

УДК 556.551 + 556.314

Литий и уран в бессточных озерах Западной Монголии

С. Л. ШВАРЦЕВ^{1,2}, В. П. ИСУПОВ³, А. Г. ВЛАДИМИРОВ^{4,6,7}, М. Н. КОЛПАКОВА^{1,2}, С. АРИУНБИЛЭГ⁵, С. С. ШАЦКАЯ³, Е. Н. МОРОЗ⁴

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука
Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: tomsk@igng.tsc.ru

²Томский политехнический университет,
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

³Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

⁴Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

⁵Институт геологии и минеральных ресурсов АН Монголии,
проспект Мира, 63, Улан-Батор (Монголия)

E-mail: s_ariunbileg@yahoo.com,

⁶Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: pashkova@lab.nsu.ru

⁷Томский государственный университет,
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: labspm@ggf.tsu.ru

Аннотация

Обобщены данные исследований микро- (Li, U, и др.) и макрокомпонентного (Na, Ca, K, Mg, Cl, SO₄, CO₃, HCO₃) состава вод соленых озер Западной Монголии. Выявлено, что большинство соленых озер этого региона характеризуется повышенным содержанием в их водах ряда микрокомпонентов (лития, урана и др.). Показано, что литий концентрируется в хлоридных озерах, а уран – в содовых. Приведены расчеты равновесий озерных вод с основными минералами водовмещающих пород.

Ключевые слова: химический состав, минерализованные воды, озера Монголии, литий, уран

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к озерам как к возможным источникам Li и U [1–3]. Содержание этих элементов в озерах Западной Монголии, по нашим данным, достигает 100 и 1 мг/л соответственно [4, 5]. В связи с этим возникают проблемы выявления основных закономерностей распределения лития и урана в озерах Западной Монголии. Приведем крат-

кую характеристику изученных нами озер. На Западе Монголии расположены наиболее крупные соленые озера этой страны: Увс-Нуур (3350 км²), Хяргас-Нуур (1407 км²), Телмен-Нуур (194 км²) и др. [6, 7]. Наряду с крупными озерами здесь также имеется большое число средних и мелких озер. Климат района – резко континентальный. Суточная амплитуда температуры воздуха достигает 30 °С, а годовая – 90 °С. Среднегодовое

количество осадков составляет всего 100–200 мм, а испарение достигает 1000–1500 мм [7]. Считается, что аккумуляция солей в бессточных котловинах обусловлена недостаточной увлажненностью климата, значительным дефицитом влажности воздуха и большой величиной испарения. Однако указанные факторы не могут объяснить разнообразие химического состава озерных вод, различную степень солености, геохимический облик и т. д., которые проявляются в условиях одинакового климата. Не определены также источники и механизмы избирательного накопления урана и лития в озерах и масштабы этого явления. Поставленные вопросы и стали объектом настоящего исследования.

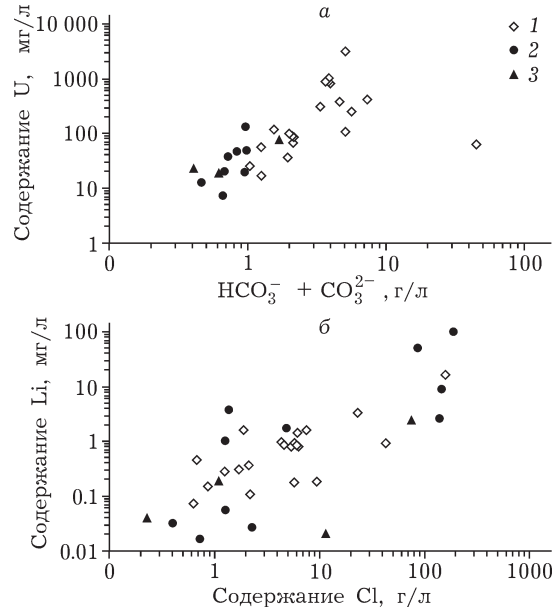


Рис. 1. Зависимости содержания урана от суммарного содержания гидро- и карбонат-ионов (а) и содержания лития от содержания хлорид-ионов (б). Здесь и на рис. 2, 3: тип озера: содовое (1), хлоридное (2), сульфатное (3).

