

## Эволюция изотопного состава урана в песчано-глинистом водоносном горизонте палеодолины Северо-Двинской впадины

Описано происхождение и перераспределение изотопов U в водоносном горизонте песчано-глинистых отложений венда в палеодолине на северо-западе России. Процессы химического выветривания вендских отложений привели к образованию мощной зоны окисления, развившейся выше –250 абс. м. Обратная корреляция между концентрациями урана и железа связана с удалением U со склонов палеодолины в окислительных условиях и накоплением на ее дне в восстановительных условиях, наряду с накоплением Fe на склонах и удалением со дна. В результате для подземных вод вблизи окислительно-восстановительного барьера характерны наиболее высокие концентрации U и активности изотопа  $^{234}\text{U}$ , затрудняющие их использование для питьевых и лечебных целей. Наиболее безопасными в радиологическом отношении являются подземные воды, тяготеющие к областям питания.

*Ключевые слова:* радиоактивные изотопы, вендские отложения, датирование подземных вод.

A. I. MALOV (FCIARctic)

## Evolution of uranium isotopic composition in the sandy-clay aquifer of the paleo-valley in the Northern Dvina depression

The origin and redistribution of U isotopes in the aquifer of Vendian sandy-clay deposits of a paleo-valley in northwestern Russia is described. Chemical weathering of Vendian deposits led to the formation of a thick oxidation zone developed above 250 m.b.s.l. The inverse correlation between U and Fe concentrations is a result of U removal from paleo-valley slopes under oxidizing conditions and its accumulation on the bottom under reducing conditions, and accumulation of Fe on the slopes and its removal from the bottom. Accordingly, the groundwater near the redox barrier is characterized by the highest U concentration and the activity of the  $^{234}\text{U}$  isotope that handicaps their use for drinking and medicinal purposes. Radiologically, the groundwater located near recharge zones is the safest.

*Keywords:* radioactive isotopes, Vendian deposits, groundwater dating.

*Для цитирования:* Малов А. И. Эволюция изотопного состава урана в песчано-глинистом водоносном горизонте палеодолины Северо-Двинской впадины // Региональная геология и металлогения. – 2020. – № 84. – С. 45–53.

Изотопы урана широко используются в качестве индикаторов природных процессов [19]. Они также необходимы для определения радиологической безопасности подземных вод [16] и применяются при разведке рудных тел [12]. Особый интерес представляет изучение перераспределения изотопов урана в песчаниках и алевролитах водоносных горизонтов палеодолин, с которыми связано формирование повышенных концентраций урана как в породах, так и в подземных водах [20]. Типичным районом с аналогичными условиями является Северо-Двинская впадина (СДВ) – палеодолина на северо-западе России (39°30'–41°57' восточной долготы и 64°06'–64°48' северной широты) (рис. 1). Крупная промышленная и городская агломерация Архангельск – Северодвинск – Новодвинск находится на этой территории, и ее централизованное водоснабжение в настоящее время осуществляется за счет поверхностных вод, загрязненных в результате антропогенного воздействия. Подземные

воды обладают лучшим качеством, но требуется обоснование радиологической безопасности их использования.

Цель статьи – оценка направленности эволюции уран-изотопного состава горных пород и подземных вод в плейстоцене – голоцене на территории СДВ с помощью палеорекострукции геолого-гидрогеологических условий.

Представляют интерес следующие вопросы:

– Какие тенденции наблюдаются в эволюции уран-изотопного состава горных пород?

– Уран почти полностью попадает в подземные воды из водоносных отложений через трещины и поры, по которым вода перемещается из областей питания в области разгрузки. Где сосредоточены максимальные концентрации урана в водовмещающих породах и насколько широко они развиты?

– Эксплуатация водозаборных скважин может привести к подтягиванию воды с более высокой

