

В. А. УНКОВСКАЯ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ УРАНА ПО МЕТОДУ
ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 26 VII 1940)

1. Определение урана в золах нефтей. Систематическое исследование пластовых вод, связанных с нефтяными месторождениями, показало, как обычное явление, их повышенную радиоактивность. Изучение нефтеносных районов Кавказа, Южного Урала, Средней Азии и Ухты обнаружило, что ряд вод из буровых скважин этих районов содержит радий в среднем в количестве от $5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ весовых процентов, а в отдельных случаях содержание радия доходит даже до порядка 10^{-9} ‰, тогда как в обычных пластовых водах количество радия не превышает $2 \cdot 10^{-12}$ ‰.

Это интересное явление сосредоточило внимание исследователей на вопросе о генетической связи обогащенных радиоактивными веществами глубоких пластовых вод с нефтяными месторождениями и в особенности — о месте нахождения урана, первичного источника наблюдаемой радиоактивности. Применение флюоресцентного метода определения урана позволило установить порядок его содержания в упомянутых пластовых водах, который оказался равным 10^{-7} — 10^{-8} г/л, т. е. на несколько порядков ниже, чем это отвечает радиоактивному равновесию.

В настоящее время большинство исследователей склоняется к воззрению, что радий и его изотопы выщелачиваются из горных пород водами благоприятного химического состава (десульфатированные воды с большим содержанием хлористых солей щелочноземельных металлов), собственными нефтеносным районам, а уран по преимуществу в них остается. Но наряду с этим существует и другая точка зрения, которая пытается установить генетическую связь радиеносных глубоких пластовых вод нефтяных месторождений с биогенным первичным веществом, метаморфизация которого обусловила образование нефти. С этой точки зрения представляло интерес провести систематическое определение содержания урана в золах нефтей.

Для проведения этого определения был использован метод флюоресценции, который дает возможность определять абсолютные количества урана в пределах от $5 \cdot 10^{-9}$ г до 10^{-6} г. Этот метод был разработан Харнегером и Карлик⁽¹⁾ и основан на том, что следы урана, прибавленные к твердому фтористому натрию, вызывают его флюоресценцию при действии ультрафиолетовых лучей. Сравнивая интенсивность этого свечения со

стандартными смесями урана с фтористым натрием, можно судить о содержании урана в испытуемой смеси. Сравнение Харнеггер и Карлик производили путем микрофотометрирования заснятых с помощью кварцевого спектрографа спектров флюоресценции указанных смесей.

В настоящем исследовании была сделана попытка производить сравнение интенсивности свечения визуальным путем, используя ртутную лампу Ганау, причем оказалось, что этот метод дает возможность определять абсолютные количества урана в испытуемом осадке с точностью до $\frac{1}{2}$ порядка.

Сущность метода заключалась в том, что были приготовлены из ряда смесей твердого фтористого натрия с переменными количествами серно-кислого уранила в платиновом ушке стандартные перлы весом 0,025 г, содержащие от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г урана, отличающиеся друг от друга по содержанию урана на $\frac{1}{2}$ порядка, всего 7 перлов. Такие же перлы готовились из смеси фтористого натрия с испытуемым на уран веществом. Эти перлы подвергались действию ультрафиолетовых лучей, и интенсивность желто-зеленого свечения визуально сравнивалась со стандартными перлами. Таким путем удавалось не только определить порядок содержания урана в перле, но и коэффициент при нем с точностью до 1—2 единиц*.

Для опытов бралось около 0,1 г золы. В некоторых случаях представлялось возможным определять содержание урана путем непосредственного

Таблица 1
Содержание урана в золах нефтей

| Название золы | Зольность, г/л | Содержание U в % на золу | Содержание U, г/л |
|---|----------------|--|----------------------|
| Берекей, Даг. АССР, скв. № 2 | 0,11 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-7}$ |
| | | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $4,4 \cdot 10^{-7}$ |
| Берекей, Даг. АССР, скв. № 8 | 0,56 0,28 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ |
| | | $2,3 \cdot 10^{-4}$ $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Майли-Су . . . | 0,24 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $8,2 \cdot 10^{-6}$ |
| | | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | |
| Шубар-Кудак, Казахская АССР, скв. № 106 | 0,27 0,20 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ |
| | | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,8 \cdot 10^{-7}$ |
| Биби-Эйбат, Бакинский район, скв. № 118 | 0,37 0,41 | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | $0,85 \cdot 10^{-6}$ |
| | | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| Нафталан (привоз. В. Савченко) | 0,44 | $7,5 \cdot 10^{-5}$ | $3,3 \cdot 10^{-7}$ |
| 1-я Госуд. электр. ст. (ГЭС) | — | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | — |

вплавления нескольких крупинок золы (около 0,003 г) в перл; в других случаях, например, при содержании в золе большого количества кремнезема или присутствии примесей, изменяющих цвет флюоресценции и затрудняющих сравнение со стандартами, приходилось делать урановую вытяжку путем осаждения полоторных с последующей обработкой углекислым аммонием. Таким образом были получены количества урана, содержащиеся в золах ряда нефтей, приведенные в табл. 1.