ТАБЛИЦА 1

Химический состав разных типов озер Западной Монголии

Химические компоненты	Гидрогеохимический тип озера								
	Содовый (n = 15)			Хлоридный (n = 11)			Сульфатный (n = 3)		
	Содержание								
	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее
pH	9.0	10.3	9.4	7.2	8.9	8.1	7.1	7.6	7.4
E_h , мВ	80	132	95	50	101	83	77	203	125
HCO_3^- , г/л	0.9	29.1	4.3	0.5	4.7	1.3	0.4	1.7	0.9
CO_3^{2-}	0.1	1.4	0.6	0	0.5	0.1	0	0.2	0.1
SO_4^{2-}	0.5	52.2	8.1	0.4	86.3	19.2	0.8	117	65.3
Cl^-	0.6	43.1	7.8	0.4	190	54.5	0.2	75.6	29.1
F^- , мг/л	5.8	89.8	25.2	0.4	64.9	14.8	1.7	4.8	3.4
Br^-	1.1	110	20	0.2	1127	153	0.6	86	33
B	0.6	66.7	11.3	0.2	252	44	0.4	21.1	8.5
NO_3^-	0.2	28.6	4.5	0.1	73.7	31.6	0.5	28.5	11.8
NO_2^-	0.2	7.6	1.3	1.6	41	17.4	1.9	3.3	2.6
Ca^{2+} , г/л	0.004	0.4	0.1	0.004	22	0.4	0.03	0.3	0.2
Mg^{2+}	0.01	2.0	0.4	0.1	28.7	5.3	0.1	24.1	8.8
Na^+	0.6	43.0	9.6	0.4	107	32.8	0.4	58.0	33.1
K^+	0.02	4.4	0.6	0	21.6	2.8	0.05	1.6	0.6
Sr^{2+} , мг/л	0.04	23	3.1	1.4	11	4.6	1.2	6.2	3.4
NH_4^+	0.1	13.5	3.4	0.7	17.9	6.9	0.7	4.7	2.7
Li^+	0.1	3.4	0.9	0.02	97.9	9.9	0.02	2.4	0.8
U	0.02	1.0	0.2	0.01	3.1	0.05	0.02	0.08	0.04
SiO_2	2.0	78.3	20.2	0.3	94.2	19.3	13.9	17.9	15.4
Сумма солей, г/л	4.3	138	31	2	418	116	2.0	278	138

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа нами использованы частично опубликованные [4, 5] данные экспедиционных исследований, выполненных авторами в 2007–2010 гг. Основные химические типы озер, развитые в исследуемом регионе, – содовые, хлоридные и реже – сульфатные (табл. 1). Отличительным признаком содовых озер является их высокая щелочность (реакция среды изменяется в пределах pH 9.0–10.3, среднее – pH 9.4). В сульфатных и хлоридных озерах среднее значение pH составляет 7.4 и 8.1 соответственно. Кроме того, содовые озера отличаются относительно низкой минерализацией, которая колеблется от 4.3 до 138 г/л (среднее – 37 г/л), но высоким содержанием гидрокарбонат- и карбонат-ионов – 4.3 и 0.6 г/л соответственно, что в несколько раз превышает их содержание в сульфатных и хлоридных водах. Напротив, содержание сульфат- и хлорид-ионов в содовых озерах минимальное по сравнению со всеми остальными типами озер (среднее – 8.1 и 7.8 г/л соответственно). Высокие значения pH для вод рассматриваемых озер определяют и высокие содержания в них SiO₂ – от 2.0 до 78.3 мг/л (среднее – 20.2 мг/л), что значительно выше по сравнению с таковым для озер других типов. Для содовых озер также характерны самые низкие содержания Ca²⁺ и Mg²⁺. Кроме того, содовые озера значительно богаче ураном (0.02–1.0 мг/л, среднее – 0.2 мг/л), но относительно бедны литием (рис. 1, а). Некоторые озера рассматриваемого типа обогащены сульфатными и хлоридными ионами. Прямой связи между общей минерализацией и содержанием урана в озерных водах не выявлено, так как эта зависимость проявляется через геохимическую среду. Хотя полные анализы вод по урановым месторождениям в литературе не приводятся, очевидно, что все воды с повышенным содержанием урана являются содовыми и щелочными (см. табл. 1) [9].

