

МОДЕЛИ РАСТВОРЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЗНОГО СОСТАВА

© 2003 г. Викт. Л. Барсуков*, М. В. Борисов**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

**Московский государственный университет, Геологический факультет
119992 Москва, Воробьевы горы, МГУ

Поступила в редакцию 15.05.2001 г.

На компьютерных моделях рассмотрены некоторые принципиальные вопросы взаимодействия природных вод разного типа с естественными и техногенными кристаллическими фазами урана $U(k)$, $UO_2(k)$, $U_4O_9(k)$, $U_3O_8(k)$, $UO_2(OH)_2(k)$ и $UO_3(k)$ в условиях термодинамически закрытой системы – растворимость этих U-фаз, формы нахождения урана в водах, равновесных с каждой из твердых U-фаз, преобразования твердых U-фаз в контакте с водами и изменения самих вод в контакте с урановыми фазами. Показано влияние на эти процессы внешних факторов, способных искажать физико-химические условия в контакте урана с водами, – различий в R/W, резких изменений pH и Eh за счет сорастворения вместе с ураном иных техногенных продуктов, а также разогрева зоны реакции.

В фундаментальных гидрогеохимических трудах, публиковавшихся с конца 50-х гг. [1–5 и других], содержатся детальные описания ураносодержащих вод разных регионов, уровней содержания U в них, форм нахождения U в водной фазе, условия насыщения вод ураном и условия осаждения его из вод.

Однако захоронение техногенного урана в водонасыщенных горных породах и возможное попадание его в воды после разного вида техногенных катастроф, вероятность которых не равна нулю, потребовало более точных знаний об особенностях растворения “не-природных” радиоактивных веществ, о миграции их в пространстве и времени (от точек захоронения или от координат катастроф). На эти вопросы прежние исследования поведения природного урана в природных же водах не всегда готовы дать адекватный ответ. Дело не только в том, что при разрушении ураносодержащих контейнеров и конструкций природные воды реагируют с массами урана или трансурановых элементов, сконцентрированными человеком (в том числе и в формах, с которыми воды не встречались в природе). Дело еще и в том, что вместе с радиоэлементами могут сорастворяться другие техногенные материалы, способные в точках соприкосновения с водами кардинально менять физико-химические условия перехода в раствор урана и других радионуклидов. Так, например, разрушение в водной среде реакторной двигательной установки с Na-K-теплоносителем или его остатками может обеспечить в зоне реакции ультравысокую щелочность этой среды. Вскрытие вместе с радионуклидами серно-

кислых или азотнокислых техногенных продуктов или образование этих и иных сильных кислот в точке и в момент реакции с водами, может привести к ультравысокой кислотности локальных порций вод, растворяющих уран. То же касается и окислительно-восстановительного потенциала – если во всем объеме той или иной водной среды Eh измеряется сравнительно легко, то в точках (зонах) реакций воды с техногенным материалом он может быть иным. Реакции вод с твердой фазой, генерирующие H_2 , могут задавать растворение урана в резко восстановительных условиях. Реакции, идущие с образованием кислорода или других окислителей, могут создать в зоне реакций урана с водами сверхвысокий редокси-потенциал. Существует реальность разогрева зоны реакций вод с ураном и за счет радиогенной теплогенерации, и за счет возможных экзотермических эффектов взаимодействия вод с неурановыми техногенными продуктами.

Прямое экспериментальное исследование сложных взаимодействий техногенного урана с природными водами в точках соприкосновения этих контрагентов не всегда возможно. Препятствуют этому многокомпонентность природных гидрохимических систем, большая продолжительность (время) их существования и функционирования, метастабильность многих реакций в эксперименте, неизбежность упрощения и, следовательно, изменения экспериментально исследуемых систем и огромная трудоемкость, связанная с необходимостью получения большого числа экспериментальных точек. К этому можно добавить и чисто

технические трудности измерений в локальных зонах непосредственного взаимодействия техногенного урана с водами разного состава или невозможность проведения таких измерений, скажем, в зонах сверхвысокой радиоактивности или на дне морей и океанов.

Исследование взаимодействий урана с природными водами при помощи термодинамического моделирования на ЭВМ практически не имеет таких ограничений и часто может дать более полную информацию о подобных взаимодействиях. Авторы, опираясь на имеющийся у них опыт построения моделей гидротермальных систем [6–11], полагают полезным привлечь внимание гидрогеохимиков к возможностям компьютерного моделирования явлений, происходящих при реакциях урана с водами при низких T и P .

В данной работе приведена термодинамическая информация о растворенных частицах разновалентного урана и ряде его твердых фаз и кратко напоминаются принципы моделирования гидрохимических процессов, подробно описанные в специальной литературе [12]. Рассмотрены модели взаимодействий в нескольких закрытых системах “урановые твердые фазы/вода” и модели поведения урановых твердых фаз в природных водах при экстремальных условиях реакций их друг с другом, возможных в локальных точках непосредственного соприкосновения этих контрагентов.

1. ИСХОДНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ “ВОДА/ПОРОДА”

Расчеты моделей выполнены с помощью пакета программ HCh (HydroChemistry), предназначенного для моделирования равновесно-динамических процессов в системах произвольной сложности [13]. В основе алгоритма расчетной программы лежит принцип минимизации свободной энергии системы. Пакет HCh опирается на базу термодинамических данных UNITHERM [14].

Задаваемой информацией для расчета равновесного состояния исследуемой физико-химической системы являются: а) набор независимых компонентов этой системы (список ее химических элементов); б) набор зависимых компонентов системы (твердые фазы и частицы водного раствора, реальные из комбинаций заданных элементов); в) валовый химический состав исходной породы (или отдельной твердой фазы); г) валовый химический состав исходного раствора (типа вод); д) соотношение масс породы и раствора (масса породы может быть и нулевой); е) температура и давление, ж) свободные энергии Гиббса для всех минералов и растворенных частиц моде-

лируемой системы при всех T и P , автоматически табулируемые банком UNITHERM.

Итоговая информация (результаты расчета равновесий) включают в себя: а) валовые химические составы равновесных раствора и твердой фазы; б) список и количества твердых фаз¹, устойчивых при достижении равновесия (мольные количества, весовые проценты); в) формы нахождения компонентов в равновесном растворе (молярная концентрация и коэффициенты активности всех частиц); г) значения pH, Eh, и I (ионная сила) растворов.

Для растворенных частиц и твердых фаз урана существует разнотипная информация. Чтобы пакет программ HCh мог включать их в моделирование, потребовался перерасчет всех имеющихся литературных данных [15–22] в форму, принятую для UNITHERM (стандартная энергия, энтропия, мольный объем и коэффициенты уравнений теплоемкости для твердых фаз; коэффициенты модели НКФ или уравнения Рыженко для частиц водного раствора). Эти операции были выполнены ранее для свободных ионов U^{4+} и UO_2^{2+} , карбонатных и гидроксильных комплексов U(IV) и U(VI). Сейчас они проведены для фторидных, фосфатных, хлоридных и других комплексов разновалентного (III–VI) урана.

Данные об ионах U^{3+} , U^{4+} , UO_2 , U_2^{2+} и их гидрокомплексах, включая $UO_2(aq)$ и $UO_3(aq)$, взяты из обобщения Е. Шока и др. [15], в котором есть информация о растворимости $UO_2(k)$ и сведения, позволяющие оценить константы диссоциации гидрокомплексов при повышенных температурах. Термодинамические константы для частицы $UO_2(aq)$ опираются на эксперименты Г. Паркса и Д. Пола [23], установивших, что растворимость уранинита при 100–300°C в восстановительных условиях не зависит от pH (при значениях ≥ 4). Это говорит о преобладании в водной фазе нейтральной частицы $UO_2(aq)$ или $U(OH)_4(aq)$. Данные для $UO_3(aq)$ или $UO_2(OH)_2(aq)$ при 25°C взяты по рекомендации И. Гренте и др. [24], основанной на экспериментах по растворимости скупита $UO_3 \cdot 2H_2O$. Надо сказать, однако, что при повышенных температурах согласие между оценкой свойств этих частиц в работе [15], экспериментами разных авторов (Т.М. Николаевой, А.А. Никитина и др. [17, 25, 26]) и обобщениями в работах [20, 24] ухудшается. Для реакции $UO_2^{2+} + H_2O \longleftrightarrow UO_3(aq) + 2H^+$, например, отличия могут достигать 0.5 ед. рК при 100°C и ~1 ед. рК при 250°C, по сравнению с оценкой А.В. Плясунова и И. Гренте [27].

¹ Если в условиях расчета образуется газовая фаза, сообщаются ее мольные количества.

Таблица 1. Твердые фазы – минералы, потенциально возможные при равновесии и введенные в расчеты “порода–вода” в системе H, O, K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, Cl, F, Br, S, C, B, P, N, U (база данных UNITHERM)

№	Название	Формула	№	Название	Формула
1	Графит	C	36	Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆
2	Железо	Fe	37	Энстатит	MgSiO ₃
3	Галит	NaCl	38	Форстерит	Mg ₂ SiO ₄
4	Сильвин	KCl	39	Фаялит	Fe ₂ SiO ₄
5	Кварц	SiO ₂	40	Fe-хлорит	Fe ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈
6		SiO ₂ (am)	41	Mg-хлорит	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
7	Гематит	Fe ₂ O ₃	42	Тальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
8	Магнетит	Fe ₃ O ₄	43	Хризотил	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
9	Диаспор	AlO(OH)	44	Кальцит	CaCO ₃
10	Бемит	AlO(OH)	45	Арагонит	CaCO ₃
11	Брусит	Mg(OH) ₂	46	Сидерит	FeCO ₃
12	Гетит	FeO(OH)	47	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂
13	Гиббсит	Al(OH) ₃	48	Магнезит	MgCO ₃
14	Портландит	Ca(OH) ₂	49	Пирит	FeS ₂
15	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	50	Марказит	FeS ₂
16	Пирофиллит	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	51	Троилит	FeS
17	Галлуазит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	52	Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O
18	Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	53	Ангидрит	CaSO ₄
19	Аннит	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	54	Апатит-ОН	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
20	Парагонит	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	55	Апатит-F	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
21	Флогопит	KMg ₃ Al ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	56	Флюорит	CaF ₂
22	Иллит	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂	57	Алунит	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₂
23	Микроклин	KAlSi ₃ O ₈			
24	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈			
25	Анальцим	NaAlSi ₂ O ₅ (OH) ₂			
26	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈			
27	Нефелин	NaAlSiO ₄			
28	Лейцит	KAlSi ₂ O ₆			
29	Эпидот	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)			
30	Волластонит	CaSiO ₃			
31	Цоизит	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)			
32	Лавсонит	CaAl ₂ Si ₂ O ₆ (OH) ₄			
33	Ферротремолит	Ca ₂ Fe ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂			
34	Актинолит	Ca ₂ Mg ₄ FeSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂			
35	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂		Фазы-U	(таблица 4)

В целом, используемая здесь система термодинамических констант для урана существенно расширена, по сравнению с работами [6–11]. В ней содержится новая информация по растворимым частицам U^{III}, U^{IV}, U^V, U^{VI} и ряду дополнительных кристаллических U-фаз.

Опираясь на нее, моделируются термодинамические равновесия между твердыми фазами ура-

на и природными водами в закрытой **18-компонентной гетерофазной системе H–O–K–Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–Cl–F–Br–S–C–B–P–N–U** для 25–100°С и давления насыщенного пара воды. Система описана 57 не урановыми и 12 урановыми твердыми фазами (табл. 1 и 4), 80 не урановыми и 52 урановыми частицами водного раствора (табл. 2 и 3).

Таблица 2. Частицы водного раствора, используемые при моделировании равновесий “порода–вода” (база данных UNITHERM)

№	Ионы и комплексы	№	Ионы и комплексы	№	Ионы и комплексы
1	H ⁺	35	Al(OH) ⁺²	69	F ⁻
2	OH ⁻	36	Al(OH) ₂ ⁺	70	HF (aq)
3	K ⁺	37	Al(OH) ₃ (aq)	71	NO ₃ ⁻
4	KOH (aq)	38	Al(OH) ₄ ⁻	72	NO ₂ ⁻
5	KCl (aq)	39	AlF ₃ (aq)	73	N ₂ (aq)
6	KSO ₄ ⁻	40	AlOHF ⁺	74	NH ₃ (aq)
7	KHSO ₄ (aq)	41	H ₄ SiO ₄ (aq)	75	NH ₄ ⁺
8	KBr (aq)	42	H ₃ SiO ₄ ⁻	76	PO ₄ ⁻³
9	Na ⁺	43	FeOH ⁺	77	HPO ₄ ⁻²
10	NaOH (aq)	44	Fe(OH) ₂ (aq)	78	H ₂ PO ₄ ⁻
11	NaCl (aq)	45	Fe(OH) ₃ ⁻	79	H ₃ PO ₄ (aq)
12	NaHCO ₃ (aq)	46	Fe(OH) ₂ ⁺	80	CH ₄ (aq)
13	NaCO ₃ ⁻	47	Fe(OH) ₃ (aq)		
14	NaSO ₄ ⁻	48	Fe(OH) ₄ ⁻		
15	NaAl(OH) ₄ (aq)	49	FeCl ⁺		
16	NaBr (aq)	50	FeOHCl (aq)		
17	NaF (aq)	51	FeOHCl ₂ ⁻		
18	Ca ⁺²	52	FeCl ⁺²		
19	CaOH ⁺	53	FeSO ₄ (aq)		
20	CaCl ⁺	54	FeCl ₂ (aq)		
21	CaHCO ₃ ⁺	55	HCl (aq)		
22	CaCO ₃ (aq)	56	Cl ⁻		
23	CaSO ₄ (aq)	57	Br ⁻		
24	CaCl ₂ (aq)	58	H ₂ CO ₃ (aq)		
25	CaF ⁺	59	HCO ₃ ⁻		
26	Mg ⁺⁺	60	CO ₃ ⁻²		
27	MgOH ⁺	61	H ₂ S (aq)		
28	MgCl ⁺	62	HS ⁻		
29	MgHCO ₃ ⁺	63	SO ₄ ⁻²		
30	MgCO ₃ (aq)	64	HSO ₄ ⁻		
31	MgSO ₄ (aq)	65	O ₂ (aq)		
32	MgOHCl (aq)	66	H ₂ (aq)		
33	MgCl ₂ (aq)	67	B(OH) ₃ (aq)		
34	MgF ⁺	68	BO ₂ ⁻		

U – таблица 4

II. ПРИМЕРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ УРАНОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ С ПРИРОДНЫМИ ВОДАМИ

Авторы не ставят перед собой задачу рассмотреть на моделях картину поведения урана в природных водах в целом. Нами выбраны лишь несколько примеров взаимодействия шести урановых фаз – $U(k)$, $UO_2(k)$, $U_4O_9(k)$, $U_3O_8(k)$, $UO_2(OH)_2(k)$ и $UO_3(k)^2$ – с природными водами разной минерализации и с разными значениями pH и Eh (табл. 5), анализы которых заимствованы из литературы. К сожалению, приводимые гидрогеологами и гидрохимиками анализы вод чаще всего не проверяются ими на электронейтральность. Поэтому для большинства из взятых нами анализов понадобилось предварительное уравнивание их по зарядам, давшее незначительные сдвиги концентраций компонентов и pH, по сравнению с авторскими.