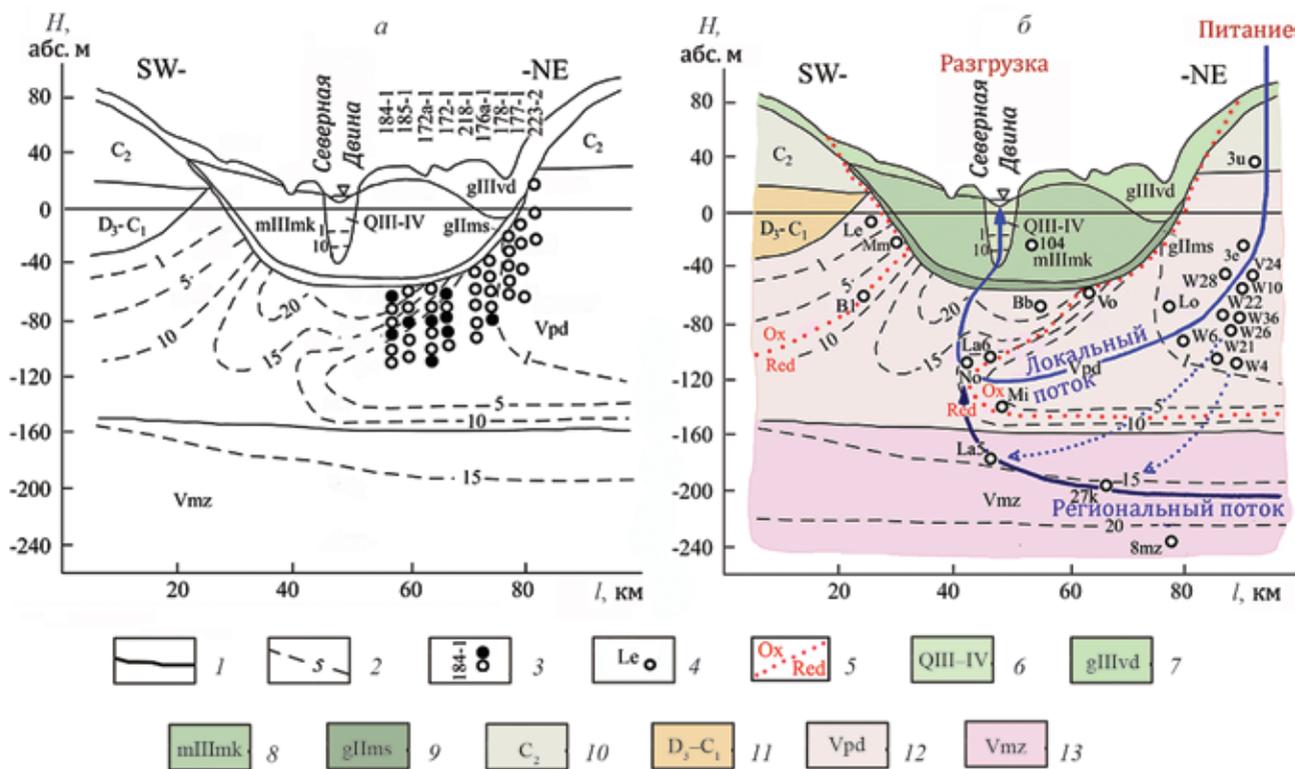


Рис. 1. Схематический гидрогеологический разрез, перпендикулярный тальвегу СДВ, от областей питания на водоразделах до области разгрузки в долине реки

Места отбора проб горных пород (а) и подземных вод (б).

1 – геологические границы; 2 – изолинии общей минерализации подземных вод, г/л; 3 – номера скважин и места отбора проб горных пород, черные кружки – зеленоцветные породы, пустые – красноцветные; 4 – места отбора проб воды с наименованием пробы; 5 – граница между окислительными и восстановительными условиями в водоносном горизонте; 6 – песчано-глинистые отложения, поздний плейстоцен – голоцен; 7 – моренные суглинки Валдайского ледникового; 8 – глины Микулинского межледниковья; 9 – моренные суглинки Московского ледникового, среднего плейстоцена; 10 – карбонатные отложения, средний карбон; 11–13 – терригенные отложения: 11 – верхний девон – нижний карбон, 12 – падуновской свиты венда, 13 – мезенской свиты венда

радиоактивностью из нижележащих горизонтов. На каких участках СДВ это наиболее опасно?

– Влияние урана на качество воды определяется его концентрацией и активностью изотопов (химический и радиологический аспекты). Как время пребывания (возраст) подземных вод в водоносном горизонте влияет на их радиоактивность?

**Материал и методы.** Объект этого исследования – водоносный горизонт алевролитов и песчаников падуновской свиты венда СДВ, представляющей собой продолжение на суше Двинского залива Белого моря. Она образовалась в толще отложений разного возраста: карбонатно-терригенных среднего карбона (C<sub>2</sub>), терригенных верхнего девона – нижнего карбона (D<sub>3</sub>–C<sub>1</sub>) и терригенных падуновской (Vpd) и мезенской (Vmz) свит венда (рис. 1).

Длина впадины 120 км, максимальные размеры поперечного сечения (по берегу Двинского залива): ширина поверху 100–110 км, ширина дна 30–40 км, абсолютная отметка дна –60 м. Уклон склонов – 2°–3°. Заполнена впадина в основном глинистыми отложениями бореального моря микулинского межледниковья (mIIImk).

Снизу глины подстилаются 10–15-метровым слоем суглинков московской морены (gIIms). Ниже залегает мощная толща терригенных отложений венда, представленная переслаиванием песчаников, алевролитов и аргиллитов падуновской, мезенской и усть-пинежской свит. Мощность ее составляет 600–700 м. Сверху микулинские глины перекрываются 10–15-метровым слоем отложений валдайского ледникового, представленных в основном моренными валунными суглинками. На локальных участках развиты флювиогляциальные и озерно-ледниковые пески. Долина р. Северная Двина заполнена песчано-глинистыми отложениями верхнего плейстоцена и голоцена (QIII–IV).

Верхняя часть вендского водоносного горизонта в центральной части СДВ характеризуется инверсионным типом вертикальной гидрохимической зональности со снижением минерализации подземных вод от 30 до 5–10 г/л (рис. 1). Эта закономерность в первую очередь вызвана опреснением подземных вод вследствие длительного существования континентальных условий в мезозое и кайнозое. Опреснение грунтовых вод прекратилось после трансгрессии Микулинского моря примерно 130 тыс. лет назад. Впоследствии

Содержание U и отношение активностей его изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$   
в породах падуновской свиты венда (Vpd) на территории СДВ

Номера скважин	Типы пород	Глубина отбора проб, м	U, мг/кг	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Номера скважин	Типы пород	Глубина отбора проб, м	U, мг/кг	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Пробы, отобранные из пород в центральной части СДВ (дно СДВ)					Пробы, отобранные из пород на склоне СДВ (склон СДВ)				
184-1	ЗелАл	106	3,15 ± 0,33	0,65 ± 0,10	218-1	КрАл	72,8	1,02 ± 0,19	1,12 ± 0,19
	КрАл	116,4	1,13 ± 0,22	1,17 ± 0,17		КрАрг	82,5	1,26 ± 0,21	1,19 ± 0,20
	КрАл	127,2	1,92 ± 0,36	1,09 ± 0,15		КрП	89,4	1,16 ± 0,18	1,23 ± 0,21
	ЗелАл	127,2	20,9 ± 3,52	0,54 ± 0,08		КрАл	108,1	0,63 ± 0,11	1,07 ± 0,18
	КрАл	143,2	0,86 ± 0,15	1,21 ± 0,18		КрАл	114	0,81 ± 0,14	1,34 ± 0,21
	КрАл	156	0,63 ± 0,11	1,14 ± 0,16	176a-1	КрП	68,5	1,01 ± 0,16	1,5 ± 0,25
185-1	КрАл	122,8	0,8 ± 0,14	1,21 ± 0,18		КрАл	72,1	1,7 ± 0,26	1,13 ± 0,19
	КрАл	133	0,68 ± 0,11	0,81 ± 0,12		КрАл	85,6	1,69 ± 0,25	1,02 ± 0,18
	ЗелАрг	144,1	1,52 ± 0,28	1,03 ± 0,15		КрАрг	97	1,2 ± 0,19	1,26 ± 0,20
	Пал	153,4	2,16 ± 0,37	1,21 ± 0,18		ЗелАрг	97	3,45 ± 0,48	1,18 ± 0,19
	КрАл	160	0,11 ± 0,03	0,99 ± 0,15	177-1	КрАлП	52	0,58 ± 0,12	1,3 ± 0,21
172a-1	КрАлП	110,6	0,76 ± 0,13	0,99 ± 0,15		КрАл	60,8	1,03 ± 0,16	1,33 ± 0,22
	Пал	120	1,11 ± 0,22	1,3 ± 0,19		КрАл	78,1	1,79 ± 0,27	1,17 ± 0,19
	ЗелАл	133,6	4,96 ± 0,75	1,21 ± 0,18		КрАрг	89	1,26 ± 0,21	1,07 ± 0,18
	КрАл	133,6	1,14 ± 0,23	1,12 ± 0,16	178-1	КрАл	72,5	1,5 ± 0,23	1,07 ± 0,18
	КрАл	150,9	1,45 ± 0,27	1,18 ± 0,17		КрП	79,4	1,74 ± 0,27	1,17 ± 0,19
	ЗелАл	150,9	14,9 ± 2,31	0,77 ± 0,11		КрАл	83	0,85 ± 0,15	1,21 ± 0,21
172-1	ЗелАл	114	1,46 ± 0,23	1,07 ± 0,15		КрП	92	1,73 ± 0,27	1,13 ± 0,18
	КрАл	119,6	1,57 ± 0,25	0,97 ± 0,15		КрП	101,5	0,84 ± 0,15	1,25 ± 0,2
	ЗелАл	119,6	3,11 ± 0,38	0,93 ± 0,14	223-2	КрАл	49	2,89 ± 0,78	1,51 ± 0,25
	ЗелАл	131,6	2,1 ± 0,35	0,9 ± 0,14		КрАл	70	0,83 ± 0,15	1,16 ± 0,19
	КрАл	145	1,11 ± 0,22	1,12 ± 0,16		КрАл	92	1,01 ± 0,17	1,05 ± 0,17
	Среднее		3,07 ± 0,50	1,03 ± 0,16		Среднее		1,36 ± 0,23	1,2 ± 0,20
Средние:			общее	$U = 2,22 \pm 0,36$ мг/кг, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,12 \pm 0,18$					
			для зеленоцветных пород	$U = 6,17 \pm 0,99$ мг/кг, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,92 \pm 0,15$					
			для красноцветных пород	$U = 1,20 \pm 0,2$ мг/кг, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,16 \pm 0,19$					

Типы пород: ЗелАл – зеленоцветные алевролиты, КрАл – красноцветные алевролиты, ЗелАрг – зеленоцветные аргиллиты, КрАрг – красноцветные аргиллиты, Пал – пестроцветные алевролиты, КрАлП – красноцветные алевропесчаники, КрП – красноцветные песчаники.

в эту зону инфильтрогенных вод стали поступать седиментогенные соленые поровые воды из морских глин микулинского межледниковья, отжимаясь под весом валдайского ледника.

После того, как эрозионная деятельность потоков от тающего ледника привела к образованию долины р. Северная Двина, прорезающей толщу микулинских глин почти на полную мощность (см. рис. 1), соленые воды из водоносного комплекса терригенных отложений падуновской свиты венда стали перетекать в долину реки, а на смену им начали подтекать пресные воды из областей питания.

Отложения падуновской свиты в районе исследований накапливались в прибрежной морской среде. Падуновская свита венда обладает мощностью 90–170 м и расположена выше –150 абс. м. Она состоит из алевролитов и песчаников

с прослоями аргиллитов. Породы характеризуются красновато-коричневым цветом на склоне СДВ со светло-зелеными линзами и пятнами под ее центральной частью.

Сорок четыре пробы алевролитов были отобраны из девяти скважин на глубину до 160 м и 25 проб подземных вод из 23 скважин на глубину до 250 м (рис. 1; табл. 1 и 2).

Температура воды, pH, Eh, содержание кислорода, щелочность, общая минерализация (M), концентрации Fe, U, отношение активностей его изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  были определены в подземных водах по [15], а содержание Fe, U, отношение активностей его изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в пробах горных пород – по [17].

Модель поршневого вытеснения была использована для оценки времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте радиоуглеродным

Таблица 2

**Некоторые показатели химического и изотопного составов и расчетные значения радиоуглеродного и уран-изотопного возрастов подземных вод (по [15] с дополнениями)**

