

УДК 551.464.679:594.1

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НАКОПЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ КАСПИЙСКИМИ МОЛЛЮСКАМИ

М. В. Хлопкова, Т. А. Асварова

Прикаспийский институт биологических ресурсов ДНЦ РАН

Полученные данные по содержанию урана и тория в карбонатном веществе раковин вымерших и современных моллюсков дагестанского побережья Среднего и Северного Каспия, в кораллах, диатомитах и пеплах плио-плейстоценовых отложений позволяют анализировать накопление радиоактивных элементов организмами в разные периоды геологического времени и предполагать связь с вулканогенной активностью на территории Дагестана. Выявлены биогенные и абиогенные факторы накопления естественных радионуклидов в раковинах моллюсков. Основным источником урана в море являются эндогенные процессы.

The obtained data on the content of uranium and thorium in carbonate substance of extinct and modern mollusks shells of Dagestan coast of the Middle and Northern Caspian Sea; in corals, diatomites and ashes of plio-pleistocene sediments - allow to analyze accumulation of radioactive elements by organisms in different periods of geological time and to assume connection with volcanogenic activity in Dagestan. Biogenic and abiogenic factors of accumulation of natural radionuclides in mollusks' shells are revealed. The main sources of uranium in the sea are endogenous processes.

Ключевые слова: двустворчатые моллюски *Didacna*; Каспийское море; накопление урана и тория.

Keywords: *Didacna bivalve* mollusks; the Caspian sea; uranium and thorium accumulation.

Существует несколько достаточно противоречивых схем накопления урана в осадках [1–3]. Известно, что уран существует в водах морей и океанов в форме устойчивых комплексных анионов  $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{-2}$  и  $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_3^{-4}$  [1, 4]. Поведение водорастворимого урана в значительной мере контролируется рН (7–11) среды и концентрацией сероводорода. Исходя из этого, В.М. Гольдшmidt [1] сформулировал положение о механизме накопления осадочного гидрогенного урана. В восстановительных условиях в присутствии сероводорода растворенный в морской воде уран восстанавливается до нерастворимой окиси четырехвалентного урана  $\text{UO}_2$  и выпадает в осадок. Наличие повышенных концентраций урана в обогащенных ОВ осадках ряда современных сероводородных бассейнов и в отложениях древних бассейнов, которые также характеризовались условиями сероводородного заражения, явилось подтверждением предложенной схемы хемогенного накопления урана [1, 3].

Однако преобладающий объем современных и древних осадков с низкими концентрациями ОВ образовался в окислительных условиях. Реже в слабовосстановительных геохимических фациях, даже при полном отсутствии следов сероводородного заражения, в придонных водах содержится основная часть рассеянного осадочного урана. Таким образом, схема хемогенного накопления осадочного урана не может объяснить накопления резко преобладающей массы осадочного урана как в современных, так и в древних осадках. Исследования Г.Н. Ватурина [2] свидетельствуют об отсутствии какой-либо связи между распределением урана в осадках и сероводорода в иловых водах Черного моря. Довольно популярная до сих пор точка зрения о хемогенном накоплении осадочного урана в восстановительных условиях совершенно неприемлема для большей части осадков с низкими концентрациями ОВ, а также для осадков, обогащенных сапропелевым ОВ, которые действительно формировались в условиях сероводородного заражения.

С.Г. Неручевым [3] была высказана точка зрения о возможности прижизненного, биохимического накопления урана и ряда сопровождающих его элементов планктонными организмами. К этой идее накопления урана исследователи обращались не раз, но большинство относится к ней негативно. Мы придерживаемся взглядов С.Г. Неручева относительно накопления урана

раковинами моллюсков. При жизни организмов ведущими факторами являются видовые особенности накопления и арагонитовая структура раковин; после гибели, при диагенезе – накопление или вымывание урана, в зависимости от pH среды. Линейная зависимость между накоплением урана организмами и его концентрацией в воде отвечает известному положению радиобиологии, согласно которому коэффициент биологического накопления радиоизотопов определяется видовой принадлежностью организмов и остается постоянным в широком диапазоне изменения концентраций радионуклидов в воде – именно благодаря этому происходит накопление урана в организмах [3].

Уран поступает в морскую воду древнего и современного Каспия из глубинных источников с вулканогенными продуктами и гидротермальными растворами из разломов на дне Каспия, а также, в меньшей степени, с терригенным стоком с урановых провинций.

Количество данных, характеризующих накопление организмами природного урана и тория, ограничено, хотя имеется большой экспериментальный материал по накоплению организмами искусственных радиоизотопов, поступающих в воды бассейнов при выпадении радиоактивных осадков или из промышленных ядерных установок. Новый источник техногенного радиоактивного заражения окружающей среды обнаружен исследователями в последнее время – это нефтегазодобыча, сопровождающаяся выносом на дневную поверхность естественных радиоизотопов вместе с углеводородной продукцией. Чем больше глубина перфорации при нефтегазодобыче, тем выше общая минерализация и содержание радиоизотопов вод глубоких горизонтов. Большинство нефтяных месторождений приводит к радиоактивному загрязнению окружающей среды при добыче, сбросе попутных вод [5–7].

В морских организмах концентрация урана выше, чем в морской воде, но ниже, чем во взвешях и донных осадках. Концентрация урана в воде Каспийского моря  $(3-10) \cdot 10^{-6}$  г/л. В водах Каспия и его донных осадках содержание урана в 5–7 раз выше, чем в других морях. Концентрация урана в раковинах современных моллюсков океана колеблется от  $0.01 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  % [2, 8]. Концентрация урана в раковинах древнекаспийских моллюсков Азербайджана достигает в среднем  $0.41 \cdot 10^{-4}$  % [9].

Целью наших исследований являлось изучение закономерностей распределения урана и тория в раковинах современных и древних моллюсков; выявление биогенных и абиогенных факторов накопления естественных радионуклидов.

Сбор живых особей моллюсков проводился по основному гидробиологическим разрезами и в кутовой части Сулакского залива. Конхилиофауна отбиралась на разрезах – обнажениях по долинам рек Манас-озень, Ачи-су, Черкес-озень, Шура-озень, Рубас-чай, Сулак; на побережье Каспийского моря, в районе озера Турали. В работе использованы коллекции современных и хвалынских моллюсков Северного Каспия. Собрано 52 пробы, более 1500 раковин моллюсков. Диатомиты, ракушечники и пеплы отобраны в Табасаранском, Буйнакском и Левашинском районах, кораллы обнаружены в Каякентском районе.

Содержание урана и тория определялось радиохимическим методом (без предварительного озоления при температуре  $500^{\circ}\text{C}$ ) с помощью ионообменных колонок с анионитом ЭДЭ-10П и последующим колориметрированием с арсеназо III на фотоэлектрическом колориметре КФК-2МП,  $\lambda = 670$  нм [10]. Для определения карбонатов использовали кальциметр ТУ 25-11-1106-75. Проведен анализ карбонатного вещества раковин моллюсков, ракушечников, пеплов, кораллов и диатомитов в 3–6 повторностях.

Для определения меры способности живых моллюсков накапливать уран в раковинах вычислялись коэффициенты биологического поглощения (КБП), определяемые как отношение концентрации элемента в раковине к концентрации в воде [2–4]. Вычисленные для некоторых видов КБП показывают, что способность к накоплению урана в раковинах различна и колеблется в пределах от 10 до 78. Коэффициенты биологического поглощения урана моллюсками океана по Батурину Г.Н. [2] колеблются от 3 до 190, в среднем 36. К.Ф. Оглобин [4] приводит еще более высокие средние коэффициенты накопления урана моллюсками: 33 для

Балтийского моря, 120 для Черного моря, 55 для Каспийского моря, 24 для Японского моря и 130 для Индийского океана.

Содержание урана в раковинах зависит от биологических особенностей семейств, родов и видов. Один и тот же вид моллюска на участке менее ураноносном может содержать урана больше, чем на участке со сравнительно высокой концентрацией этого элемента. Раковины молодых особей до половой зрелости всегда содержат урана в 1.2–2 раза больше, чем раковины взрослых моллюсков. Такая тенденция наблюдается как у современных, так и у вымерших двустворок вне зависимости от геологического возраста, фациальных условий залегания раковин и места обитания. У вида *Didacna pr. protracta* Среднего и Северного Каспия близкие значения накопления этого элемента. В хвалыни в Северном Каспии наблюдалось повышенное содержание урана, а закономерности накопления в онтогенезе такие же (см. таблицу). Накопление урана в раковинах современных моллюсков дагестанского побережья Среднего Каспия в 2–4 раза больше, чем в Северном Каспии.

Уран образует с углекислой составляющей арагонита стойкие соединения, и в таких раковинах его накапливается больше, чем в кальцитовых. Если в раковинах моллюсков сохранилась арагонитовая структура, то концентрация урана в ней, вероятно, отражает прижизненное накопление этого элемента. При диагенетических процессах во время захоронения раковин часть карбоната (при изменении pH) может переходить в кальцит – менее устойчивое соединение, из которого уран легко вымывается или происходит его избыточное накопление.

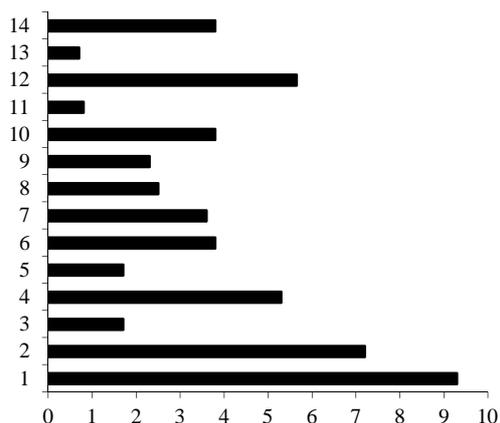
**Содержание в раковинах вымерших моллюсков урана, тория, Th/U, U/C<sub>орг.</sub>, U/CaCO<sub>3</sub> отношения, КН U**

Раковины	Геологический возраст, место сбора		U n·10 <sup>-4</sup> %	Th n·10 <sup>-4</sup> %	Th/ U	U/C <sub>орг.</sub> n·10 <sup>-5</sup>	U/CaCO <sub>3</sub> n·10 <sup>-7</sup>	*КН U
<i>Didacna baeri</i>	Средний Каспий	Ново-каспийские отложения	5.6	1.6	0.3	70	24	1.93
<i>Didacna trigonoides prae-trigonoides</i>		Верхняя хвалынь	3.8	0.8	0.2	42	36	1.31
<i>Didacna parallella</i>		Нижняя хвалынь	2.3	1.0	0.44	51	8.0	0.95
<i>Didacna protracta oblonga</i> молодые 3 года, взрослые 7 лет	Северный Каспий	Нижняя хвалынь, Чограй,	8.6	1.4	0.16	159	32	0.9
<i>Didacna protracta submedia</i>			5.65	1.3	0.23	59	47	0.8
<i>Monodacna</i>			0.9	0.44	0.49	5.6	3.0	0.7
<i>Didacna surachanica</i>	Верхний хазар	Черкесозень	2.4	1.69	0.7	57	9	1.0
<i>Didacna nalivkini</i>		Шураозень	3.60	0.88	0.24	49	11	1.03
<i>Didacna vulgaris</i>	Нижний хазар,	Паласасырт	3.8	1.2	0.3	47.5	13	0.9
<i>D. paletrigonoides</i>		Ачи-су	1.7	1.14	0.67	15.4	5.0	0.7

<i>Dreissena rostriformis</i>		р. Манас-озень, средн. горизонт	2.2	1.1	0.5	28	7.0	1.0
<i>Didacna shuraosenica</i>			1.40	0.98	0.7	35	12	1.05
<i>Didacna eulachia</i>	Бакинские отложения	Рубасчай, балка Шор-дере	5.3	1.5	0.3	82.8	21	1.23
<i>Didacna parvula</i>		Долина р. Сулак	1.7	1.12	0.66	72	6.0	0.8
<i>Didacnoides</i>	Акчагыл		7.2	1.7	0.24	48	25	1.2
<i>Akchagylica subcaspia</i>			9.3	1.4	0.15	116	29	1.22

\*КН U - коэффициент накопления урана из грунта.

