

А.И.Рябинин, Ю.А.Мальченко, С.А.Шибеева

*Морское отделение Украинского научно-исследовательского
гидрометеорологического института, г.Севастополь*

О СОДЕРЖАНИИ УРАНА, ТОРИЯ, ЦЕРИЯ, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЕ У ЮЖНОГО КРЫМА И ИХ ИЗВЛЕЧЕНИИ

Рассмотрено содержание урана, тория, церия, самария и европия в морских водах и донных отложениях у южного побережья Крыма. Показано, что средние концентрации указанных элементов существенно превышают кларковые значения в водах Мирового океана. Аномально высокие концентрации урана наблюдаются у побережья Гурзуфа и Симеиза. Пространственное распределение концентраций других рассмотренных элементов не имеет столь четко выраженной аномалии, что, как показано, является следствием их литофильности в системе «вода – донные отложения». Рассмотрены вопросы извлечения ценных элементов при помощи специфических сорбентов на основе диоксида церия.

В работах [1, 2] и более ранних [3, 4] было показано, что воды и донные отложения на шельфе у южного берега Крыма содержат широкий спектр микроэлементов, в том числе таких, как уран, торий, церий, самарий и европий. Уже в 60-е гг. прошлого столетия технофильность этих элементов, и особенно урана, оценивалась достаточно высокими величинами: для урана $1,2 \cdot 10^8$, для тория $4 \cdot 10^3$, для лантанидов $\sim 10^5$ [5]. Технофильность указанных элементов в современный период возрастает еще более значимо в связи с развитием ядерной энергетики и военной промышленности [6]. И хотя Украина не производит компонентов ядерного топлива, тем не менее, до недавнего времени она считалась одним из ведущих поставщиков сырья для их производства. В настоящее время, по данным мирового уранового сообщества, разработка большинства разведанных месторождений урановых руд в Украине является нерентабельной из-за низкого содержания урана (менее 0,1 %). Из 100 тыс. т общих запасов урана на Украине 52 тыс. т относятся ко 2-й категории с себестоимостью урана 50 – 80 \$/кг. Остальные запасы относятся к 3-й категории с себестоимостью урана 80 – 130 \$/кг. Для сравнения следует упомянуть, что Канада, являющаяся на сегодняшний день мировым лидером в добыче и переработке урановых руд, ежегодно добывает более 16 тыс. т руды с содержанием основного компонента более 1 %. Себестоимость урана, добытого из таких месторождений, составляет менее 34 \$/кг [7].

В этой связи представляется важным вопрос поиска новых источников ресурсов редких элементов. Одним из таких источников может считаться шельфовая зона Черного моря [8], а также, согласно [9 – 14], и морские воды могут служить сырьевыми источниками ряда ценных микроэлементов при соответствующих технологических разработках.

Отчасти этим, по нашему мнению, обусловлена актуальность в современный период исследования содержания обсуждаемых элементов и изменчивости их концентраций в зоне шельфа южного Крыма, поскольку в [2] по-

Т а б л и ц а 1. Содержание элементов в донных отложениях на шельфе южного Крыма в 1990 г.

№ ст.	толщина слоя осадков, м	концентрации, мг/кг				
		уран	торий	европий	церий	самарий
30	0 – 2,3	< 1	2,82	0,89	27,7	< 1
86	0 – 1,0	< 1	3,34	0,74	32,8	< 1
29	0 – 0,4	< 1	3,50	0,68	25,5	< 1
28	0 – 0,4	< 1	2,74	0,87	31,1	< 1

казано, что данные элементы не только содержатся в измеримых количествах, но и имеют существенную изменчивость концентраций во времени.

Содержание элементов в донных отложениях шельфа (табл.1) изменялось незначительно, и поэтому нет необходимости в дальнейших исследованиях их временной изменчивости.

