

СОРБЦИЯ UO_2^{2+} НА КАРБОНАТЕ КАЛЬЦИЯ

А.В.Савенко

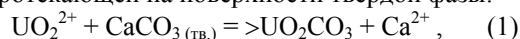
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, географический факультет, кафедра гидрологии, Москва

Работа выполнена при поддержке Миннауки России по программе “Глобальные изменения природной среды и климата”.

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т. 1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/hydroterm29

Миграция урана в биосфере происходит, главным образом, в водной среде, где, за исключением анаэробных условий, уран присутствует в форме иона UO_2^{2+} и его комплексных соединений. Основным фактором, контролирующим содержание урана в природных водах зоны аэрации, являются сорбционные процессы. Несмотря на то, что сорбции урана(VI) на различных природных материалах посвящено большое количество исследований, многие вопросы остаются недостаточно изученными. Это, в частности, относится к сорбции урана(VI) на карбонате кальция – одном из основных породообразующих минералов земной коры. В работе [1] было показано, что сорбция урана (VI) на карбонате кальция линейно зависит от величины отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} в растворе в соответствии с реакцией, протекающей на поверхности твердой фазы:



где символом “>” обозначен поверхностный комплекс, в форме которого находится сорбированный уран. Однако константа равновесия реакции (1) была определена авторами [1] с невысокой точностью ($\lg K_{U(VI)} = 5.12 \pm 0.53$), что ограничивает применение полученных результатов в прикладных исследованиях по геохимии и экологии урана. Целью настоящей работы являлось уточнение величины константы равновесия реакции сорбции UO_2^{2+} на карбонате кальция, включая выяснение влияния соотношения масс твердой фазы и раствора, от которого по некоторым данным [2] зависит параметры сорбционного равновесия.

В экспериментах использовался карбонат кальция (кальцит) марки х.ч. с удельной площадью поверхности $0.0235 \text{ м}^2 / \text{г}$. Эксперименты состояли из двух серий с различной концентрацией растворенного кальция. В первой серии использовались исходные растворы, содержащие 2 мМ HNO_3 и 2-10 мкМ урана(VI), введенного в форме $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Во второй серии в исходные растворы дополнительно вводился азотнокислый кальций до концентрации 20 мМ. В каждой серии опыты проводились при двух величинах массовых отношений твердая фаза : раствор, равных 1 : 67 и 1 : 200.

В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками карбоната кальция (1-3 г) добавлялось по 200 мл исходных растворов. В течение 4-6 часов открытые пробы интенсивно перемешивались до полного удаления избыточного CO_2 , образующегося при взаимодействии CaCO_3 с азотной кислотой, что фиксировалось по установлению постоянного значения pH

раствора. Реакция CaCO_3 с HNO_3 приводила к увеличению концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на 1 мМ, в результате чего суммарное содержание растворенного кальция в первой и второй сериях экспериментов составило соответственно 1 и 21 мМ. При этом масса CaCO_3 после его частичного растворения уменьшилась во всех опытах на 0.02 г, т.е. не более чем на 2 % от величины исходной навески (1-3 г). После удаления CO_2 пробы закрывались и в течение двух месяцев интенсивно перемешивались. Предварительные кинетические эксперименты показали, что сорбционное равновесие достигалось через 1-2 недели. По истечении времени экспозиции пробы фильтровались через плотный бумажный фильтр. В фильтрате определялись величина pH потенциометрическим методом и остаточная концентрация урана (VI) колориметрическим методом с арсеназо III.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что величина удельной сорбции ($\Gamma_{U(VI)}$, ммоль U/г) линейно возрастает с увеличением равновесной концентрации растворенного урана ($[\text{U(VI)}]$, мкМ) и не зависит от соотношения масс твердой фазы и раствора. При этом коэффициент пропорциональности k в зависимости

$$\Gamma_{U(VI)} = k [\text{U(VI)}] \quad (2)$$

уменьшается с ростом содержания кальция в растворе: при концентрации кальция, равной 1 мМ, $k = 0.0066$, тогда как при концентрации кальция, равной 21 мМ, $k = 0.0053$. Зависимость сорбции урана(VI) от концентрации кальция в растворе была установлена также в работе [1], в соответствии с результатами которой величина удельной сорбции урана является функцией отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} .

