

Об условиях осаждения урана из гидротермальных растворов дисульфидами металлов по экспериментальным данным

Б. С. ОСИПОВ

УДК 550.41:553.21/24

На основе экспериментальных данных показано, что пирит и молибденит являются эффективными восстановителями шестивалентного урана из растворов уранилсульфата в условиях повышенных температур. Восстановление и осаждение урана может происходить из сильно разбавленных растворов. На эффективность процесса оказывают большое влияние температура и величина pH среды. Вместе с тем в условиях равновесия с дисульфидами в растворах могут оставаться значительные, с геохимической точки зрения, концентрации шестивалентного урана.

Установлено, что разнообразные элементы — примеси, содержащиеся в пиритах из различных месторождений, практически не влияют на равновесные концентрации урана в растворе.

Ранее были опубликованы результаты экспериментов, характеризующие температурную зависимость равновесных концентраций урана в сульфатных растворах в присутствии сероводорода [1], элементарной серы [2] и некоторых важнейших сульфидов [3]. В последней работе показано, что с понижением температуры от 360 до 200°С равновесные концентрации урана в присутствии сульфидных минералов возрастают.

В опытах с пиритом и молибденитом концентрации увеличиваются почти на четыре порядка и достигают первых граммов в литре при 200°С. Эти данные получены для растворов с исходной концентрацией урана 10 г/л. Можно предполагать, что содержание урана в природных гидротермальных растворах было значительно ниже. Поэтому были проведены новые эксперименты с пиритом, в которых концентрация урана в исходном растворе UO_2SO_4 менялась в широких пределах. Кроме того, была изучена зависимость равновесной концентрации урана от некоторых других факторов.

Все опыты проводились с природными образцами пирита и молибденита, предварительно раздробленными и очищенными от включений посторонних минералов в тяжелых жидкостях и под бинокулярной лупой. Микроскопическое изучение подготовленных образцов показало, что в пирите из неизвестного месторождения, который использовался во всех основных опытах, содержатся редкие включения блеклой руды и галенита размерами до $0,04 \times 0,01$ мм, единичные выделения самородного золота и кварца. Редкие включения флюорита отме-

чены в пирите из Калангуйского месторождения и кварца — в пирите из Центрального месторождения. В молибдените встречаются редкие и мелкие кристаллы берилла и включения полевого шпата.

По данным спектральных анализов, во всех образцах пирита присутствуют мышьяк (0,1—1%) и медь (0,0001—0,03%), в некоторых — Mn, Pb, Sn, Bi, Ag и Zn. Особенно высокая концентрация мышьяка (~1%) отмечена в пирите из Калангуя, а свинца (0,1%) — в пирите из Штрибро. Для молибденита характерны повышенные концентрации бериллия (0,1%), примеси Mn, Cu, Cr, Fe, Ca. Все образцы пиритов проанализированы химическим методом.

В большинстве опытов использовали зерна фракции $-0,64 + 0,4$ мм, а в некоторых методических опытах фракции $-0,4 + 0,25$ мм, $-0,25 + 0,15$ мм и $-0,15 + 0,064$ мм. Количество минерала, используемого в опытах, отмеряли по объему, который в основных опытах составлял 0,25 см³. В результате суммарная поверхность зерен оставалась более или менее постоянной и не оказывала влияния на скорость реакции между жидкой и твердой фазами.

Все опыты проводили в кварцевых ампулах, в которые вводили сульфид и раствор UO_2SO_4 заданной концентрации. Более подробно методика проведения опытов была описана ранее [3]. Концентрации урана определяли люминесцентным методом по способу добавок (без предварительной очистки проб) [4, 5] с учетом некоторых поправок, установленных в работе [6]. Концентрации железа определяли по степени гашения люминесценции плавок NaF [7]. Относительная ошибка в определении урана не превышает $\pm 10\%$, железа $\pm (10-15)\%$.

Часть определений урана и железа подвергалась внутреннему и внешнему контролю. Внешний контроль определения урана проводился люминесцентным методом после предварительной химической очистки исследуемых проб. Контроль определения концентраций железа проводился колориметрическим методом с помощью сульфосалициловой кислоты. Относительная ошибка определений не превышала $\pm 10\%$.