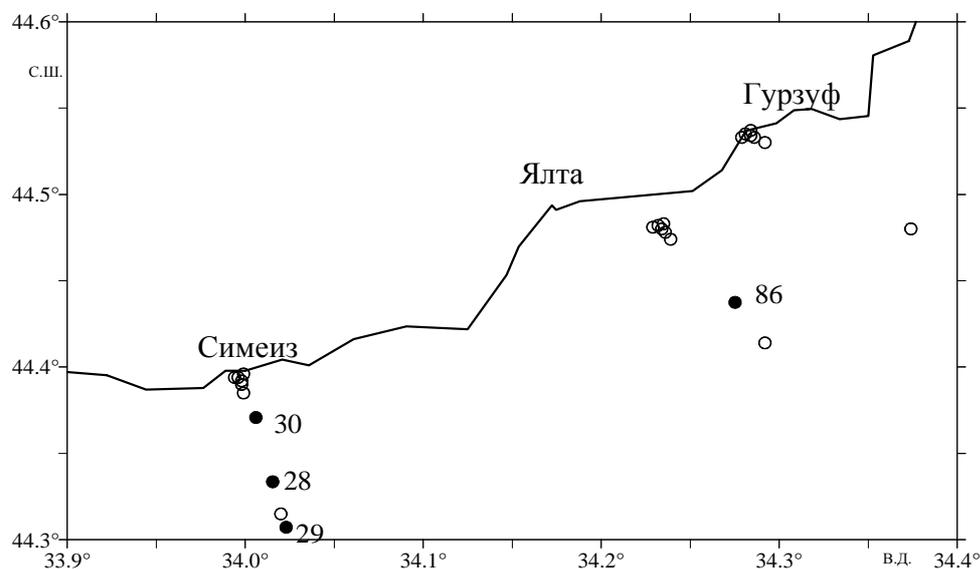
Разработка способов и технологий извлечения урана из морских вод в последние десятилетия XX в. проводилась довольно интенсивно, и материалы многих исследований опубликованы, например, в [8 – 14]. Так, испытания сорбента [11], полученного на основе H_2TiO_3 и $TiO_2 \cdot 2H_2O$, показали, что он имеет динамическую емкость, равную 50 мкМУ/1МТi. Другой сорбент состава $Ti_xZr_{1-x}O_2$ на океанической воде позволил получить концентрат с содержанием урана свыше 0,5 г/дм³ [13]. Как видно из приведенной литературы, методы извлечения основаны на сорбционных принципах. С целью повышения эффективности процессов извлечения из черноморской воды изучаемых элементов на примере урана был разработан и испытан сорбент состава $xSiO_2 \cdot yCeO_2$, содержащий 25 масс.% CeO_2 .

Материалы и методы. Мониторинг. Содержание *U*, *Th*, *Ce*, *Sm* и *Eu* в водах южного Крыма так же, как в период 1991 – 2000 гг. осуществлялся в период 2002 – 2004 гг. по программе, изложенной в [2]. За весь период в 1991 г. в исследованной акватории моря было выполнено 17 экспедиционных исследований на 21 станции в каждой экспедиции с отбором проб воды из поверхностного и придонного горизонтов на элементный анализ.

Анализ проб воды проведен экстракционно-нейтронно-активационным методом с применением потока тепловых нейтронов мощностью ~ 10¹³ нейтрон/см²·с. При этом нижний предел определения, например, составлял 10⁻⁹ г/дм³ для *Th*, 10⁻⁷ г/дм³ для *U*, 10⁻¹⁰ г/дм³ для *Ce*, *Sm* и *Eu* при максимальной погрешности не более 30 %.

Схема расположения станций мониторинга вод в 1991 – 2004 гг. и донных отложений представлена на рис.1.

Испытание гранулированного сорбента. Образец этого сорбента содержал гранулы, 80 % которых имели размер более 0,25 мм с составом 25 масс. % CeO_2 . Определение сорбционной емкости образца по U_3O_8 выполнено в динамических условиях в стеклянной колонке диаметром 10 мм, содержащей 10 г сухого сорбента. Испытания проведены с черноморской водой, концентрация U_3O_8 в которой составляла 3 мкг/л, при температуре 22 – 25 °С. Определение концентраций *U* выполнялось фотометрическим ме-



Р и с . 1 . Схема расположения станций отбора проб воды (○) и донных отложений (●). Цифрами указаны номера станций по табл.1.

тодом [11]. Для испытания стеклянная колонка загружалась сорбентом, и через нее пропусклась заданный объем морской воды с заданной скоростью. На выходе колонки отбирались последовательно заданные объемы проб прошедшей через слой сорбента морской воды, в которых определялись концентрации урана.

