Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, т. 54—56, 1969

Т. Н. КЮРЕГЯН, А. Г. КОЧАРЯН

ФОРМЫ МИГРАЦИИ УРАНА В УГЛЕКИСЛЫХ ВОДАХ ОДНОГО ИЗ РАЙОНОВ КАВКАЗА

В последнее время возник интерес к выяснению форм миграции различных элементов в природных водах. Авторами сделана попытка определить расчетным путем формы миграции урана в основных типах углекислых вод одного из районов Кавказа и установить корреляционную зависимость между растворимым в воде ураном и содержанием растворенного углекислого газа.

С помощью термодинамических расчетов рядом авторов (Мак-Клейн, Баллвинкель, 1956, Брусиловский, 1960, Гаррелс, 1962, Лисицин, 1962) установлено, что уран в природных водах находится в форме различных комплексных ионов уранила: иона уранила $[UO_2^{2+}]$, его гидратированной формы $[UO_2OH^{1+}]$ и других комплексных соединений, которые уранил образует со многими анионами. Из этих соединений наиболее прочны в зоне гипергенеза карбонатные комплексы.

Для установления форм миграции урана в углекислых водах описываемого района, нами были использованы константы нестойкости урановых комплексов и расчетные формулы, опубликованные Лисициным А. К. (1962).

Аналитически определяемая концентрация урана в воде является в конечном счете суммой концентрации всех ураниловых комплексов, которые одновременно существуют в воде. Так как опробовались воды окислительной обстановки, то в расчетную формулу входят соединения только шестивалентного урана

$$\Sigma U = [UO_2^{2+}] + [UO_2OH^{1+}] + [UO_2Cl^{1+}] + [UO_2SO_4] + [UO_2(SO_4)_2^{2-}] + [UO_2(SO_4)_3^{4-}] + [UO_2(CO_3)_3^{4-}] + [UO_2(H_2O)_2(CO_3)_2^{2-}] + [UO_2F^{1+}] + [UO_2F_2] + [UO_2F_3^{1-}] + [UO_2F_4^{2-}]. \quad (I)$$

Для удобства расчета нам необходимо было от стехиометрических концентраций перейти к активным концентрациям. Зная ионную силу раствора, по таблицам (Наденинский Б. П., 1959), мы определяли коэффициенты активности f_1 f_2 f_3 f_4 и далее—активные концентрации.

Таким образом, формула 1 приобретает следующий вид:

$$\Sigma[U] = [UO_2^{2+}]\left|1 + \frac{[OH^{1-}]f_2}{10^{-9,8}} + \frac{[Cl^{1-}]f_2}{10^{-9,3}} + \frac{[SO_4^{2-}]f_2^2}{10^{-1,7}} + \frac{[SO_4^{2-}]f_2^2}{10^{-2,55}} + \right.$$

$$\left. + \frac{[SO_4^{2-}]^3 f_2^4}{10^{-3,4} f_4} + \frac{[CO_3^{2-}]^3 f_2^4}{10^{-18,4} f_4} + \frac{[CO_3^{2-}]^2 f_2^2}{10^{-14,7}}\right. . \quad (II)$$

Так как фтор в большинстве случаев не определялся, а если опреде-

Таблица 1

Формы нахождения урана в некоторых типах углекислых вод одного из районов Кавказа