Для хлоридных озер характерны промежуточные значения солености воды (среднее – 116 г/л). Самое соленое в этом ряду – оз. Давсан-Нуур, с суммарным содержанием солей до 418 г/л. Хлоридные озера также отличаются максимальными средними содержаниями хлорид-иона и кальция (54.5 и 0.4 г/л со-

ответственно). По составу среди них преобладают хлоридно-натриевые, и только незначительная часть относится к хлоридно-гидрокарбонатным и хлоридно-сульфатным (13 и 3 % соответственно). Относительно содовых озер содержание Ca²⁺ и Mg²⁺ в водах озер хлоридного типа более высокое и достигает 0.4 и 5.3 г/л соответственно. В водах хлоридных озер содержится наибольшее количество лития – 98 мг/л (среднее – 9.9 мг/л) (см. рис. 1, б). Наряду с литием, для хлоридных озер характерно повышенное содержание большинства микрокомпонентов, мг/л: Br 153, V 44, Sr 4.6, – а также биогенных элементов, мг/л: NH₄ 6.9, NO₂ 17.4, NO₃ 31.6.

Сульфатный тип озер наименее распространен на изучаемой территории, но отличается наиболее высокими значениями минерализации (от 2 до 278 г/л, среднее – 138 г/л) и минимальными значениями pH (7.1–7.6, среднее – pH 7.4). Преобладают воды сульфатного натриевого типа, хотя в чистом виде они встречаются редко, поскольку в значительных количествах содержат хлорид-ион. В сульфатных озерах установлено максимальное содержание Mg²⁺, Br и V (8.8, 33 и 8.5 мг/л соответственно), но минимальное содержание Li, U и F (0.8, 0.04 и 3.4 мг/л соответственно).

Таким образом, на территории Западной Монголии широко развиты разные типы озер, среди которых доминируют содовые и хлоридные. Проведенный анализ показал, что два последних типа существенно различаются между собой. Так, содовые воды наиболее щелочные и концентрируют уран, а хлоридные – более минерализованные, накапливают литий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления причин этих различий мы провели расчеты равновесий озерных вод с основными минералами водовмещающих пород. Расчеты проводились с использованием программного комплекса HydroGeo [10] при реальных температурах (25 °C), значениях pH и E_h, давлении 0.1 МПа.

Результаты термодинамических расчетов показали, что подавляющее большинство озерных вод Западной Монголии насыщены

