

Распространенность радиоактивных элементов

Открытие радиоактивности и природных носителей этого явления позволило решить ряд фундаментальных вопросов:

1. – доказать брэнность существования химических элементов: превращение одних атомов в другие (изотопная геохимия)
2. определить возраст природных образований (абсолютная геохронология);
3. – установить один из главных источников тепла (радиогенное тепло планеты);
4. – всеобщая распространённость радиоактивных элементов («всюдность» по В.И. Вернадскому), определенные их отношения между собой позволяет использовать их в качестве важных геохимических маркеров различных геологических и геохимических процессов.

Геохронология

Выявленный закон радиоактивного распада позволил, в конечном итоге, определить:

- время нуклеосинтеза (по модели внезапного нуклеосинтеза) – $6,4 \times 10^9$ лет;
- образования Солнечной системы планеты Земля – $4,55 \times 10^9$ лет (Озима, 1990),
- возраст пород, руд и минералов.

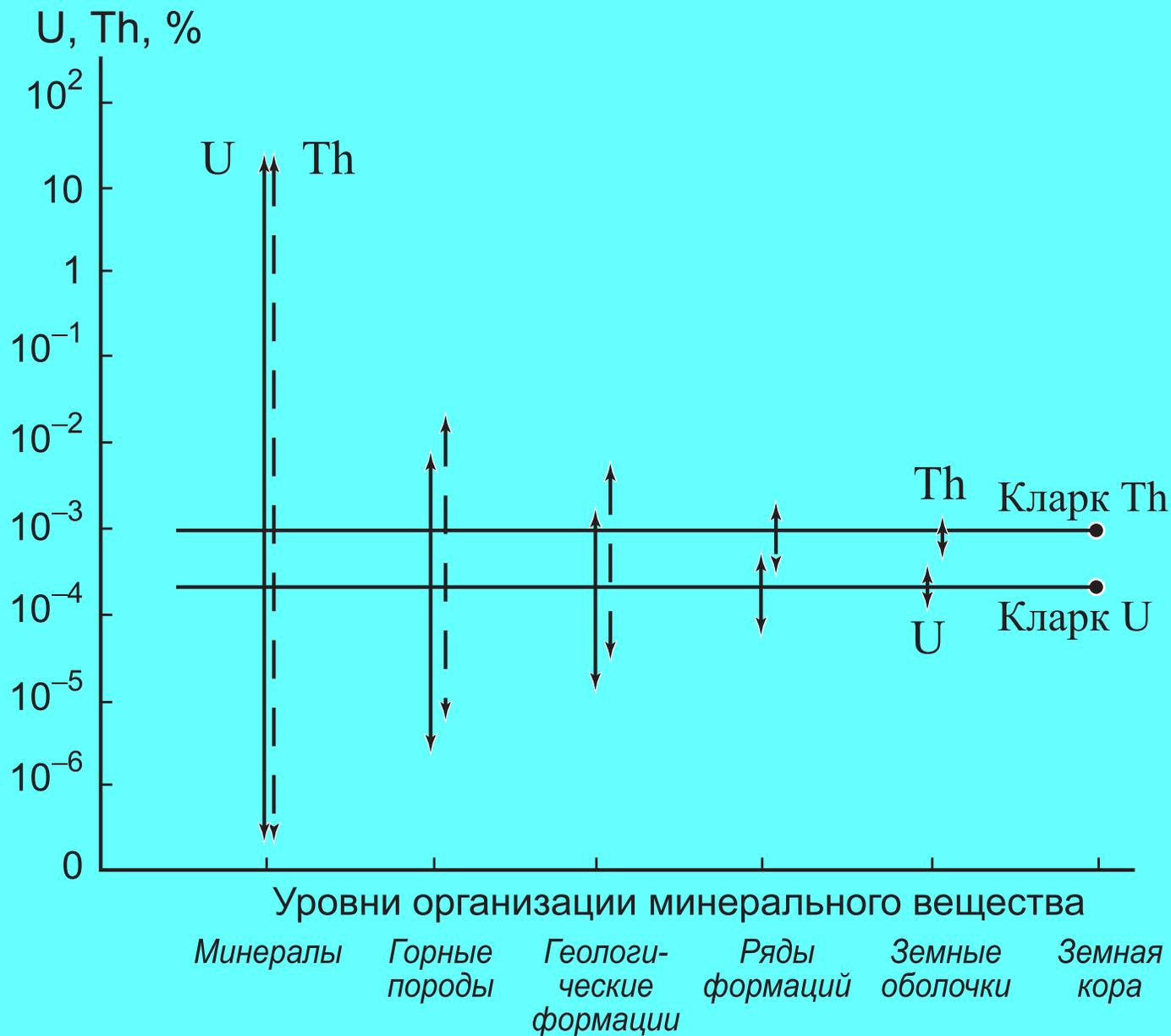
Если на первых порах развития ядерной геохронологии существовали грубые методы (калий – аргоновый, уран – свинцовый, гелиевый и др.), которые имели значительное ограничение и существенные ошибки в определении возраста, то со временем, с появлением новой лабораторной базы, с уточнением констант радиоактивного распада появились более современные рубидий-стронциевые, самарий-неодимиевые и др. методы геохронологии, позволяющие определять достаточно точно и с незначительной относительной ошибкой возраст природных объектов.