Номера проб	М, мг/л	pH	O <sub>2</sub> , мг/л	T, °C	<sup>14</sup> C, pmc	δ <sup>13</sup> C, ‰	Возраст, тыс. лет	Eh, мВ	Щелочность, ммоль/л	Fe, мкг/л	U, мкг/л	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U
Пробы, отобранные из подземных вод в центральной части СДВ (дно СДВ)												
8 mZ <sup>2014</sup>	22 246	7,6	0	6,7	0	7,6	460 ± 70 **	н/а	0,16	8097	0,2 ± 0,004	2,97 ± 0,45
27 <sup>2012</sup>	15 724	7,9	1,1	5,9	н/а	н/а	160 ± 25 **	-23	0,92	826	1,39 ± 0,03	5,45 ± 0,81
La5 <sup>2012</sup>	15 158	9	0	6,8	н/а	н/а	110 ± 17 **	-151	0,15	6031	0,12 ± 0,002	6,19 ± 0,93
La6 <sup>2012</sup>	9 065	8,4	0,3	6,3	н/а	н/а	90 ± 15 **	-42	0,70	708	0,47 ± 0,01	6,53 ± 0,98
NO <sup>2014</sup>	8 954	8,3	1,2	6,8	0	н/а	80 ± 14 **	-82	0,57	1352	0,28 ± 0,01	6,72 ± 1,05
Bb <sup>2003</sup>	20 619	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/в	н/а	3,97	400	н/а	н/а
B1 <sup>2012</sup>	8 399	7,7	1,2	5,7	5,78 ± 0,24	-16,6	27,3 ± 0,6 *	-38	4,18	1872	15,22 ± 0,3	5,46 ± 0,82
B1 <sup>2014</sup>	9 193	7,6	н/а	5,8	5,79 ± 0,19	-15,6	26,1 ± 0,6 *	н/а	4,07	776	15,38 ± 0,3	5,41 ± 0,81
Vo <sup>2012</sup>	13 370	7,7	0	5,3	н/а	н/а	22,2 ± 3,3 **	н/а	2,18	н/а	13,84 ± 0,3	4,75 ± 0,71
M1 <sup>2014</sup>	5 317	7,4	0	5	1,7 ± 0,26	-14,6	33 ± 2,3 *	-25	1,74	439	9,86 ± 0,2	7,16 ± 0,94
MM <sup>2012</sup>	4 362	7,8	н/а	4,8	н/а	н/а	16,6 ± 2,4 **	2	3,75	443	7,24 ± 0,14	6,4 ± 0,96
Пробы, отобранные из подземных вод на склоне СДВ (склон СДВ)												
3e <sup>2015</sup>	138	8,7	3,5	4,8	34,18 ± 0,59	-12,3	2,1 ± 0,3 *	-68	1,62	203	12,15 ± 0,24	2,26 ± 0,34
W10 <sup>2014</sup>	387	9,1	1,4	4,1	н/а	н/а	11,7 ± 1,8 **	101	3,67	5,6	11,22 ± 0,22	2,39 ± 0,36
W6 <sup>2014</sup>	738	8,9	0,6	4,5	25,3 ± 0,64	-9,6	4 ± 0,3 *	99	3,75	9,5	5,21 ± 0,92	2,86 ± 0,42
W21 <sup>2014</sup>	647	8,6	2,9	4,6	н/а	н/а	4,8 ± 0,8 **	23	3,44	18,2	7,55 ± 0,15	1,99 ± 0,3
W4 <sup>2012</sup>	638	9	0	4,7	н/а	н/а	16,4 ± 2,4 **	106	3,97	3,9	7 ± 0,14	4,76 ± 0,72
V24 <sup>2012</sup>	307	8,6	1,5	3,8	н/а	н/а	8,9 ± 1,4 **	-12	3,33	71,9	5,71 ± 0,11	3,51 ± 0,52
3u <sup>2014</sup>	285	7,7	н/а	4	44,97 ± 1,08	-8,7	1,3 ± 0,2 **	н/а	3,21	65,7	4,01 ± 0,84	1,46 ± 0,22
3u <sup>2015</sup>	93	7,8	н/а	4,9	н/а	н/а	н.в.	н/а	1,02	94,9	0,25 ± 0,01	1,28 ± 0,21
W22 <sup>2014</sup>	383	8,4	1,2	4,1	24,86 ± 0,43	-10,1	4,6 ± 0,4 *	-8	3,02	14,3	6,37 ± 0,13	1,63 ± 0,24
W28 <sup>2014</sup>	260	8,2	3,3	3,9	58,4 ± 0,89	-11	2 ± 0,3 **	106	3,05	9,3	2,99 ± 0,06	2,39 ± 0,36
W26 <sup>2014</sup>	365	8,1	0,8	4,4	н/а	н/а	2,8 ± 0,4 **	-34	3,61	10,8	2,38 ± 0,05	3,04 ± 0,45
W36 <sup>2014</sup>	348	8,2	2,7	5,2	25,01 ± 0,47	-11,7	5,8 ± 0,4 *	-62	3,56	59,1	2 ± 0,04	4,81 ± 0,62
Lo <sup>2014</sup>	790	9	1,8	4,7	37,03 ± 0,67	-11,2	5,4 ± 0,8 **	н/а	5,25	26,4	1,78 ± 0,04	5,94 ± 0,84
Le <sup>2012</sup>	209	8,2	6	5	51,67 ± 0,63	-11,5	0,3 ± 0,05 **	-24	2,61	165	1,7 ± 0,03	1,43 ± 0,21

Примечания: 1. <sup>14</sup>C, pmc — ненормализованное значение активности <sup>14</sup>C. 2. Возраст: \* — <sup>14</sup>C, \*\* — <sup>234</sup>U-<sup>238</sup>U. 3. н/а — не анализировались, н/в — не вычислялись.

методом. Основное уравнение для датирования подземных вод:

$$t = -\frac{1}{\lambda_{14}} \ln \frac{{}^{14}C_{TDIC}}{{}^{14}C_0},$$

где  $t$  – время (возраст) пребывания подземных вод в водоносном горизонте,  $\lambda_{14}$  – постоянная распада  ${}^{14}C$ ,  ${}^{14}C_{TDIC}$  – отношение измеренной активности радиоуглерода в общем растворенном неорганическом углероде (TDIC) к активности стандарта современного углерода,  ${}^{14}C_0$  – начальное значение  ${}^{14}C_{TDIC}$  в области питания [10].

При этом использовались следующие модели определения  ${}^{14}C_0$ : 1) для  $\delta^{13}C < 0,5$  ( $\delta^{13}C_g + \delta^{13}C_s$ ) – модель Моок, учитывающая изотопный обмен между почвенным  $CO_2$  и TDIC (индексы «g» и «s» – почвенный  $CO_2$  и твердые карбонатные минералы соответственно); 2) для  $\delta^{13}C > 0,5$  ( $\delta^{13}C_g + \delta^{13}C_s$ ) – модель Han and Plummer с учетом изотопного обмена между твердыми карбонатами и TDIC.