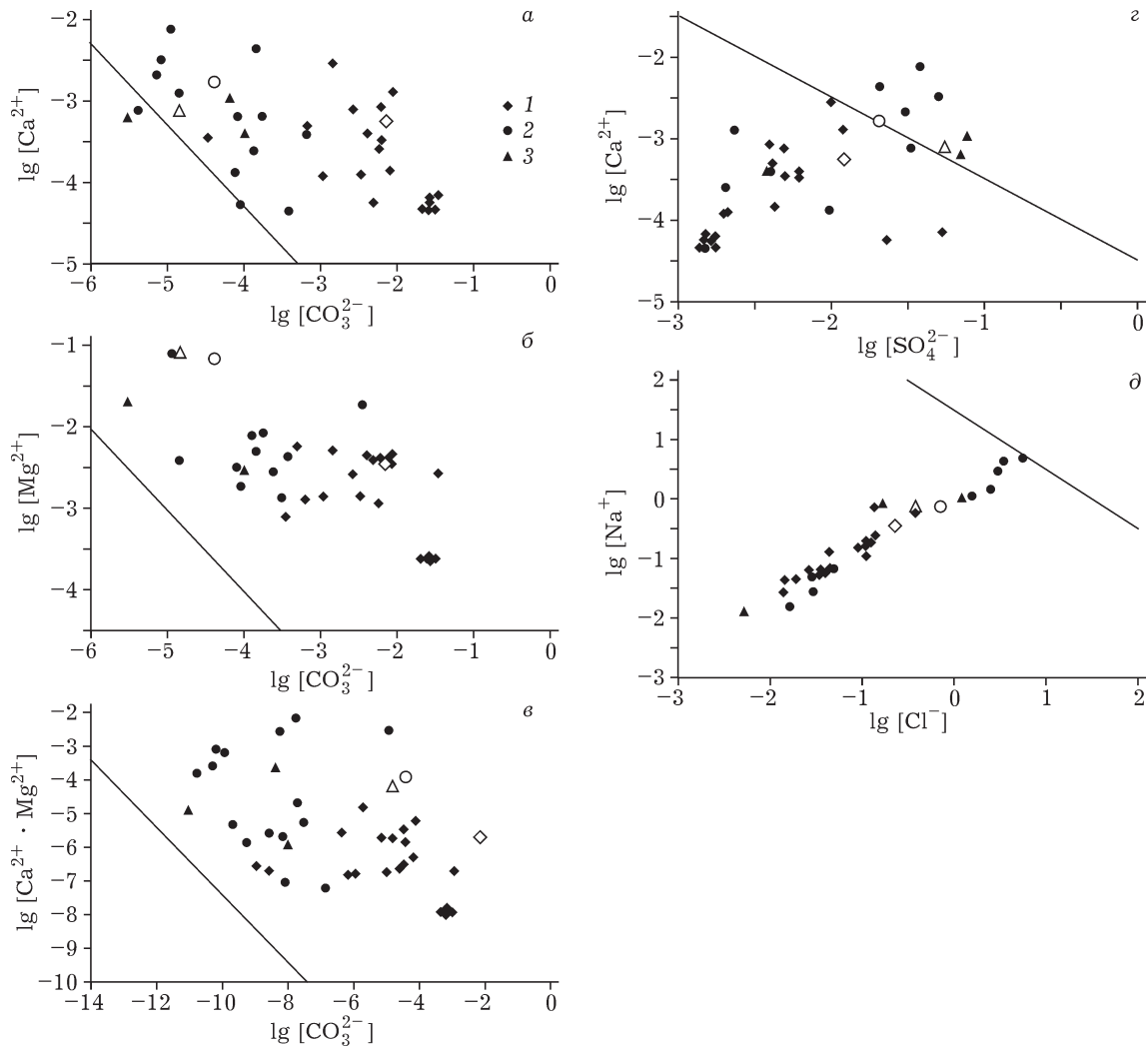


Рис. 2. Равновесие озерных вод Западной Монголии с кальцитом (а), магнезитом (б), доломитом (в), гипсом (г), галитом (д) при температуре 25 °С. Обозн. см. рис. 1; светлыми значками показаны средние значения для соответствующих типов озер.

к кальциту (рис. 2, а). Исключение составляют только два озера: сульфатное Ихэс-Нуур и хлоридное Хулам-Нуур, отличающиеся минимальными значениями рН (6.1 и 7.2 соответственно). Кроме того, все озерные воды равновесны с магнезитом и доломитом (см. рис. 2, б, в).

