

УДК [546.791:536] (262.5)

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЕ

А. Е. Бабинец, В. А. Жоров, А. Ю. Митропольский,
А. А. Безбородов

Считается установленным фактом, что уран в морской воде, независимо от ее состава и окислительно-восстановительной обстановки, находится в виде уранил-трикарбонатного комплекса. В подтверждение этого часто приводят диаграммы устойчивости соединений уранила, построенные Г. Б. Наумовым [1, 2]. Однако расчеты для построения этих диаграмм производились без учета коэффициентов активности, концентрации рассчитывались по термодинамическим константам, а концентрация урана была на 2—4 порядка выше, чем в морской воде. Перенос полученных Г. Б. Наумовым результатов на морскую воду является не обоснованным, так как при расчетах равновесий в морской воде учет коэффициентов активности имеет определяющее значение, а расчет концентрации CO_3^{2-} в морской воде должен проводиться по концентрационным константам с введением поправок на соленость, температуру, давление. Насколько нам известно, расчеты равновесий форм урана именно для морской воды не проводились. Кроме того, в последнее время подверглись пересмотру константы равновесия уранила в растворах, и было доказано существование соединений $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ и UO_2CO_3^0 [7, 8]. Диаграммы устойчивости соединений уранила, построенные с учетом новых данных [8], отличаются от опубликованных ранее [2]. В частности, из диаграммы, приведенной в работе [8], видно, что в условиях морской воды будет преобладать не трикарбонатный комплекс уранила, а дикарбонатный. В связи с этим мы при расчетах использовали те и другие константы.

В морской воде наиболее устойчивыми являются следующие формы урана: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, UO_2CO_3^0 , UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$. Значения констант устойчивости уранил-хлоридных, -сульфатных и даже -фторидных комплексов намного меньше таковых для указанных выше соединений, и их присутствие в морской воде в количествах, сравнимых с аналитически определенной концентрацией урана, невозможно [4]. В табл. 1 представлены данные о константах устойчивости выбранных соединений урана.

Расчет производился по трем вариантам. В первом в расчет включены только соединения UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, констан-

Таблица 1
Константы устойчивости некоторых соединений урана

Форма	$\lg K$, по данным [5]	$\lg K$, по данным [7,8]	Форма	$\lg K$, по данным [5]	$\lg K$, по данным [7.8]
UO_2OH^+	9,8	8,92	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	14,7	16,7
$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	—	15,72	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	18,3	21,4
UO_2CO_3^0	—	9,87			

ты устойчивости которых взяты из работы [5]. Во втором — то же, плюс соединения $UO_2(OH)_2^0$, $UO_2CO_3^0$, константы взяты из работ [7, 8]. По первому и второму вариантам рассчитывалось соотношение между концентрациями различных форм. Третий вариант включает в себя расчет соотношений между активностями тех же соединений, что и в варианте втором и по тем же константам. Формы урана определяли по методу описанному в [4].

Поскольку устойчивость той или иной карбонатной формы уранила зависит от концентрации свободного CO_3^{2-} -иона, большое значение имеет правильный расчет последней для условий морской воды. Так как концентрационные константы диссоциации угольной кислоты, приведенные в работе А. Лаймена, отличаются от таковых по данным Б. Буха [9], а для низких хлорностей, по данным Б. А. Скопинцева и М. А. Максимовой [9], примерно на 30%, то расчеты осуществляли с использованием второй концентрационной константы (K_2) и по Буху, и по Лаймену. Для низких хлорностей Черного моря (10—12%) величины (K_2) по Лаймену получены путем интерполирования его данных для высоких хлорностей.

Концентрацию CO_3^{2-} находили по формуле [9]:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{Alk_{карб}}{2 + \frac{[H^+]}{K_2}}$$

Поправки на давление вводились в соответствии с данными Б. А. Скопинцева [9]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Расчет по первому варианту показывает, что в морской воде может находиться не только $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, но и $UO_2(SO_3)_2^{2-}$, и даже UO_2OH^+ . Здесь надо отметить, что ранее все расчеты устойчивости соединений уранила проводились именно с использованием констант первого варианта.

Расчет по второму варианту дает совершенно обратный результат: полное преобладание комплексного иона $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ над остальными формами. Концентрации форм $UO_2CO_3^0$, $UO_2(OH)_2^0$, UO_2OH^+ в данном случае получились ничтожно малыми по сравнению с аналитически определенной концентрацией урана в морской воде (в таблице не приведены).