Моделирование, результаты которого анализируются в данном разделе, ведется, еще раз подчеркиваем это, в **закрытой термодинамической системе** обычно при одном и том же R/W – соотношении масс реагентов: 0.01 моль каждой из U-фаз (этой массы достаточно, чтобы оставался нерастворенный избыток твердой фазы) в расчете на 55.51 моль (1 кг) H_2O реальных природных вод. Рассмотрим несколько примеров моделирования, начав с вод, имеющих относительно малую общую минерализацию.

Из разнообразия **грунтовых вод GW** нами взят анализ их (графа 1 в табл. 5), отвечающий стандарту таких вод по японской спецификации PNC TN 141298 (1998), поскольку с такими водами одновременно с нами работали радиохимики ГЕОХИ РАН под руководством акад. Б.Ф. Мясоедова и Ю.М. Куляко [28]. Вода данного стандарта имеет низкую минерализацию (0.129 г/л), ионная сила ее всего 0.004. Но с термодинамической точки зрения³ она пересыщена по нескольким твердым фазам. В ней термодинамически устойчива взвесь кварца ($2.34E-04$ моль/1 кг H_2O) и ультрамалых количеств F-апатита, доломита (по $\sim 1E-06$ моль) и хлорита ($1.6E-07$ моль). Для GW характерна щелочная реакция (pH = 8.46) и сравнительно низкий редокси-потенциал (Eh = -281 mV).

Результаты моделирования взаимодействий GW с твердыми U-фазами, представляющие интерес для данной работы, показаны на рис. 1. По аб-

сциссе графиков здесь, как и на других подобных рисунках ниже, отложены точки, отвечающие чистой воде исследуемого типа и ее равновесиям с каждой из шести (пяти) твердых U-фаз. По ординате над символом вод в двух графиках указаны исходные (до реакций с U-фазами) для них pH и Eh и соотношения минералов в осадке, если вода пересыщена по ним. Над каждой из U-фаз по отдельности отстроены полученные в моделях величины параметров равновесия ее с водами: изменение исходных значений pH и Eh, молярные концентрации U в водах, соотношения между твердыми фазами осадка (мас. %) и между растворенными U-частицами (мол. %) в равновесии с каждой из твердых U-фаз.

Как следует из рис. 1а, реакция GW с элементарным ураном, при которой происходит разложение воды и выделение H_2^0 ($\sim 2E-02$ моль), обусловила резкое падение Eh (почти на 400 mV) и подъем щелочности (на 3 единицы pH) вод. В равновесиях с другими U-фазами pH вод остается близким к исходному (8.274–8.693), а Eh вод постепенно растет, по мере увеличения окисленности урана в реагирующих с ними твердых фазах, до +234 mV в контакте с уранил-гидроксидом. Реакции с водой вызывают преобразование твердых U-фаз: вся масса $U(k)$ превращена в контакте с GW в двуоксид $UO_2(k)$, а по $UO_2(OH)_2(k)$ образовалось 8.07 мас. % монокарбоната уранила и 0.003 мас. % $U_3O_8(k)$. Доли процента $U_4O_9(k)$ и $U_3O_8(k)$ восстановлены до $UO_2(k)$ и $U_4O_9(k)$ соответственно, хотя в масштабе графика (рис. 1б) это показать нереально. Концентрация урана, растворяющегося в GW, растет в ряду $U(k) \rightarrow UO_2(OH)_2(k)$ от $4.06E-10$ до $8.80E-04$ моль/кг H_2O (рис. 1в). Растворенный уран (рис. 1г) в контакте вод с $UO_2(k)$ представлен частицами 4-валентного урана, главным образом частицей UO_2^0 ; над избытком $U(k)$, превращенным тоже в двуоксид, к ней прибавляется частица HUO_3^- , на которую падает здесь 23.4 мол. % растворенного урана. В равновесии с фазами разновалентного урана и с $UO_2(OH)_2(k)$ растворенный уран сосредоточен в частицах U(VI) – уранил-карбонатах и, над избытком гидроксида, ионами UO_3^0 и HUO_4^- (10.1 и 6.5 мол. % урана, соответственно).

Более минерализованная **морская вода SW** несколько иначе реагирует с кристаллическими U-фазами. Вопреки распространенному мнению об однообразии химического состава и свойств морской воды, ее характеристики непостоянны [33–36]. Они меняются по широтным интервалам, в пределах глобальных океанских течений и областей интенсивного стока континентальных вод и т.д. Кроме того, “так называемые второстепен-

² Модели с $UO_3(k)$ идентичны моделям с $UO_2(OH)_2(k)$, и эта фаза не всегда включалась в расчет.

³ В равновесной термодинамике считаются реализованными конечные (т.е. предельные по времени) равновесные состояния систем “вода/порода”, к которым эти системы стремятся, хотя в природе они могут и не достигать такого состояния по тому или иному и даже по нескольким компонентам из-за кинетических ограничений.

Таблица 3. Термодинамические свойства ($\Delta g^0(T, P)$, kJ/mole) частиц урана в водном растворе при температурах от 25 до 150°C и давлении насыщенного пара воды

№	t (°C)	25	50	75	100	125	150	Ref.
1	U^{+3}	-475.093	-470.132	-464.933	-459.519	-453.891	-448.028	15
2	UOH^{+2}	-676.971	-676.949	-676.684	-676.217	-675.561	-674.717	15
3	UO^+	-639.734	-641.254	-642.261	-642.854	-643.084	-642.986	15
4	HUO_2 (aq)	-828.432	-833.401	-837.43	-840.695	-843.296	-845.304	15
5	U^{+4}	-529.904	-519.489	-509.071	-498.611	-488.066	-477.375	15
6	$U(OH)^{+3}$	-763.998	-759.071	-754.262	-749.534	-744.842	-740.142	15
7	UO^{+2}	-755.63	-752.052	-748.332	-744.486	-740.513	-736.396	15
8	HUO_2^+	-975.709	-974.529	-973.378	-972.255	-971.147	-970.043	15
9	UO_2 (aq)	-978.219	-975.58	-973.089	-970.734	-968.504	-966.391	15
10	HUO_3^-	-1146.834	-1142.795	-1139.227	-1136.031	-1133.126	-1130.441	15
11	UCl^{+3}	-669.698	-660.235	-651.94	-644.771	-638.641	-633.451	14, 16
12	UCl_2^{+2}	-799.447	-811.898	-827.064	-844.514	-864.064	-885.726	14, 6
13	$UHCO_3^{+3}$	-1153.519	-1147.036	-1140.926	-1135.086	-1129.438	-1123.919	14, 16
14	$U(HCO_3)_2^{+2}$	-1765.433	-1776.859	-1791.198	-1807.99	-1827.027	-1848.319	14, 16
15	UF^{+3}	-863.282	-855.709	-849.208	-843.674	-839.015	-835.155	14, 20
16	UF_2^{+2}	-1173.315	-1173.206	-1173.076	-1172.711	-1172.022	-1170.989	14, 20
17	UF_3^+	-1483.606	-1485.455	-1487.122	-1488.363	-1489.079	-1489.247	14, 20
18	UF_4 (aq)	-1793.439	-1793.773	-1794.66	-1795.875	-1797.288	-1798.837	14, 20
19	UF_5^-	-2081.354	-2085.164	-2088.473	-2091.018	-2092.68	-2093.421	14, 20
20	UF_6^{-2}	-2379.372	-2381.154	-2383.511	-2386.198	-2389.057	-2392.002	14, 20
21	$UHPO_4^{+2}$	-1691.497	-1687.991	-1685.325	-1683.327	-1681.896	-1680.979	14, 20
22	$U(HPO_4)_2$ (aq)	-2833.581	-2835.909	-2838.40	-2840.801	-2842.994	-2844.953	14, 20
23	$U(HPO_4)_3^{-2}$	-3974.26	-3974.919	-3977.388	-3981.423	-3986.841	-3993.547	14, 20
24	$U(HPO_4)_4^{-4}$	-5108.204	-5108.777	-5110.891	-5114.316	-5118.859	-5124.391	14, 20
25	UO_2^+	-961.023	-960.313	-959.473	-958.529	-957.488	-956.351	15
26	UO_2OH (aq)	-1094.534	-1093.183	-1092.019	-1091.021	-1090.174	-1089.468	15
27	UO_3^-	-989.934	-987.925	-985.968	-984.039	-982.108	-980.137	15
28	UO_2Cl (aq)	-1093.397	-1092.406	-1091.128	-1089.633	-1087.926	-1085.983	14, 16
29	$UO_2Cl_2^-$	-1223.717	-1222.622	-1220.896	-1218.651	-1215.895	-1212.583	14, 16
30	UO_2HCO_3 (aq)	-1555.014	-1555.554	-1556.041	-1556.489	-1556.885	-1557.214	14, 16
31	$UO_2(HCO_3)_2^-$	-2140.558	-2141.625	-2142.671	-2143.71	-2144.711	-2145.641	14, 16
32	UO_2^{+2}	-952.613	-950.192	-947.83	-945.503	-943.185	-940.849	15
33	UO_2OH^+	-1160.276	-1161.124	-1162.399	-1164.039	-1165.996	-1168.244	14, 17
34	UO_3 (aq)	-1130.935	-1129.588	-1128.257	-1126.952	-1125.675	-1124.428	15
35	HUO_4^-	-1317.123	-1315.101	-1313.234	-1311.48	-1309.795	-1308.136	15
36	UO_4^{-2}	-1238.464	-1235.458	-1232.151	-1228.559	-1224.659	-1220.41	15

Таблица 3. Окончание

№	t (°C)	25	50	75	100	125	150	Ref.
37	UO_2Cl^+	-1084.588	-1084.902	-1085.699	-1086.932	-1088.549	-1090.512	14, 16
38	UO_2Cl_2 (aq)	-1208.343	-1210.6	-1213.743	-1217.718	-1222.451	-1227.885	14, 16
39	UO_2CO_3 (aq)	-1536.933	-1538.042	-1539.526	-1541.301	-1543.312	-1545.528	14, 18
40	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$	-2104.187	-2106.619	-2109.4	-2112.436	-2115.651	-2119.003	14, 18
41	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$	-2658.712	-2658.104	-2657.144	-2655.817	-2654.058	-2651.792	14, 19
42	UO_2SO_4 (aq)	-1715.281	-1716.1	-1717.173	-1718.458	-1719.905	-1721.475	14, 16
43	$\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$	-1725.18	-1726.328	-1728.306	-1731.059	-1734.518	-1738.637	14, 16
44	UO_2F^+	-1263.474	-1263.147	-1263.09	-1263.24	-1263.551	-1263.988	14, 20
45	UO_2F_2 (aq)	-1567.485	-1568.044	-1568.896	-1569.967	-1571.194	-1572.533	14, 20
46	UO_2F_3^-	-1862.364	-1863.05	-1863.937	-1864.952	-1866.023	-1867.092	14, 20
47	$\text{UO}_2\text{F}_4^{-2}$	-2151.535	-2153.229	-2155.165	-2157.258	-2159.42	-2161.579	14, 20
48	$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	-2100.256	-2101.80	-2103.79	-2106.132	-2108.76	-2111.641	14, 20
49	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (aq)	-3243.961	-3246.099	-3248.549	-3251.217	-3254.019	-3256.898	14, 20
50	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$	-4384.583	-4388.002	-4391.706	-4395.584	-4399.531	-4403.472	14, 20
51	UO_2HPO_4 (aq)	-2087.876	-2091.430	-2094.460	-2096.854	-2098.571	-2099.606	14, 20
52	$\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{-2}$	-3238.653	-3240.004	-3243.247	-3248.274	-3254.955	-3263.203	14, 20

Таблица 4. Термодинамические свойства ($\Delta g^0(T, P)$, kJ/mole) твердых фаз урана при температурах от 25 до 150°C и давлении насыщенного пара воды

№	t (°C)	25	50	75	100	125	150	Ref.
1	U	0	-1.284	-2.622	-4.011	-5.448	-6.930	21
2	UO_2 – uraninite	-1031.825	-1033.817	-1035.936	-1038.179	-1040.537	-1043.005	22
3	U_3O_8	-3369.481	-3376.792	-3384.583	-3392.832	-3401.516	-3410.614	21
4	U_4O_9	-4275.296	-4283.965	-4293.276	-4303.189	-4313.615	-4324.524	21, 22
5	UO_3	-1145.757	-1148.244	-1150.893	-1153.698	-1156.644	-1159.726	22
6	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	-1391.195	-1394.152	-1397.382	-1400.864	-1404.585	-1408.531	18
7	UO_2CO_3	-1571.110	-1574.840	-1578.813	-1583.017	-1587.445	-1592.087	18
8	$\text{UF}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-2408.000	-2415.497	-2423.516	-2432.033	-2441.023	-2450.465	20
9	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$	-5176.000	-5186.514	-5197.720	-5209.566	-5222.012	-5235.018	20
10	$(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$	-4218.000	-4226.579	-4235.735	-4245.426	-4255.617	-4266.276	20
11	$\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-3811.000	-3820.373	-3830.654	-3841.794	-3853.749	-3866.479	20
12	UF_4	-1792.000	-1795.911	-1800.050	-1804.400	-1808.949	-1813.685	20

ные элементы, взвесь и другие микрокомпоненты морской воды заметно варьируют в морях и океанах под влиянием факторов, которые не поддаются табулированию” [34, стр. 18]. Поэтому для изучения общих свойств SW и взаимодействий SW с другими веществами предложены разные модели усреднения состава морской воды, например модель Гаррелса и Томпсона [37], мо-

дель Таркяна [38] и ряд более ранних и более поздних, а также разные рецепты приготовления искусственной морской воды для лабораторных экспериментов с нею [34]. Нами использован для расчетов состав SW (графа 2 в табл. 5) по принятому в Японии стандарту ASTM D-1141-90, так как с ним также работали радиохимики ГЕОХИ РАН [28]. Морская вода данного состава, как и

Таблица 5. Анализы природных вод, использованных для моделирования взаимодействий с твердыми фазами урана. Весовые количества компонентов в литре пересчитаны на моляльные концентрации (моль/кг H₂O)

Номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Символы	GW	SW	UW(sh)	UW-C	UW(ns)	UW(gr)	UW-S	UW-Cl	UW-F	UW-P
Компоненты и их концентрация, моль/кг H ₂ O										
H	4.52E-03	4.59E-03	6.01E-04	9.62E-03	2.13E-04	3.20E-03	3.82E-03	3.19E-03	4.32E-02	9.81E-03
O	1.28E-02	1.26E-01	8.66E-04	6.47E-02	7.51E-03	9.75E-03	4.18E-02	4.05E-02	6.38E-01	1.56E-01
K	6.20E-05	1.31E-02	5.12E-06	3.97E-03	9.46E-05	8.05E-05	4.04E-04	6.16E-04	5.93E-01	1.25E-03
Na	3.67E-03	4.88E-01	7.83E-05	6.01E-02	6.61E-04	1.16E-03	1.30E-02	3.02E-02	1.01E-00	3.76E-02
Ca	1.10E-04	1.07E-02	2.99E-05	5.99E-04	1.25E-05	8.36E-04	2.94E-03	3.62E-03	0	7.38E-03
Mg	5.00E-05	5.53E-02	4.11E-07	5.02E-05	2.06E-05	4.22E-04	2.48E-03	3.80E-03	4.11E-03	1.80E-02
Fe	9.80E-10	0	1.61E-08	0	1.97E-07	6.54E-06	9.31E-06	4.83E-06	0	0
Al	3.40E-07	0	3.62E-06	0	1.07E-05	4.82E-06	1.04E-05	8.89E-06	0	0
Si	3.40E-04	0	2.00E-04	0	6.66E-05	4.03E-04	4.00E-04	4.71E-04	1.22E-02	0
Cl	4.00E-05	5.69E-01	1.61E-04	2.05E-02	5.95E-04	9.33E-04	4.51E-03	2.58E-02	2.62E-01	9.87E-03
F	7.70E-05	7.24E-05	0	0	0	1.92E-05	4.00E-05	3.58E-05	7.26E-01	0
Br	6.30E-04	9.00E-04	0	0	0	0	0	0	0	0
S	1.20E-04	2.92E-02	1.04E-06	1.81E-03	7.29E-06	3.68E-04	6.10E-03	5.44E-03	0	2.85E-02
C	3.60E-03	2.40E-03	8.56E-05	1.60E-02	6.90E-04	2.34E-03	5.44E-03	5.80E-03	4.23E-03	3.39E-03
P	2.90E-06		0	0	0	8.29E-07	0	2.00E-06	0	7.57E-03
B	2.10E-04		0	0	0	0	0	0	0	0
N	6.50E-05		0	0	0	4.78E-05	8.57E-05	6.14E-05	0	0
I	0.004	0.674	0.000	0.076	0.001	0.005	0.025	0.045	0.782	0.090
pH	8.46	8.200	4.732	11.85	5.996	7.036	7.44	7.429	11.70	7.002
Eh, mV	-281	-278	-103	-492	-144	708	675	675	-489	284
M, г/л	0.129	36.24	0.016	3.102	0.016	0.305	1.626	2.807	~6	5.425

Примечание. 1 – Искусственная слабоминерализованная грунтовая вода [28]; 2 – Искусственная морская вода [28]; 3 – Кислые подземные воды из глинистых сланцев южных штатов США [29]; 4 – Высокощелочные содовые воды Предуралья [30]; 5 – Подземные воды из нефелиновых сиенитов Гвинеи [29]; 6 – Подземные воды из гранитов-риолитов северо-востока США [29]; 7 – Средний состав подземных вод сульфатного типа в областях умеренно-континентального климата [29]; 8 – Средний состав подземных вод хлоридного типа в областях умеренно-континентального климата [29]; 9 – Аномально богатые фтором щелочные воды Ловозера [31]; 10 – Загрязненные фосфатные подземные воды из рыхлого чехла Белоруссии [32].

многие из реальных вод океана [35, 36], термодинамически пересыщена по Mg-Са-карбонатам, в нашей модели – по магнезиту (взвесь его – 3.8E-04 моль или 32 мг на 1 кг H₂O SW). Морская вода SW имеет pH = 8.200 и Eh = -276 mV.

Контакт всех вод с U(к) вызывает разложение H₂O и выделение H₂(газ), что сопровождается падением Eh и ростом pH вод. Мы не будем далее повторять это, если не нужно будет обратить внимание читателя на какие-то частные особенности этого взаимодействия. Здесь редокси-потенциал морской воды в контакте с U(к) уменьшается до -335 mV и затем растет, по мере роста окисленности урана твердой фазы, вплоть до +267 mV над избытком гидроксида уранила. Щелочность SW (рис. 2а) в контакте с U(к) возросла примерно на единицу pH, что вызвало появление здесь осадка брусита; в равновесии с другими U-фазами pH ос-

тается на уровне, близком к исходному. Контакт с твердыми U-фазами морская вода частично восстанавливает каждую из них, кроме нацело преобразованной в диоксид фазы U(к), хотя в масштабе графика (рис. 2б) это заметно только на равновесии с гидроксидом. На самом деле около 1 мол. % фазы U₄O₉(к) морская вода преобразует в фазу UO₂(к), в свою очередь от 0.5 до 1 мол. % фазы U₃O₈(к) восстанавливает до U₄O₉(к), а около 2.5 мол. % уранил-гидроксида переводит в фазу U₃O₈(к). В равновесии с U(к) и UO₂(к) в SW растворено 4.15E-10 моль урана (рис. 2в), над избытком U₄O₉(к) концентрация U поднимается до 4.26E-09 моль, над U₃O₈(к) – до 7.87E-05 моль и в контакте с избытком UO₂(OH)₂(к) или, точнее, со смесью его с U₃O₈(к) достигает 1.28E-04 моль/кг H₂O. По мере смены взаимодействующих с водой

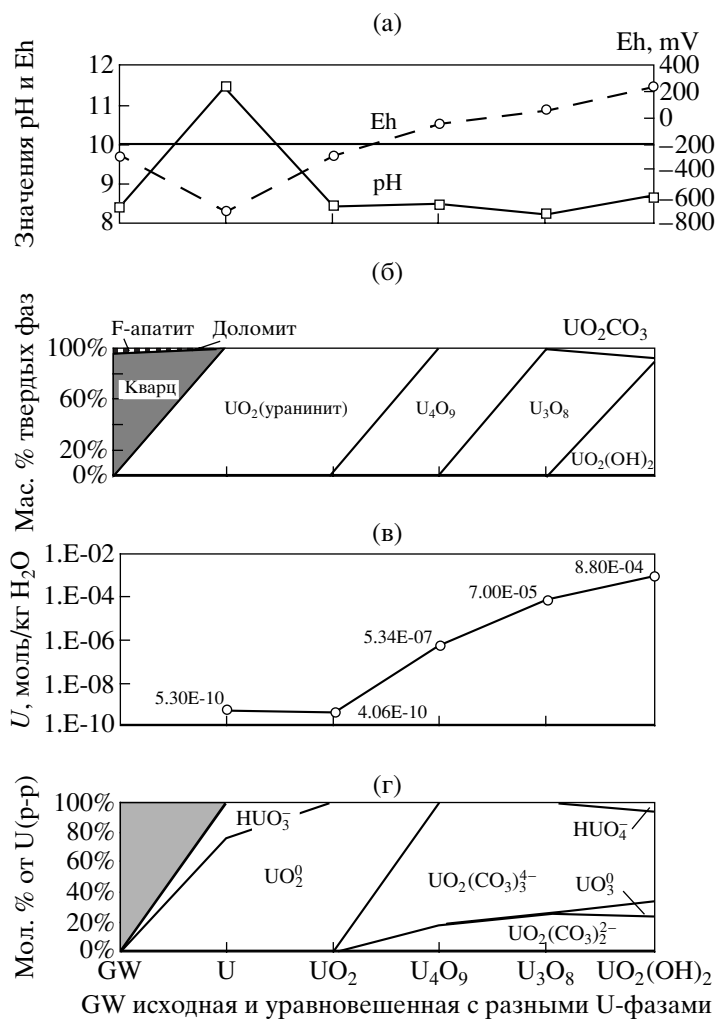


Рис. 1. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз с 1 кг H₂O грунтовой воды GW [28].
 а. Изменения pH и Eh воды в равновесии с разными U-фазами.
 б. Изменения твердой фазы под влиянием контакта с GW.
 в. Изменение равновесной концентрации урана в GW при контакте с разными U-фазами.
 г. Изменение форм нахождения урана в GW при равновесии ее с разными твердыми U-фазами.

U-фаз, меняются формы нахождения урана в SW. В контакте морской воды с U(к) и UO₂(к) практически весь растворенный уран (>99.8% его) находится в форме UO₂⁰ (рис. 2г). В контакте с U₄O₉(к) на эту частицу еще остается 9.7% растворенного урана, но 65.4 % его уже приходится на частицу UO₃⁰ и 15.3 % – на HUO₄⁻. В равновесии с U₃O₈(к) и UO₂(OH)₂(к) доли растворенного урана, связанные в U(VI)-частицах UO₃⁰, HUO₄⁻, UO₂(CO₃)₃⁴⁻ и UO₂(CO₃)₂²⁻, почти не меняются, оставаясь, соответственно, около уровней 72, 16, 7 и 2.5 мол. %.

Обе искусственные (“стандартные”) воды, GW и SW, явно отличаются друг от друга распределением урана по растворенным формам, но обе

имеют практически одинаковые pH и Eh. По контрасту с ними для следующих моделей нами выбраны равновесия U-фаз с кислыми и с ультращелочными водами.

Анализ **кислых подземных вод UW(sh)** из глинистых сланцев юго-востока США (графа 3 в табл. 5) взят из монографии С.Л. Шварцева [29]. Это воды с низкой минерализацией, всего 16 мг/л, их pH = 4.732, Eh = -103 mV.

Контакт таких вод с U(к) уменьшил Eh вод на 180 mV и незначительно повысил pH их (рис. 3а). Реакции с другими U-фазами вызвали в UW(sh) постепенный, по мере увеличения окисленности урана в них, рост значений Eh вплоть до +387 mV в равновесии с гидроксидом уранила и подщелачивание их до pH = 6.106. Как и везде, U(к) в кон-

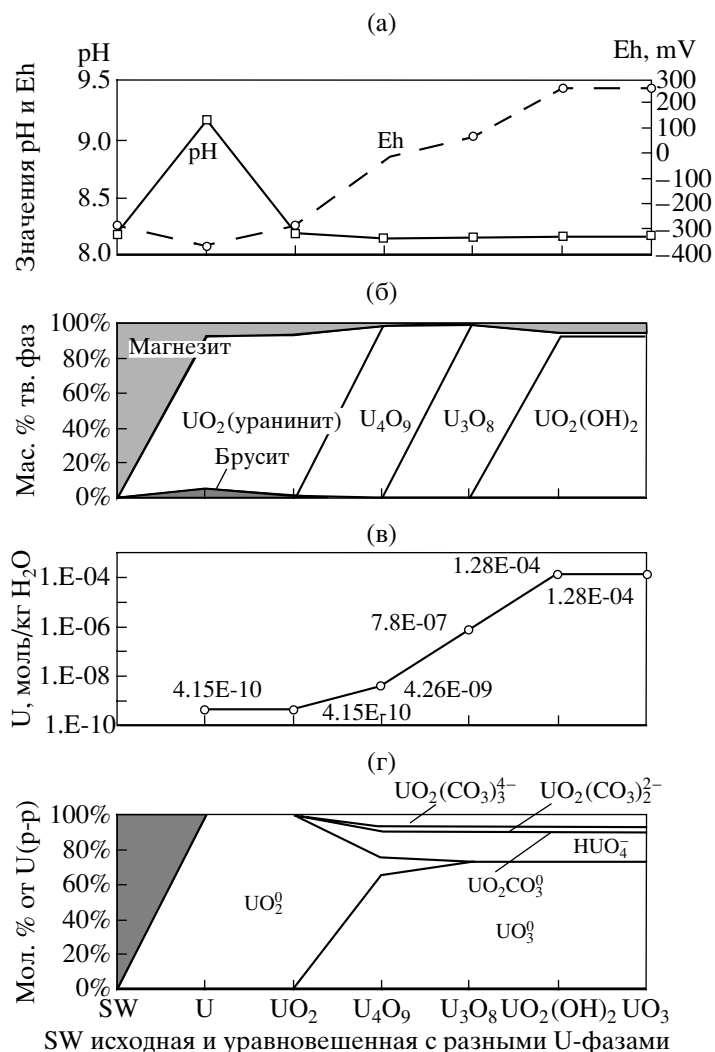


Рис. 2. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз с 1 кг H_2O морской воды SW [28].
 а. Изменения pH и Eh воды в равновесии с разными U-фазами.
 б. Изменения твердой фазы под влиянием контакта с SW.
 в. Изменение равновесной концентрации урана в SW при контакте с разными твердыми U-фазами.
 г. Изменение форм нахождения урана в SW при равновесии ее с разными твердыми U-фазами.

также с кислыми водами полностью преобразован в $UO_2(к)$. Реагируя со смешанными U(IV)-U(VI)-фазами и с уранил-гидроксидом, воды UW(sh) вызывают появление в каждой из них незначительных количеств более восстановленных фаз, не заметное в масштабе рис. 3б. Так, 0.05% фазы U_4O_9 замещено диоксидом урана, 0.05% фазы U_3O_8 , в свою очередь, замещено фазой U_4O_9 , 0.03% гидроксида уранила превращено в U_3O_8 (одновременно с этим 0.17 % его замещено фазой UO_2CO_3). Равновесная концентрация растворенного урана (рис. 3в) растет от $4.06E-10$ моль/кг H_2O над избытком $UO_2(к)$ до $1.09E-04$ моль/кг H_2O над избытком $UO_2(OH)_2(к)$. Из-за чрезвычайно малой активности CO_3^{2-} -ионов (кислой реакции вод при низкой,

всего $8.5E-05$ моль, концентрации $\sum HCO_3^- + CO_2$, формами нахождения U(VI) в водах UW(sh) являются (рис. 3г) нейтральная частица UO_3^0 , свободный уранил UO_2^{2+} и его гидрат UO_2OH^+ . На монокарбонат уранила приходится в равновесии с $U_4O_9(к)$ и $U_3O_8(к)$ менее 5 мол. % урана, ди- и трикарбонатных комплексов уранила практически нет.

Подземные содовые воды UW-С [30] (графа 4 в табл. 5) обычно термодинамически пересыщены по кальциту (в модели его взвесь составляет $5.9E-04$ моль, взвесь брусита – $5E-05$ моль). Общая минерализация данных вод равна 3.1 г/л, они имеют весьма высокую щелочность (pH = 11.85)

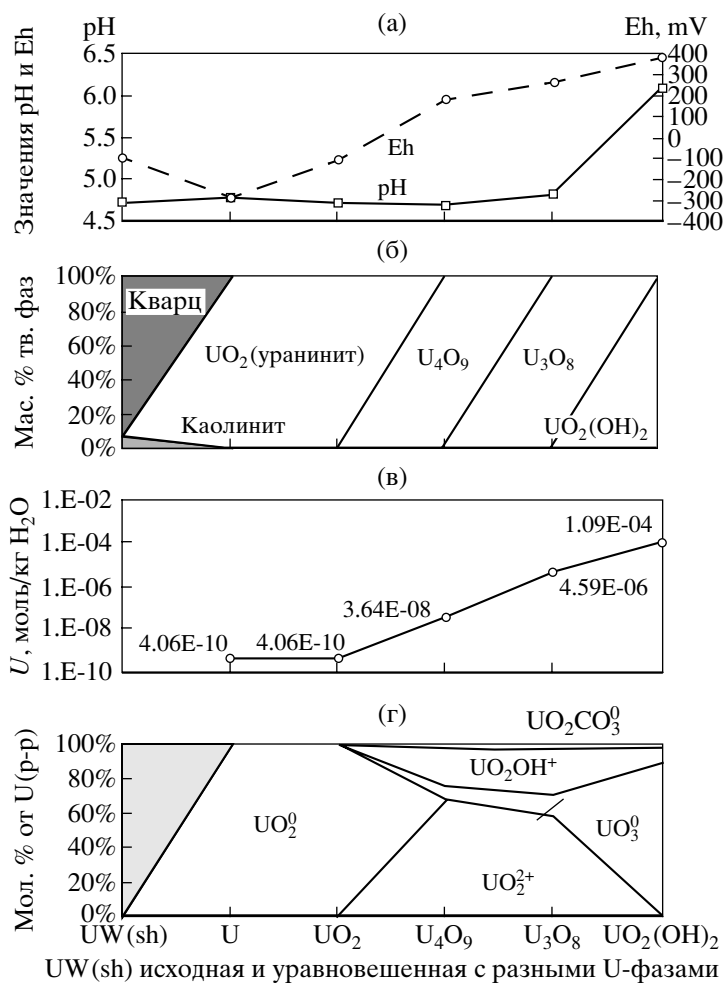


Рис. 3. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз с 1 кг H₂O кислых подземных вод UW(sh) из глинистых сланцев южных штатов США [29].

- а. Изменения pH и Eh воды в равновесии с разными U-фазами.
- б. Изменение твердой фазы под влиянием контакта с UW(sh).
- в. Изменение равновесной концентрации урана в UW(sh) в контакте с разными твердыми U-фазами.
- г. Изменение форм нахождения урана в UW(sh) при равновесии ее с разными твердыми U-фазами.

и низкий редокси-потенциал (Eh = -492 mV). Содовые воды такой щелочности редки. Они встречаются в краевых прогибах и межгорных впадинах альпийской зоны складчатости и в нефтегазоносных бассейнах областей семиаридного климата. Близкие к ним по свойствам воды с pH ≥ 12, выделяющие H₂(газ) и находящиеся у нижней границы устойчивости H₂O (Eh около -500 mV), известны также в ультрабазитах – в источниках среди офиолитового покрова Семайл (Оман), в источниках и озерах (оз. Натрон, оз. Магади и другие) африканских и калифорнийского палеорифтов [39].

Разложение содовых вод при реакциях с U(к) вызвало дополнительное падение редокси-потенциала на 120 mV и увеличение pH (рис. 4а). По мере роста окисленности урана в твердых фазах, реакции с ними незначительно снижают pH содо-

вых вод (всего до 11.09 в контакте с уранил-гидроксидом) и повышают значения Eh (до +93 mV там же). В моделях наблюдается восстановление содовыми водами кристаллических фаз разновалентного урана – развитие UO₂(к) по 0.03% фазы U₄O₉(к), видимое на рис. 4б развитие U₄O₉(к) по 2.29 % U₃O₈(к). Несмотря на это, равновесные концентрации растворенного урана в содовых водах (рис. 4в) выше, чем в GW, SW и UW(sh). Среди частиц растворенного U(IV), при реакциях вод с U(к), преобладает H₂UO₃⁻ и валовая концентрация урана (1.1E-09 моль) здесь примерно на полпорядка выше, чем в водах, где доминирует нейтральная частица UO₂⁰ (рис. 4г). Сдвиг соотношений между этими двумя частицами в пользу последней над избытком UO₂(к), вызванный уменьшением

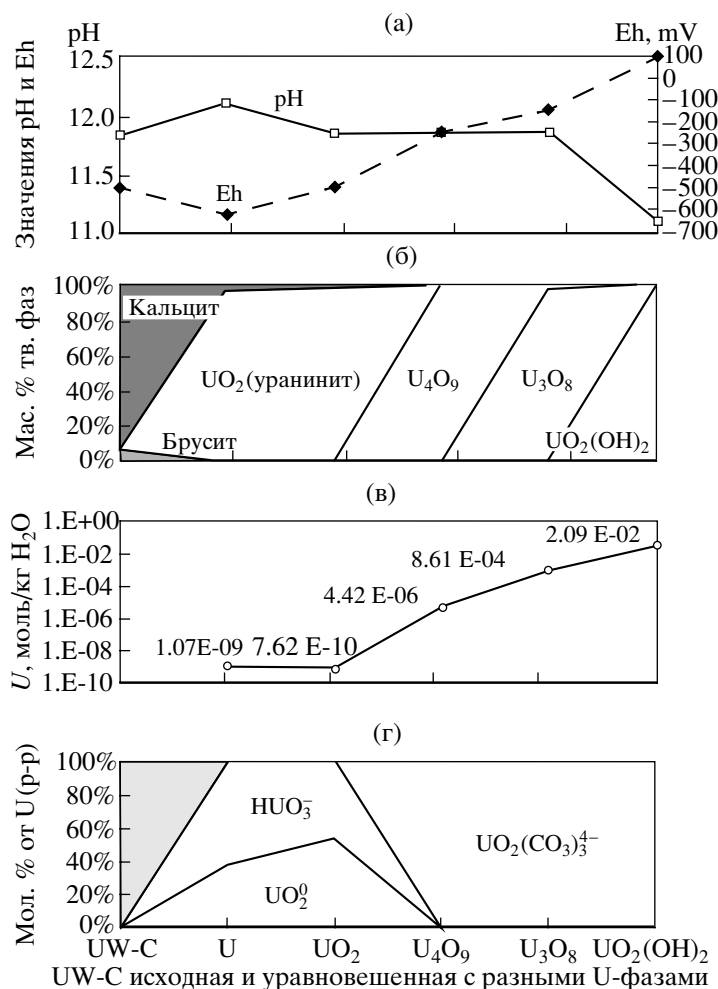


Рис. 4. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз (для гидроксида уранила “навеска” увеличена до 0.05 моль) с 1 кг H₂O щелочных подземных вод содового типа UW-C из семиаридной области (Южное Предуралье) [30].

а. Изменения pH и Eh воды в равновесии с разными U-фазами.

б. Изменение твердой фазы под влиянием контакта с UW-C.

в. Изменение равновесной концентрации урана в UW-C при контакте с разными твердыми U-фазами.

г. Изменение форм нахождения урана в UW-C при равновесии ее с разными твердыми U-фазами.

pH, отразился в снижении валовой концентрации растворенного урана до 7.6E-10 моль/кг H₂O. Благодаря высокой активности CO₃²⁻-ионов, обусловленной значительным (1.6E-02) исходным содержанием углекислоты и высочайшей щелочностью этих вод, растворенный уран здесь, в равновесии с U₄O₉(к), U₃O₈ и UO₂(OH)₂(к), несмотря на низкий редокси-потенциал вод, полностью сосредоточен в трикарбонатном комплексе уранила.

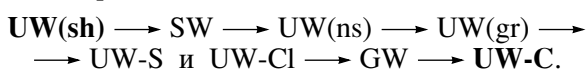
Уже из этих 4 примеров видны некоторые особенности равновесий природных вод с серией твердых фаз, в которых меняется окисленность урана. В равновесии с UO₂(к), исходным или образовавшимся по U(к), все эти воды содержат малые (~1E-10 моль/кг H₂O) количества урана в форме

частиц U(IV). В равновесии с фазами разновалентного урана эти частицы сменяются частицами U(VI), за счет чего резко повышается концентрация металла в водах. Именно здесь, в правой части графиков “г” на рис. 1–4, т.е. в равновесии с UO₂(OH)₂(к), наблюдается наибольшая вариабельность форм нахождения в растворе шестивалентного урана. Можно проследить все переходы от вод, в которых растворенный U(VI) образует здесь только бескарбонатные частицы UO₃⁰, UO₂OH⁺ и UO₂²⁺, как в UW(sh), к водам, в которых весь U(VI) сконцентрирован в уранил-трикарбонате, как в UW-C.

Так в относительно кислых и восстановительных водах UW(ns) из нефелинового сиенита Гвинеи (графа 5 в табл. 5), анализ которой взят по

С.Л. Шварцеву [29], в равновесии с $UO_2(OH)_2(k)$, как и в водах UW(sh), резко доминирует частица UO_3^0 . Но над избытком $U_3O_8(k)$ и $U_4O_9(k)$ растворенный U(VI) находится не только в частице UO_3^0 , но, и даже большей частью, в монокарбонате уранила $UO_2CO_3^0$ (рис. 5а). В слабощелочных водах UW(gr) из гранитов и риолитов северо-западных областей США [29] (графа 6 в табл. 5) преобладающей формой растворенного U(VI), в равновесии со всеми U-фазами, кроме U(k), является дикарбонат уранила, к которому над избытком уранил-гидрата добавляются UO_3^0 и подчиненные количества трикарбоната (рис. 5б). В типовых подземных водах сульфатного типа UW-S (графа 7 в табл. 5) из областей умеренно-континентального климата [29], три- и дикарбонатные комплексы U(VI) присутствуют в примерно эквимольных количествах, а в равновесии с $UO_2(OH)_2(k)$ трикарбонат даже преобладает над дикарбонатом (рис. 5в). Аналогичным образом обстоит дело и в типовых подземных водах хлоридного типа областей умеренно-континентального климата UW-Cl [29]. Чтобы показать обычное для двух последних вод частичное окисление всех U-фаз, плохо заметное в принятом масштабе графиков, численные результаты моделирования равновесий U-фаз с UW-Cl представлены в табл. 6.

Таким образом, по сдвигу над избытком $UO_2(OH)_2(k)$ соотношений между не-карбонатными и карбонатными формами U(VI) в пользу последних, все рассмотренные выше воды выстраиваются в ряд:



В составе некоторых природных вод (табл. 5) есть фтор ($nE-05$ моль/кг H_2O) и фосфор ($nE-06 - nE-07$ моль/кг H_2O). В банк данных (табл. 2 и 4) введены фторидные и фосфатные комплексы U(IV) и U(VI). Однако при обычных концентрациях F и P в водах эти комплексы ни в одной из моделей (см. рис. 1–5) не играют роли в балансе растворенного урана. Возникает вопрос, могут ли фторидные или фосфатные комплексы связывать большую долю растворенного урана в водах, аномально обогащенных фтором или фосфором.

Аномальные фторидные воды UW-F. Фоновое содержание фтора в земной коре относительно высоко – $6.6E-02$ мас. %. Концентрация фтора в морской воде по С.Л. Шварцеву [29] близка к 1.3 мг/л (в стандартной SW она принята такой же – $7.24E-05$ моль/ H_2O или около 1.4 мг/кг H_2O). Средняя концентрация фтора в пресных подземных и поверхностных водах примерно на порядок ниже, чем в морской воде. Для подземных вод зоны гипергенеза она составляет 0.48 мг/л, для вод

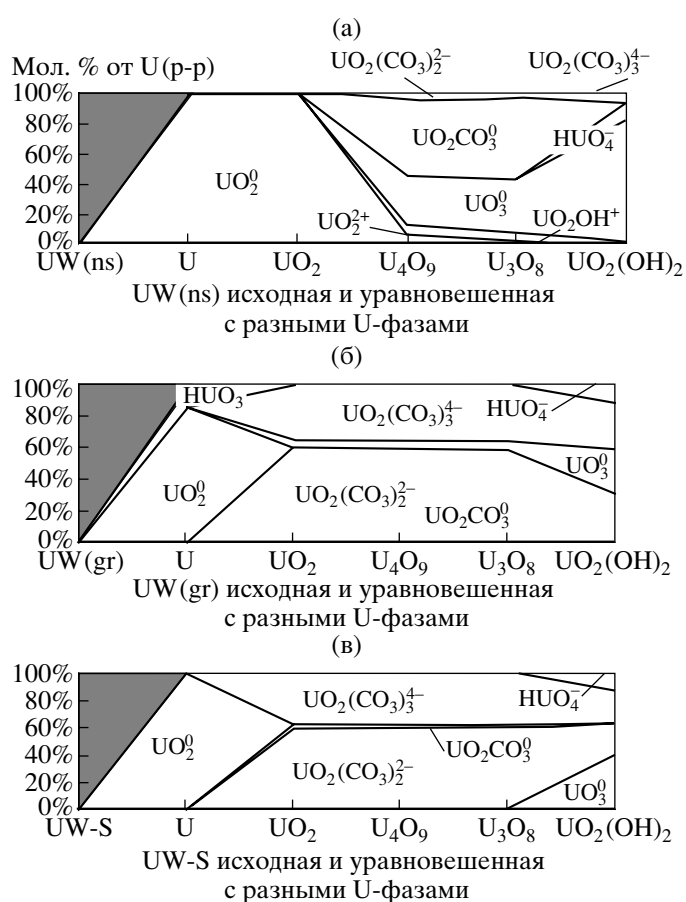


Рис. 5. Изменение соотношений между растворимыми формами урана в водах, взаимодействующих с твердыми U-фазами.

- а. В водах UW(ns) из нефелиновых сиенитов Гвинеи [29].
- б. В водах UW(gr) из гранитов северо-запада США [29].
- в. В сульфатных водах UW-S умеренно-континентальных областей [29].

выщелачивания -0.23 и для речных вод – около 0.1 мг/л [29]. Поскольку равновесные концентрации F в водах ограничиваются произведением растворимости флюорита $CaF_2(k)$, обеднение вод кальцием может благоприятствовать повышению в них концентрации фтора [32].

Существуют 3 вида подземных вод, аномально обогащенных фтором [32]. Это, во-первых, относительно маломинерализованные пластовые воды осадочных пород ряда артезианских бассейнов, относящиеся к разным гидрохимическим типам, но, как правило, с заметным преобладанием Na над Ca. Во-вторых, это трещинно-жильные углекислые или сульфатные воды в массивах интрузивных, эффузивных и метаморфизованных пород, в которых Na также преобладает над Ca. Третий вид – воды из щелочных пород. В миаскито-

Таблица 6. Некоторые результаты моделирования взаимодействий подземных вод хлоридного типа UW-Cl областей умеренно-континентального климата [29] с пятью кристаллическими урановыми фазами

U-фазы	U	UO ₂	U ₄ O ₉	U ₃ O ₈	UO ₂ (OH) ₂
<i>а. Характеристики хлоридных подземных вод в равновесии с U-фазами</i>					
I	0.033	0.045	0.045	0.045	0.044
pH	10.27	7.44	7.44	7.55	8.30
Eh, mV	-444	22	113	176	614
U, моль/кг H ₂ O	4.15E10	1.18E-07	2.33E-05	9.48E-05	2.30E-04
<i>б. Соотношения твердых фаз в равновесии с UW-Cl, мас. %</i>					
Кварц	0	0.78	0.21	0.28	0.28
Брусит	1.04	0	0	0	0
Хлорит	0.08	0.03	0	0	0.02
Каолинит	0	0.02	0.01	0.01	0
Кальцит	0.81	0	0	0	0
Доломит	15.22	9.81	2.61	3.51	2.13
Пирит	0.02	0	0	0	0
UO ₂ (уранинит)	81.43	85.53	0	0	0
U ₄ O ₉	0	3.91	96.66	0	0
U ₃ O ₈	0	0	0.52	95.39	0
UO ₂ CO ₃	0	0	0	0.83	0.83
UO ₂ (OH) ₂	0	0	0	0	94.41
<i>в. Соотношения между U-частицами в UW-Cl, мол. %</i>					
UO ₂ ⁰	97.866	0.346	0	0	0
HUO ₃ ⁻	2.134	0	0	0	0
UO ₃ ⁰	0	2.320	2.400	3.601	38.736
HUO ₄ ⁻	0	0.091	0.095	0.183	10.925
UO ₂ CO ₃ ⁰	0	1.143	1.150	1.087	0.447
UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	0	45.986	46.139	44.875	21.737
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	0	50.099	50.201	50.237	28.095
Др. U(VI)-частицы	0	0.15	0.14	0.17	0.32

вых разностях их, для которых ($\sum K + Na)/Al < 1$), концентрация F ограничена цифрами около $n.0$ мг/л. В нефелиновых сиенитах агпаитового ряда, для которых ($\sum K + Na)/Al > 1$), главным минералом фтора служит хорошо растворимый виллиомит (NaF), и поэтому содержание фтора в равновесных подземных водах может достигать десятка граммов/литр. Анализ одной из таких вод Ловозерского щелочного массива (графа 9 в табл. 5) с максимальной из известных концентраций фтора ($7.26E-01$ моль/кг H₂O, почти на 4 порядка больше фоновых) выбран для моделирования реакций с U-фазами. Эта вода UW-F [32] имеет резкощелочную реакцию и высокие содержания углекис-

лоты; она пересыщена по кварцу ($2.74E-01$ моль) и тальку ($1.37E-03$ моль).

Изменения pH и Eh при реакциях фторидных вод с разными U-фазами показаны на рис. 6а. Взаимодействия UW-F с UO₂(к) и U₄O₉(к), исходным или заместившим U(к), не отличается от рассмотренных выше. Аномально фторидные воды практически не окисляют UO₂(к) и U₄O₉(к), но вызывают замещение около 75 мас. % уранил-гидроксида фазой UO₂CO₃(к). Интересны изменения фазы U₃O₈(к) – 3.75 мас. % ее замещено более восстановленной фазой U₄O₉(к), но в то же время по 2.5 мас. % (из-за высокой активности CO₃²⁻ при большой концентрации углекислоты и ультращелочной реак-

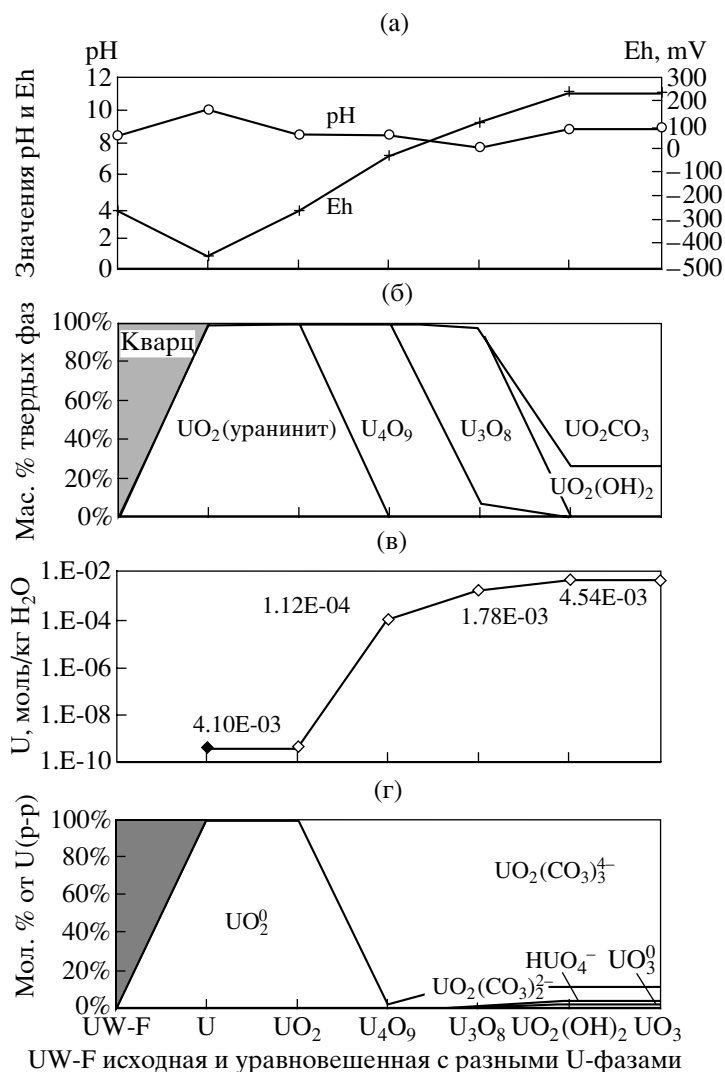


Рис. 6. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз с 1 кг H₂O богатых фтором подземных вод UW-F из щелочных пород Ловозера [31].

- а. Изменения pH и Eh воды UW-F при контакте с разными U-фазами.
- б. Изменение твердой фазы под влиянием контакта с UW-F.
- в. Изменение равновесной концентрации урана в UW-F при контакте с разными твердыми U-фазами.
- г. Изменение форм нахождения урана в UW-F при равновесии с разными твердыми U-фазами.

ции вод) образовалась более окисленная фаза монокarbonата уранила (рис. бб). Из-за anomalно высокой щелочности вод UW-F растворенный уран, в равновесии с U(к) и UO₂(к), практически полностью в частице UO₂⁰ (рис. бг). В равновесии с U(VI)-содержащими фазами главная масса, до 95.4 мол. %, растворенного урана сконцентрирована в уранил-карбонатах, меньшая – в уранате HUO₄⁻ (до 4.68 мол. %) и частице UO₃⁰ (0.5–2.5 мол. %). Суммарная концентрация урана в комплексах UO₂F₄²⁻ и UO₂F₃⁻ составила, в равновесии с UO₂(OH)₂(к), 4.61E-09 моль, при общей валовой концентрации растворенного урана в 4.54E-03 моль/кг H₂O, т.е. всего 0.0001 мол. %.

Таким образом, даже при anomalно высоких концентрациях фтора в природных водах (а они свойственны углекислым водам с высокощелочной реакцией) фторидные комплексы уранила и, тем более четырехвалентного урана не в состоянии конкурировать ни с нейтральными частицами растворенного урана и их гидратами, ни с уранил-карбонатными комплексными ионами. Однако, как показано ниже, относительная роль фторидных комплексов разновалентного урана может заметно возрастать и при обычных концентрациях F в водах, если внешними факторами в зоне реакции систем “уран/вода” задаются низкие значения pH.

Аномально-фосфатные воды, ареалы которых опасно расширяются во многих развитых индуст-

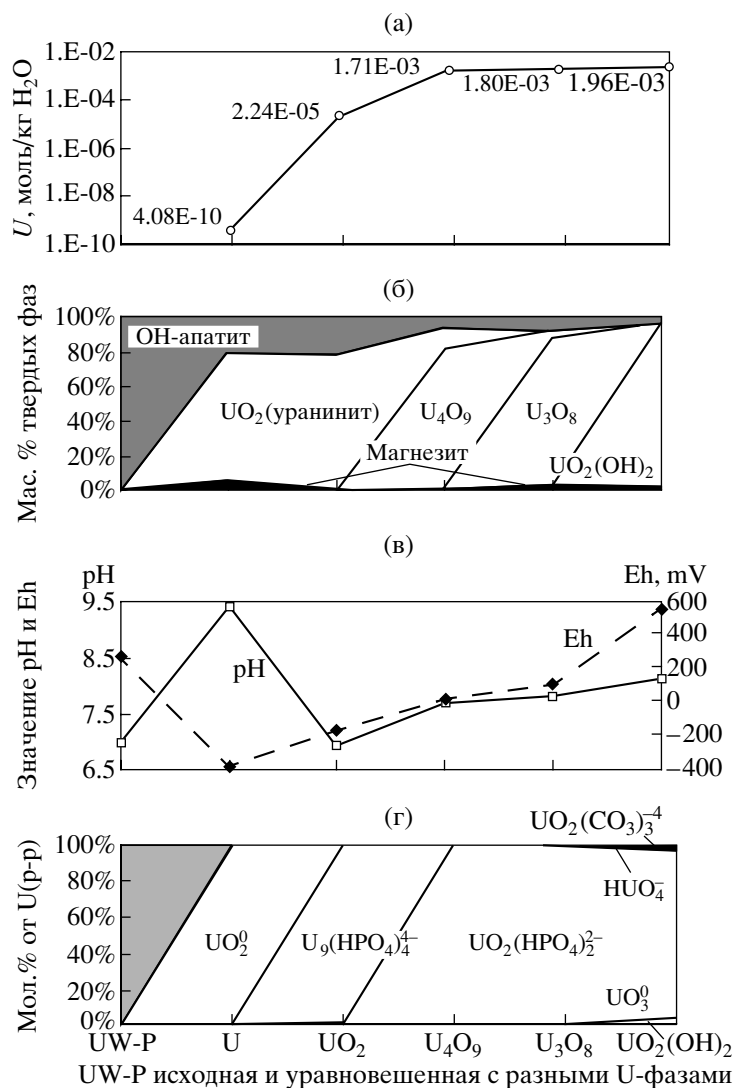


Рис. 7. Взаимодействие 0.01 моль урановых твердых фаз с 1 кг H₂O богатых фосфором подземных вод UW-P из осадочного чехла Белоруссии [32].

а. Изменения равновесной концентрации урана в UW-P при контакте с разными U-фазами.

б. Изменения твердой фазы под влиянием контакта с UW-P.

в. Изменения pH и Eh вод указаны в подписях под абсциссой.

г. Изменение форм нахождения урана в UW-P при равновесии ее с разными твердыми U-фазами.

риально-аграрных регионах (Германии, Белоруссии, Литве и других), описаны недавно С.Р. Крайновым с сотрудниками [33]. Высокие концентрации P в этих подземных пластовых водах обязаны загрязнению их стоками промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Природные регуляторы концентрации P в водах (вывод его в осадок в виде апатитов, вивианита и других фаз) здесь не работают, скорее всего, из-за образования фосфором “миграционных форм с растворенными органическими веществами” [33]. Нами взят для модели анализ фосфатных подземных вод UW-P из осадочного чехла Белоруссии (графа 10 в табл. 5), в которых, правда, не определялась

концентрация C(орг). Эти пластовые воды имеют довольно высокую минерализацию (5.4 г/л). Они термодинамически пересыщены по P и Mg и содержат взвесь OH-апатита (0.75 г/кг H₂O), остающегося в осадке при равновесии вод со всеми U-фазами, и магнезита (до 0.1 г/кг H₂O). Воды имеют нейтральную реакцию и положительные значения Eh (+284 mV).

В фосфатных водах, реагирующих с U-фазами, наблюдается обычный ход изменений pH и Eh (рис. 7а) – резкое (на 600 mV) падение Eh в равновесии с разлагающим воду U(к) и подъем здесь щелочности (на 2.4 единицы pH). Возврат к почти исходным цифрам pH, но к меньшим, чем исход-

ные, значениям E_h в контакте с $UO_2(k)$ и затем последовательный подъем pH и E_h по мере роста окисленности урана в реагирующих твердых фазах его. Несмотря на то, что фосфатные воды считаются окислительными [33], они восстанавливают (рис. 7б) часть фаз $U_4O_9(k)$ и $U_3O_8(k)$, по первой из них развивается $UO_2(k)$, по второй – $U_4O_9(k)$. Но частичное восстановление твердых U-фаз в равновесии с фосфатными водами не препятствует высоким концентрациям растворенного урана (рис. 7в) в контакте со всеми фазами, кроме $U(k)$. Так, в равновесии с $UO_2(k)$ она почти на 5 порядков выше, чем в других водах. В нейтральной частице UO_2^0 растворенный уран находится только в водах, преобразующих $U(k)$ в $UO_2(k)$ и имеющих максимальные значения pH и минимальные E_h . В фосфатных водах, равновесных с $UO_2(k)$, растворенный уран сосредоточен в гидрофосфатном комплексе четырехвалентного урана $U(HPO_4)_4^{4-}$, а в равновесии с U-фазами более высокой окисленности практически весь растворенный уран находится в уранил-гидрофосфатном комплексе $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ (рис. 7г). Лишь в контакте с $UO_2(OH)_2(k)$ к этому комплексу прибавляются частицы HUO_4^- , UO_3^0 и следы $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, на сумму которых здесь приходится <10 мол. % урана.

Таким образом, аномальные фосфатные подземные воды могут быть активными переносчиками урана. В отличие от других вод, для высокой растворимости урана в них нет надобности в окислении $U(IV)$ твердых фаз.

Приведенные модели растворения урановых твердых фаз в нескольких водах – это, конечно, частные примеры, недостаточные для описания общих закономерностей поведения урана в природных водах в целом. Тем не менее они охватывают широкий интервал условий взаимодействия вод с ураном – состав вод различается от пресных маломинерализованных до соленых вод океана и областей континентального засоления, имеющих высокую минерально-солевую нагрузку; щелочность-кислотность этих вод, вне контакта с ураном, менялась от pH 4.7 до pH 11.85; окислительно-восстановительный потенциал рассмотренных вод, тоже еще вне контакта с U-фазами, варьировал от +708 до –489 mV. Равновесные концентрации растворенного урана в них, при контакте с разными твердыми U-фазами, различаются почти на 8 десятичных порядков и измеряются величинами от $nE-10$ до $nE-02$ моль/кг H_2O . Поэтому эти примеры, несомненно, отражают и ряд общих трендов поведения U в природных водах, как закрытых термодинамических системах.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАНОВЫХ ФАЗ С ВОДАМИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Термодинамические модели позволяют проанализировать всевозможные нарушения взаимодействий урана с природными водами в областях (точках) непосредственного контакта их друг с другом, обусловленные сонахождением (сорастованием) вместе с ним иных техногенных материалов. Эти нарушения могут вызываться изменениями R/W (соотношений масс воды и U-фазы) или локальном открытии изучаемых систем по кислотам или щелочам, по водороду и по температуре.

а) Влияние соотношений R/W . Итоги взаимодействия между твердой фазой (R) и водным раствором (W) зависят от интегрального соотношения их масс, прореагировавших друг с другом. Различают два режима R/W – “порододоминирующий”, при котором максимум изменений испытывает водный раствор (но относительно сохраняются состав и свойства твердой фазы), и “флюидодоминирующий”, при котором максимум изменений падает на твердую фазу (но мало меняются свойства вод). Оба термина предложены У. Файфом и другими [40]. В нашем случае эти режимы можно назвать “вододоминирующим” (случай размывания твердых U-фаз большой массой вод) и “уранодоминирующим” (попадание ультрамалых доз любых вод по микротрещинам в массивную U-фазу). На моделях исследованы переходы от одного из этих режимов к другому. Примером их могут служить модели равновесия одной и той же массы (55.51 моль H_2O) морской SW (рис. 8а, 8б) и грунтовой GW (рис. 8в, 8г) вод с переменными, от E-06 до E+00 моль, массами уранил-гидроксида, отложенными по абсциссе графиков вместе со значениями pH и E_h , меняющимися только за счет вариаций R/W . При реакции обеих вод с (1–5)E-04 моль гидроксида значения pH проходят через минимум. E_h вод при росте R/W непрерывно повышается от исходных в “вододоминирующем” режиме до +267 mV в SW (что почти на 550 mV выше исходного) и +234 mV в GW (что тоже на 500 mV выше нормального для нее) в режиме, близком к “уранодоминирующему”. Масса уранил-гидроксида, равная (5–1)E-04 моль, является границей области устойчивости его в твердой фазе моделей. При меньших “навесках” $UO_2(OH)_2(k)$ восстановительной емкости обеих вод достаточно для восстановления гидроксида до $U_3O_8(k)$, $U_4O_9(k)$ и даже до $UO_2(k)$. Поэтому валовая концентрация растворенного урана при низких R/W определяется этими восстановленными фазами и составляет $nE-10$ моль, а по мере возрастания “навески” гидроксида (и окисленности остающегося в твердой фазе урана) постепенно растет до $nE-04$ моль при насыщении SW и GW относительно $UO_2(OH)_2(k)$.