Результаты и обсуждение. *Оценка ресурсов.* Результаты мониторинга вод представлены в табл.2.

Уран. Содержание его в 2002 – 2004 гг. изменялось в водной толще моря, как и в предыдущее десятилетие в пределах одного порядка, и практически неизменными оставались величины интервалов колебаний его концентраций. В то же время, как следует из проведенных исследований, этому элементу, наряду со значительной пространственной изменчивостью концентраций для сравнительно небольшой площади акватории, присуще относительное отсутствие временной зависимости концентраций на каждом горизонте. Действительно, на протяжении 13 лет минимальные концентрации урана в поверхностных водах изменялись в диапазоне 3,8 – 13 нМ/дм³, в придонных водах 2,5 – 18 нМ/дм³. При этом максимальные концентрации элемента за тот же промежуток времени изменялись в пределах 31 – 50 нМ/дм³ на поверхностном и придонном горизонтах. На основе представленных данных возможно выполнение ориентировочных оценок запасов урана в водах у Южного берега Крыма при средней концентрации 5,4 т/км³.

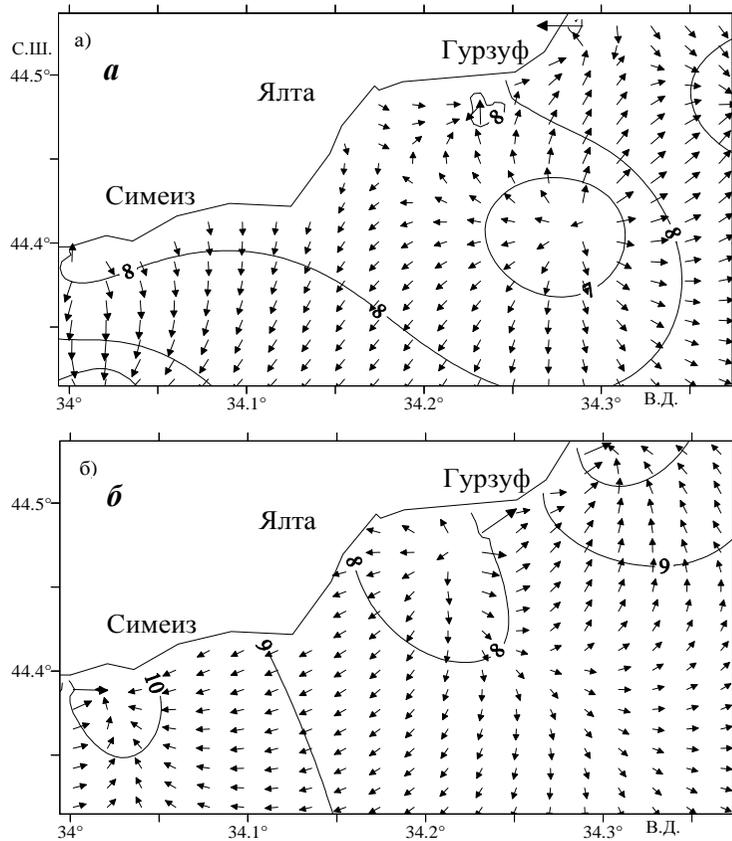
Пространственное распределение элемента представлено на рис.2, из которого следует, что зоны экстремальных концентраций *U* за весь период исследований были практически стабилизированы, как в поверхностном, так и в придонном слоях вод. Поэтому, рассматривая зоны ресурсов (максимальные концентрации) урана в этом районе моря, следует признать их стабильность, столь необходимую при изучении проектов получения урана из всей толщи вод моря с применением сорбционных технологий.

Т а б л и ц а 2. Диапазон изменения концентраций *U*, *Th*, *Ce*, *Sm* и *Eu* в морских водах южного Крыма в 1991 – 2004 гг.