Несколько иная картина характерна для равновесия изученных вод с гипсом и галитом: подавляющее большинство озерных вод неравновесно к этим минералам, в отличие от карбонатных минералов. Равновесие с гипсом (рис. 2, г) характерно только для шести озер: Тонхил-Нуур, Ихэс-Нуур, Сангийн-Далай-Нуур, Увс-Нуур и Давсан-Нуур, из которых первые четыре – хлоридные озера, остальные – сульфатные. Во всех этих озерах содержание сульфат-иона превышает 30 г/л, а ми-

нерализация – 150 г/л. С галитом равновесие наблюдается только в случае вод оз. Давсан-Нуур, соленость которого составляет 430 г/л (см. рис. 2, д).

Все озерные воды насыщены не только к солям, но и ко многим глинистым минералам, среди которых преобладают монтмориллониты и иллиты, иногда каолиниты (рис. 3). Часть озерных вод насыщена к альбиту, мусковиту, Mg-хлориту, но никогда – к анортиту и оливину.

Таким образом, аналогично подземным водам, озерные воды образуют с горными породами равновесно-неравновесную систему, т. е. вода растворяет одни минералы (преимущественно эндогенные алюмосиликаты), но одновременно образует другие. Ионы кальция

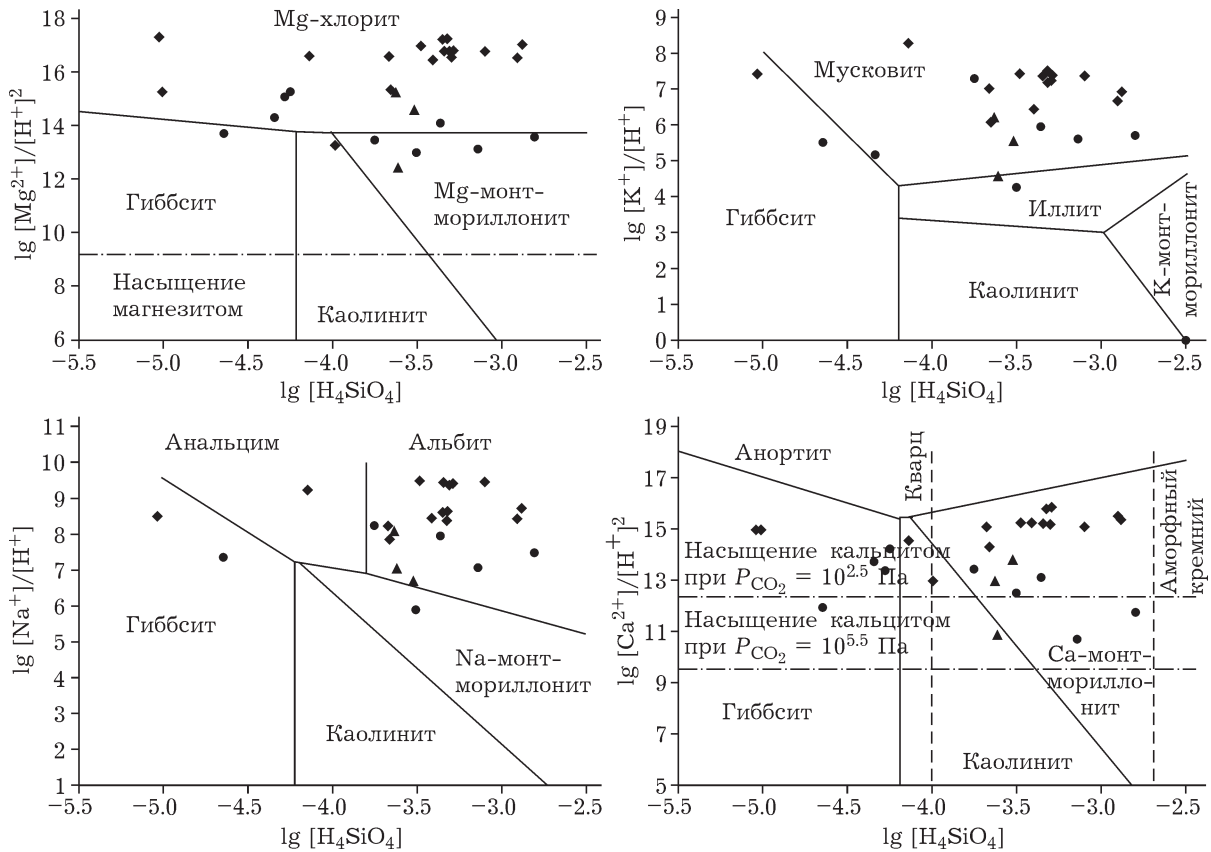


Рис. 3. Равновесие озерных вод Западной Монголии с алюмосиликатными минералами при температуре 25 °С. Обозн. см. рис. 1.

