

РАСТВОРИМОСТЬ УРАНИНИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl ПРИ 500°C, 10² МПа**Коваленко Н.И., Присягина Н.И., Бычкова Я.В., Рыженко Б.Н. (ГЕОХИ РАН)***ryzhenko@geokhi.ru*

Ключевые слова: *Уранинит, растворимость, минеральные равновесия, гидротермальное минералообразование*

Кристаллы уранинита UO_2 были синтезированы из закиси-окиси урана U_3O_8 , предварительно полученной прокаливанием на воздухе при 800°C реактива уранового ангидрида UO_3 [1]. Затем обычным ампульным методом при $T=500^\circ\text{C}$ и $P=1000$ атм при летучести водорода, создаваемой буферной парой Ni-NiO в проницаемых для водорода золотых ампулах в солянокислых растворах концентрации от 0,001 м до 2 м HCl были синтезированы хорошо ограненные кристаллики UO_2 . В каждую ампулу помещали 50 или 100 мг порошка U_3O_8 и 1 мл солянокислого раствора определенной концентрации. Заваренные ампулы помещали в автоклавы из жаропрочной стали. Количество воды в автоклаве и растворов в ампулах было рассчитано согласно Р-Т-В диаграмме Кеннеди для воды. Время синтеза 4 месяца. Размеры синтезированных кристалликов возрастают от 0,1 до 1 мм при увеличении концентрации кислоты в растворе от 0,1 до 1 м. Отобранные монокристаллы были проанализированы на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD 4 фирмы Enraf-Nonius и измерены методом порошковой рентгенографии на рентгеновском дифрактометре STAD I MP фирмы STOE. Проведенные измерения показали, что синтезированы кристаллы UO_{2+x} кубической сингонии. Кислородный коэффициент рассчитывали по уравнению $x=36,58-6,69 a_o$, которое выведено на основании достоверно представленных экспериментальных данных [2]. Для большинства проанализированных образцов $x=0,008$, т.е. синтезирован уранинит, фаза кубической сингонии с формулой $\text{UO}_{2,008}$ без примеси U_{VI} .

Изучение растворимости уранинита выполнено ампульным методом при летучести водорода буфера Ni-NiO. В каждую тонкостенную золотую ампулу (толщина стенок 0,01 см) помещали 20-40 мг синтезированных кристалликов уранинита и соответствующее условиям эксперимента при данном объеме ампулы количество раствора. Время эксперимента 30-40 дней.

Закаленные ампулы взвешивали, вскрывали, добавляли в каждую вскрытую ампулу по 1 мл концентрированной HCl. Концентрация соляной кислоты в ампуле при этом становилась около 6 N, что по данным [3] препятствует возможности протекания окислительно-восстановительных реакций между элементами переменной валентности. Концентрацию U(IV) и U(сумм.) определяли с арсеназо-III на фотометре КФК-3 в кювете длиной 50 мм при длине волны $\lambda=662,5$ нм. Предел обнаружения урана 1γ U в 25 мл раствора. При низких концентрациях солянокислых растворов в наших опытах величины концентраций урана ниже чувствительности фотометрического анализа. Анализ таких растворов на U(сумм) и проверка соответствия применяемых аналитических методов проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Element-XR.

Полученные результаты растворимости уранинита находятся в соответствии с [4,5,6] и приведены в таблице и на рисунке.

Сравнение концентраций U(IV) и U(сумм) в растворах HCl достоверно показывает, что при летучести водорода, создаваемой буферной парой Ni-NiO, в растворе в равновесии с уранинитом присутствуют только соединения U(IV). Для проверки этого утверждения был выполнен статистический анализ двух выборок аналитически установленных концентраций U(IV) и U(сумм) в опытах с 1м HCl (табл.1), который показал, что обе выборки принадлежат одной совокупности.

Данные о формах существования химических элементов в сверхкритических растворах [7] и характер зависимости растворимости уранинита от концентрации HCl^0 , показанный на рис. 1. свидетельствует в пользу протекания реакций: $\text{UO}_2(\text{уранинит}) + \text{HCl}^0 = \text{U}(\text{OH})_3\text{Cl}^0$, $\text{UO}_2(\text{уранинит}) + 2\text{HCl}^0 = \text{U}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^0$ и $\text{UO}_2(\text{уранинит}) + 3\text{HCl}^0 = \text{UOHC}_3^0 + \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Растворимость UO_2 (уранинита) в растворах HCl при 500°C , 1кб

