

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ U(IV) В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 300-600°C И 1000 БАР

Редькин А.Ф. (ИЭМ РАН)

redkin@iem.ac.ru; факс/тел: 8-496-5244425

Ключевые слова: эксперимент, уранинит, растворимость, хлоридные комплексы урана

Основной задачей было систематизировать данные по растворимости UO_2 в хлоридных растворах ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, $\text{KCl}-\text{HCl}$), определиться с преобладающими комплексами U(IV), рассчитать термодинамические функции для преобладающих частиц и рассмотреть влияние T , $m\text{HCl}$ и $m\text{KCl}$ на растворимость UO_2 в гидротермальных растворах.

Наиболее надежные данные по растворимости UO_2 в воде (рис.1), представленные в работах Parks & Pohl (1988), Redkin et al. (1989, 1990), послужили основой для получения термодинамических свойств $\text{U}(\text{OH})_4^\circ$ (Shock et al., 1997, эта работа).

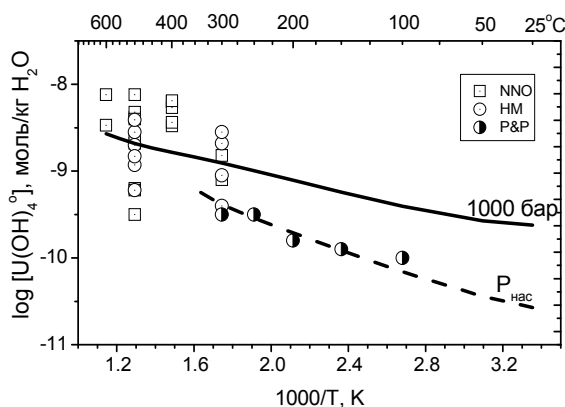


Рис.1. Растворимость UO_2 в воде по экспериментальным данным Parks & Pohl (1988) (P&P) при $P(\text{H}_2\text{O})=500$ бар и Redkin et al. (1997) (NNO = Ni-NiO, HM = $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$). Пунктирная линия – расчет для $P=P(\text{H}_2\text{O})_{\text{sat}}$, твердая линия – $P = 1000$ бар

Проведен анализ экспериментальных данных автора (рис. 2) по растворимости UO_2 в хлоридных растворах ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, $\text{KCl}-\text{HCl}$) при 300-700°C в результате чего установлено, что все данные удовлетворительно могут быть описаны наличием в растворе 3-х частиц U(IV): $\text{U}(\text{OH})_4^\circ$, $\text{U}(\text{OH})_3\text{Cl}^\circ$ (или UOONCl°) и $\text{U}(\text{OH})_2\text{Cl}^+$ (или UOCl^+). Рассчитаны свободные энергии образования и НКФ параметры указанных комплексов (табл.). Расчеты выполнены с использованием программного комплекса HCh (Shvarov & Bastrakov, 1999) версии 4.2 и программы Optima. На основе модельных расчетов рассмотрено влияние $m\text{HCl}$, ионной силы и температуры на растворимость UO_2 в хлоридных растворах (рис. 3), как возможных факторов переноса и осаждения рудного вещества. Установлено, что концентрация KCl оказывает незначительное влияние на растворимость уранинита.

Таблица

Стандартные термодинамические свойства (298.15 K, 1 бар) и
НКФ параметры водных частиц U(IV) по данным автора

НКФ	$\text{U}(\text{OH})_4^\circ$	UOCl^+	UOONCl°
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кал/моль	-345547	-201882	-251649
S_{298}° , кал/(моль K)	9.56	67.48	75.15
a_1 , кал/(моль бар)	27.1930	1.5823	1.9544
$a_2 \times 10^{-2}$, кал/моль	-77.4475	-4.7751	-3.0093
a_3 , кал K/(моль бар)	-6.0222	-8.5593	6.9329
$a_4 \times 10^{-4}$, кал K/моль	0.4227	-0.4193	-2.6546
c_1 , кал/(моль K)	46.5688	-24.0424	-14.4603
$c_2 \times 10^{-4}$, кал K/моль бар	26.3128	2.1783	6.7430
$\omega \times 10^{-5}$, кал/моль	-0.0990	-0.7214	-0.7300