Полученные цифры для содержания урана в нефтях надо расценивать как минимальные, так как при непосредственном определении урана в золе при

присутствие посторонних примесей может понижать интенсивность флюоресценции, а при химической обработке с целью получения уранового

* Подробное изложение всей методики работы имеется в статье под тем же заглавием, печатаемой в V томе Трудов ИАН, вып. II.

концентрата возможны его потери до $\frac{1}{4}$ порядка, как это показали в дальнейшем холостые опыты; поэтому полученные цифры должны быть повышены на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ порядка, что доведет приведенные в таблице значения для урана до уровня его содержания в гранитах. В процессе работы было намечено скопление урана в донных порциях нефтей, содержавших коричневые битуминозные сгустки. Это наводит на мысль о необходимости систематического изучения на содержание урана всего комплекса связанных с нефтями твердых пород с особым упором на битумизированные породы*.

2. Определение урана в нефтяных водах. По тому же методу было определено содержание урана в пластовых водах, связанных с месторождениями нефти. Осаждением не содержащим углекислоты аммиаком с последующей обработкой углекислым аммонием получалась урановая вытяжка, которая и исследовалась на содержание урана. Исследовано было несколько образцов вод, полученных при разведочных работах «Бюро палеозоя» Всесоюзного научно-исследовательского института геологии из глубоких скважин, заложенных в связи с бурением на нефть, и вода из казенной скважины № 1 Ухтинского района. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, порядок содержания урана составляет 10^{-7} г/л; так же как и для зол, цифры содержания урана должны быть повышены минимум на $\frac{1}{4}$ порядка. Содержание радия для этого типа вод по определению М. С. Меркуловой и С. Г. Цейтлин оказалось равным $(2,05—2,86) \cdot 10^{-10}$ г/л, т. е. равновесие оказалось сдвинутым в сторону радия на несколько порядков. Из сравнения данных содержания урана в граммах на литр нефти и на литр воды, насколько можно судить из того небольшого экспериментального материала, который имеется, следует, что если и происходит концентрация урана в нефти, то весьма незначительная, хотя в некоторых случаях она и достигает 1 порядка по сравнению с водой. Для

* Систематическое изучение содержания урана в битумизированных породах проводится по тому же методу А. С. Старик-Смагиной.

Таблица 2
Содержание урана в нефтяных пластовых водах

| Название воды | Содержание U, г/л* |
|--|---|
| Боевская глубоководная скважина. Проба № 14. Глуб. скв. 1 366 м. Время взятия проб 27 II 1937 г. | $5,6 \cdot 10^{-8}$ $3,7 \cdot 10^{-8}$ |
| | $\left. \begin{array}{l} \text{В средн.} \\ 4,7 \cdot 10^{-8} \end{array} \right\}$ |
| Боевская экспериментальная скважина. Проба № 210. Глуб. скв. 1 120,5 м. Время взятия пробы 23 IX 1937 г. | $2,7 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ |
| | $\left. \begin{array}{l} \text{В средн.} \\ 2,2 \cdot 10^{-7} \end{array} \right\}$ |
| Боевская экспериментальная скважина. Проба № 195. Глуб. скв. 1 120,5 м. Время взятия проб 7 VIII 1937 г. | $2,4 \cdot 10^{-7}$ |
| Окско - Цинская база. Скв. № 1. Проба № 53. Глубина взятия пробы 530—617 м. Время взятия проб 20 X 1937 г. | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| Окско - Цинская база. Скв. № 1. Проба № 62. Глуб. взятия пробы 530—617 м. Время взятия проб 24 X 1937 г. | $8,2 \cdot 10^{-8}$ |
| Ухтинская вода. Казенная скв. № 1 | $3,7 \cdot 10^{-7}$ |

* Все данные этого столбца получены на основании исследования урановых вытяжек.

окончательного суждения по этому вопросу необходимо накопление экспериментального материала.

3. У р а н в м о р с к и х и л а х. В заключение приводим еще цифры содержания урана в глубоководных морских илах, для которых, как известно, наблюдается повышенная радиоактивность. Прямого определения урана в морских илах до сих пор не производилось и исследователи были склонны приписывать их повышенную радиоактивность высокому содержанию урана. Исследовано было 2 образца ила: серый ил № 752 Японского моря с глубины 2 000 м с содержанием радия, по определению К. К. Жирова, $4,2 \cdot 10^{-10}$ % и желто-серый ил № 104 с Охотского моря с глубины 1 000 м с содержанием радия $2,9 \cdot 10^{-10}$ %. Для первого было найдено содержание урана $2,4 \cdot 10^{-5}$ %, для второго — $4,1 \cdot 10^{-5}$ %. К тому же порядку содержания урана в илах пришел и К. Жиров, работавший по тому же методу (неопубликованные данные). Это показывает, что высокая радиоактивность илов обуславливается не повышенным содержанием урана и что радиоактивное равновесие в них сдвинуто в сторону радия на 2 порядка.

Поступило
26 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Harnegger u. B. Karlik, Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math. naturw. Kl., Abt. II-a, Bd 144, H. 5 и 6, 217 (1935).