Радиоогенное тепло планеты

Энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде (U^{238} – 0,94 Вт/г; Th^{232} – 0,26 Вт/г; K^{40} – 0,29 Вт/г и т.д.) играет важную роль в тепловом балансе планеты («радиоогенное тепло»). По подсчётам М. Озимы (1990) за 4,5 млрд. лет существования Земли выделено 1×10^{31} Дж.

«ВСЮДНОСТЬ»

- «Всюдность» радиоактивных элементов в материальном мире на сегодняшний день хорошо доказана. Сегодня в любом справочнике или энциклопедии по геофизике и геохимии вам будут предложены оценочные уровни содержаний радиоактивных элементов, а также радиоактивных изотопов стабильных химических элементов.
- Анализ средних содержаний и неоднородностей распределения урана и тория в минеральном веществе различных уровней его организации нашей планеты позволил А.А. Смыслову (1974) сделать вывод о том, что от минералов к земным оболочкам постепенно сужается диапазон радиоактивности и усиливается связь радиоактивных элементов с главными петрогенными компонентами: кремнием, кислородом, калием и др.



Диапазоны содержания урана и тория в веществе земной коры разных уровней организации (по А.А. Смыслову)

Уровни организации вещества литосферы, их радиогеохимическая характеристика и цель изучения

Уровни организации	Содержание урана и тория, %	Связь с петрогенными компонентами	Некоторые решаемые вопросы
Минеральный	$n \times 10^{-7} - 10n$	Отсутствует	Изучение формы нахождения урана и тория. Оценка руд.
Породный	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-2}$	Средняя (SiO_2 , K_2O , Сорг и др.)	Выделение геохимически специализированных комплексов.
Формационный (формации и ряды формаций)	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-4}$	Сильная (SiO_2 , K_2O)	Выделение геохимических эпох (формации) и провинций (ряды формаций).
Оболочечный	$n \times 10^{-4}$	Прямая функциональная (SiO_2 , K_2O)	Определение кларка элементов и изучение вертикальной зональности земной коры.

Наиболее распространённые в литосфере породообразующие и акцессорные минералы главных типов магматических, метаморфических и осадочных пород по степени их радиоактивности объединяются в четыре группы:

1. слаборадиоактивные главные породообразующие, преимущественно силикатные минералы (кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклаз, нефелин);
2. Породообразующие, преимущественно меланократовые минералы с нормальной или слабо повышенной радиоактивностью (биотит, амфиболы, пироксены);
3. Повышенно радиоактивные главные (наиболее часто встречающиеся) акцессорные и рудные минералы (апатит, эвдиалит, флюорит, ильменит, магнетит и др.);
4. Высокорадиоактивные более редкие акцессорные минералы (сфен, ортит, монацит, циркон, лопарит и др.).