В пользу результатов, определенных по первому варианту расчета, говорят многочисленные данные по сорбции урана из морской воды катионами [4, 12, 3]. Поскольку сорбция урана на катионах в этих условиях довольно значительна, трудно представить себе присутствие урана в морской воде исключительно в виде $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, даже сделавши допущение о сдвиге равновесия между карбонатными и гидролизными формами урана при внесении сорбента. Тем более, что равновесие будет сдвигаться, если до внесения сорбента в растворе все же находились, хоть и в незначительном количестве, гидролизные формы уранила.

Константы, использованные во втором варианте расчета, получены в самое последнее время и надежней предыдущих, что дает основание считать более справедливыми и сделанные выводы. Несоответствие результатов второго варианта с данными по сорбционному поведению урана можно объяснить следующим образом. Видимо, в сорбционных системах, как и в прочих равновесиях в растворе, основную роль играют не концентрации, а активности ионов. Данные по соотношению активностей различных соединений уранила получены в результате расчета по третьему варианту (см. табл. 2). Из таблицы видно, что соотношение активных форм уранила значительно отличается от соотношения их концентраций. Уранил-дикарбонатный комплекс гораздо менее устойчив, чем трикарбонатный и на него приходится значительная часть

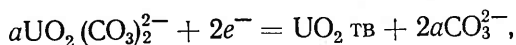
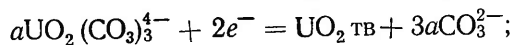
Таблица 2

Соотношение растворенных форм уранила в черноморской воде (в % от общей концентрации или активности)

Вариант	Форма	рН и концентрация CO_3^{2-} , моль															
		Поверхностная черноморская вода						Глубинная черноморская вода						Океанская вода			
		По Буху			По Лаймену			По Буху			По Лаймену			По Буху		По Лаймену	
		$8,0 \times 10^{-3}$ - $3,89 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$ - $3,70 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-3}$ - $3,55 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$ - $3,81 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-3}$ - $3,65 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$ - $4,21 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$ - $3,89 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$ - $4,33 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$ - $4,15 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$ - $3,92 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$ - $3,66 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-3}$ - $4,06 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$ - $3,7 \times 10^{-4}$		
Первый	UO_2OH^+	3,5	1,5	1,0	6,3	3,1	1,8	12,5	5,2	22,4	13,5	9,8	3,8	20,9	8,1		
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	23,5	16,5	12,5	27,7	20,4	15,1	35,5	25,8	35,0	30,2	19,5	13,0	21,8	15,5		
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	73,0	82,0	86,5	66,0	76,5	83,1	54,0	69,0	42,6	56,3	70,7	83,2	57,3	76,4		
Второй	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	—	—	—	8,2	5,1	2,6	—	—	12,0	6,5	—	—	5,1	2,2		
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	—	—	—	21,8	94,9	97,4	—	—	88,0	93,5	—	—	94,9	97,8		
	UO_2OH^+	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2		
Третий	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,5	0,3	1,0	0,8	1,2	1,4	2,3	2,0		
	UO_2CO_3^0	2,2	1,3	0,8	3,0	1,8	1,2	6,8	3,7	8,5	5,6	5,8	3,2	7,9	4,1		
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	77,6	70,2	63,0	80,6	74,8	67,3	84,3	82,1	84,0	83,4	83,9	79,8	82,9	81,2		
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	20,0	28,2	35,8	15,8	22,8	30,8	8,7	13,8	6,2	16,0	8,9	15,5	6,4	12,3		

общей активности урана. Кроме того, появляются хорошо сорбирующие формы — UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$, $UO_2CO_3^0$.

Наши данные показывают, что суждение о формах существования урана в морской воде на основании расчетов, проведенных для чистых электролитов или гидротермальных растворов, не обоснованно. Кроме того, расчеты показывают, что уран в морской воде находится не только в форме $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. В Черном море на состояние и поведение урана оказывает влияние сероводородное заражение, которое создает восстановительную обстановку. В карбонатной среде устанавливается равновесие между UO_2 тв и соответствующими анионами по реакции:



где a — активность. Окислительно-восстановительные потенциалы этих реакций будут равны:

$$Eh_1 - E_{01} + 0,03 \lg a n O_2(CO_3)_3^{4-} - 0,09 \lg a CO_3^{2-};$$

$$Eh_2 - E_{02} + 0,03 \lg a n O_2(CO_3)_2^{2-} - 0,06 \lg a CO_3^{2-}.$$

Значение E_0 для этих систем приводятся в работе [5] и равны: $E_{01} = -0,32$; $E_{02} = -0,21$ в. В работе [6] даются другие значения E_0 , а именно: $E_{01} = -0,39$; $E_{02} = -0,24$ в. Нами рассчитаны окислительно-восстановительные потенциалы, необходимые для восстановления U^{6+} до U^{4+} в условиях черноморской воды при $pH = 7,6; 7,8; 8,0$, имеющих место ниже 200-метровой толщи воды. Концентрация урана принята равной 2 мкг/л , или $10^{-8,06} \text{ г-ат/л}$. Полагая, что весь уран находится в виде

Таблица 3

Значения Eh_1 , необходимые для восстановления U^{6+} U^{4+} в условиях черноморской воды

Вариант	pH	Eh		Вариант	pH	Eh	
		Расчет CO_3^{2-} по Буху	Расчет CO_3^{2-} по Лаймену			Расчет CO_3^{2-} по Буху	Расчет CO_3^{2-} по Лаймену
Первый	7,6	-0,131	-0,119	Второй	7,6	-0,201	-0,189
	7,8	-0,158	-0,138		7,8	-0,228	-0,208
	8,0	-0,180	-0,167		8,0	-0,250	-0,237

Расчет значений Eh черноморской воды и Eh_1

Горизонт, м [3]	Температура, °C [3]	Хлорность, % [3]	pH_v [3]	Карбонаты, $n \cdot 10^{-5}$ экв/л [3]	Активность CO_3^{2-} , г/моль/л
151	8,5	11,6	7,85	328	$10^{-5,53}$
202	8,6	11,8	7,96	344	$10^{-5,51}$
304	8,8	12,0	7,80	351	$10^{-5,56}$
761	8,9	12,3	7,78	403	$10^{-5,62}$
1523	9,0	12,3	7,74	422	$10^{-5,62}$
1777	9,1	12,3	7,73	428	$10^{-5,61}$
2030	9,1	12,3	7,64	424	$10^{-5,71}$

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (этот комплекс восстанавливается наиболее тяжело), считаем, что его активность будет равна $10^{-11,1}$ г-ат/л. Концентрация CO_3^{2-} при разных значениях pH рассчитывалась как описано выше, и активность определяли с использованием коэффициента активности. Расчет проводился по двум вариантам: первый — с применением E_0 из работы [5] и второй — из работы [6]. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Результаты расчета по первому варианту показывают, что восстановление урана возможно, начиная с самого верхнего слоя сероводородной зоны. Надо отметить, что величины E_0 , использованные в первом варианте расчета, видимо, наиболее надежны, и ранее большинство авторов пользовались именно этими значениями. Если ориентироваться на результаты расчета по второму варианту, то окажется, что восстановление урана возможно только на глубинах около 2000 м, где pH понижается до 7,6 [9], а Eh — до $-0,216$. Кстати, мнение, что Eh в Черном море не бывает ниже $-0,18$ в [1], не обоснованно. Об этом свидетельствует тщательный анализ литературных данных. Например, в работе [10] приведены данные определений Eh на шести станциях. Из них на трех станциях величины Eh на глубине 1000—2000 м наблюдались в пределах от $-0,196$ до $-0,216$ в. В статье [1] указано, что в некоторых точках величины Eh составляют $-0,215$ в. Значение Eh в сероводородной зоне зависит от количества и состояния сероводорода. Авторы [11] приводят расчетные значения Eh , которые довольно хорошо совпадают с экспериментальными. Надо отметить, что в этой работе при расчетах пользовались завышенными коэффициентами активности для иона S^{2-} . Если пользоваться коэффициентом активности, приведенным в более поздней работе, то совпадение расчетных и экспериментальных данных будет идеальным.