№№ проб	Формула химического состава	pH	ΣU	HCO_3^{1-}	CO_3^{2-}	Cl^{1-}	SO_4^{2-}	В данной пробе U находится в форме:							
								UO_2^{2+}	UO_2OH^{1+}	UO_2Cl^{1+}	$UO_2SO_4^{2-}$	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
			гм/л					гм/л	гм/л	гм/л	гм/л	гм/л	гм/л	гм/л	гм/л
62	$M_{3.6}\ \frac{HCO_{68}^3Cl_{16}SO_{15}^4}{Na_{80}Ca_{10}Mg_8}$	5,0	$8,4\cdot10^{-8}$	$4,3\cdot10^{-8}$	$4,4\cdot10^{-8}$	$1,06\cdot10^{-2}$	$4,9\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-11}$	$4,6\cdot10^{-11}$	$3,9\cdot10^{-14}$	$1,4\cdot10^{-12}$	$5,1\cdot10^{-14}$	$2,5\cdot10^{-14}$	$2,3\cdot10^{-12}$	$8,3\cdot10^{-8}$
50	$M_{2.7}\ \frac{HCO_{50}^3SO_{37}^4Cl_{13}}{Ca_{45}Na_{37}Mg_{17}}$	5,5	$2,1\cdot10^{-10}$	$2,4\cdot10^{-2}$	$7,2\cdot10^{-7}$	$6,0\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-12}$	$3,8\cdot10^{-11}$	$8,3\cdot10^{-15}$	$5,7\cdot10^{-13}$	$3,2\cdot10^{-14}$	$2,8\cdot10^{-23}$	$1,9\cdot10^{-10}$	$8,9\cdot10^{-12}$
4	$M_{3.3}\ \frac{HCO_{83}^3SO_{14}^4}{Ca_{75}Na_{22}}$	5,9	$4,2\cdot10^{-9}$	$1,1\cdot10^{-2}$	$6,6\cdot10^{-5}$	$3,0\cdot10^{-3}$	$5,5\cdot10^{-4}$	$2,9\cdot10^{-15}$	$7,9\cdot10^{-14}$	$4,6\cdot10^{-17}$	$5,1\cdot10^{-17}$	$1,9\cdot10^{-19}$	$1,9\cdot10^{-21}$	$2,5\cdot10^{-9}$	$1,6\cdot10^{-9}$
226	$M_{1,2}\ \frac{HCO_{83}^3}{Ca_{62}Mg_{30}}$	6,0	$7,0\cdot10^{-8}$	$1,8\cdot10^{-2}$	$1,4\cdot10^{-6}$	$2,0\cdot10^{-3}$	$8,5\cdot10^{-4}$	$1,9\cdot10^{-10}$	$7,5\cdot10^{-9}$	$4,7\cdot10^{-13}$	$4,3\cdot10^{-12}$	$1,3\cdot10^{-14}$	$4,2\cdot10^{-16}$	$6,1\cdot10^{-8}$	$9,3\cdot10^{-10}$
80	$M_{2.2}\ \frac{Cl_{51}HCO_{37}^3SO_{12}^4}{Na_{70}Ca_{15}Mg_{15}}$	6,5	$1,2\cdot10^{-8}$	$1,4\cdot10^{-2}$	$3,7\cdot10^{-6}$	$2,0\cdot10^{-2}$	$2,0\cdot10^{-3}$	$8,5\cdot10^{-12}$	$1,0\cdot10^{-10}$	$5,0\cdot10^{-14}$	$4,1\cdot10^{-13}$	$5,8\cdot10^{-15}$	$2,6\cdot10^{-15}$	$1,11\cdot10^{-8}$	$5,1\cdot10^{-10}$
147	$M_{3.6}\ \frac{HCO_{71}^3SO_{11}^4Cl_9}{Na_{70}Ca_{19}Mg_{11}}$	6,8	$1,3\cdot10^{-8}$	$3,8\cdot10^{-2}$	$3,8\cdot10^{-5}$	$5,6\cdot10^{-3}$	$9,4\cdot10^{-3}$	$2,3\cdot10^{-14}$	$3,0\cdot10^{-11}$	$1,3\cdot16^{-16}$	$7,0\cdot10^{-18}$	$1,1\cdot10^{-15}$	$4,4\cdot10^{-16}$	$1,2\ 10^{-8}$	$0,1\cdot10^{-8}$
80	$M_{8.1}\ \frac{HCO_{24}^3Cl_{23}}{Na_{32}Ca_{13}}$	6.2	$2,3\cdot10^{-9}$	$5,7\cdot10^{-2}$	$1,1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-2}$	$2,0\cdot10^{-3}$	$2,6\cdot10^{-13}$	$1,5\cdot10^{-11}$	$2,8\cdot10^{-14}$	$2,3\cdot10^{-14}$	$3,2\cdot10^{-16}$	$1,6\cdot10^{-17}$	$1,6\cdot10^{-9}$	$6,1\cdot10^{-10}$

Примечание: Концентрация CO_3^{2-} расчитывается по формуле: $CO_3^2 = \frac{10^{-10.3}\ f_1\ [HCO_3^{1-}]}{[H^{1+}]\ f_2}$, где: $10^{-10,3}$—2-я константа диссоциации H_2CO_3.