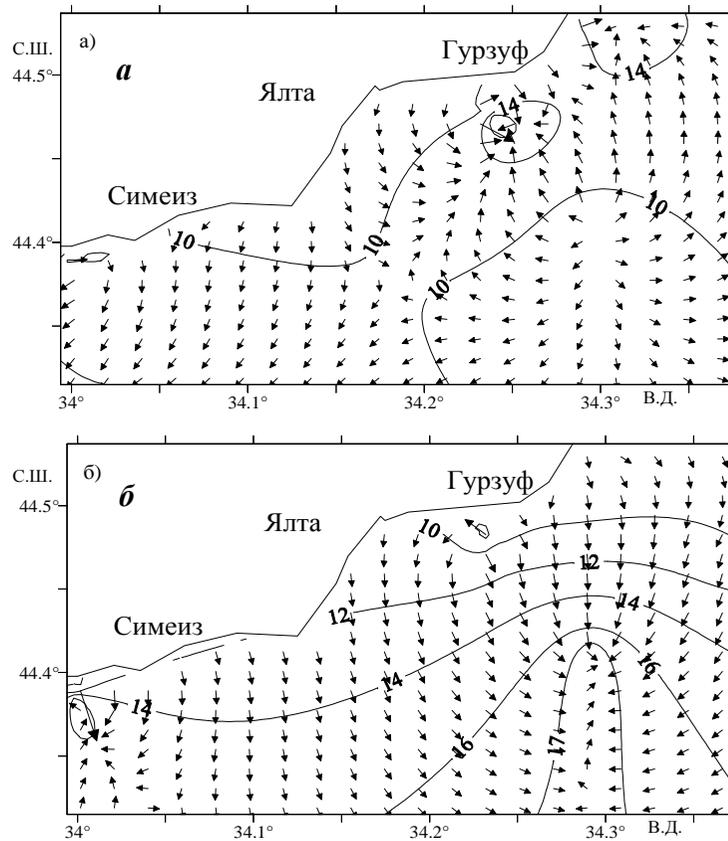
год	уран, нМ/дм ³		торий, пМ/дм ³		церий, пМ/дм ³		самарий, пМ/дм ³		европий, пМ/дм ³	
	поверхность	дно	поверхность	дно	поверхность	дно	поверхность	дно	поверхность	дно
1991	4,6 – 46	7,6 – 42	5,2 – 59	5,2 – 73	21 – 429	21 – 429	0,067 – 8,0	0,33 – 9,3	0,66 – 13	0,66 – 8,6
1992	8,4 – 38	4,2 – 32	4,3 – 65	4,7 – 34	14 – 357	14 – 214	0 – 4,7	0,067 – 10	0,66 – 8,6	0,66 – 6,6
1994	8,4 – 38	2,5 – 38	5,2 – 47	6,0 – 26	28 – 286	21 – 71	0,067 – 8,7	0,67 – 6,0	0,66 – 9,9	0,66 – 7,9
1995	13 – 50	18 – 46	4,3 – 43	4,3 – 43	36 – 286	36 – 286	0,27 – 1,0	0,2 – 7,3	0,66 – 10,5	1,3 – 9,9
1996	4,2 – 33	8,4 – 38	4,3 – 56	4,7 – 47	50 – 357	36 – 357	0 – 6,7	0,13 – 8,7	1,3 – 11,2	0,66 – 9,9
1997	8,4 – 34	14 – 33	4,3 – 69	4,7 – 69	36 – 357	28 – 429	0 – 6,0	0,2 – 8,7	0,66 – 7,9	0,66 – 7,2
1999	8,4 – 31	8,4 – 33	4,3 – 77	4,3 – 43	36 – 429	21 – 357	0 – 2,0	0,067 – 4,0	0,66 – 9,9	1,3 – 11,2
2000	8,4 – 46	8,4 – 32	5,2 – 82	5,2 – 15	71 – 214	57 – 214	0,067 – 2,7	0 – 1,3	2,0 – 5,9	0,66 – 6,6
2002	8,4 – 46	8,4 – 50	5,6 – 78	5,2 – 73	50 – 357	28 – 214	0 – 3,3	0 – 4,7	0,66 – 8,6	0,66 – 9,9
2003	3,8 – 34	4,2 – 42	4,3 – 60	5,2 – 69	36 – 214	43 – 429	0 – 2,7	0 – 4,0	0,66 – 9,9	0,66 – 8,6
2004	5,5 – 40	5,0 – 46	4,3 – 69	5,6 – 73	28 – 429	36 – 357	0,067 – 5,3	0 – 6,7	0,66 – 9,9	0,66 – 9,9

Аномально высокие концентрации урана постоянно наблюдаются в восточной и западной зонах акватории моря при среднемаксимальных значениях 38 нМ/дм^3 , что всего приблизительно в 2 – 4 раза ниже характерных величин концентраций этого элемента в водах озера Иссык-Куль ($84 - 168 \text{ нМ/дм}^3$) [13], являющегося уникальным природным водоемом по содержанию урана.