Классификация гипогенных и гипергенных минералов по степени их радиоактивности

Группы ми-нералов	Минералы	Уровень содержания, % по массе		Th/U	Кларк концентрации	
		U	Th		U	Th
Максимально радиоактивные (собственно урановые и ториевые минералы)	Гипогенные: уранит, настуран, торианит и др..	56-85	20-40	< 0,01 (урановые), 40-80 (ториевые)	> 10 000	> 10 000
	Гипергенные: отенит, торбернит, шрекингерит и др.	40-60	< 0,01	< 0,001	> 10 000	–
Высокорadioактивные (редкие акцессории фельсических пород)	Циртолит, циркон, ториевый ортит	400-2 000x10 ⁻⁴	400-2 000x10 ⁻⁴	< 1	100-1 000	10-100
	Ортит, манацит	600-2 000x10 ⁻⁴	10 000-30 000x10 ⁻⁴	>10	100-1000	100-1000
Повышенно-radioактивные (наиболее распространенные акцессории)	Сфен, апатит, магнетит	10-100x10 ⁻⁴	30-200X10 ⁻⁴	2-5	5-30	2-15
Нормально радиоактивные (второстепенные породообразующие минералы)	Биотит, роговая обманка	4-8X10 ⁻⁴	8-18x10 ⁻⁴	1,5-2,3	2-3	1-2
Слаборadioак-тивные (главные минералы фельсических пород)	Кварц, калие-вый полевой шпат, кислые плагиоклазы	1-3x10 ⁻⁴	2-8x10 ⁻⁴	1,8-4,5	0,5-1	0,2-0,5
Низкорadioактивные (минералы фемических пород)	Пироксен, основные плагиоклазы	< 0,1-1,0x10 ⁻⁴	<0,1-1,0x10 ⁻⁴	2-5	<0,2	<0,2

По величине абсолютного содержания урана и тория в минералах интрузивных пород можно выделить минеральные ряды с возрастающей концентрацией радиоактивных элементов:

- **Граниты:** Q → Or → Pl → Hb → Bt → Py → Mg → Fl → Ap → Ep → Ti (?) → Sph → Zr → Ort → Mz;
- **Нефелиновые сиениты:** Nef → Or → Eg → Art → Bt → Ti → Evd → Ap → Zr;
- **Габброиды:** Py → Hp → Pl → Ol → Mt → Bt → Ti → Ap → Zr;
- **Ультраосновные породы:** Ol → Ens → Di → Shp → Гр.,

где: Q – кварц; Or – ортоклаз; Pl – плагиоклаз; Hb – роговая обманка; Bt – биотит; Py – пироксен; Mg – магнетит; Fl – флюорит; Ep – эпидот; Ti (Sph) – титанит (сфен); Zr – циркон; Ort – ортит; Mz – монацит; Nef – нефелин; Eg – эгирин; Art – арфведсонит; Evd – эвдиалит; Ap – апатит; Ol – оливин; Ens – энстатит; Di – диопсид; Shp – шпинель; Гр – гранат.

- Содержание урана и тория в одних и тех же минералах интрузивных пород разного состава неодинаково и зависит от целого ряда факторов: особенностей кристаллохимической дифференциации, содержания урана и тория в расплаве, наличия редкоземельных элементов и т.д. Существенно различаются и ряды минералов, упорядоченные по степени их радиоактивности.
- Чем больше распространённость минерала в интрузивной породе, тем меньше в нём содержание урана и тория.

Кларки радиоактивных элементов

- Кларки – необходимый инструмент прогнозно-минерагенических и поисковых геохимических исследований. Проблема оценки кларков редких и рассеянных элементов, к которым относится уран и торий, в геохимии и минерагении по-прежнему остается одной из наиболее сложных и актуальных задач. Сложность ее решения заключается не только в сложности анализа этих элементов в породах с низким их содержанием в большинстве пород, но и в сложности учета массы и разнообразия всех типов горных пород, участвующих в строении литосферы.

мы будем рассматривать кларки в том понимании, как было предложено А.Е.Ферсманом, а именно: «кларк – это среднее содержание элемента в земной коре или ее части».