Результаты экспериментов

Время, необходимое для достижения равновесия в системе, определялось специальными опытами с пиритом [3]. Было установлено, что в присутствии пирита равновесие в системе при 360° С достигается менее чем за 3 ч, а при 200° С — менее чем за 25 ч. Факт достижения равновесия был подтвержден путем изменения количества минерала в ампуле, а также размеров его зерен. На основании результатов предварительных экспериментов время выдержки при заданной температуре в последующих опытах было принято равным 120, 116, 78 и 54 ч при 200, 250, 300 и 360° С соответственно.

Достигнутое при температуре опыта равновесие при охлаждении и фильтровании может смещаться. Поскольку с понижением температуры равновесные концентрации урана в растворе возрастают, при охлаждении возможно их повышение. Влияние времени закалки изучено в опытах с молибденитом, нагревавшимся при 360° С в течение 48 ч в растворах с начальной концентрацией урана 10 г/л. Последующая выдержка ампул при комнатной температуре в течение 24, 72 и 240 ч на концентрацию урана практически не влияет. Таким образом, растворение урансодержащих твердых фаз, образовавшихся при температуре опыта, при понижении температуры идет достаточно медленно, что согласуется с данными, полученными ранее для системы $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ [2].

Результаты экспериментального изучения температурной зависимости равновесных концентраций $C_{\text{равн}}$ урана в присутствии пирита и молибденита приложены на рис. 1 (кривые 1—3). Точки на графике представляют собой средние значения концентраций, выведенные из данных 2—24 опытов и пересчитанные на объем раствора при температуре эксперимента. При пересчете сделано допущение, что при повышенных температурах плотность раствора равна плотности воды, которая составляет 0,865; 0,799; 0,712 и 0,525 г/см³ при 200; 250; 300 и 360° С соответственно [8].

Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что при исходной концентрации урана в растворе 10 г/л температурные зависимости равновесных концентраций в присутствии пирита (2) и молибденита (1) близки между собой. При 200° С равновесные концентрации урана равны 1,68—2,18 г/л, при 360° С они составляют 0,00015—0,00059 г/л. Таким образом, с ростом температуры концентрации урана уменьшаются

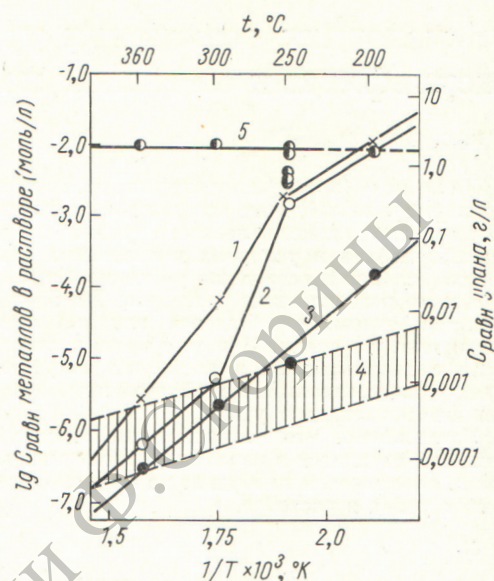


Рис. 1. Зависимость $\lg C_{\text{равн}}$ металлов в растворе в присутствии пирита и молибденита от $1/T, K$. 1, 2 — концентрации урана в присутствии MoS_2 и FeS_2 соответственно (исходная концентрация урана 10 г/л); 3 — в присутствии FeS_2 (0,1 г/л); 4 — в присутствии простых сульфидов: PbS , ZnS , CuFeS_2 (10 г/л) [3]; 5 — концентрация железа в присутствии FeS_2 (исходная концентрация урана 10 г/л).

(особенно резко это проявляется в интервале 250—300° С) примерно в 100 раз в присутствии пирита.

Температурная зависимость равновесных концентраций урана при исходной концентрации 0,1 г/л изучалась в опытах с пиритом. Для предотвращения выпадения в осадок шестивалентного урана вследствие гидролиза раствор подкисляли серной кислотой до $\text{pH} = 1,6$. Результаты этих опытов показывают, что зависимость логарифма равновесной концентрации от обратной величины абсолютной температуры выражается прямой линией (3 на рис. 1). Обработка экспериментальных значений способом наименьших квадратов показывает, что эта зависимость описывается уравнением

$$\lg C_{\text{равн}} = \frac{4956,8}{T} - 14,400.$$

Следует отметить, что графики температурных зависимостей равновесных концентраций урана в присутствии пирита (2 и 3) и молибденита (1) резко отличны по углу наклона и частично по форме от графиков, характеризующих аналогичные зависимости в присутствии простых сульфидов — галенита, сфалерита и халькопирита (заштрихованная область на рис. 1).