В раковинах некоторых акчагыльских, верхнебакинских и верхнехазарских моллюсков дагестанского побережья Среднего Каспия относительно высокое содержание урана  $(4-9.3) \cdot 10^{-4} \%$  (см. рисунок). Обусловлено это, очевидно, продуктами вулканической деятельности (пеплы, гидротермальные растворы, обломки пород магматического происхождения, из которых уран мигрирует в воду, а затем захватывается моллюсками), Th/U отношения в моллюсках 0.15-0.24.



Изменение содержания урана в раковинах моллюсков Дагестана от акчагыльских до современных отложений.

По оси абсцисс - концентрация урана в раковинах,  $10^{-4} \%$ . По оси ординат - виды моллюсков:

1 - *Akchagylica*, верхний плиоцен, акчагыльские ( $N_{2ak}$ ); 2 - *Didacnoides*, акчагыльские ( $N_{2ak}$ ); 3 - *Didacna parvula*, ранний плейстоцен, нижнебакинские ( $Q_{1b_1}$ ); 4 - *D. eulachia*, верхнебакинские ( $Q_{1b_2}$ ), р. Рубас-чай; 5 - *D. paleotrigonoides*, нижнехазарские ( $hz_1$ ), р. Ачи-су; 6 - *D. vulgaris*, нижнехазарские ( $hz_1$ ), Палас-сырт; 7 - *D. nalivkini*, верхнехазарские ( $hz_2$ ), р. Шура-озень; 8 - *D. surachanica*, верхнехазарские ( $hz_2$ ), р. Черкес-озень; 9 - *D. parallella*, нижнехвалынские ( $hv_1$ ), оз. Турали; 10 - *D. praetrigonoides*, позднехвалынские ( $hv_2$ ), оз. Турали; 11 - *D. trigonoides*, нижние слои, новокаспийские

На содержание урана в раковинах влияют и другие факторы, например характер грунта, соотношение органических веществ, pH, сероводородное заражение при недостатке аэрации, выход гидротермальных вод по тектоническим разломам, проходящим по дну Каспия.

Даже при отсутствии прямых проявлений вулканизма или гидротермальной деятельности на дне бассейнов, в которых происходило интенсивное накопление планктоногенного органического вещества, фосфора, урана, высокая сейсмическая активность дна бассейнов в эти эпохи является несомненным свидетельством значительного влияния глубинных факторов. В этой связи большой интерес представляет изменение состава подземных вод при сейсмической активности в море [3, 13]. При размыве урановых провинций естественный  $U^{238}$  с терригенным стоком также попадает в воды Каспия.

У верхнехазарского моллюска *Didacna nalivkini* обнаружено повышенное содержание урана и минимальное содержание тория, что может быть связано с ураноносностью среды обитания и с условиями залегания осадков. Относительно высокое содержание урана в некоторых раковинах дидакн, можно объяснить вулканогенными процессами того времени. Это подтверждается исследованиями образцов пеплов в этих же районах. Так, работами Института геологии ДНЦ РАН в

2006–2010 гг. впервые установлены в Центральном Дагестане позднекайнозойские вулканические пеплы с признаками местного образования. Выявлено, что пеплы сопровождаются образованием карбонатных желваков с пепловым материалом, кремнисто-карбонатными породами, в том числе диатомитами. На Урминском плато (синклиналь) имело место образование пеплов в подводных условиях [11]. В наших исследованиях в раковинах из долины реки Шура-озень, диатомитах из долины реки Холагорк (Урминская синклиналь) мы видим повышенное содержание урана, следует отметить, что на этих же территориях найдены вулканические пеплы. В пеплах содержание урана от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $6.0 \cdot 10^{-4}$  %, тория от  $0.48 \cdot 10^{-4}$  до  $8.05 \cdot 10^{-4}$  %. Поступление урана и тория в морскую воду древнего и современного Каспия происходит из глубинных источников. К примеру, можно привести радиоактивные аномалии Талгинской и Берикейской нефтегазоносных площадей [7].

В палеогеновых кораллах и третичных диатомитах (отложениях древних диатомовых водорослей) содержание урана и тория выше, чем в более молодых четвертичных диатомитах и моллюсках.