Таблица 2

Характеристика основных форм урановых комплексов в углекислых водах одного из районов Кавказа в зависимости от содержания CO_3^{2-} —иона

№№	Место проведения анализа	Формула химического состава	pH	ΣU (гм/л)	HCO_3^{1-} (гм/л)	CO_3^{2-}	В данной форме уран находится в воде							
							UO_2^{2+}		UO_2OH^{1+}		$UO_2(CO_3)_3(H_2O)_2^{2-}$		$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	
							гм/л	%	гм/л	%	гм/л	%	гм/л	%
75	В поле	$M_{8,1}\ \frac{HCO_{24}^3Cl_{23}SO_2^4}{Na_{33}Ca_{13}Mg_3}$	6,2	$2,3\cdot10^{-9}$	$5,7\cdot10^{-2}$	$1,1\cdot10^{-5}$	$2,6\cdot10^{-15}$	$1,1\cdot10^{-2}$	$1,5\cdot10^{-11}$	0,67	$1,6\cdot10^{-9}$	70,0	$6,6\cdot10^{-10}$	28,0
75′	В лаборатории	$M_{7,2}\ \frac{Cl_{26}HCO_{21}^3SO_2^4}{Na_{36}Ca_9Mg_1}$	6,6	$2,3\cdot10^{-9}$	$4,5\cdot10^{-2}$	$2,2\cdot10^{-5}$	$8,0\cdot10^{-14}$	$0,4\cdot10^{-3}$	$8,0\cdot10^{-12}$	0,4	$1,0\cdot10^{-9}$	44,4	$1,2\cdot10^{-9}$	53,1
139	В поле	$M_{4,9}\ \frac{HCO_{63}^3SO_{28}^4Cl_9}{Na_{68}Ca_{19}Mg_{13}}$	6,8	$1,3\cdot10^{-8}$	$4,0\cdot10^{-2}$	$2,8\cdot10^{-5}$	$1,3\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-3}$	$2,7\cdot10^{-11}$	0,2	$6,8\cdot10^{-9}$	52,3	$5,9\cdot10^{-9}$	45,3
139′	В лаборатории	$M_{4,6}\ \frac{HCO_{61}^3SO_{27}^4Cl_8}{Na_{65}Ca_{17}}$	7,0	$1,3\cdot10^{-8}$	$3,9\cdot10^{-2}$	$3,9\cdot10^{-5}$	$7,6\cdot10^{-14}$	$6\cdot10^{-11}$	$2,1\cdot10^{-11}$	1,6	$6,0\cdot10^{-9}$	46,1	$6,6\cdot10^{-9}$	50,8
201	В поле	$M_{6,0}\ \frac{HCO_{60}^3SO_{27}^4}{Ca_{44}Na_{27}Mg_{27}}$	6,5	$2,1\cdot10^{-8}$	$5,0\cdot10^{-2}$	$1,9\cdot10^{-5}$	$5,7\cdot10^{-13}$	$2,7\cdot10^{-4}$	$9,1\cdot10^{-11}$	0,43	$1,1\cdot10^{-8}$	52,3	$9,5\cdot10^{-9}$	45,2
201′	В лаборатории	$M_{5,2}\ \frac{HCO_{68}^3SO_{22}^4}{Ca_{43}Na_{37}Mg_{18}}$	6,8	$2,1\cdot10^{-8}$	$4,6\cdot10^{-2}$	$3,2\cdot10^{-5}$	$1,9\cdot10^{-13}$	$0,7\cdot10^{-3}$	$3,4\cdot10^{-11}$	0,16	$8,1\cdot10^{-9}$	37,0	$1,3\cdot10^{-8}$	61,0

лялся, то содержания его были менее 1 мг/л (от 0,04 до 0,6 мг/л), фторидными комплексами можно пренебречь (Наумов Г., 1963).