Кроме того, модель баланса массы была использована для оценки времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте в окислительных для U условиях уран-изотопным методом.

Основные расчетные уравнения [14; 15]:

$$t = \frac{\ln(k^{-1})}{\lambda_4}, \text{ где } k = 1 - \frac{C^W \cdot R \cdot (AR_t - 1)}{M_s \cdot C^R \cdot p},$$

$\lambda_4$  – постоянная распада  ${}^{234}U$ ,  $C^W$  – измеренная концентрация  ${}^{238}U$  в отобранной пробе воды,  $R$  – коэффициент запаздывания,  $AR_t$  – измеренное отношение активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  в отобранной пробе воды,  $M_s$  – отношение массы минеральной части к массе воды в единичном объеме горной породы,  $C^R$  – концентрация  ${}^{238}U$  в твердой фазе и  $p$  – коэффициент потерь  ${}^{234}U$  при отдаче  ${}^{234}Th$  вследствие распада  ${}^{238}U$  в породе.

$$k = e^{-\lambda_4 t} = 1 - \lambda_4 t \frac{AR_t - 1}{AR_{0R} - 1},$$

где  $AR_{0R}$  – начальное отношение активностей  ${}^{234}U/{}^{238}U$  для изотопов U, мигрирующих в воду из породы [15].

Модель радиоактивного распада  ${}^{234}U$  в водном потоке была использована для оценки времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте в восстановительных для U условиях уран-изотопным методом.

Основное расчетное уравнение приобретает следующий вид [11]:

$$t = \frac{1}{R\lambda_4} \ln \frac{AR_0 - 1}{AR_t - 1},$$

где  $AR_0$  – максимальное значение отношения активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  в воде вблизи окислительно-восстановительного барьера.

**Результаты.** Подземные воды на склоне СДВ (рис. 2, б, г; табл. 2) представляют собой пресную воду: Eh –68...+106 мВ, pH 7,7–9,1 и щелочность 1,0–5,2 ммоль/л. Время (возраст) пребывания этой воды ( $0,3 \pm 0,05$ )–( $16,4 \pm 2,4$ ) тыс. лет. Характеризуется очень низкой концентрацией железа (4–203, в среднем 41 мкг/л), среднее отношение активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  (1,3–5,9, в среднем 3) и сравнительно высокая концентрация U (0,3–12,5, в среднем 5,4 мкг/л). На дне СДВ, около окислительно-восстановительного барьера, возраст соленой воды ( $16,6 \pm 2,4$ )–( $33 \pm 2,3$ ) тыс. лет, M 4–13 г/л, Eh –38...+2 мВ, pH 7,4–7,8 и щелочность 1,7–4,2 ммоль/л. Отмечаются максимальные концентрации U (7,2–15,4, в среднем 12 мкг/л) и Fe (0,4–1,9, в среднем 0,8 мг/л), а также высокие отношения активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  (4,8–7,2, в среднем 5,9). Ниже по потоку подземных вод от окислительно-восстановительного барьера находятся самые древние (возраст от  $80 \pm 14$  до  $460 \pm 70$  тыс. лет) и соленые (M 9–22 г/л) воды. Eh находится в диапазоне –23...–151 мВ, pH 7,6–9, щелочность 0,15–0,92 ммоль/л. Отмечаются минимальные концентрации U (0,1–1,4, в среднем 0,4 мкг/л) и максимальные – Fe (0,7–8,0, в среднем 3,7 мг/л). Отношения активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  уменьшаются от  $7,16 \pm 0,94$  до  $2,97 \pm 0,45$ .

Ниже окислительно-восстановительного барьера, на дне СДВ, уран восстанавливается до  $U^{4+}$  и выпадает в осадок (рис. 2, б), его концентрация в породах достигает 20,9 мг/кг, а отношение активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  в породах уменьшается до 0,5–0,9 (рис. 2, а, в; табл. 1). Однако полного осаждения не происходит, потому что процесс потери  ${}^{234}U$  при распаде  ${}^{238}U$  в породе продолжается и оба изотопа U попадают в воду. На каждый атом  ${}^{234}U$  в породе приходится ~ 18 000 атомов  ${}^{238}U$ , поэтому атомы отдачи неизбежно сталкиваются с другими атомами  ${}^{238}U$  и выбивают их из кристаллической решетки, создавая область разупорядочения. Атомы урана из этой области в первую очередь переносятся в воду, что приводит к нарушению радиоактивного равновесия в воде. Доказательством того, что атомы отдачи не вылетают в воду изолированно, а увлекают за собой определенное количество атомов  ${}^{238}U$ , служит тот факт, что отношение активностей изотопов  ${}^{234}U/{}^{238}U$  в воде в восстановительных условиях обычно не превышает 10–20. Это возможно, если 1000–2000 атомов  ${}^{238}U$  переносятся в воду с каждым атомом отдачи  ${}^{234}Th$  [15].

Максимальное значение  ${}^{234}U/{}^{238}U$  в подземных водах, расположенных непосредственно вблизи редокс-барьера, оценивается в  $7,16 \pm 0,94$  (пр. М1<sup>2014</sup> в табл. 2). В других пробах отношение  ${}^{234}U/{}^{238}U$  ниже, а именно от  $6,72 \pm 1,05$  до  $2,97 \pm 0,45$  (рис. 2, г; табл. 2), что предполагает больший возраст подземных вод в этих пробах в соответствии с простой моделью радиоактивного распада  ${}^{234}U$  в водном потоке.