Содержание урана и тория в хондритах и в оболочках литосферы (по Тейлору, Мак-Леннону, 1985)

Исследуемые объекты	Содержание, г/т		Th/U
	U	Th	
Хондрит	0,0122	0,0425	3,5
Примитивная мантия	0,018	0,064	3,6
Океаническая кора	0,1	0,22	2,2
Нижняя континентальная кора	0,28	1,06	3,8
Верхняя континентальная кора	2,8	10,7	3,8
Континентальная кора	0,91	3,5	3,8
Архейская кора	0,75	2,9	3,9
Верхняя часть архейской коры	1,5	5,7	3,8
Верхняя часть континентальной коры*	2,5	9,3	3,7

- Анализ этих данных также показывает, что для всех оболочек типично достаточно выдержанное торий-урановое отношение, что указывает на отсутствие фракционирования этих элементов в процессе глобальной дифференциации вещества Земли.
 - Исключение составляет океаническая кора. При оценке состава океанической коры доминирует компонент базальтов типа MORB (Тейлор, Мак-Леннон, 1985). Как отмечают авторы работы, эта простая картина осложняется рядом факторов.
1. Во-первых, при расчете состава океанической коры сложно оценить масштабы плоскогорий или подводных гор, скрытых на океаническом дне. Если они сложены в основном щелочными базальтами, то в оценках общего состава океанической коры может быть существенный недостаток количества литофильных элементов с большим ионным радиусом, вовлеченных при субдукции.
 2. Вторая проблема – это взаимодействие воды с базальтами океанической коры. Этот процесс является главным геохимическим фактором перераспределения элементов. Так, большое количество урана адсорбируется на измененном океаническом базальте.
- Какой-либо один из этих факторов или оба вместе оказывает очевидное влияние на состав радиоактивных элементов в океанических базальтах. На это указывает резко пониженное торий-урановое отношение в оценках, принятых для океанической коры по сравнению с выдержанными отношениями для других горизонтов литосферы.

Оценочные содержания урана и тория в материальных объектах Космоса и планетных систем

Космические тела	Th	U	Th/U	Источник информации
Солнечная система в целом	0,034	0,009	3,7	Andersen а.е., 1982 (по М. Озима, 1990)
Солнечная система в целом	0,069	0,042	1,6	Справочник физических кон-стант горных пород, 1968
Метеорит	0,026	0,08	3,3	
Тектиты	-9,0	-2,0	4,5	
Хондриты	0,026	0,0075	3,5	
Углистые хондриты	0,0425	0,0122	3,5	Тейлор, Мас-Леннан, 1988
Лунная кора	1,9	0,5	3,8	Булашевич и др., 1975
Лунный грунт	1,1-1,5	0,3-0,4	3,9	Tatsumoto Mitsunobu, 1973
Материковые регионы Луны	0,9	0,24	3,8	Taylor, 1976
Луна и лунные породы	0,210	0,059	3,6	Ganapathy а.е., 1974 (по М. Озима, 1990)
Планета Земля в целом	0,065	0,018	3,6	Ganapathy а.е., 1974 (по М. Озима, 1990)

Вследствие радиоактивного распада не только сокращается распространённость урана, тория, калия-40 и других радиоактивных элементов, но изменяется со временем и их соотношение. В частности, существенно уменьшаются отношения изотопов $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ из-за большой разницы их периодов полураспада.

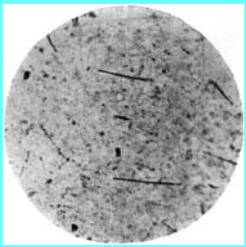
Формы нахождения радиоактивных элементов в природных объектах

- Изучение форм нахождения радиоактивных элементов по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач радиогеохимии. Эта проблема актуальна в связи с необходимостью решения различных вопросов прогнозирования и поисков урановых месторождений, решения фундаментальных проблем дифференциации вещества планеты, вопросов миграции и концентрирования вещества при формировании горных пород в эндогенных и экзогенных процессах.

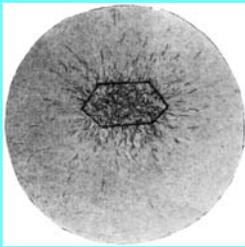
Формы нахождения по В.И. Вернадскому

- Молекулы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах.
- Нахождение химических элементов в живых организмах; автономные проявления живого вещества.
- Нахождение элементов в кремне-алюминиевых магмах
- Состояние рассеяния химических элементов.

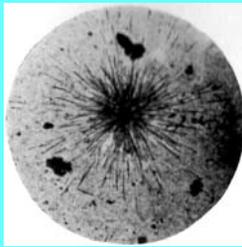
Эта классификация положена в основу современных представлений о геохимии элементов.