На основании результатов химических анализов, полученных глубоководной станцией в Черном море [9], нами рассчитаны значения Eh на горизонтах. Кроме того, рассчитаны количество свободных ионов CO_3^{2-} и Eh , необходимые для восстановления урана при различных значениях pH, температуре, хлорности и щелочности. Расчет CO_3^{2-} и Eh , необходимых для восстановления урана, производился так, как указано выше. Расчет концентрации S^{2-} и Eh морской воды осуществлялся по методу из работы [9]. Коэффициент активности S^{2-} равен $n \cdot 10^{-1,22}$ [9]. Вторую константу диссоциации угольной кислоты брали по Лаймену. Результаты расчетов приведены в табл. 4. Данные ее подтверждают ранее сделанные выводы о возможности восстановления U^{6+} до U^{4+} . Этот процесс для других форм урана более легко осуществим, поскольку происходит при более высоких значениях Eh . Так как в морской воде находятся все же (хоть и в меньших количествах) и другие формы урана, то возможность процесса восстановления заметно возрастает.

Таблица 4

необходимых для восстановления урана в ней

H_2S , мг/л [3]	Активность S^{2-} , г/моль/л	Eh морской воды	Eh_1 , необходимый для восстановления U по 1-му варианту	Eh_2 , необходимый для восстановления U по 2-му варианту
0,08	$10^{-11,45}$	$-0,140$	$-0,150$	$-0,220$
0,83	$10^{-10,72}$	$-0,160$	$-0,155$	$-0,225$
2,39	$10^{-10,05}$	$-0,176$	$-0,147$	$-0,217$
7,52	$10^{-9,56}$	$-0,190$	$-0,140$	$-0,210$
10,18	$10^{-9,44}$	$-0,194$	$-0,140$	$-0,210$
10,40	$10^{-9,32}$	$-0,200$	$-0,142$	$-0,212$
11,66	$10^{-9,22}$	$-0,203$	$-0,129$	$-0,199$

Выводы

1. Критически рассмотрен весь имеющийся материал о формах нахождения урана в черноморской воде в окислительных и восстановительных условиях. Показано, что механический перенос сведений о формах нахождения урана в подземных и других природных водах недопустим применительно к морской воде.

2. Используя сведения о константах новых соединений урана, все имеющиеся данные о концентрационных константах диссоциации угольной кислоты, учитывая влияние температуры, давления и коэффициентов активности ионов, а также привлекая сведения о сорбционном поведении урана, мы показали, что в окислительных условиях могут присутствовать не только ионы $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, но и хорошо сорбируемые формы UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$, $UO_2CO_3^0$, а также $UO_2(CO_3)_2^{2-}$.

3. Показано, что в сероводородных условиях Черного моря даже наиболее трудно восстанавливаемый комплексный ион $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ способен восстанавливаться до UO_2 тв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975. 152 с.
2. Германов А. И. Уран в природных водах.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 290—336.
3. Дементьев В. С. О поглощении урана (VI) катионами из природных и карбонатсодержащих растворов.— Радиохимия, 1967, т. 9, № 2, с. 156—161.
4. Касьянов А. В., Безбородов А. А., Жоров В. А., Кобылянская А. Г. Соосаждение урана с гидроокисью титана из морской воды.— Радиохимия, 1975, т. 17, № 4, с. 477—481.
5. Мак-Клейн Л., Балвинкель Е., Хюггинс Дж. Химия карбонатных соединений урана.— В кн.: Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, с. 59—90.
6. Наумов Г. Б., Коченов А. В., Герасимовский В. М., Германов А. И. Уран в осадочных породах.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 238—289.
7. Никитин А. А., Сергеева Э. И., Ходаковский И. Л., Наумов Г. Б. Гидролиз уранила в гидротермальной области.— Геохимия, 1972, № 3, с. 297—307.
8. Сергеева Э. И., Никитин А. А., Ходаковский И. Л., Наумов Г. Б. Экспериментальное изучение равновесий в системе $UO_3-CO_2-H_2O$ в интервале температур 25—200° С.— Геохимия, 1972, № 11, с. 1340—1950.
9. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л., Гидрометеоздат, 1975. 336 с.
10. Скопинцев Б. А. Изучение окислительно-восстановительного потенциала в водах Черного моря.— Гидрохимические материалы, 1957, т. 27, 21, с. 21—37.
11. Скопинцев Б. А., Роменская Н. Н., Смирнов Э. В. Новые определения окислительно-восстановительного потенциала в воде Черного моря.— Океанология, 1966, № 5, с. 799—806.
12. Старик И. Е., Колядин Л. Б. Об условиях существования урана в океанической воде.— Геохимия, 1957, № 3, с. 204—213.

Институт геологических наук АН УССР,
Морской гидрофизический институт АН УССР

Статья поступила
26.X 1976 г.