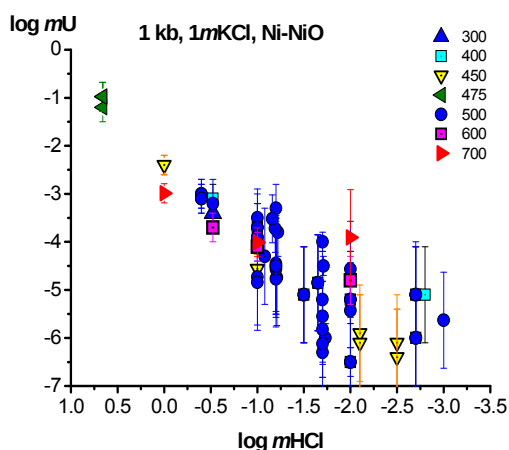


Рис.2. Растворимость UO_2 в хлоридных растворах по экспериментальным данным (Редькин, 1987, Юдинцев и др., 1988)

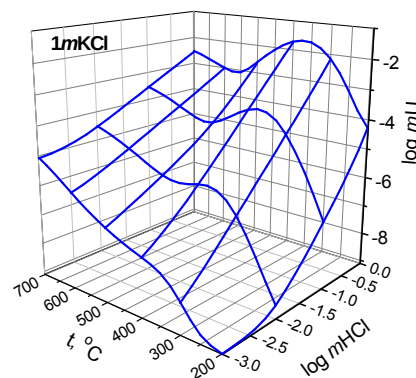


Рис.3. Влияние температуры и концентрации HCl в 1mKCl растворе на растворимость UO_2 по результатам термодинамического моделирования (Ni-NiO буфер, $P_{\text{общ}}=1000$ бар)

Благодарности: Ю.В. Шварову за программу HCh 4.2 и Optima, Б.Р. Тагирову за консультации по вопросам термодинамических расчетов параметров HKL частиц водного раствора

Проект РФФИ 07-05-00662, ИШ-3763.2008.5, программа ОНЗ РАН № 2.

Литература

1. Parks G.A., Pohl D.S. Hydrothermal solubility of uraninite // *Geochim.Cosmochim.Acta*. 1988. V. 52. No 4. P. 863-875.
2. Red'kin A.F., Savelyeva N.I., Sergeyeva E.I., Omelyanenko B.I., Ivanov I.P., Khodakovskiy I.L. Investigation of uraninite (UO_2). - Solubility under hydrothermal conditions // *Sci.Geol.Bull. Strasbourg*. 1989. V. 42. No 4. P. 329-334.
3. Red'kin A.F., Savelyeva N.I., Sergeyeva E.I., Omel'yanenko B.I., Ivanov I.P., Khodakovskiy I.L. Experimental study of uraninite (UO_2) solubility in hydrothermal solutions at 300-600°C and $P=1$ kbar. - Experiment-89 (informative volume) // М.: Nauka. 1990. P. 79-81.
4. Shock E.L., Sassani D.C., Betz H. Uranium in geological fluids-estimates of standard partial molar properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures. - Review // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1977. V. 61. P. 4245-4266.
5. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling. - User's Guide 3.3 // Australian Geological Survey Organization. 1999. 25p.
6. Редькин А.Ф. Экспериментальное изучение растворимости окислов урана в гидротермальных растворах при 300-600°C и давлении 1 кбар (промежуточный отчет) // Отчет ИГЕМ АН СССР, ИЭМ АН СССР. М.: 1987. 73с.
7. Юдинцев С.В., Редькин А.Ф., Савельева Н.И., Сергеева Э.И., Ходаковский И.Л. Экспериментальное изучение магматических и гидротермальных урансодержащих систем. - Итоговый отчет по теме: Петрологические и физико-химические условия формирования магматогенных рудообразующих растворов // ИГЕМ АН СССР, ИЭМ АН СССР. М.: 1988. 113с.

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-27.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