Торий. Из данных табл.1 и 2 следует, что содержание *Th* в водах исследуемого района моря изменялось в пределах $4,3 - 82 \text{ пМ/дм}^3$ на поверхности и у дна. Такой характер пространственно-временной изменчивости концентраций элемента свидетельствует, как и в случае урана, об их высокой динамичности. Пространственное распределение средних концентраций *Th* представлено на рис.3, из которого следует, что зоны расположения экстремальных концентраций *Th* связаны с центром Ялтинского залива и, по-видимому, его поступление в воды залива контролируется водообменом с открытым морем. Сравнение полученных данных (табл.2) показывает, что наиболее высокие значения содержания тория отмечались на границе шельфа и на периферии Основного черноморского течения, что, по-видимому, связано с более благоприятными условиями для формирования современного слоя осадков.



Р и с . 2 . Распределение максимальных концентраций (—) урана (мкг/дм^3) в морских водах на поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах (\rightarrow – направление увеличения концентраций (градиент векторного поля концентраций)).



Р и с . 3 . Распределение максимальных концентраций тория (нг/дм^3) в морских водах на поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах.

Аналогичный вывод может быть сделан и для U с поправкой на то, что U является более гидрофильным элементом и его распределение между жидкой и твердой фазами характеризуется более высокой величиной коэффициента распределения концентраций в морской воде к концентрациям в донных отложениях.

Церий. Пространственная и временная изменчивость концентрации Ce превышала величину одного математического порядка: 14 – 429 пМ/дм³ на поверхностном и придонном горизонтах. Это позволяет предположить, что формирование полей концентрации Ce контролируется множеством факторов, а сами поля характеризуются высокой динамичностью.

Из данных рис.4 видно, что максимальные концентрации элемента наблюдались на станциях в прибрежных водах, что позволяет предположить наличие влияния берегового стока на формирование величин концентраций Ce . Указанная особенность характера распределения этого элемента в водах изученного района моря свойственна и другим изученным элементам семейства актинидов и лантанидов.

Самарий. Изменение наблюдаемых концентраций Sm в период выполнения наблюдений, как следует из данных табл.2, находилось в пределах 0,0 – 8,7 пМ/дм³ в поверхностном слое вод и 0,0 – 10,0 пМ/дм³ у дна. Сопоставление данных о зонах с максимальным содержанием самария (рис.5) с аналогичными данными для актинидов и церия, рассмотренных выше, показывает их близость. Вместе с тем, отсутствие даже следовых концентраций элемента, наблюдавшееся в отдельных районах в период проведения мониторинга, свидетельствует о более высоких порядках изменения его концентраций.

Европий. Как следует из данных табл.2, изменение концентраций Eu происходило в пределах 0,66 – 13 пМ/дм³ в поверхностном слое вод и 0,66 – 11,2 пМ/дм³ в придонном.

Распределение экстремальных значений концентраций этого лантанида представлено на рис.6, из данных которого, в частности, следует, что зоны с повышенным содержанием Eu пространственно совпадают с зонами повышенных концентраций Ce и Sm (рис.2 – 5).

Сравнение данных табл.2 по содержанию Th , Eu и Ce с данными табл.1 показывает следующее. Уран является в системе «вода – донные отложения» гидрофильным элементом, в то время как другие элементы являются литофильными. Например, массовые отношения в донных отложениях U/Th и U/Eu много меньше таковых соответствующих отношений в воде, т.е. $(U/Th)_z \ll (U/Th)_e$, где $(U/Th)_z$ и $(U/Th)_e$ – твердая и жидкая фазы соответственно. Следовательно, в естественных условиях наблюдается относительное концентрирование урана в водной среде, а тория, церия и европия – в донных отложениях. Относительное обогащение донных осадков этими элементами, по сравнению с ураном, приводящее к естественному самоочищению вод моря от этих элементов, можно объяснить высоким содержанием таких породообразующих элементов, как Ti , Fe , Zr , гидроксиды которых обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к лантанидам и актинидам [14].