Кларковые значения в карбонатных породах U –  $2.3 \cdot 10^{-4}$  %, Th –  $1.8 \cdot 10^{-4}$  %, Th/U – 0.78 [12]. Th/U отношения – величина постоянная для земной коры 3.7–4.5, если соотношения изменены – нарушено радиоактивное равновесие. Для живых организмов соотношения иные. В зонах активного вулканизма тория в моллюсках накапливается больше, нарушается Th/U равновесие: Th/U отношения могут быть завышены 3.8 или низкие Th/U 0.11–0.16 [13]. По нашим данным, Th/U отношения в современных моллюсках от 0.14 до 1.25, в древних моллюсках Th/U от 0.15 до 0.70 (см. таблицу). Пониженные Th/U отношения апшерон-акчагыльских моллюсков 0.15–0.24 свидетельствуют о вулканической деятельности в тот период. В третичных диатомитах Th/U 0.42–0.46, в четвертичных – 0.64, в кораллах – 0.3. Уменьшение величины Th/U в верхнем хазаре обусловлено уменьшением количества тория, такие изменения также могут свидетельствовать о вулканических процессах в те времена.

U/CaCO<sub>3</sub> отношения у современных моллюсков от 2 до  $31 \cdot 10^{-7}$ , у древних – от 3 до  $47 \cdot 10^{-7}$  (см. таблицу). Высокие значения U/C<sub>орг.</sub>  $(4-7) \cdot 10^{-4}$  % в осадках Каспийского моря обусловлены повышенной концентрацией урана в воде. В алевритовых осадках с концентрацией U менее  $5 \cdot 10^{-4}$  % значения U/C<sub>орг.</sub> составляет  $2.8 \cdot 10^{-4}$  %. Наши исследования показали, что значение U/C<sub>орг.</sub> для современных моллюсков –  $(7.1-45) \cdot 10^{-5}$ , для древних –  $(5.6-159) \cdot 10^{-5}$  %. К.Ф. Оглоблин [4] определял U/C<sub>орг.</sub>  $(15.4-8.5) \cdot 10^{-5}$  для современных моллюсков.

Параметром биогенной миграции урана является коэффициент накопления (КН), определяемый как отношение концентрации элемента в раковине к концентрации в грунте [4]. Для исследованных нами моллюсков КН от 0.7 до 1.93 (см. таблицу).

На рисунке отражены закономерности накопления урана в раковинах у разных групп дидакн. У мелководных тригоноидных моллюсков, обитающих на песчаных грунтах при хорошей аэрации, наблюдаются пониженные концентрации урана  $(0.7-1.7) \cdot 10^{-4}$  %. КБП урана составляет 12–23, КН урана у древних тригоноидных дидакн составляет 0.7–1.3.

У относительно глубоководных видов дидакн происходит повышение содержания урана  $(4.2-5.65) \cdot 10^{-4}$  %. Коэффициент биологического поглощения урана (КБП) при жизни современных моллюсков составляет 40–70; коэффициент накопления (КН) урана у древних моллюсков тех же групп 1–1.93 (см. таблицу и рисунок). По глубинным разломам на дне Каспийского моря выходят подземные воды с высокой минерализацией и содержанием естественных радионуклидов. Вероятно, моллюски, обитающие вблизи таких разломов, накапливают в своей раковине повышенные концентрации урана.

Моллюски показывают высокую способность аккумулировать торий (концентрация тория в 10 тыс. раз больше, чем в воде), а это указывает на огромную роль данных гидробионтов в миграционном и концентрационном процессе этого элемента [3, 4]. Некоторая доля тория, содержащаяся в осадках Каспийского моря, имеет, вероятно, биогенное происхождение. Попадая в прибрежные воды с различными минеральными частицами, этот радиоэлемент концентрируется вначале в фито- и зоопланктоне, являющемся пищевым материалом для моллюсков. При прохождении

последних через пищевые пути значительные количества его откладываются в раковинах, обогащая карбонатные донные осадки.