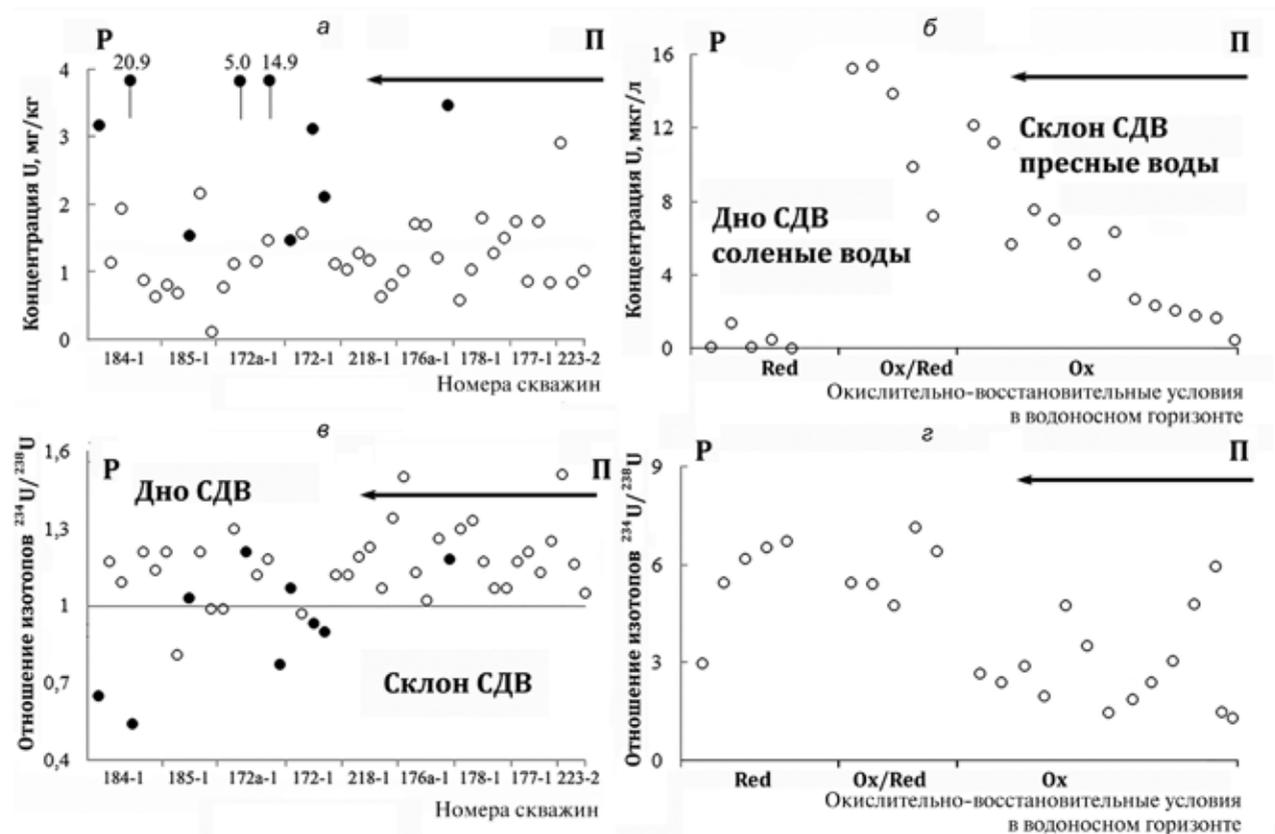


Рис. 2. Распределение концентраций U и отношения активностей его изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в водоносном горизонте отложений падунской свиты венда: область питания на водоразделе – склон СДВ и дно СДВ – разгрузка в долине реки  
 а, в – горные породы: красноцветные (пустые кружки) и зеленоцветные (черные кружки); б, г – подземные воды. Стрелки указывают направления: перераспределения урана (а, в) и потока подземных вод (б, г). Буквами обозначены: области питания (П) и разгрузки (Р), окислительные (Oх) и восстановительные (Red) условия

Содержание U в красноцветной породе 0,11–2,89 мг/кг, в среднем 1,2 мг/кг (табл. 1), а в зеленоцветной породе – 1,52–20,9 мг/кг, в среднем 6,17 мг/кг. Отношение активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в красноцветной породе 0,87–1,51, в среднем 1,16. Значение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в зеленоцветной породе 1,18–0,54, в среднем 0,92. Среднее содержание U на склоне СДВ – 1,36 мг/кг, отношение активностей  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  – 1,2; средние значения на дне СДВ – 3,07 и 1,03 соответственно (табл. 1; рис. 2, б, г).

Среднее содержание Fe в 18 пробах красноцветных алевролитов на склоне СДВ – 3,67 % [13]; в двух пробах из скважин 184-1 на дне СДВ в красноцветной породе – 2,33 %; в зеленоцветной породе – 1,83 %.

**Обсуждение результатов.** В верхнем венде продукты выветривания горных пород были перенесены в район исследований с близлежащей восточной оконечности Балтийского щита и отложены вместе с захороненным органическим веществом. В последующие геологические периоды (верхний девон – нижний карбон) СДВ так же находилась в прибрежных морских и озерных обстановках в условиях жаркого влажного климата [4]. В таких бескислородных средах условия раннего диагенеза способствовали восстановлению  $\text{U}^{6+}$  до

труднорастворимого  $\text{U}^{4+}$ , что снижало концентрации U в поровых водах осадочных пород [7]. Этот период вообще был наиболее благоприятным для формирования гипергенных (гидрогенных) руд [3; 6]. По-видимому, в это время и происходил основной поток урана в исследуемую область и его осаждение в результате гидролиза, адсорбции на природных сорбентах и изменения окислительных условий окружающей среды на восстановительные.

Трансгрессивный период в среднем карбоне – перми привел к формированию покрова терригенно-карбонатных отложений (см. рис. 1), однако в течение длительного континентального перерыва в мезозое – плиоцене образовалась палеодолина СДВ. Ее глубина могла достигать 250–300 м. Глубина палеодолины и ее плиоценовый возраст подтверждаются данными по другим палеодолинам Восточно-Европейской платформы [1; 2], в пределах которой палеозойские отложения были эродированы, а вендские – выведены на поверхность (см. рис. 1).

Процессы химического выветривания вендских отложений привели к образованию мощной зоны окисления, развившейся выше –250 абс. м. Этот период, вероятно, обеспечил основное перераспределение урана, накопленного во время палеозоя в водоносном горизонте отложений

падунской свиты СДВ. Обратная корреляция между концентрациями урана и железа типична для отложений падунской свиты венда (см. выше). Это является результатом удаления U со склонов СДВ в окислительных условиях и его накопления на дне СДВ в восстановительных, а также накопления Fe на склонах и удаления со дна. В итоге значительная часть равновесного U на склонах СДВ была заменена вновь образованным гидрогенным U (выпавшим в осадок из подземных вод) с начальным отношением активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , примерно равным значению  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в современных пресных подземных водах ( $AR_0 = 3$ ), и начальным содержанием урана, соответствующим фоновым значениям для алевролитов и песчаников Русской плиты ( $U_0 = 2,6$  мг/кг) [5]. Окончание периода соосаждения гидрогенного урана с гидроксидом железа на склонах палеодолины можно оценить по уравнению [11]:

$$t_1 = \frac{1}{\lambda_4} \ln \frac{AR_0 - 1}{AR_t - 1},$$

где  $\lambda_4 = 2,8263 \cdot 10^{-6}$  (лет $^{-1}$ );  $AR_t$  – среднее значение отношения активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в красноцветных породах = 1,16 (см. табл. 1).

Получается  $t_1 = 0,9$  млн лет, что должно примерно соответствовать периоду резкого похолодания в регионе и заполнению палеодолины глинистым материалом [18]. Длительность последующего удаления гидрогенного урана со склонов СДВ можно оценить по уравнению [15]:

$$t_2 = \frac{C^W \cdot R}{R_d \cdot M_s \cdot C^R},$$

где  $C^W$  – концентрация U, перешедшего из красноцветных пород в воду за время  $t_2$ :  $C^W = (U_0 + U_t)$ , где  $U_0 = 2,6$  мг/кг (см. выше) и  $U_t$  – среднее содержание U в красноцветных породах СДВ (1,2 мг/кг) (см. табл. 1). Соответственно,  $C^W = (2,6 + 1,2) = 3,8$  мг/кг;  $M_s = 9,2$ ;  $C^R$  – средняя концентрация U в твердой фазе за период времени  $t_2$ :  $C^R = (U_0 + U_t) : 2 = (2,6 + 1,2) : 2 = 1,9$  мг/кг;  $R_d$  – скорость растворения U, определяется из ранее полученных значений для соотношений  $R : p = 24$ ;  $R_d : p = 3,6 \cdot 10^{-6}$  лет $^{-1}$  [15].

Получаем  $t_2 = 0,5$  млн лет. Разница ( $t_1 - t_2$ ) примерно соответствует продолжительности оледенений и морских трансгрессий за последние 0,9 млн лет, когда движение подземных вод в водоносном горизонте отложений падунской свиты венда было значительно заторможено или даже отсутствовало [9]. Удаления урана не происходило, но радиоактивный распад продолжался.

Более низкие значения среднего отношения активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в зеленоцветных алевролитах (0,92) (см. табл. 1) можно объяснить тем, что эти отложения достигли устойчивого состояния отношения активности  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , которое зависит только от их размера (средний размер зерна  $\approx 30$  мкм) [8], поскольку они

находились в восстановительных условиях более 1 млн лет. Более высокое содержание урана в них по сравнению с красными алевролитами свидетельствует о значительной изменчивости проницаемости водоносного горизонта, в результате чего они были удалены от путей фильтрации подземных вод и сохранили уран. Подобная ситуация типична для сохранившейся до наших дней линзы промышленных йодных вод (проба Bb<sup>2003</sup>), источником которой являются йодсодержащие водоросли из Микулинского межледникового бореального моря [16].

В заключение следует еще раз отметить, что целью данной работы являлась оценка направленности эволюции уран-изотопного состава горных пород и подземных вод в плейстоцене – голоцене на территории СДВ на основе палеорекострукции геолого-гидрогеологических условий. Установлено, что процессы химического выветривания вендских отложений в течение длительного континентального перерыва в мезозое – плиоцене привели к образованию мощной зоны окисления, развившейся на территории палеодолины выше –250 абс. м. Этот период, вероятно, обеспечил основное перераспределение U, накопленного во время палеозоя в осадочных породах. Прослеживается обратная корреляция между концентрациями U и Fe. Она является результатом выноса U со склонов палеодолины в окислительных условиях и его накопления на дне в восстановительных, наряду с увеличением Fe на склонах и удалением со дна палеодолины. Почти весь U на склонах мог быть заменен новообразованным гидрогенным U с более высоким отношением активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Окончание периода соосаждения гидрогенного урана с гидроксидом железа на склонах палеодолины закончилось по расчетам 0,9 млн лет назад. После этого его растворение и десорбция происходили со склонов в периоды без оледенений и морских трансгрессий. Повышенные концентрации U сохраняются в восстановленных линзах на дне палеодолины. Следовательно, для подземных вод вблизи окислительно-восстановительного барьера характерны наиболее высокие концентрации U и активности изотопа  $^{234}\text{U}$ , затрудняющие их использование для питьевых и лечебных целей. В этих районах наиболее опасным является подтягивание подземных вод из нижележащих горизонтов. Кроме того, концентрации урана в воде коррелируют со временем их нахождения в водоносном горизонте, повышающемся в направлении от областей питания на водоразделах к областям разгрузки в реки. Поэтому наиболее безопасны в радиологическом отношении – подземные воды, тяготеющие здесь к областям питания.

Обсуждаемые в статье результаты получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-05-00045 А и Министерства образования и науки России (проект АААА-А19-119011890018-3).