Полученные результаты дают представление о величине содержания рассматриваемых элементов в водах Черного моря у Южного берега Крыма, расчетные величины которых представлены в табл.3 при сравнении с величинами кларков в водах Мирового океана.

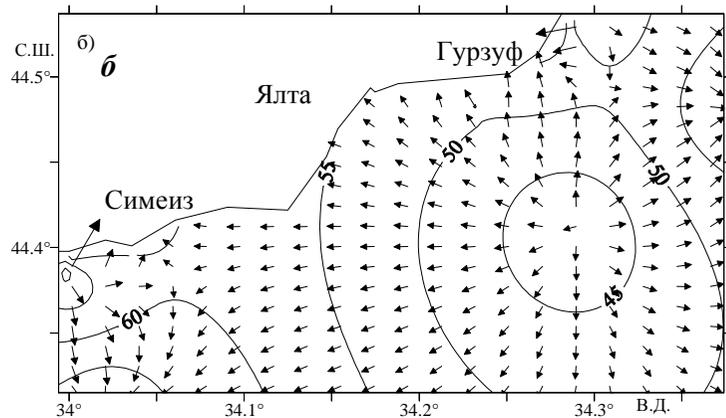
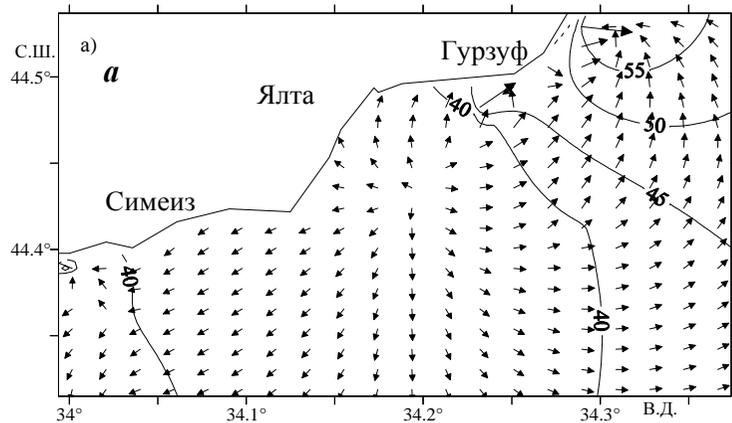


Рис. 4. Распределение максимальных концентраций церия (нг/дм^3) в морских водах на поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах.