Накопление радионуклидов гидробионтами происходит по двум основным механизмам: биологическому (поглощение живыми организмами в результате жизнедеятельности) и физико-химическому (концентрирование на поверхности организмов, в частности на погибших раковинах; в результате сорбции и соосаждения с макроэлементами) [2–4]. Попадая в морскую воду, уран поглощается моллюсками. После их гибели в процессе диагенеза (при изменении pH) может происходить заражение ураном из грунтовых растворов. На органическом слое раковин (периостракуме) происходит адсорбция соединений урана, замещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{U}^{4+}$  в раковинном арагоните и кальците.

Исследования накопления урана и тория в организмах побережья Среднего и Северного Каспия позволяют сделать следующие выводы:

Накопление радионуклидов в раковинах моллюсков происходит как при жизни, так и после их гибели. Биогенным фактором повышенного накопления урана является арагонитовая структура раковин каспийских моллюсков, образующая с ураном стойкие соединения, в отличие от кальцитовой. В раковинах исследованных моллюсков до половозрелости отмечено повышенное содержание урана и снижение его в старости.

Абиогенными факторами повышенного накопления урана в раковинах моллюсков в процессе жизни являются: илистый грунт с высоким содержанием органики; сероводородное заражение при слабой аэрации на глубинах. Для вымерших моллюсков важным фактором являются ураноносность и pH среды. Уран поступает в морскую воду древнего Каспия из глубинных источников, а также с терригенным стоком с урановых провинций. Торий не обнаруживает закономерностей накопления от вышеназванных факторов.

В раковинах современных моллюсков Каспия выявлены относительно повышенные концентрации природного урана и тория, что связано с техногенным загрязнением – поступлением радионуклидов в море при сбросе попутных вод в процессе добычи нефти, близостью тектонических разломов на дне бассейна.

Изучение накопления природных радиоактивных элементов в ископаемых организмах позволяет решать задачи их концентрирования в осадочных породах различного происхождения и состава, а также реконструировать условия среды обитания этих организмов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт В.М. Геохимические принципы распределения редких элементов // Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах / ред. В.В. Щербина. М.: Изд-во иностранной литературы, 1952. С. 9–16.
2. Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадконакоплении. М.: Атомиздат, 1975. 152 с.
3. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, Ленингр. отд-ние, 1982. 208 с.
4. Оглоблин К.Ф. Закономерности и распространение урана и тория в раковинах современных и ископаемых моллюсков: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Баку, 1975. 26 с.
5. Ахмедов М.И., Абдуллаев М.Ш., Омардибиров О.М. Радиоэкологические проблемы при добыче углеводородного сырья и переработке попутных и геотермальных вод // Материалы науч.-практ. конф. к 55-летию Института геологии ДНЦ РАН «Геология и полезные ископаемые Кавказа». Махачкала, 2011. С. 202–204.
6. Сабанаев К.А., Черкашин В.И. Флюидодинамические особенности формирования залежей УВ в западной части акватории Северного и Среднего Каспия // Материалы XVIII Междунар. науч. конф. по морской геологии «Геология морей и океанов». М.: ГЕОС, 2009. С. 379.
7. Естественная радиоактивная аномалия нефтегазоносной площади Дузлак (Дагестан) / И.М. Газалиев, И.А. Идрисов, М.Р. Бабаев, А.М. Ахмедов // Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. «Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа». Грозный, 2012. С. 299–301.
8. Tatsumoto M., Goldberg F. Some aspects of the marine geochemistry of uranium // J. Geochim. et Cosmochim. Acta. 1959. Vol. 17, N 3–4. P. 27–32.
9. Султанов К.М., Исаев С.А. Палеобиогеохимия моллюсков Азербайджана. Баку: Элм, 1982. 180 с.

10. Попов Д.К., Поникарова Т.М. Методические рекомендации по определению валового урана и тория в породах, почвах и золе растений. Л: Ин-т радиационной гигиены и санитарии Минздрава РФ, 1981. 15 с.

11. Мацапулин В.У., Юсупов А.Р., Черкашин В.И. Позднекайнозойский вулканизм северной окраины орогена Восточного Кавказа (Дагестан) // Вестн. Дагест. науч. центра. 2008. № 32. С. 12-20.

12. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 137 с.

13. Чердынцев В.В. Уран-234. М.: Атомиздат, 1969. 308 с.

*Поступила в редакцию 26.11.2012 г.*

*Принята к печати 18.12.2013 г.*