и магния связываются в основном карбонатными и частично (Ca^{2+}) сульфатными минералами; SiO_2 , K^+ и частично Na^+ – вторичными алюмосиликатами; сульфат-ион – частично гипсом. Содержания остальных элементов, которые не достигли равновесия ни с одним вторичным минералом, могут возрастать (например, Cl^-) только до стадии насыщения тем или иным вторичным минералом.

Другой важный фактор – степень испарения воды в озере: чем она больше, тем выше содержание подвижных элементов в озерной воде, но ниже содержание элементов, которые связываются вторичными образованиями. В этом плане показательное различное поведение в озерах лития и урана.

Литий, поступающий в озера, концентрируется в основном за счет процессов испарения воды. Это подтверждается его достаточно высокой корреляцией с содержанием хлора (коэффициент корреляции $r = 0.7$, см. рис. 1, б), который имеет такой же генезис. В двух хлоридных озерах (оз. Бага-Гашун-Нуур и Давсан-Нуур) обнаружены промышленные

концентрации лития (≥ 10 мг/л) – 16 и 90 мг/л соответственно. В то же время максимальные содержания лития в содовых озерах достигают только 3.4 мг/л, а в сульфатных – всего 2.4 мг/л.

Что касается урана, то его максимальные содержания обнаружены в водах содовых озер (до 3 мг/л, см. табл. 1). Кроме того, установлена его высокая корреляция с ионами HCO_3^- ($r = 0.71$) и CO_3^{2-} ($r = 0.69$) (см. рис. 1, а) при относительно низкой корреляции с минерализацией. Максимальные запасы урана в озерах также связаны исключительно с содовыми озерами [4, 5].

Очевидно, что в содовых озерах уран образует комплексные соединения с карбонатными ионами типа UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и др. (рис. 4), становится подвижным и за счет этого накапливается в воде [11]. Таким образом, накопление урана в озерных водах связано с генезисом соды. Однако отметим, что содообразование начинается с момента насыщения воды кальцитом и/или магnezитом. Отсутствие равновесия такой

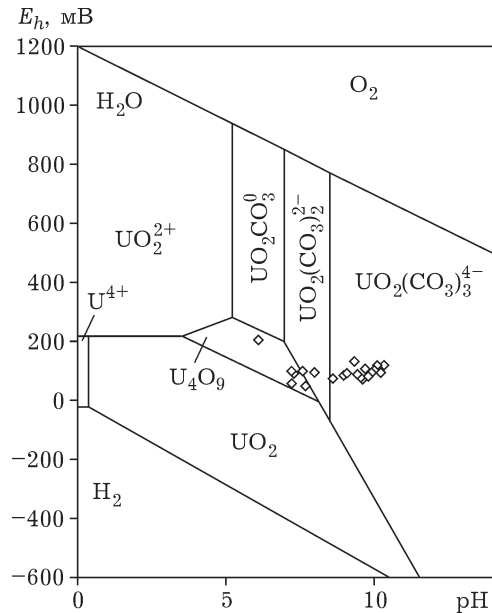


Рис. 4. pH – E_h диаграмма системы UO_2 – CO_2 – H_2O ($T = 25^\circ C$, $P_{CO_2} = 10^{-2.33}$ атм, активность $UO_2^{2+} = 10^{-6}$ моль/л).