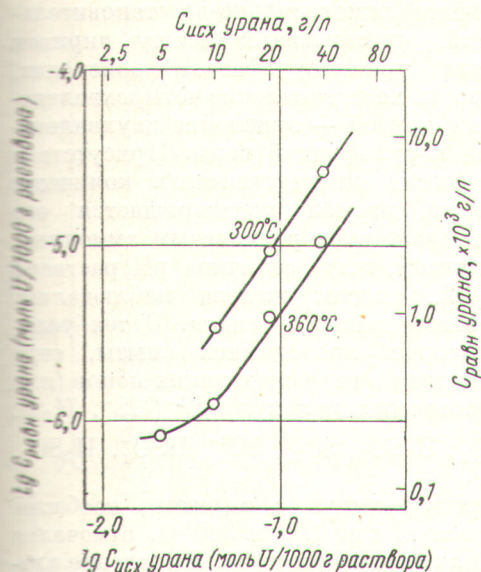


Рис. 2. Зависимость $\lg C_{\text{равн}}$ урана от $C_{\text{исх}}$ в растворе в присутствии пирита.

Зависимость равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$ урана от его исходной концентрации $C_{\text{исх}}$ в растворе изучалась в присутствии пирита в интервале 40—0,001 г/л U. Результаты экспериментов, выполненных при относительно высоких исходных концентрациях урана в растворе (вследствие чего раствор не подкисляли серной кислотой), приведены на рис. 2.

С повышением исходной концентрации урана от 10 до 40 г/л равновесные концентрации

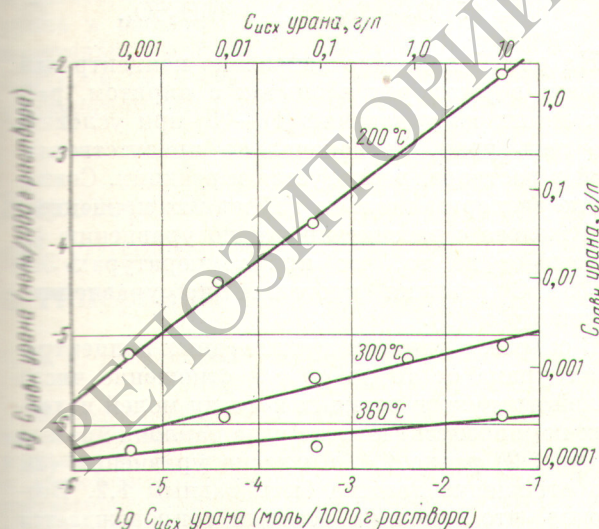


Рис. 3. Зависимость $\lg C_{\text{равн}}$ урана от $C_{\text{исх}}$ в растворе в присутствии пирита.

возрастают почти на порядок, причем эти зависимости от 300 и 360° С выражаются прямыми линиями, параллельными между собой. Однако результаты опытов, проведенных при исходной концентрации урана 5 г/л (360° С), позволяют предполагать, что в области более низких исходных концентраций урана графики, характеризующие рассматриваемую зависимость, постепенно становятся более пологими и почти параллельными оси абсцисс.

Исходные растворы уранилсульфата низких концентраций подкисляли до pH = 1,6; исключение составлял раствор с концентрацией 10 г/л. Из графиков рис. 3 следует, что равновесные концентрации урана существенно зависят от исходных концентраций, причем эта зависимость выражена тем сильнее, чем ниже температура.

Помимо описанных опытов была проведена серия экспериментов с пиритом при 360° С, в которых исходный раствор с концентрацией урана 0,1 г/л подкисляли серной кислотой до различных значений pH. Результаты опытов, приведенные на рис. 4, показывают, что pH в области от 3 до 1,5 практически не влияет на равновесную концентрацию урана в растворе. При значениях pH менее 1,5 равновесные концентрации урана быстро возрастают.