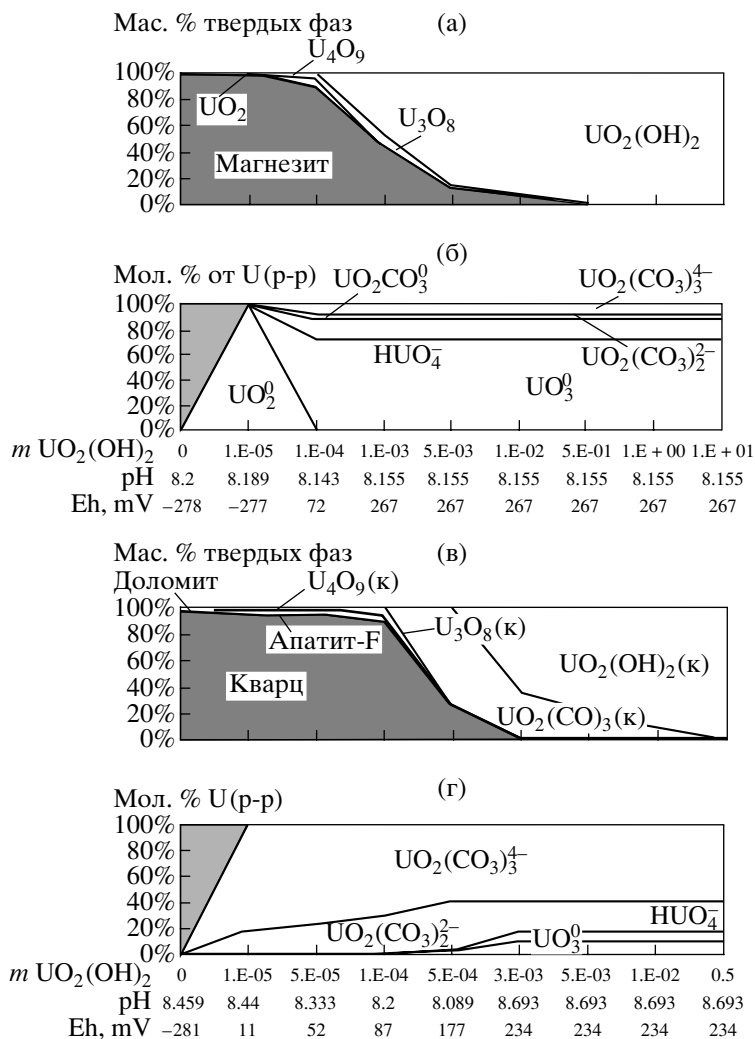


Рис. 8. Влияние R/W-соотношений между массами уранил-гидроксида и морской SW и грунтовой GW вод на равновесия между ними.

а. Изменения твердой фазы $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{к})$ при изменении отношения массы ее к постоянной (1 кг H_2O) массе морской воды SW.

б. Изменение при этом форм нахождения урана в SW.

в. Изменения твердой фазы $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{к})$ при изменении отношения массы ее к постоянной (1 кг H_2O) массе грунтовой воды GW.

г. Изменение при этом форм нахождения урана в GW.

В SW при росте R/W доминирующие U-частицы сменяют друг друга в последовательности $\text{UO}_2^0 >$

$> \text{UO}_3^0 + \text{HUO}_4^-$. В GW частиц U(IV) практически нет, весь растворенный уран находится в частицах U(VI) даже тогда, когда в твердой фазе уранил-гидроксид полностью замещен, при низких R/W, более восстановленными U-оксидами.

Как следует из моделей, специфическая для техногенного урана возможность реакции его с водами при разных R/W может вызывать значимые изменения равновесий в закрытой системе “уран/вода” – смещение границ полей устойчиво-

сти U-фаз и частиц раствора, экстремумы кривых pH и Eh, различия в растворимости урана.

б) Влияние изменений pH. Влияние экстремальных изменений кислотности-щелочности среды (и вызванных только этим синхронных изменений Eh) в точках взаимодействия вод с твердыми U-фазами изучено компьютерным “титрованием” систем “уран/вода”. Результаты его показаны здесь на примере системы “0.1 моль $\text{UO}_2(\text{к})$ /морская вода (1 кг H_2O)”, в которой изменения pH от исходных значений 8.2 (и отвечающего этому Eh = -278 mV) инициировались дробными порциями NaOH или кислот (HCl либо H_2SO_4).

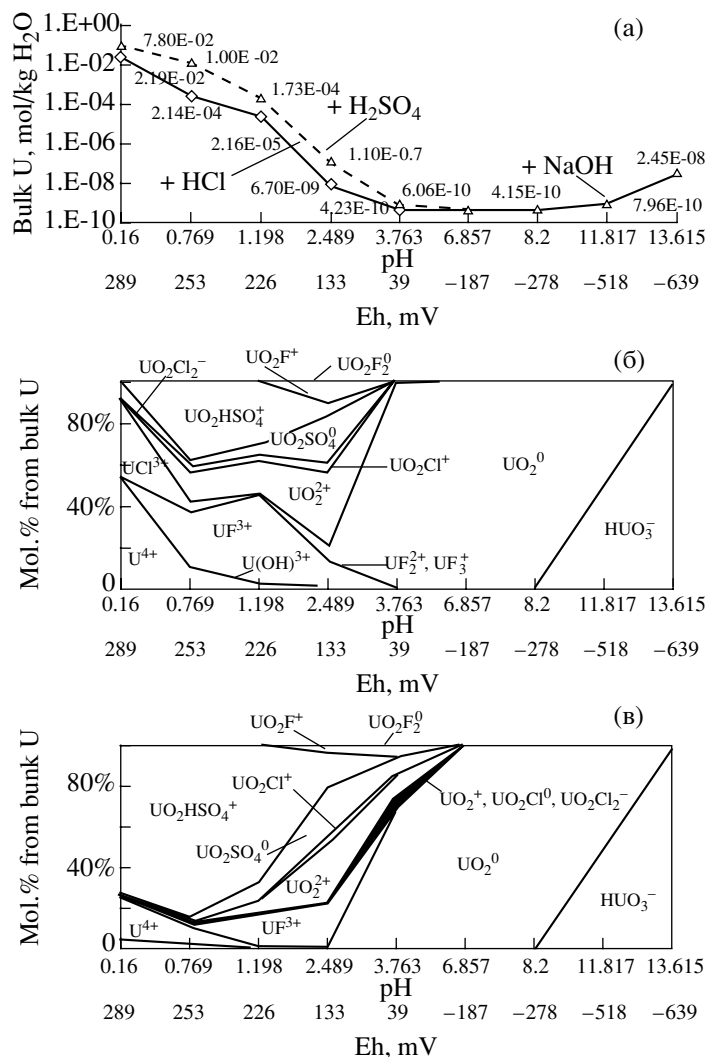


Рис. 9. Влияние изменений pH (добавками щелочи NaOH и кислот HCl и H₂SO₄) на равновесия между 0.1 моль UO₂ (к) и 1 кг H₂O морской воды SW.
 а. Изменение равновесной концентрации растворенного урана при подщелачивании и подкислении SW добавками NaOH и HCl или H₂SO₄ и сдвигами Eh, обусловленными только этими дабавками.
 б. Изменения форм нахождения U в SW при добавках NaOH и HCl.
 в. Изменения форм нахождения U в SW при добавках NaOH и H₂SO₄.

Повышение pH до 13.99 добавками NaOH не изменило твердую фазу UO₂(к), но вызвало выход в осадок ряда не урановых фаз (магнезита, кальцита, брусита и портландита), уменьшило Eh от исходного для SW до -639...-724 mV, то есть до границы устойчивости воды, перевело весь растворенный уран из UO₂⁰ в HUO₃⁻, чем обусловило в итоге рост равновесной концентрации его примерно на два порядка (рис. 9а). Рост кислотности вплоть до pH = 0.115 благодаря добавкам HCl и, за счет этого, подъем Eh до +289 mV вызвали более радикальные изменения в системе. Равновесная концентрация растворенного урана здесь возросла до 2.19E-02 моль. Несмотря на то, что в

твердой фазе сохраняется только UO₂(к), уран раствора (морской воды) частично окисляется, по мере уменьшения pH и роста Eh, образуя гамму частиц разновалентного урана (рис. 9б). U(IV) представлен в кислой области свободным ионом U⁴⁺, а также комплексами UF³⁺, UCl³⁺ и, меньше, UF₂²⁺, UF₃⁺ и U(OH)³⁺. Около 1–2.5 мол. % урана в кислой среде приходится на U(V), образовавший несколько частиц – UO₂⁺, UO₂Cl⁰, UO₂Cl₂⁻ (они показаны единым черным полем). U(VI) присутствует здесь в свободном ионе UO₂²⁺, в гидросульфатном, сульфатном и фторидном комплексах, малая доля его приходится на уранил-хлориды.

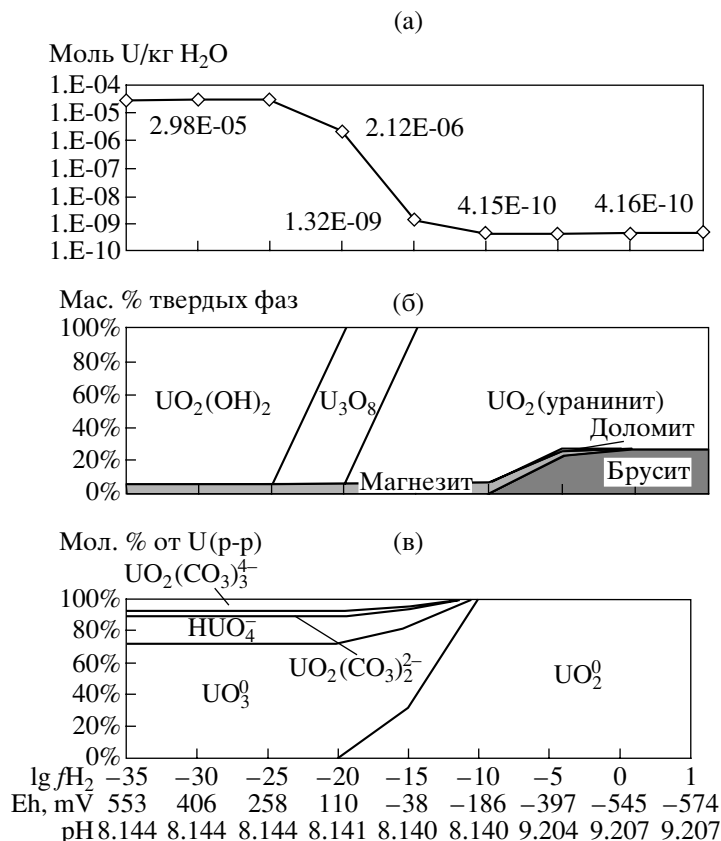


Рис. 10. Влияние изменений окислительно-восстановительного потенциала, выраженных через логарифм фугитивности водорода, на равновесия между 0.01 моль UO₂ (к) и 1 кг H₂O морской воды SW.

а. Изменения равновесной концентрации урана в SW при заданном шаге изменения фугитивности водорода (различия значений Eh и pH, вызванные изменением lg fH₂, указаны в подписях под абсциссой).

б. Преобразования твердой фазы, равновесной с SW, при заданном шаге изменения фугитивности водорода.

в. Смена форм нахождения U в SW при заданном шаге изменения фугитивности водорода.

Если система “титруется” серной кислотой (рис. 9в), то среди частиц U(IV) в кислой области тоже доминируют U⁴⁺, UF³⁺ и, в меньшей мере, UCl³⁺. U(V) дал те же нескольких частиц – UO₂⁺, UO₂Cl⁰ и UO₂Cl₂⁻ (сумма их и здесь показана одним черным полем). До 90–95 мол. % растворенного U(VI) здесь находится в сульфатном и гидросульфатном комплексах уранила, меньшая доля его – в свободном ионе UO₂²⁺. Равновесная концентрация растворенного урана в крайней кислой точке (pH = 0.157 и Eh = +288 mV) достигает еще более высокого значения – 7.80E-02 моль/кг H₂O.

Обращает на себя внимание то, что, при обычной для SW концентрации фтора (7.24E-05 моль), на долю фторидных комплексов U(IV) и U(VI) при подкислении стандартной морской воды может приходиться более 40% растворенного урана. Компьютерное “титрование” щелочью и кислотами других вод в контакте с неизменяемыми количествами урановых фаз дало подобные же результаты. Они свидетельствуют о том, что изме-

нения pH (и сопряженного с этим изменения Eh) под влиянием возможных щелочных или, особенно, кислотных добавок в области непосредственного контакта вод с твердыми U-фазами могут существенно, на порядки, повышать растворимость двуоксида урана и иных U-соединений.

в) Влияние изменений фугитивности водорода. Другая вероятность изменения Eh системы “U-фаза/природные воды” и, как следствие, изменения растворимости урана может быть связана с ростом либо уменьшением масс окислителя или восстановителя в зоне реакции, мерой чему может служить изменение фугитивности водорода в ее локальных точках, без добавок щелочей и кислот в систему. На рис. 10 построены, в качестве примера, итоги моделирования взаимодействий морской воды SW с UO₂(к) в условиях, когда неким внешним фактором задаются вариации lg fH₂ от -35 до +1 в области контакта их друг с другом. Рост фугитивности H₂ от исходного для морской воды значения (от lg fH₂ = -7.36, отвечающего Eh = -278 mV), т.е. рост восстановленности систе-

мы, повышает рН воды примерно на единицу рН (от 8.2 до ~9.2) и ведет к осаждению брусита. Твердая фаза $UO_2(k)$ не претерпевает изменений, в растворе продолжает доминировать частица UO_2^0 и валовая концентрация растворенного урана ($4.15 \cdot 10^{-10}$ моль) остается тоже постоянной на этом отрезке. Уменьшение фугитивности H_2 (газ), против исходной для SW, т.е. рост окисленности системы, не меняет значения рН воды, но вызывает в твердой фазе последовательное преобразование U-фаз: $UO_2(k) \rightarrow U_4O_9(k)^4 \rightarrow U_3O_8(k) \rightarrow$ гидрат + карбонат уранила. Растворенный U при этом переходит из UO_2^0 в частицы UO_3^0 , HUO_4^- и, меньше, в карбонатные комплексы. Общая концентрация его выходит на плато ($nE-05$ моль U) при значениях $lg f H_2 \leq -25$, то есть возрастает на 5 порядков по сравнению с равновесием “ $UO_2(k)/SW$ ” в закрытой системе.

Аналогичным образом уменьшение фугитивности водорода повышает равновесные концентрации растворенного урана и в других водах, контактирующих с урановыми твердыми фазами.

г) Влияние температуры. Повышение температуры взаимодействия вод с твердыми U-фазами ведет к значимому росту равновесной концентрации урана в водах. На рис. 11 температурные изменения наложены на график равновесий фазы $UO_2(k)$ с морской водой и фазы $UO_2(OH)_2(k)$ – с грунтовой при вариациях $lg f H_2$, аналогичный рис. 10. В слабоокислительной области рост температуры с $25^\circ C$ до $100^\circ C$ (построены также кривые для 50 и $75^\circ C$), при прочих равных условиях, увеличивает равновесную концентрацию урана в SW примерно на 3 десятичных порядка (для $lg f H_2 = -15$). В GW, при том же $lg f H_2 = -15$, рост температуры до $100^\circ C$ повышает равновесную концентрацию урана примерно на 2 порядка. Как рост, так и понижение окисленности среды уменьшает температурные различия растворимости $UO_2(k)$ в той и другой воде. Различия в концентрации растворенного урана обусловлены изменениями фазового состояния осадка. При $25^\circ C$ главная масса U-твердой фазы осталась, в заданных через $lg f H_2$ редокси-условиях, исходным двуоксидом урана, а при $100^\circ C$ почти весь $UO_2(k)$, в тех же интервалах $lg f H_2$ (от -10 до -20), преобразован в более растворимый $U_3O_8(k)$.