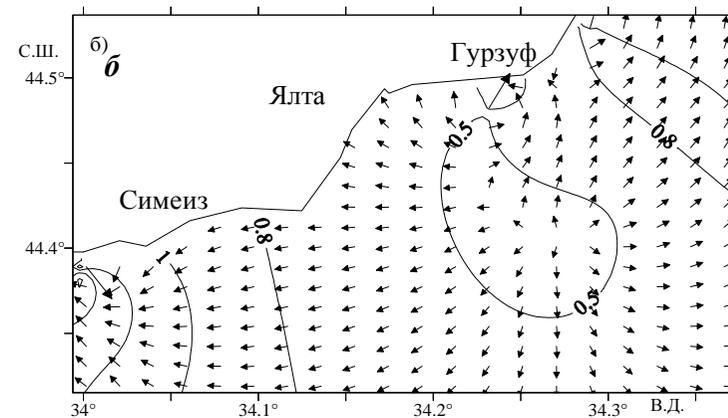
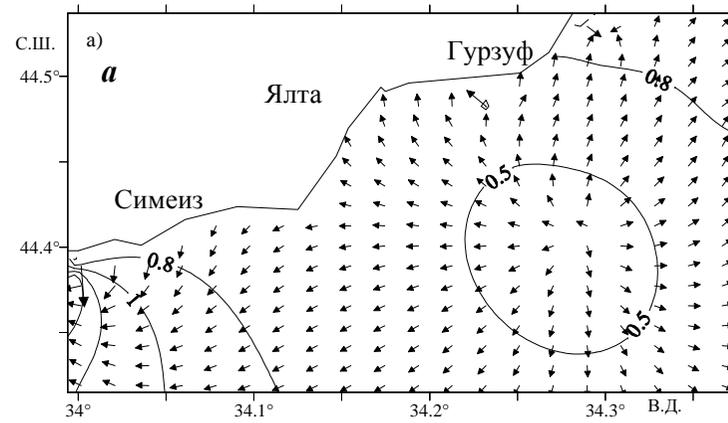
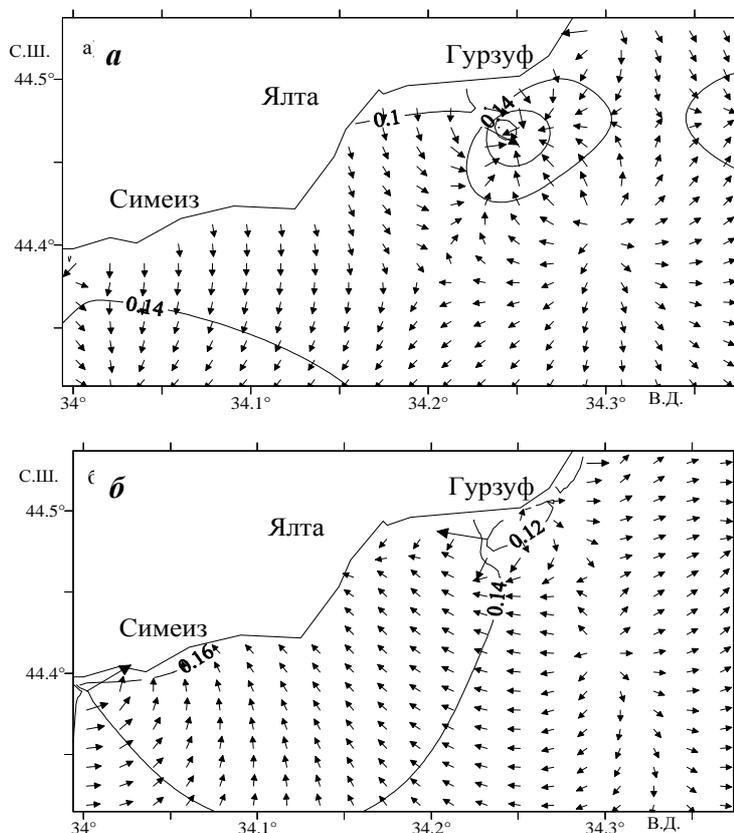


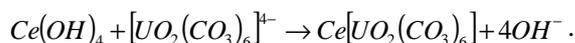
Рис. 5. Распределение максимальных концентраций самария (нг/дм^3) в морских водах на поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах.



Р и с . 6 . Распределение максимальных концентраций европия (нг/дм³) в морских водах на поверхностном (а) и придонном (б) горизонтах.

Данные табл.3 также свидетельствуют о перспективности использования черноморских вод в качестве сырьевого источника получения этих редких химических элементов, т.к., например, содержание урана в водах Черного моря выше, чем в Мировом океане.

Результаты испытания гранулированного сорбента представлены в табл.4, а процесс сорбции можно представить схемой:



Т а б л и ц а 3 . Величины содержания элементов.

элемент	содержание в водах Черного моря у Южного берега Крыма, мкг/дм ³	кларк (мкг/дм ³) в водах Мирового океана [5]
уран	5	3
торий	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
церий	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
самарий	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
европий	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

Из данных табл.4 рассчитана динамическая сорбционная емкость, равная 85 мкМУ/1мСл при извлечении 80 %. Следовательно, эффективность сорбента в расчете на Се весьма высока.

Несомненно, что Th, Eu и Sm также должны сорбироваться этим сорбентом в виде катионов, как, например, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [11] по предполага-

Т а б л и ц а 4. Динамика извлечения U_3O_8 из морской воды гранулированным сорбентом.

№ пробы воды, прошедшей через сорбент	объем пробы воды, прошедшей через сорбент, дм ³	концентрация U_3O_8 в пробе, прошедшей через сорбент, нМ/дм ³	количество U_3O_8 , извлеченного из пробы, нМ
1	10	0	30
2	20	0,25	57
3	20	0,49	52
4	20	0,72	47
5	40	1,05	105
6	40	1,63	90
7	20	2,20	19
8	20	2,76	10
9	20	3,06	0

емой схеме: $Me^{2+} + 2Cl^- + Ce(OH)_4 \rightarrow [Ce(OH)_4Me]Cl_2$.