воды с эндогенными алюмосиликатами или частью из них (см. рис. 3) обеспечивает их растворение с осаждением карбонатных и глинистых минералов с накоплением в растворе подвижных элементов, в частности Na и U [8]. Как следствие, в содовых водах и озерах всегда наблюдаются повышенные содержания этих элементов относительно других. Естественно, что испарение воды также способствует концентрированию U и Na и, судя по содержанию Cl, в содовых озерах Монголии этот процесс имеет место. Однако источником урана, как и натрия, выступают горные породы водосборных территорий. Конкретную роль испарения и горных пород в обогащении озер ураном предстоит выяснить в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на территории Западной Монголии широко развиты озера различных геохимических типов. Состав этих вод во многом зависит как от степени испарения воды, так и от характера взаимодействия озерной воды с горными породами, развитыми на тер-

ритории их водосбора. Показано, что литий концентрируется в хлоридных озерах, а уран – в содовых. Наличие повышенной концентрации урана в содовых озерах связано, по-видимому, с поступлением этого элемента в озерные воды в виде карбонатных комплексов уранил-иона из пород урановорудных районов, на территории которых расположен водосбор озер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект Монг_а № 09-05-90210), Президиума СО РАН (ИП № 38 “Минеральные озера Центральной Азии – палеоклиматическая летопись высокого разрешения и возобновляемая жидкая руда”; ИП № 110 “Гидроминеральные ресурсы Сибири и сопредельных территорий: рудогенерирующий потенциал, новые технологии комплексной переработки, экологическая безопасность”), а также СО РАН–Академия наук Монголии (проект № 6 “Минеральные озера Монголии: рудогенерирующий потенциал, инновационные технологии освоения, экология”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ариунбилэг С., Исупов В. П., Владимиров А. Г., Кривоногов С. К., Шацкая С. С., Куйбида Л. В. // *Mong. Geosci.* 2009. Vol. 35. P. 115–116.
- 2 Mingkuan Qin. Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UUR) of China. Technical Meeting On Uranium from Unconventional Resources. 4 – 6 November 2009, IAEA Headquarters, Vienna. Интернет-ресурс: URL: http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/RawMaterials/TM_Vienna2009/presentations/9_QIN-CHINA.pdf.
- 3 Linhoff B. S., Bennett P., Puntsag T., Gerel O. // *Env. Earth Sci.* 2011. Vol. 62. P. 171–183.
- 4 Исупов В. П., Владимиров А. Г., Шварцев С. Л., Ляхов Н. З., Шацкая С. С., Чупахина Л. Э., Куйбида Л. В., Колпакова М. Н., Ариунбилэг С., Кривоногов С. Л. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 2. С. 141–150.
- 5 Исупов В. П., Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Шварцев С. Л., Ариунбилэг С., Колпакова М. Н., Шацкая С. С., Чупахина Л. Э., Куйбида Л. В., Мороз Е. Н. // *Докл. РАН.* 2011. Т. 437, № 1. С. 85–89.
- 6 Egorov A. N. // *Hydrobiol.* 1993. Vol. 267. P. 13–21.
- 7 Рассказов А. А., Севастьянов Д. В., Егоров А. Н., Цэрэнсодном Ж., Егоров А. Н. *Озера МНР и их минеральные ресурсы.* М.: Наука, 1991. 136 с.
- 8 Севастьянов Д. В., Шувалов В. Ф., Неуструева И. Ю. *Лимнология и палеолимнология Монголии.* СПб.: Наука, 1994. 304 с.
- 9 Шварцев С. Л., Рыженко Б. Н., Алексеев В. А., Дутова Е. М., Кондратьева И. А., Копылова Ю. Г., Лепкурова О. Е. *Геологическая эволюция и самоорганизация системы “вода – порода”.* Т. 2. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.
- 10 Букаты М. Б. // *Разведка и охрана недр.* 1997. № 2. С. 37–39.
- 11 Перельман А. И. *Геохимия.* М.: Высш. шк., 1989. 528 с.