Показанные в этом разделе результаты моделирования опять-таки касаются частных сдвигов равновесий под влиянием аномальных условий, теоретически реальных в локальных точках со-

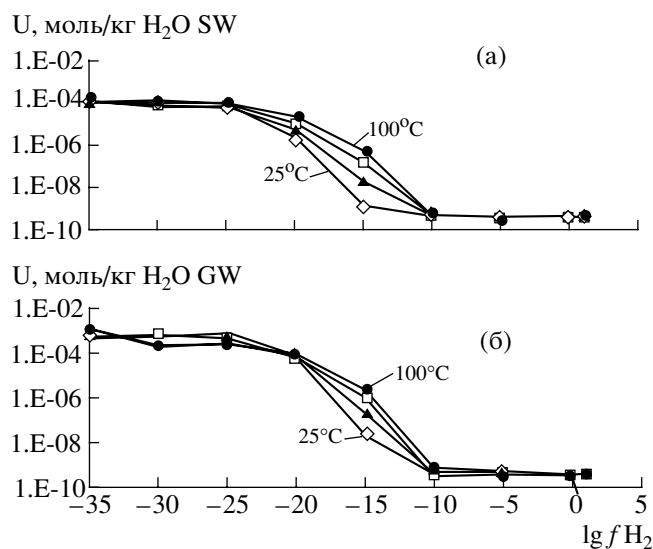


Рис. 11. Влияние температуры на равновесия между 0.01 моль U-фаз и 1кг H_2O морской SW или грунтовой GW вод при одинаковом шаге изменения фугитивности водорода. Между граничными кривыми для 25 и $100^\circ C$ нанесены также кривые для промежуточных температур 50 и $75^\circ C$.

а. Морская вода SW + $UO_2(k)$.

б. Грунтовая вода GW + $UO_2(OH)_2(k)$.

прикосновения вод с техногенным ураном. Но эти частные случаи отражают главные тенденции изменений в поведении урана при нарушении внешними техногенными факторами условий его реакций со всеми водами и демонстрируют возможности термодинамического моделирования этих изменений.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Растворенный уран образует в природных водах сложную систему взаимоуравновешенных друг с другом частиц. Доминируют в водах частицы шести- и четырехвалентного урана, до 1–2 мол. % урана может приходиться в них на ионы $U(V)$, сумма частиц $U(III)$ ниже аналитически открываемого уровня. Концентрации частиц варьируют в весьма широких пределах. Так, например, для частицы $UO_2(CO)_3^{4-}$ размах концентраций в разных задачах составил около 77 десятичных порядков от $nE-02$ до $nE-79$ моль/кг H_2O . Малораспространенные частицы при этом не являются неким неизменяемым фоном, на котором действует два-три десятка главных оперантов. Соотношения между всеми ними реагируют на изменения условий растворения урана и отражают тонкие детали “внутренней жизни” урановой системы, требующие отдельного анализа.

⁴ При выбранном крупном шаге изменений $lg f H_2$ узкое поле этой фазы пропущено на графике “б”.

На рис. 1–11 отстроены поля лишь преобладающих в водах U-частиц, графически различимые при выбранном масштабе графиков. Среди форм шестивалентного урана доминируют UO_3^0 , HUO_4^- , UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , UO_2Cl^+ , $UO_2Cl_2^0$, UO_2F^+ , $UO_2F_2^0$, $UO_2CO_3^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2+}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2HSO_4^+$, $UO_2SO_4^0$ и $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$. Пятивалентный уран образовал 3 заметных частицы – UO_2^+ , UO_2Cl^0 и $UO_2Cl_2^-$, из которых преобладает первая; суммарная концентрация U(V) при кислой реакции вод достигает в моделях $6.3E-08$ моль/кг H_2O . В частицах четырехвалентного урана главную роль играют UO_2^0 , U^{4+} , $U(OH)^{3+}$, HUO_3^- , UCl^{3+} , UCl_2^{2+} , $U(HPO_4)_4^{4-}$, UF_3^+ , UF_2^{2+} и UF_3^+ . Концентрации трехвалентного урана в моделях природных вод не превышают $nE-18$ моль/кг H_2O ; среди них преобладает U^{3+} . Но и эти частицы представляют интерес для моделирования технологических процессов и, кроме того, могут сыграть роль при будущем моделировании поведения в природных объектах трансурановых элементов, для части которых в водной среде характерна валентность 3.

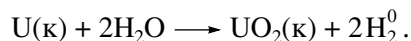
2. Из примерно 30 главных форм нахождения урана в природных водах, закрытых от атмосферы, обычно определяются и учитываются менее десятка из них – свободные ионы U^{4+} и UO_2^{2+} , их гидраты и ассоциаты (комплексы) с кислотными радикалами (адендами), часто только уранил-карбонатные, реже уранил-сульфатные и другие. Между тем, как показывает моделирование, при малой общей минерализации многих пресных природных вод (при малой концентрации аниогенных компонентов в них) и даже в соленой морской воде растворенный в них уран присутствует в форме нейтральных частиц UO_2^0 и UO_3^0 . Это касается не только низких концентраций урана в равновесии с фазами U(IV), где во всех водах, кроме аномально фосфатной, доминирует первая из этих частиц. В морской воде SW, кислых водах из глинистых сланцев UW(sh) и других, уравновешенных с гидроксидом уранила, именно в UO_3^0 сосредоточена основная масса ($nE-04$ моль/кг H_2O) растворенного U(VI), и именно эта частица определяет миграцию этого элемента в подобных водах.

3. Твердые U-фазы, как правило, частично или полностью изменяются в контакте с природными водами, причем интенсивность их изменений обратно пропорциональна R/W – массе урановых фаз относительно массы вод. Элементарный уран U(k), разлагая воды, всегда полностью преобра-

зуется ими в двуоксид. Фаза $UO_2(k)$ наиболее устойчива – она или вообще не изменена в контакте с водами, или в небольших количествах замещена более окисленной фазой $U_4O_9(k)$. В контакте с углекислыми водами часть (от 10 до 40 мас. %) фазы $UO_2(OH)_2(k)$ замещается фазой $UO_2CO_3(k)$, а в контакте с разными по составу восстановительными водами – и малыми количествами фазы $U_3O_8(k)$. Промежуточные, по степени окисления урана, фазы – $U_4O_9(k)$ и $U_3O_8(k)$ – испытывают разнонаправленные преобразования в равновесии с природными водами. Одни из вод – нейтральные углекисло-кальциевые UW(gr), сульфатные UW-S и хлоридные UW-Cl, служат относительными окислителями всех урановых фаз, кроме уже предельно окисленного гидроксида. Не считая преобразования (окисления) U(k) в двуоксид, они вызывают замещение фазой $U_4O_9(k)$ части двуоксида, развитие малых порций $U_3O_8(k)$ по $U_4O_9(k)$ и, в свою очередь, фазы $UO_2CO_3(k)$ по части $U_3O_8(k)$. Морская SW и грунтовая GW воды, подземные воды UW-(sh), UW-(ns), содовые UW-C, фторидные UW-F и фосфатные UW-P, наоборот, являются относительными восстановителями всех U-фаз, за исключением U(k). Они вызывают частичное замещение $U_4O_9(k)$ двуоксидом U(IV), развитие $U_4O_9(k)$ по $U_3O_8(k)$ и $U_3O_8(k)$ по уранил-гидроксида.

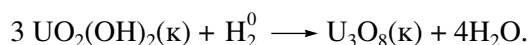
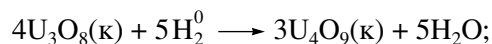
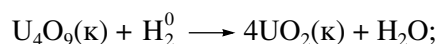
4. Контакт с урановыми твердыми фазами обычно вызывает нарушения равновесий, существовавших в природных водах. Точно отраженные в моделях изменения количеств твердых фаз и концентраций всех растворенных частиц позволяют расшифровывать причины этих нарушений.

Так, известно, что элементарный (металлический) уран, являясь сильным восстановителем, разлагает воду с образованием эквимольных количеств двуоксида и выделением вдвое больших моляльных количеств газообразного водорода. Эта реакция четко зафиксирована и всеми нашими моделями :



За счет нее все воды испытывают существенное (иногда на 1500 mV) снижение окислительно-восстановительного потенциала и, как следствие, заметный (до 3 единиц pH) рост щелочности вод в контакте с U(k).

Обычен подъем окислительно-восстановительного потенциала вод, если они вызывают частичное восстановление твердых фаз, содержащих U(VI) :



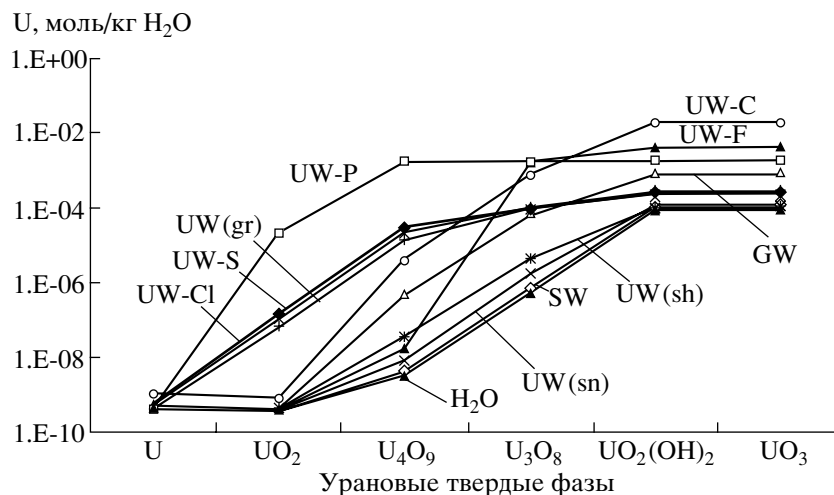
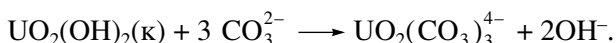
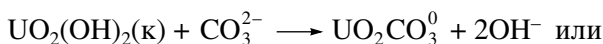


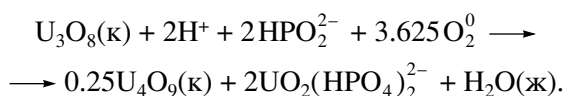
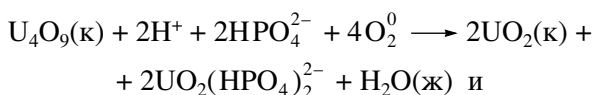
Рис. 12. Различия равновесных концентраций урана в разных природных водах при взаимодействии последних с одними и теми же шестью твердыми урановыми фазами. Символы вод см. рис. 1–7 и табл. 5, 6.

В контакте с фазами разновалентного урана и с уранил-гидроксидом часто наблюдается рост щелочности природных вод, видный на ряде приведенных выше графиков. Это вызвано связыванием кислотных радикалов в комплексных ионах уранила, например в карбонатных комплексах, образующихся при растворении U-фаз:



Если при этом воды еще и частично восстанавливают U-фазы, как это показано выше, то одновременно с ростом щелочности не уменьшается, как следовало бы из зависимостей pH и Eh, а возрастает окислительно-восстановительный потенциал природных вод.

Очень наглядно изменение исходных pH и Eh фиксируется моделями при образовании гидрофосфатных комплексов уранила в аномально богатых фосфором подземных водах. Детальный учет происходящего здесь перераспределения урана показал, что появление в растворе гидрофосфатных комплексов уранила всегда сопровождается частичным восстановлением U(VI)-содержащих твердых фаз:



Синхронное поглощение для этого растворенного кислорода и H⁺-иона ведет к подъему щелочности вод и снижению их редокси-потенциала.

Изменения pH и Eh инициируют сдвиги соотношений между формами нахождения в водах главных солевых компонентов вод, выпадение в осадок тех или иных неурановых фаз и, тем самым, изменение валового состава вод. Эти изменения не анализируются в рамках данной работы, но они значимы.

5. Преобразования урановых фаз в равновесии с водами и изменения характеристик самих вод при этом отражаются на валовой равновесной концентрации урана в водах, контактирующих с одними и теми же урановыми твердыми фазами. На рис. 12 видно, что кривые изменения концентрации урана в обычных природных водах (исключая аномальные содовые UW-C, фторидные UW-F и фосфатные UW-P), уравновешенных с U-фазами, образуют два обособленных “жгута”. Оба они смыкаются в контакте с U(к), замещаемым двуоксидом U(IV), расходятся в контакте с UO₂(к) и фазами разновалентного урана и, если не соединяются снова, то сближаются в контакте с UO₂(OH)₂(к) и UO₃(к). Нижний из этих “жгутов” относится к природным водам, в разной степени восстанавливающим уран его твердых фаз. Примером таких вод служат рассмотренные выше воды SW, UW(sh) и UW(ns). Границу этого жгута снизу очерчивает график равновесной концентрации урана в чистой H₂O, т.е. график растворимости всех U-фаз в воде без комплексобразования с какими бы то ни было кислотными радикалами. Верхний “жгут” представлен водами, в той или иной степени окисляющими уран всех твердых фаз, кроме уже предельно окисленных UO₂(OH)₂(к) и UO₃(к). В наших моделях это воды UW(gr), UW-CI и UW-S. Обращает на себя внимание тот факт, что в каждом из этих “жгутов” выдерживается один и тот же порядок расположения кривых по ординате. Другими словами, что

разница в величине окислительной или восстановительной емкости разных вод сохраняется в контакте со всеми U-фазами. Только воды одного типа – поверхностные воды GW, не окисляющие уран твердых фаз, но содержащие сравнительно высокие концентрации угольной кислоты (очевидно, в стандартном составе их учтена относительная открытость этих вод к атмосфере) – “переходят” из одного жгута в другой на интервале от $UO_2(k)$ до $U_3O_8(k)$ за счет образования в них уранил-карбонатных комплексов при равновесии с U(VI)-содержащими фазами и даже могут иметь более высокие концентрации урана, чем окислительные воды. Выпадают из общей картины и редкие в природе воды с ураганно-высокими концентрациями P, F и C. В водах UW-P образование прочных высокорастворимых гидрофосфатных комплексов U(IV) в контакте с $UO_2(k)$ подняло концентрацию урана почти на 5 порядков, по сравнению с водами, не окисляющими уран твердых фаз, и более чем на 2 порядка, по сравнению с водами, окисляющими его. Во фторидных UW-F и содовых UW-C водах, не окисляющих уран твердых фаз, высокое содержание CO_2 и аномально высокая щелочность обеспечили активность CO_3^{2-} -ионов, достаточную для связывания всего растворяющегося U(VI) в три- и дикарбонатные комплексы, и подъем кривых концентрации урана над $U_4O_9(k)$ и $U_3O_8(k)$ от нижнего “жгута” к верхнему. В равновесии с $UO_2(OH)_2(k)$ или $UO_3(k)$, при $pH > 11$, образование уранатов еще более повысило концентрацию растворенного урана. Если не принимать в расчет эти редкие и аномальные по составу типы вод, то, по сути дела, двумя линиями, для UW-S и H_2O в наших моделях, ограничена область равновесных концентраций урана в закрытых термодинамических системах “твердые U-фазы/обычные природные воды”.

Разброс равновесных концентраций урана в контакте вод с разными U-фазами связан с комплексом факторов, среди которых важную роль играет легкость частичного окисления (восстановления) урана твердых фаз. Можно полагать, что сравнительно редки случаи, когда при моделировании (если не вводится искусственный запрет на преобразования твердых U-соединений) или при анализе (эксперименте) гарантированно определяется растворимость действительно только какой-то одной из урановых фаз. Не исключено, что из-за чутких сдвигов фазового состояния осадка мы чаще всего имеем дело со смесями разноокисленных (разновосстановленных) U-фаз.

6. Результаты взаимодействия урана с природными водами не могут оцениваться **стандартными гидрохимическими классификациями** вод – тем, что воды отнесены к кислым или щелочным типам, восстановительным или окислительным и

так далее. Это объясняется тем, что на такое взаимодействие (а в конечном итоге – на растворимость урана) влияет возможность образования в водах разных растворенных U-форм, прочность и растворимость преобладающих из них. А это зависит от одновременного действия множества факторов, суммарный эффект которых не может быть заранее учтен в каких бы то ни было классификациях.