1. Горецкий Г. И. Аллювий великих антропогенных прарек Русской равнины. — М.: Наука, 1964. — 415 с.
2. Каштанов С. Г. Новые данные к истории развития Палеокамы // ДАН СССР. — 1956. — Т. 106. — С. 708–711.
3. Михайлов Б. М., Горбачев Б. Ф., Харлашин А. П. Прогнозная оценка зон гипергенеза на твердые полезные ископаемые при геологической съемке масштаба 1 : 50 000–1 : 200 000. — СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. — 76 с.
4. Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / под ред. Б. М. Келлер, А. Ю. Розанова. — М.: Наука, 1980. — 119 с.
5. Смыслов А. А., Моисеенко У. И., Чадович Т. З. Тепловой режим и радиоактивность Земли. — Л.: Недра, 1979. — 345 с.
6. Требования по составлению карты рудоносности зон гипергенеза масштаба 1 : 1 000 000 в комплект Госгеолкарты-1000 (третьего поколения) / Г. М. Шор, В. В. Старченко, Е. П. Миронюк и др. — СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. — 47 с.
7. Barnes C. E., Cochran J. K. Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1993. — Vol. 57. — Pp. 555–589.
8. DePaolo D. J., Maher K., Christensen J. N., McManus J. Sediment transport time measured with U-series isotopes: Results from ODP North Atlantic drift site 984 // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2006. — Vol. 248. — Pp. 394–410.
9. Ehlers J., Astakhov V., Gibbard P. L., Mangerud J., Svendsen J. I. GLACIATIONS. Middle Pleistocene in Eurasia // *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Encyclopedia of Quaternary Science.* — Amsterdam: Elsevier, 2013. — Pp. 172–179.
10. Han L. F., Plummer N. A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater // *Earth-Sci. Rev.* — 2016. — Vol. 152. — Pp. 119–142.
11. Ivanovich M., Fröhlich K., Hendry M. J. Uranium-series radionuclides in fluids and solids, Milk River aquifer, AB, Canada // *Appl. Geochem.* — 1991. — Vol. 6. — Pp. 405–418.
12. Keatley A. C., Scott T. B., Davis S., Jones C. P., Turner P. An investigation into heterogeneity in a single vein-type uranium ore deposit: Implications for nuclear forensics // *J. Environ. Radioact.* — 2015. — Vol. 150. — Pp. 75–85.
13. Malov A. I. Water-Rock Interaction in Vendian Sandy-Clayey Rocks of the Mezen Syncline // *Lithol. Miner. Resour.* — 2004. — Vol. 39. — Pp. 345–356.
14. Malov A. I. The use of the geological benchmarks to assess the residence time of groundwater in the aquifer using uranium isotopes on the example of the Northern Dvina basin // *Lithol. Miner. Resour.* — 2013. — Vol. 48. — Pp. 254–265.
15. Malov A. I. Estimation of uranium migration parameters in sandstone aquifers // *J. Environ. Radioact.* — 2016. — Vol. 153. — Pp. 61–67.
16. Malov A. I. Evolution of the groundwater chemistry in the coastal aquifers of the south-eastern White Sea area (NW Russia) using  $^{14}\text{C}$  and  $^{234}\text{U}$ – $^{238}\text{U}$  dating // *Science of the Total Environment.* — 2018. — Vol. 616–617. — Pp. 1208–1223.
17. Malov A. I., Bolotov I. N., Pokrovsky O. S., Zykov S. B., Tokarev I. V., Arslanov K. A., Druzhinin S. V., Lyubas A. A., Gofarov M. Y., Kostikova I. A. et al. Modeling past and present activity of a subarctic hydrothermal system using O, H, C, U and Th isotopes // *Appl. Geochem.* — 2015. — Vol. 63. — Pp. 93–104.
18. Markova A. K., Vislobokova I. A. Mammal faunas in Europe at the end of the Early – Beginning of the Middle Pleistocene // *Quat. Int.* — 2016. — Vol. 420. — Pp. 363–377.
19. Porcelli D. Investigating groundwater processes using U- and Th-series nuclides // *Radioact. Environ.* — 2008. — Vol. 13. — Pp. 105–153.
20. World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposit Classification // IAEA-TECDOC-1629. — Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency. — 2009. — 117 p.

16. Malov A. I. Evolution of the groundwater chemistry in the coastal aquifers of the south-eastern White Sea area (NW Russia) using  $^{14}\text{C}$  and  $^{234}\text{U}$ – $^{238}\text{U}$  dating. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 616–617, pp. 1208–1223.
17. Malov A. I., Bolotov I. N., Pokrovsky O. S., Zykov S. B., Tokarev I. V., Arslanov K. A., Druzhinin S. V., Lyubas A. A., Gofarov M. Y., Kostikova I. A. et al. Modeling past and present activity of a subarctic hydrothermal system using O, H, C, U and Th isotopes. *Appl. Geochem.*, 2015, vol. 63, pp. 93–104.
18. Markova A. K., Vislobokova I. A. Mammal faunas in Europe at the end of the Early – Beginning of the Middle Pleistocene. *Quat. Int.*, 2016, vol. 420, pp. 363–377.
19. Porcelli D. Investigating groundwater processes using U- and Th-series nuclides. *Radioact. Environ.*, 2008, vol. 13, pp. 105–153.
20. World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposit Classification. IAEA-TECDOC-1629. Vienna, Austria, International Atomic Energy Agency, 2009, 117 p.

---

*Малов Александр Иванович* – доктор геол.-минерал. наук, доцент, гл. науч. сотрудник, Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. академика Н. П. Лавёрова Российской академии наук (ФИЦКИА РАН). Наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000, Россия. <malovai@yandex.ru>

*Malov Aleksandr Ivanovich* – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor, Chief Researcher, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research (FCIARctic). 23 Naberezhnaya Severnoy Dviny, Arkhangelsk, 163000, Russia. <malovai@yandex.ru>