Термодинамические расчеты, основанные на вышесказанном, даны в таблице 1.

Как показали расчеты, количества хлорид-уранилового и сульфат-уранилового комплексов очень малы и не играют существенной роли в общей системе уранилових комплексов (табл. 1). Это позволяет пренебречь и ими.

В результате упрощений, формула (2) приобретает для наших вод следующий вид:

$$\Sigma[U] = [UO_2^{2+}]\left|1 + \frac{[OH^{1-}]\,f_2}{10^{-9,8}} + \frac{[CO_3^{2-}]\,f_2^2}{10^{-14,7}} + \frac{[CO_3^{2-}]^3\,f_2^4}{10^{-18,3}\,f_4}\right. . \qquad (III)$$

Нами произведено сравнение результатов расчетов, сделанных для проб, проанализированных сразу после отбора и параллельно в условиях стационара. Расчет показал, что в водах, проанализированных на месте, относительное содержание дикарбонатно-уранилового комплекса понижается при хранении, причем, с увеличением содержания $[CO_3^{2-}]$ иона увеличивается количество трикарбонат-уранила (табл. 2).

Как видно из табл. 2, содержание HCO_3^{1-} меняется, но не оказывает существенного влияния на изменение формы нахождения урана в исследуемых водах. В связи с этим, мы рекомендуем физико-химические расчеты производить по формуле (III) с использованием результатов химических анализов, произведенных в лабораторных условиях.

В результате проведенной работы выяснилось, что доминирующими формами нахождения урана в углекислых водах одного из районов Кавказа, независимо от их химического состава, являются диаквадикарбонатно- и трикарбонатно-уранилові, концентрации которых зависят от щелочно-кислотной обстановки, общей минерализации вод и суммарного содержания в них урана.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 15.XII.1967.

Տ. Ն. ԿՅՈՒՐԵՂՅԱՆ, Ա. Գ. ՓՈՂԱՐՅԱՆ

ՈՒՐԱՆԻ ՄԻԳՐԱՑԻԱՅԻ ՁԵՎԵՐԸ ԿՈՎԿԱՍԻ ՇՐՋԱՆՆԵՐԻՑ ՄԵԿԻ ԱԾԽԱԹԹՎԱՅԻՆ ՋՐԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Այս աշխատանքում ի հայտ են բերվում ուրանի միգրացիայի ձևերը Կովկասի շրջաններից մեկի ածխաթթվային ջրերում։

Ածխաթթվային ջրերի համար առաջին անգամ հեղինակների կողմից կիրառվել են հայտնի թերմոդինամիկական հաշվարկային բանաձևերը։

Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ ուրանի գերակշռող ձևերը չրջանի ածխաթթվային չրերում անկախ նրանց քիմիական կապմից, հանդիսանում են դիակվադրիկարբոնատա- և տրիկարբոնատա-ուրանիլային վերջիններիր կոնցենտրացիան կախված է մի քանի փոփոխականներից՝ հիմնաթթվային միջավայրից, չրի ընդհանուր միներալիզացիայից և նրա մեջ ուրանի ընդհանուր բաղադրությունից։

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брусиловский С. А.** Исследования условий осаждения гидроокиси урана из низкотемпературных водных растворов. «Геохимия», № 7, 1961.
2. **Гаррелс А. К.** Минеральные равновесия. Изд. иностр. лит. М., 1962.
3. **Лисицын А. К.** О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения в виде UO_2. «Геохимия», № 9, 1962.
4. **Лисицын А. К.** К характеристике среды при гидрогеохимических исследованиях. «Геохимия», № 2, 1963.
5. **Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е.** Химия карбонатных соединений урана. Сб. «Химия ядерного горючего». Госхимиздат. М., 1956.