№ опыта	Исходная концентрация HCl , м	Спектрофотометрически установленная концентрация, $\text{м} \times 10^{-4}$		ICP-MS установленная концентрация, $\text{м} \times 10^{-4}$
		U(IV)	U_Σ	
3/13	0.001			0.0147
3/14	0.01			0.0108
2/1	0.05			0.0078
2/2	0.05			0.0086
1/7	0.1	0.021		
2/13+2/14	0.1	0.0156		
2/1+2/4	0.1	0.026		
2/3	0.1			0.0117
2/7	0.1			0.0123
2/8	0.1			0.011
2/13	0.1			0.0144
2/14	0.1			0.0204
1/2*	0.3		0.151	
1/14*	0.3	0.084		
2/5	0.3	0.052		0.0481
2/6	0.3	0.047		0.0451
2/9	0.3	0.09		0.0836
2/15	0.3	0.116		0.115
1/15*	0.5	1.75	2.1	1.91
2/10	0.5	0.465	0.413	0.295
2/16	0.5	0.33	0.36	0.295
3/16	0.5	0.292	0.255	0.235
3/19*	0.5	0.289	0.352	0.308
1/4*	1.0		4.80	
1/5*	1.0		6.99	
1/10*	1.0	5.70	5.25	3.28
1/11*	1.0	5.76	4.1	11.43
1/16	1.0	6.30	3.11	3.36
1/17	1.0	4.83	4.51	5.78
2/11*	1.0	6.23	52.4	58.7
2/12	1.0	1.85	2.67	2.21
2/17*	1.0	10	34	
13/17	1.0	1.08	1.27	1.14
1/18*	2.0	4.83	4.51	4.50
2/18*	2.0	20	20.5	
3/18	2.0	6.2	7.23	7.50

*Исходная фаза U_3O_8

Выборочный анализ твердой фазы после опытов методом порошковой рентгенографии подтвердил сохранность кристаллов уранинита, а просмотр твердой фазы под бинокулой обнаружил наличие чешуек перетолщенного золота, как в основной массе, так и на поверхности кристаллов уранинита. Схематически процесс перетолщения золота в урансодержащих растворах можно представить как результат двух реакций: растворения золота в системе $\text{UO}_{2+x}(\text{кр}) +$

$2\text{Au(кр)} + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{кр}) + 2\text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$ и восстановления Au^+ до Au(кр) под действием буфера Ni-NiO $2\text{Au}^+ + \text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Au(кр)} + 2\text{H}^+$.

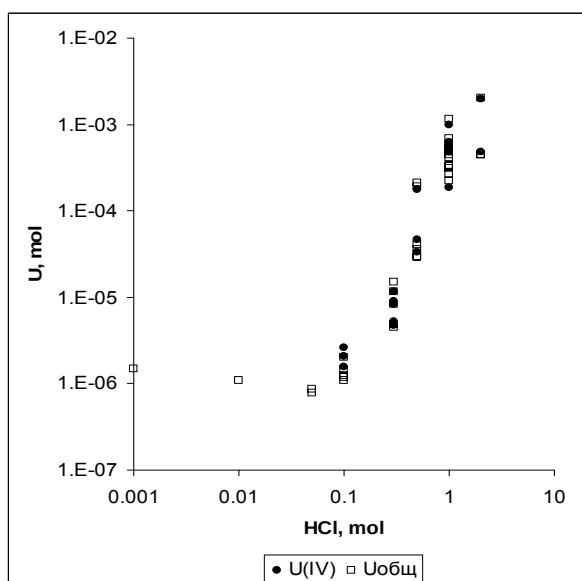


Рис.1. Растворимость уранинита в растворах HCl

Это исследование поддержано РФФИ (проекты № 08-05-00020 и № 08-05-00022)

Литература

1. Редькин А.Ф., Омеляненко Б.И. Растворимость окислов урана в воде при 773°K и 100 МПа // Геохимия. 1987. №8. С. 1200-1205.
2. Алексеев В.А. Гидротермальный синтез окислов урана и изучение их свойств. Канд. диссертация // М.: 1979.
3. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах // М.: Недра, 1985.323с.
4. Жариков В.А., Иванов И.П., Омеляненко Б.И., Редькин А.Ф., Юдинцев С.В. Экспериментальное изучение растворимости уранинита в модельных гранитных расплавах и растворах при высоких параметрах // ГРМ. 1987. № 4. С. 3-12.
5. Юдинцев С.В. Поведение урана при гранитообразовании в свете экспериментальных и геохимических данных. Канд. диссертация // М.: 1989.
6. Keppler H., Wyllie P.J. Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes // Nature. 1990. V. 348. P. 531-533.
7. Рыженко Б.Н. Термодинамика гидротермальных растворов // М.: Наука. 1981. 191с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-15.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна