *Science*, 1976, v. 192, N 4246, p. 72—73.
277. *Furnival G. M.* A silverpitchllende deposit at Contact Lake Great Bear Lake area, Canada.— *Econ. Geol.*, 1939, v. XXXIV, N 7, p. 739—776.
278. *Gopinathan C., Damle P. S., Hart E. J.* γ -ray irradiated sodium chloride as a source of hydrated electrons.— *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, N 25, p. 3694—3698.
279. *Hladik M. J.* Étude des dérivées logarithmiques des courbes chronoampérométriques.— *Compt. rend. Acad. sci.*, 1967, t. 265-C, N 15, p. 784—785.
280. *Hudson J. D., Friedman I.* Carbon and oxygen isotopes in concretions: relationship to pore-water changes during diagenesis.— *Abstrs Internat. Symposium Water-Rock Interaction, Prague, 1974*, p. 44.
281. *Manheim F. T.* Revew of chemical composition of interstitial waters of marine sediments based on the results of the deep see drilling project (1968—1974) — *Abtrs Internat. Symposium Water-Rock Interaction, Prague, 1974*, p. 48.
282. *Melikoff P., Krschishanowsky W.* Chemische analyse des meteoriten von Migheja.— *Z. anorgan. Chem.*, 1899, v. 19, S. 11—17.
283. *Method of monitorings low level radioactivity by the stimulated growth of bacteria.* Patent USA 3156, 821. 10/X 1964.
284. *Pačes T.* Springs of carbon—dioxide water in north-western Bohemia. Prague, Publ. House Českosl. Acad. Sci., 1974, 82 p.

285. *Paragassu A. B.* Experimental Silification of Sandstone.—Bull. Geol. Soc. America, 1972, v. 83, N 9, p. 2853—2858.

286. *Perry E. C., Monster J., Reimer T.* Sulfur isotopes in Swaziland System barites and the evolution of the earth's atmosphere.—Science, 1971, v. 171, N 3975, p. 1015—1016.

287. *Saager R., Köppel V.* Lead isotopes and trace elements from sulfides of archean greenstone belts in South Africa.—A contribution to the knowledge of the oldest known mineralizations.—Econ. Geol., 1976, v. 71, N 1, p. 44—57.

288. *Schrader Ed.* Relationships between uranium and trace metal concentrations in volcanic rocks from Nevada.—Econ. Geol., 1977, v. 72, N 1, p. 104—107.

289. *Seward T. M.* Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions.—Geochim. et cosmochim. acta, 1973, v. 37, N 3, p. 379—400.

290. *Vovk I. F., Kleshchenko S. A.* Interaction of the solid and liquid phases of marine sediments under the effect of irradiation.—Proc. Internat. Symposium Water-Rock Interaction. Prague, 1976, p. 302—307.

291. *Vovk I. F.* The radiolytic model of sulfide oxidation in natural water-rock systems.—Proc. 2-nd Internat. Symposium Water-Rock Interaction. Strasbourg, 1977, s. IV, p. 234—243.

Предисловие	3
<i>Часть первая</i>	
ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО РАДИОЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД	
Введение	5
Глава 1. Краткий геохимический очерк земной коры	10
Строение, возраст и образование земной коры	10
Распространенность и химический состав основных типов горных пород	12
Распространенность и состав подземных вод	14
Радиоактивность горных пород и вод	18
Глава 2. Связь геохимических особенностей горных пород и подземных вод с радиоактивностью	22
Общие сведения о геохимических проявлениях действия радиоактивных излучений	22
Радиогеохимические особенности подземных вод	35
Главные компоненты состава вод	39
Малые элементы подземных вод	53
Газовый состав подземных вод	60
Глава 3. Гидрогеохимический аспект исследований радиолиза воды и водных растворов	69
История вопроса и современные представления	69
Химические и физико-химические свойства продуктов радиолиза воды	75
Радиационно-химические превращения в системах — аналогах гидрохимических и геохимических систем	80
Глава 4. Энергетика и геохимическая модель радиолитических процессов в земной коре	92
Поглощенные дозы излучений в горных породах	92
Поглощенные дозы излучений в подземных водах	98
Термодинамическая оценка радиолиза подземных вод	103
Геохимическая модель радиолиза подземных вод	106
Глава 5. Экспериментальные исследования радиолиза системы вода—горная порода	110
Краткий обзор результатов ранее выполненных экспериментов	110
Материал и методика исследований	113
Физико-химические и химические преобразования жидкой и твердой фаз	121
Радиолитическое газообразование	136
Влияние радиоактивных излучений на водно-физические свойства горных пород	139
Заключение	143

Часть вторая

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ РАДИОЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Введение	145
Глава 6. Образование свободного водорода и кислорода, концентрирование водных растворов в земной коре	148
Водород в подземной гидросфере	148
Водород на месторождениях калийных солей	149
Кислород и баланс окисленности земной коры. Изотопные эффекты	155
Рассолы фундамента докембрийских щитов	160
Глава 7. Радиолитические геохимические процессы	162
Серноокислый процесс	162
Углекислый процесс и метанообразование	168
Преобразование азотсодержащих соединений	171
Миграция галогенов	174
Формирование состава минеральных, промышленных вод и рудоносных растворов	177
Эпигенетические изменения горных пород	186
Глава 8. Радиолиз подземных вод и полезные ископаемые	192
Урановое рудообразование	192
Радиолитические критерии поисков урановых руд	199
Другие полезные ископаемые	206
Заключение	212
Список литературы	214

ИБ № 3176

ИВАН ФЕДОРОВИЧ ВОВК

**РАДИОЛИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ**

Редактор издательства *С. Г. Бароянц*
Переплет художника *В. Т. Дружковой*
Художественный редактор *В. В. Евдокимов*
Технический редактор *Е. Н. Семенова*
Корректор *Р. Я. Ускова*

Сдано в набор 01.08.78 Подписано в печать 15.12.78 Т-22136 Формат 60×90^{1/16} Бумага № 2
Гарнитура литер. Печать высокая Печ. л. 14,5 Уч.-изд. л. 15,67 Тираж 1500 экз.
Заказ 1794/7480-2 Цена 2 р. 40 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

2 р. 40 к.

2902

НЕДРА