

Термодинамический анализ устойчивости окислов урана в низкотемпературных карбонатных водах

А. А. ДРОЗДОВСКАЯ, Ю. П. МЕЛЬНИК

УДК 553.068.4:550.4:553.495

Термодинамическим методом анализа определены взаимоотношения безводных и гидратированных урановых окислов с ионами урана в низкотемпературных карбонатных водах.

Проведен детальный анализ имеющихся в литературе экспериментальных и расчетных данных по константам нестойкости карбонатных соединений уранила, показавший неточность термодинамических констант, которые применялись ранее для анализа соотношений уранилкарбонатных соединений в растворах. В расчетах авторов настоящей работы, позволивших уточнить эти соотношения, использованы термодинамические константы, полученные из экспериментальных данных А. К. Бабко и В. С. Кодеńskiej*.

Результаты расчетов представлены в виде диаграмм полей устойчивости твердых соединений и ионов урана в координатах pH, Eh, P_{CO₂} и активности урана в растворе [U].

На рисунке в координатах pH — Eh дана сводная диаграмма, в одной плоскости которой совмещены четыре частные диаграммы устойчивости урановых окислов (UO₂, U₄O₉, U₃O₇ и U₃O₈) при [U] = 10⁻⁶ г-ион/л, t = 25°C и P_{CO₂} = 10^{-3,4} атм (парциальное давление углекислого газа в современной атмосфере).

На основании анализа полученных данных можно сделать следующие выводы. В низкотемпературных карбонатных водах зоны гипергенеза при pH > 7 основной формой миграции урана являются уранилтрикарбонатные комплексы [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻. Уранилдикарбонатные комплексы [UO₂(CO₃)₃(H₂O)₂]²⁻ играют незначительную роль в гипергенной миграции урана и образуются в очень узком интервале pH только при P_{CO₂} > 10^{-5,8} атм.

Устойчивость урановых окислов в водах зоны гипергенеза в весьма высокой степени зависит от P_{CO₂}, а следовательно, и от суммарной активности растворенных форм CO₂: с повышением P_{CO₂} устойчивость урановых окислов резко уменьшается.

Монокарбонат уранила UO₂CO₃ (минерал ретзерфордин) может быть образован при P_{CO₂} ≥ 10^{+0,84} атм и [U] ≥ 10^{-4,84} г-ион/л. Такие условия в природе встречаются крайне редко.

Термодинамический анализ условий миграции урана в гипергенных сульфатных водах

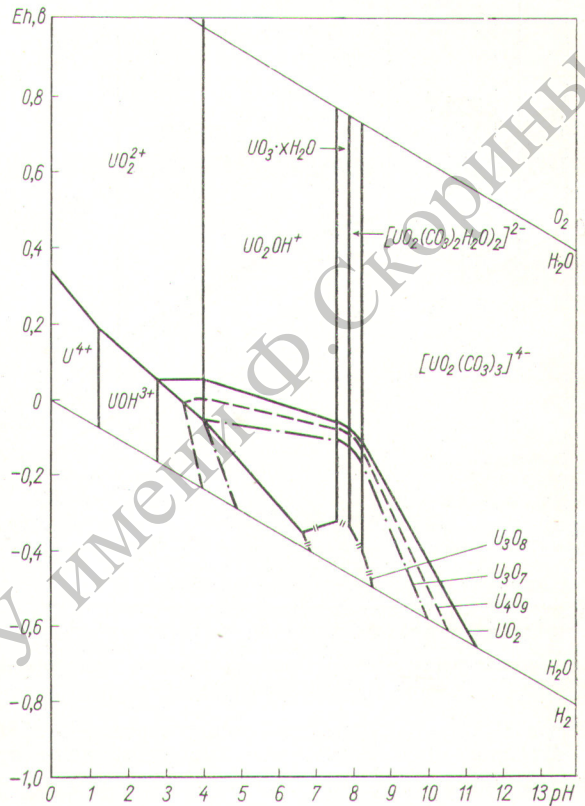
А. А. ДРОЗДОВСКАЯ, Ю. П. МЕЛЬНИК

УДК 553.068.4:550.4:553.495

С помощью термодинамического метода анализа определены взаимоотношения безводных и гидратированных урановых окислов с ионами урана в сульфатных водах при 25°C.

Результаты расчетов представлены в виде диаграмм полей устойчивости твердых соединений и ионов урана

* А. К. Бабко, В. С. Кодеńskiej. «Ж. неорганич. химии», V, 2568 (1960).



Поля устойчивости урановых окислов и ионов урана в зависимости от pH и Eh в карбонатных растворах.

(№ 145/4095. Поступила в Редакцию 20/XII 1966 г. Полный текст 0,8 а. л., 5 рис., 3 табл., библиография 26 названий.)

в координатах pH, Eh, активности урана [U] и суммы активностей растворенных форм серы Σ[S].

На рисунке в координатах pH — Eh приведена сводная диаграмма, в одной плоскости которой совмещены четыре частные диаграммы устойчивости урановых окислов (UO₂, U₄O₉, U₃O₇ и U₃O₈) при [U] = 10⁻⁶ г-ион/л и Σ[S] = 10⁻¹ г-ион/л. Здесь же тонкими пунктирными линиями показаны соотношения между устойчивыми формами серы (HSO₄⁻, SO₄²⁻, S⁰,