Так, например, высокофосфатные воды классифицируются [32] как явно окислительные ($Eh = +284$ mV), но восстанавливают U-фазы и, несмотря на это, имеют весьма высокие концентрации урана за счет неучитываемого классификациями физико-химического фактора – прочности образующихся в них гидрофосфатных комплексов U(IV), U(VI). Содовые щелочные воды [30], наоборот, предельно восстановительны ($Eh = -497$ mV) и, казалось бы, неблагоприятны для миграции урана. Но вопреки этому они обеспечивают уникально большую растворимость U(VI) тоже за счет иного фактора – высочайшей активности CO_3^{2-} -иона, позволившей урану и при столь низком Eh сконцентрироваться в прочных уранил-трикарбонатных ионах.

Комплекс факторов, влияющих на растворение U, может быть учтен лишь компьютерным моделированием реакций конкретных вод и конкретных U-фаз.

Поскольку различия в равновесной концентрации урана в разных водах достигают 5 десятичных порядков, существует и разница во времени разрушения разными водами одних и тех же урановых фаз. Это говорит о том, что при выборе полигонов для захоронения высокоактивных отходов необходимо учитывать не только реакционные и фильтрационные характеристики горных пород, но также свойства преобладающих подземных вод и модели растворения в них урана.

7. Специфические воздействия внешних факторов способны вызвать существенные сдвиги pH, Eh и температуры в точках (локальных областях) непосредственного контакта природных вод с техногенным ураном, и увеличивать или уменьшать растворимость последнего на многие порядки. Это значит, что скорость резорбции урана (из захороненных контейнеров или из аварийно попавших в водную среду агрегатов) может, за счет соучастия в этом других техногенных материалов, на порядки отличаться от той, что оценивается для взаимодействий конкретных природных вод, как таковых, только с одними урановыми фазами. Самым эффективным ускорителем растворения урановых фаз служит повышение окислительного потенциала в зоне реакции системы “уран/вода”, чем бы оно ни было вызвано – локальным ли ростом кислотности среды, работой ли сильного окислителя без особых сдвигов pH.

Поэтому достоверность прогнозов миграции урана и в относительно застойных, и в динамичных природных водах зависит от полноты реконструкции всех условий, при которых они взаимодействуют с ураном – R/W , ΔpH , ΔEh и ΔT в зоне реакции, поведение при этом всех компонентов, сонаходящихся с ураном, и их интегральное влияние на параметры равновесий последнего с водами.

8. В закрытой системе “твердые U-фазы/морская вода”, имея в виду приведенный выше стандартный состав последней, подавляющая масса растворенного урана присутствует в трех частицах – частице UO_2^0 в равновесии с осадком элементарного урана $U(k)$ и двуоксида $UO_2(k)$ и, главным образом, в частице UO_3^0 и, меньше, HUO_4^- в равновесии с осадками фаз $U_4O_9(k)$, $U_3O_8(k)$ и $UO_2(OH)_2(k)$. На долю всех уранил-карбонатов, в контакте этой воды с $U(VI)$ -содержащими фазами, даже с $UO_2(OH)_2(k)$, остается менее 10 мол. % $U(p-p)$.

В научной литературе и справочниках по морской воде валовая концентрация урана в ней оценивается цифрами от $1.5E-07$ до $4.7E-06$ г/л (что отвечает $6E-09$ – $1.24E-08$ моль/л) [34] или даже, без вариантов, одним значением $3.33E-06$ г/л (то есть $1.38E-08$ моль/л) [33], а формой нахождения урана в SW предполагаются [34] уранил-карбонатные ионы.

Такие высокие концентрации, как это следует из рис. 2 и 12, вряд ли могут быть обеспечены равновесиями морской воды с $UO_2(k)$. Вероятнее всего они заданы равновесиями SW с более окисленными урановыми фазами, скорее всего с $U_4O_9(k)$, что реально для приповерхностной зоны океана, открытой по отношению к атмосфере. Нижняя граница ее в разных океанах и на разных широтах отбивается (ниже глубин в 1–2.5 км) по падению концентрации растворенного O_2 и, менее отчетливо, растворенной CO_2 [34–36]. Не исключено, что, оценивая поведение урана в морской воде, надо считаться с возможными изменениями и валовых концентраций, и форм нахождения растворенного урана по глубине. О вероятности вертикальной “урановой зональности” океанских вод поднимался вопрос еще в 60-х гг. [1, 2]. По-видимому, в относительно закрытых водах глубин океана главная часть растворенного урана, как это фиксируют приведенные здесь модели, может быть сосредоточена, после осаждения некоего избытка его, в нейтральной частице UO_2^0 и общая концентрация U отвечать цифрам около $nE-10$ моль/кг H_2O . В открытых к атмосфере водах приповерхностных зон океана и его краевых морей, принимающих континентальные стоки и относительно обогащенных углекислотой и кислородом, большая или меньшая часть растворенного

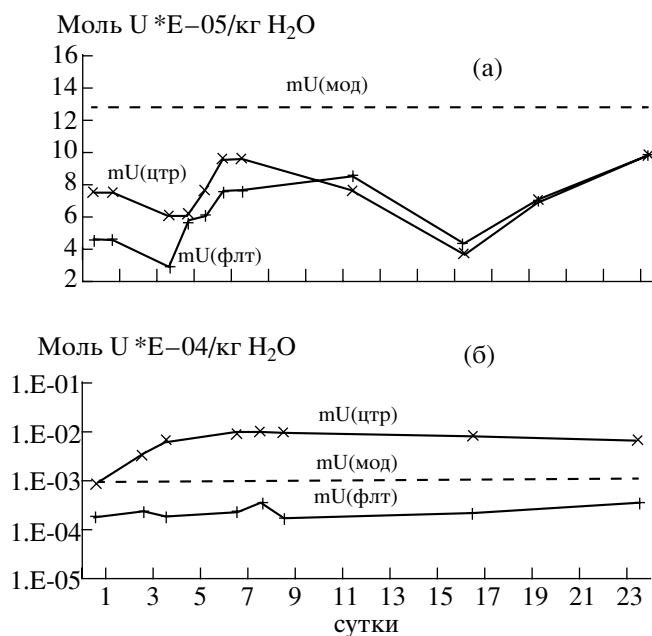


Рис. 13. Сравнение найденных в моделях концентраций урана в морской SW (а) и в грунтовой GW (б) водах, равновесных с $UO_2(OH)_2(k)$, и экспериментальных измерений этих концентраций в Радиохимической лаборатории ГЕОХИ РАН [28].

mU(мод) – моляльность U в моделях;
 mU(флт) – моляльность U в эксперименте после отфильтровывания осадка;
 mU(цтр) – моляльность U в эксперименте после центрифугирования осадка.

урана действительно может быть сосредоточена в уранил-карбонатных комплексах, частицах UO_3^0 и HUO_4^- . За счет этого валовая концентрация его здесь может подниматься до называемых в справочниках величин. Надо полагать, что высокие значения этих величин и обусловлены как раз тем, что по чисто техническим причинам подавляющее большинство проб морской воды на уран отбиралось именно из этой зоны, со сравнительно небольших глубин.

9. Некоторые полученные в моделях цифры равновесных концентраций урана в водах можно сопоставить с прецизионными экспериментальными измерениями растворимости $UO_2(OH)_2(k)$ в грунтовой GW и морской SW водах, проведенными Ю.М. Куляко и другими в радиохимической лаборатории ГЕОХИ РАН под руководством акад. Б.Ф. Мясоедова [28]. Как видно на рис. 13, результаты измерений в SW флюктуировали, со временем приближаясь к термодинамически равновесной концентрации, рассчитанной в модели. Расхождение на 30-е сутки составляют $1.28E-04$ и $0.955E-04$ моль/ H_2O , т.е. 25.4% относительно

верхнего (модельного) значения. Экспериментальные цифры ближе к рассчитанной нами для сравнения равновесной концентрации U в контакте $UO_2(OH)_2(к)$ с чистой H_2O , т.е. без комплексообразования ($9.15E-05$ моль, всего на 10% ниже экспериментально найденной для SW). К сожалению, не оценена мера открытости к атмосфере системы “SW/ $UO_2(OH)_2(к)$ ” в эксперименте, и поэтому трудно судить, возникали ли в нем микроколичества иных, менее растворимых, фаз – например, $UO_3 \cdot 2H_2O(к)^5$, $UO_2CO_3(к)$ или даже $U_3O_8(к)$. Предрасположенность гидроксида к таким преобразованиям в контакте с восстановительными SW и GW отчетливо фиксирована моделями. Может быть этим объяснимы меньшие значения экспериментальных цифр, по сравнению с модельными, но данный вопрос требует специального изучения.

Термодинамически равновесная концентрация U в грунтовой воде, реагирующей с $UO_2(OH)_2(к)$, лежит в вилке между цифрами, полученными экспериментально для разных методов разделения раствора и осадка. Она в 6–5 раз ниже, чем в центрифугированном экспериментальном растворе и в 4–3 раза выше, чем в фильтрованном через мембрану с размером пор 0.2 мкм.

Надо полагать, что для таких низких концентраций это достаточно хорошая сходимость. При более точном соблюдении **одинаковости условий** моделирования и эксперимента (выявлении в последнем суточных флюктуаций CO_2 и O_2 , учете микроколичеств новообразованных фаз) можно ожидать более полного совпадения результатов. Проведенные нами моделирование частных процессов взаимодействия природных вод с урановыми твердыми фазами в естественных и аномальных условиях позволяет утверждать, что компьютерные модели способны обеспечивать не только быстрое количественное описание основных особенностей подобных взаимодействий, но дают, кроме того, важную дополнительную информацию о сложнейших деталях равновесия урана с водами любого типа, в том числе в точках непосредственного соприкосновения урана и вод, которая не может быть получена другими методами исследования.

Авторы приносят искреннюю благодарность коллегам – Б.Н. Рыженко, С.Р. Крайнову, Ю.М. Куляко, И.Н. Солодову, Л.Г. Богашову и В.С. Савенко – за помощь в подборе анализов вод для моделей и полезные советы при моделировании взаимодействий в системе “уран/вода”.

⁵ Термодинамика этой фазы недостаточно надежна пока, и мы не включали ее в список потенциально допустимых в изучавшихся системах. Однако пробные расчеты показали ее более низкую растворимость, по сравнению с фазой $UO_2(OH)_2(к)$.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку их работы (гранты № 99-05-65666 и 99-05-64868). Часть работы проведена по проекту Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ) № 1326, финансируемому Японией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батулин С.Г. О некоторых особенностях геохимии урана в морях и озерах // Труды ИГЕМ АН СССР. 1962. Вып. 70.
2. Германов А.И. Уран в природных водах // Глава IX монографии “Основные черты геохимии урана”. М.: Наука, 1963. С. 290–336.
3. Лисицын А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 248 с.
4. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 360 с.
5. Токарев А.Н., Щербаков А.В. Радиогидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.
6. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Поведение рудных элементов при автосмещении гидротермальных растворов. I // Геохимия. 1988. № 10. С. 1429–1445.
7. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Поведение рудных элементов при автосмещении гидротермальных растворов. II // Геохимия. 1989. № 1. С. 68–86.
8. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Поведение редких элементов при автосмещении гидротермальных растворов. III // Геохимия. 1990. № 4. С. 545–557.
9. Барсуков Викт.Л., Борисов М.В. Рудообразование при смешении термальных растворов, фильтровавшихся по породам контрастно-различного состава // Геохимия. 1992. № 11. С. 1382–1397.
10. Барсуков Викт.Л., Соколова Н.Т., Князева С.Н., Шваров Ю.В. Предрудные гидротермальные изменения вмещающих пород на урановом месторождении Шлема (Рудные горы, ФРГ). II. Опыт компьютерного моделирования // Геохимия. 2000. № 7. С. 718–745.
11. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 360 с.
12. Крайнов С.Р., Шваров Ю.И., Борисов М.В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
13. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
14. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: МГУ, 1992.
15. Shock E.L., Sassani D.C., Betz Heidi. Uranium in geologic fluids: Estimates of standard partial molal properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 20. P. 4245–4266.
16. Reffensperger J.P., Garven G. The formation of unconformity-type uranium ore deposits. 2. Coupled hydro-

- chemical modelling // Amer. J. Sci. 1995. V. 295. № 6. P. 639–696.
17. Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах // Новосибирск: Наука, 1982.
 18. Ходаковский И.Л. Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах // Докт. дисс., ГЕОХИ РАН, М., 1975.
 19. Девина О.А., Ефимов М.Е., Медведев В.А., Ходаковский И.Л. Термодинамическое определение константы устойчивости трикарбонатного комплекса уранила $UO_2(CO_3)_3^{-4}$ в интервале температур 25–200°C // Геохимия. 1983. № 5. С. 677–684.
 20. Lemire R.J., Tremaine P.R. Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C // J. Chem. Eng. Data, 1980. V.25. № 4. P. 361–370.
 21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (ред. В.П. Глушко). М.: Наука, 1982.
 22. Thermodynamic properties of elements and oxides // Bulletin U.S. Bureau of Mines, 672. Washington, 1982.
 23. Parks G.A., Pohl D.C. Hydrothermal solubility of uraninite // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1988. V. 52. P. 836–875.
 24. Grenthe I., Fuger J., Lemire R.J. et al. Chemical thermodynamics of Uranium. Nucl. Energy Agency, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1992.
 25. Николаева Н.М. Изучение гидролиза и комплексообразования уранил-иона в сульфатных растворах при повышенных температурах. Изв. Сиб. отдел. АН СССР (химич. науки), 1971. Вып. 7. 61–67.
 26. Никитин А.А., Сергеева Э.И., Ходаковский И.Л. Гидролиз уранила в гидротермальных условиях // Геохимия. 1972. № 3. С. 361–370.
 27. Plyasunov A.V., Grenthe I. The temperature dependence of stability constant for formation of polynuclear cationic complexes // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1994. V. 58. P. 3561–3582.
 28. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Маликов Д.А., Трофимов Т.И., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. Исследования растворимости гидроксидов U(VI), Np(V), Pu(IV) и Am(III) в модельных растворах грунтовой и морской воды // Третья Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2000”. Мин-во РФ по атом. энергии и др. орг-ции. СПб., 2000. С. 183.
 29. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: ОАО Изд. “Недра”, 1998. 366 с.
 30. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Белоусова А.П. Модель формирования карбонатных подземных вод // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже 3-го тысячелетия. С. 414–419. Томск: Изд. НТЛ, 2000. 662 с.
 31. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1996 с.
 32. Крайнов С.Р., Матвеева Л.И. и др. Геохимия фосфора в подземных водах с околонеитральной реакцией // Геохимия. 1993. № 4. С. 549–565.
 33. Никаноров А.М., Посохов Е.В. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 280 с.
 34. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода (Справочное руководство). М.: Наука, 1979. 328 с.
 35. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд. АН СССР, Т. 3. 1962. 550 с.
 36. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. М.: Гидрометеиздат, 1984. 344 с.
 37. Garrels R.M., Thompson G. // Amer. J. Sci. 1962. V. 260. № 16. P. 57–66.
 38. Turekian K.K. The oceans, streams and atmosphere. Handb. Geochim. Berlin, N.Y. 1969. P. 297–323.
 39. Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, рН, Eh) систем “порода/вода”. III. Системы “пироксенит/вода” и “дунит/вода” // Геохимия. 2000. № 6. С. 618–642.
 40. Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 436 с.