1



2



3



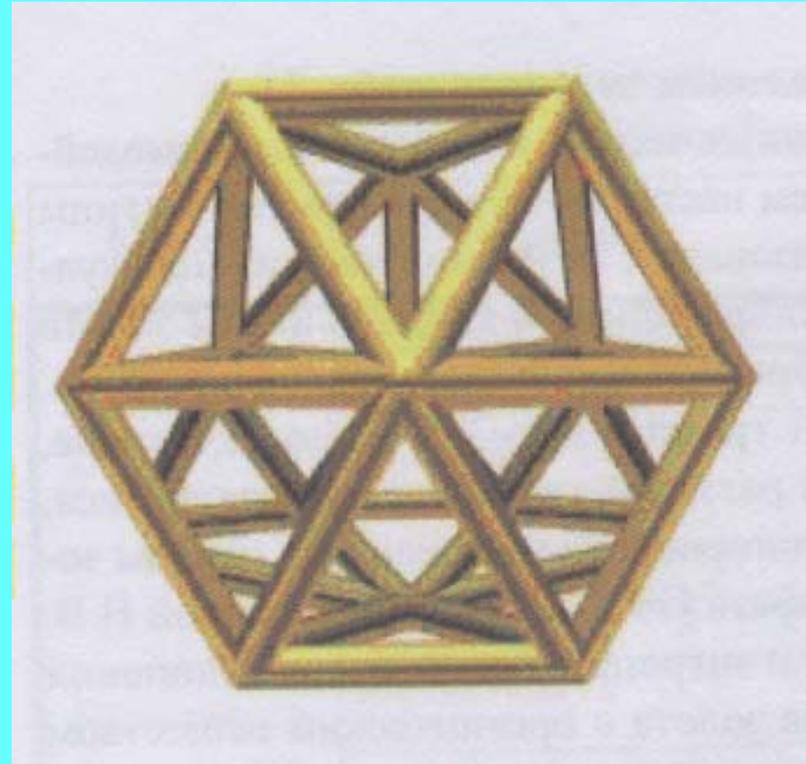
а



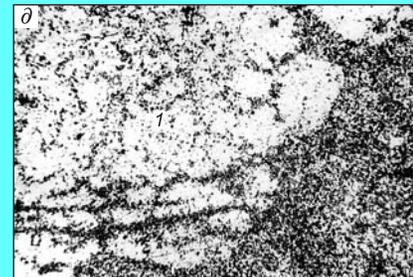
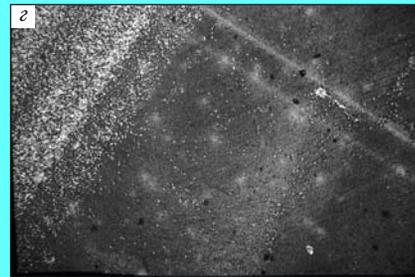
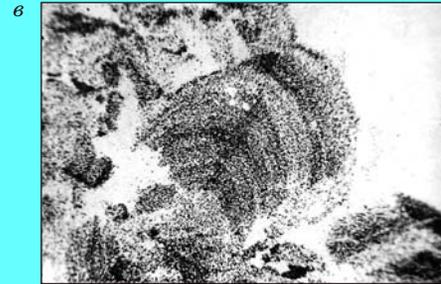
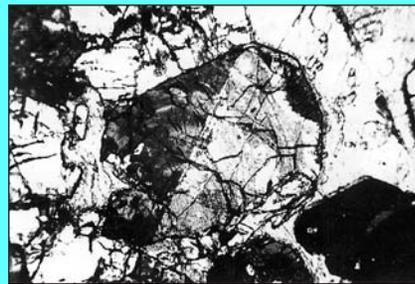
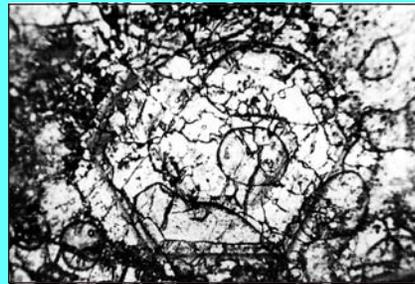
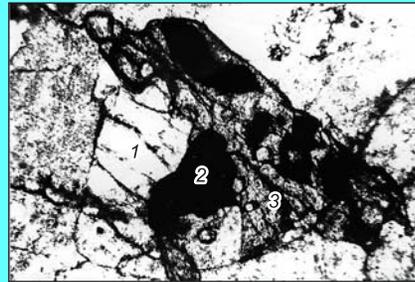
б

4

Микрорадиография (взята у Л.В. Таусона, 1961).
 1 – микрорадиография кварц-полевошпатового участка шлифа гранитоида. Темное – треки от выделения радиоактивных элементов, 320 . 2 – микрорадиография акцессорного зерна (ограничено) граноторита, 320 . 3 – микрорадиография точечного выделения радиоактивного минерала, 320 . 4 – зерно циркона, 320 . а – микрофотография зерна. Проходящий свет. б – микрофотография того же зерна. Темное – треки от выделения радиоактивного элемента.



Распределение урана в минералах по данным f-радиографии



Форма переноса урана и тория в природных системах

- Предполагается, что в высокотемпературных процессах перенос U и Th осуществляется в формах фторидных, кремниевых, фосфатных и других соединений
- В условиях гидротермальных процессов перенос урана осуществляется преимущественно в форме различных комплексных соединений, среди которых, как показывают исследования Г.Б. Наумова и других, преобладают карбонат-уранильные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{-2}$.
- Появляется значительный объём информации о возможном переносе урана в виде металлоорганических комплексов.
- В экзогенных условиях для урана установлено значительное разнообразие форм его переноса: механическая взвесь; положительно заряженные катионы типа UO_2OH^+ (гидроксиуранил), $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^{+4}$ (полиядерный ион), которые хорошо сорбируются на коллоидах и взвесьях; сульфат-уранильные комплексы в кислых растворах зоны окисления; уранил-гуматные формы переноса, существующие в гумидных ландшафтных зонах, и соединения с другими органическими кислотами; комплексные уранил-карбонатные соединения типа $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и другие..

- Многообразие форм переноса урана и тория, особенно в гидротермальных и экзогенных условиях, предопределяет и многообразие причин их осаждения, прежде всего обусловленных изменением физико-химических параметров (T^0 , P , pH , Eh и др.).
- В гидротермальных условиях это, прежде всего, механизмы восстановительных реакций, при взаимодействии растворов с сульфидными, углеродистым веществом и т.д., а также механизм вскипания растворов (эффект газирования) с выделением CO_2 (Г.Б. Наумов и др.).
- В экзогенных условиях главными механизмами осаждения урана и сопутствующих ему элементов (Re, Se, Mo и др.) являются разнообразные экзогенные геохимические барьеры, выделенные А.И. Перельманом и др.: окислительно-восстановительные, глеевые, испарительные и т.д.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте сходство и различие химических свойств урана и тория.
2. Чем обусловлена более высокая подвижность урана по сравнению с торием в зоне гипергенеза?
3. В чем различие химических свойств урана и радия? К каким последствиям это может привести.
4. Что означает термин «коэффициент эманирования радона».
5. Назовите стабильные изотопы – продукты распада урана и тория.
6. Какие виды излучения возникают при радиоактивном распаде?
7. В каких случаях может происходить спонтанное деление элемента.
8. Что означает термин «радиоактивное равновесие»?
9. В каком случае наступает «вековое радиоактивное равновесие»?
10. В каком случае радиоактивное равновесие наступить не может.
11. Причины нарушения радиоактивного равновесия.
12. Что понимается под термином «кларк».
13. Как изменяется содержание урана и тория в процессе магматической дифференциации вещества.
14. Какие формы нахождения урана и тория известны.
15. Что понимается под терминами «минерал-носитель» и «минерал-кон-центратор»

Список литературы

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Книга 6. Редкие f-элементы. -М.: Экология, 1997. -607с.
2. Основные черты геохимии урана. Под ред. А.П. Виноградова. -М.:Изд-во АН СССР, 1963. -352с.
3. Титаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. -М.: ГЕОС, 2005. -226с.
4. Титаева Н.А. Ядерная Геохимия: Учебник. - М.: Изд-во МГУ, 2000. -336с.