По данным наших экспериментов также было установлено линейное увеличение удельной сорбции урана(VI) с ростом отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} в растворе (рис. 1), которое описывается общим уравнением для всех экспериментов:

$$\Gamma_{U(VI)} = K \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{U(VI)}$ – удельная сорбция на единицу массы сорбента, моль U/г CaCO_3 ; $a_{\text{UO}_2^{2+}}$ и $a_{\text{Ca}^{2+}}$ – активности ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} , моль/л; K – коэффициент пропорциональности, равный 0.0401 ± 0.0039 моль/г. В случае отнесения сорбции к единице поверхности сорбента уравнение связи имеет вид:

$$\Gamma'_{U(VI)} = K' \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (4)$$

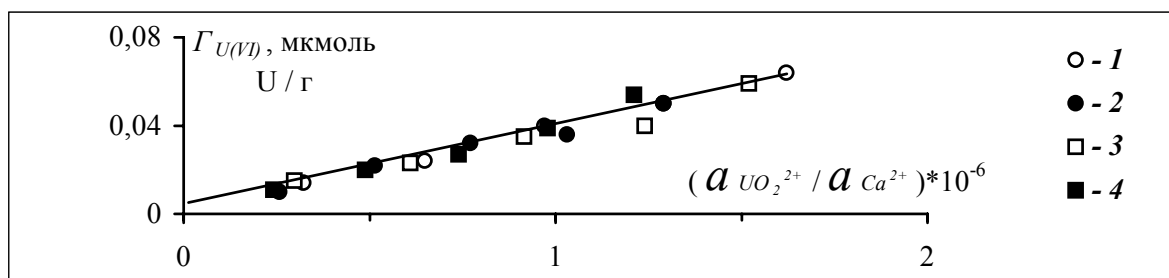


Рис. 1. Зависимость удельной сорбции урана(VI) от величины отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} :

1 - 1 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, отношение твердая фаза:раствор 1 : 200; 2 - 21 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, отношение твердая фаза : раствор 1 : 200; 3 - 1 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, отношение твердая фаза:раствор 1 : 67; 4 - 21 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, отношение твердая фаза:раствор 1 : 67

где $\Gamma'_{\text{U(VI)}} = \Gamma / S$ – удельная сорбция на единицу площади сорбента, моль U/м²; S – удельная площадь поверхности CaCO_3 , равная 0.0235 м²/г; K' – коэффициент пропорциональности, равный 1.71 ± 0.16 моль/м².

В работе [1] величина сорбции определялась как мольная доля урана в поверхностной фазе:

$$\chi_{\text{U(VI)}} = \frac{[\text{>UO}_2\text{CO}_3]}{[\text{>UO}_2\text{CO}_3] + [\text{>CaCO}_3]} \approx \frac{[\text{>UO}_2\text{CO}_3]}{[\text{>CaCO}_3]} = \quad (5)$$

$$= K_{\text{U(VI)}} \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

где $K_{\text{U(VI)}}$ – константа сорбционного равновесия, равная $10^{5.12 \pm 0.53}$. Согласно [1], для чистого кальцита $[\text{>CaCO}_3] = 8.31 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Поскольку при низких концентрациях урана (VI) в растворе $[\text{>UO}_2\text{CO}_3] \ll [\text{>CaCO}_3]$, величину $\Gamma'_{\text{U(VI)}}$ в уравнении (4) можно выразить через параметры уравнения (5):

$$\partial'_{\text{U(VI)}} = [\text{>CaCO}_3] K_{\text{U(VI)}} \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} = \quad (6)$$

$$= (0.32 \div 3.71) \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

Сравнение уравнений (4) и (6) показывает, что значение коэффициента пропорциональности K' , полученное в наших экспериментах (1.71 ± 0.16 моль/м²), хорошо согласуется с данными [1], согласно которым эта величина находится в диапазоне $0.32 \div 3.71$ моль/м².

1. Carroll S. A., Bruno J. // Radiochim. Acta. 1991. Vol. 52/53. P. 187–193.
2. McKinley J. P., Jenne E. A. // Environ. Sci. Technol. 1991. Vol. 25. P. 2082–2087.