Сорбция элементов гидроксидом церия (IV) определяется свободной энергией Гиббса (ΔG°) образования гидрокси катиона. Например, величина ΔG° при образовании гидроксокомплексов типа $MeOH^+$ составляет по расчетам соответственно величины (ккал/моль): $CeOH^{3+}$ (20,0), $CuOH^+$ (8,81), $CdOH^+$ (6,82), $NiOH^+$ (6,27), $CoOH^+$ и $ZnOH^+$ (6,00).

Можно также полагать, что величины свободной энергии Гиббса для гидроксокомплексов $ThOH^{3+}$, $SmOH^{2+}$ и $EuOH^{2+}$ близки к величине этой энергии для $CeOH^{3+}$ вследствие близости их химических свойств, так как они наряду с ураном являются 4f-элементами.

Выводы.

1. Пространственно-временная изменчивость концентраций урана, тория, церия, самария и европия в водной толще шельфовой зоны у южного Крыма в период мониторинга 1991 – 2004 гг. на 21 гидрохимической станции оставался практически неизменным. Аномально высокие концентрации урана, в частности, постоянно наблюдались в западной и восточной акваториях исследованного района моря.

2. В системе «вода – донные отложения» в исследованном районе моря уран концентрируется в воде как гидрофильный элемент, а другие элементы являются литофильными, концентрируясь в донных отложениях.

3. Содержание исследованных элементов в водах у южного Крыма выше величин их кларков в водах Мирового океана.

4. На основании анализа структуры распределения концентраций урана можно сделать вывод о перспективности его извлечения из морской воды в районе Гурзуфа и Симеиза церийсодержащими сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябинин А.И., Шибалева С.А., Орадовский С.Г.* Редкие элементы в донных отложениях северо-восточного региона Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003.– 8.– С.74-83.
2. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Салтыкова Л.В. и др.* Содержание микроэлементов в морских водах у побережья южного Крыма в 1991 – 2000 гг. // Морской гидрофизический журнал.– 2003.– 5.– С.310-320.
3. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря.– Киев: Наукова думка, 1982.– 143 с.
4. *Купцов В.М., Иванова Т.Р., Москалев А.С.* Естественные радиоактивные элементы и их изотопы в глубоководных осадках Черного моря // Геологическая история Черного моря по результатам глубоководного бурения.– М.: Наука, 1980.– С.100-109.
5. *Перельман А.И.* Геохимия.– М.: Высшая школа, 1989.– 528 с.
6. *Распопин М.И.* Использование обедненного урана в неядерных боеприпасах // Техника и вооружение.– 2002.– 5.– С.14-16.
7. *Джакишев М.* Анализ сырьевой базы и производства урана на десятилетие // Доклад мировому урановому сообществу 10 мая 2003 г.– Торонто, Канада. <http://www.kazatomprom.kz/pubs/>.
8. *Инструкция* по проведению классификации запасов и ресурсов полезных ископаемых государственного фонда недр к месторождениям урановых руд. Утверждена приказом ГКЗ Украины от 14 декабря 1998. № 100.
9. *Николаев А.В., Рябинин А.И.* Авторское свидетельство СССР № 38629.– Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР, 1967.
10. *Рябинин А.И., Роменская Н.Н., Романов А.С.* Авторские свидетельства СССР № 60071, № 61805.– Морской гидрофизический институт АН УССР, 1971, 1972.
11. *Рябинин А.И., Романов А.С., Дорошенко Г.А., Лазарева Е.А.* Сорбционный метод выделения урана и других ценных металлов из морской воды // Радиохимия.– 1973.– XV, №6.– С.884-885.
12. *Афанасьев Ю.А., Рябинин А.И.* Об извлечении некоторых элементов из морской воды // Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы.– 1977.– 4.– С.89-95.
13. http://agat.online.kg/radio/biogenn_.htm
14. <http://termoxid.webservis.ru/materials/t5.htm>
15. *Рябинин А.И., Шибалева С.А., Орадовский С.Г.* Некоторые макро- и микроэлементы в донных отложениях северо-восточного региона Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004.– 10.– С.149-160.

Материал поступил в редакцию 2.03.2005 г.
После доработки 29.04.2005 г.