В опытах использовались природные образцы пирита и молибденита, содержащие примеси различных элементов. Для выяснения влияния примесей на равновесные концентрации урана было проведено по три опыта с образцами пиритов, взятыми из пяти различных месторождений при $t = 300^\circ \text{C}$ и концентрации урана в исходном растворе UO_2SO_4 10 г/л. Из резуль-

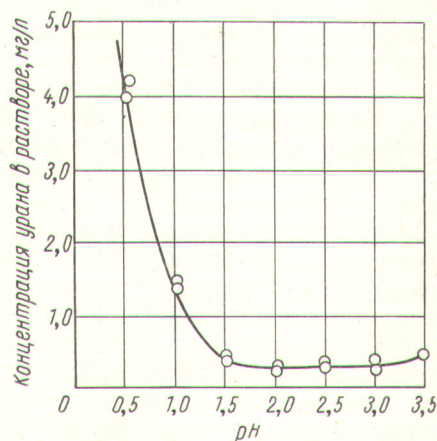


Рис. 4. Зависимость концентрации урана в присутствии пирита от pH исходного раствора ($t = 360^\circ \text{C}$; исходная концентрация урана в растворе 0,1 г/л).

Равновесные концентрации урана в растворе в присутствии пиритов из различных месторождений

	Месторождение				
	Штри-бро	неиз-вест-ное	Цент-раль-ное	Ка-лан-гуй	Акча-тау
Концентрация урана в растворе, мг/л	1,46 1,79 1,52	1,31 1,84 1,45	1,85 1,56 1,80	1,50 1,93 1,83	1,71 1,66 1,75

татов, приведенных в таблице, видно, что равновесные концентрации урана в присутствии любого из образцов практически одинаковы.

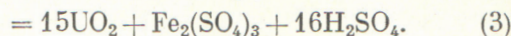
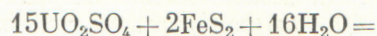
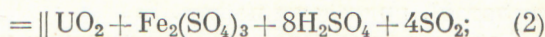
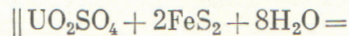
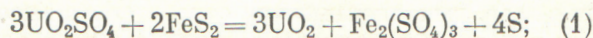
Обсуждение результатов

Результаты экспериментов показывают, что кривые, выражающие температурную зависимость равновесных концентраций урана в присутствии пирита и молибденита, близки по своему характеру, но сильно отличаются от аналогичных кривых, полученных для простых сульфидов — галенита, сфалерита и халькопирита. Подобная картина наблюдается и в отношении абсолютных значений концентраций урана в растворе. Пирит относится к группе дисульфидов, т. е. минералов, содержащих комплексный анион S_2^{2-} [9]. Существует точка зрения, что и в молибдените сера находится в виде аниона S_2^{2-} [9, 10]. По нашему мнению, совокупность результатов экспериментов свидетельствует в пользу однотипности анионной части пирита и молибденита. По данным работы [11], коэффициент прочности связи в дисульфидах в полтора-два раза выше, чем в простых моносульфидах, в состав которых сера входит в виде иона S^{2-} . Различной прочностью кристаллических решеток моносульфидов и дисульфидов вероятнее всего и объясняется аномальное поведение последних при взаимодействии с растворами.

В присутствии пирита и молибденита наблюдается резкое падение равновесных концентраций урана — с десятых до первых сотых и даже тысячных долей грамма на литр — при повышении температуры от 250 до 300° С. Можно предполагать, что столь резкое изменение концентраций урана связано с повышением содержания в растворе сульфидной серы, которое обусловлено скачкообразным изменением прочности связей в дисульфидах в указанном температурном интервале.

В результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих между пиритом и раствором уранилсульфата, происходит, с одной стороны, восстановление четырехвалентного урана, с другой — окисление двухвалентного железа и сульфидной серы. Присутствие в растворе после опыта заметных количеств трехвалентного железа подтверждается его интенсивной реакцией с роданистым аммонием. В других случаях, когда величина pH раствора превышала 2, окислы железа наблюдались в виде буровато-красного осадка. В тех условиях, в которых проводились опыты, сера может находиться в виде следующих ионов (или недиссоциированных молекул): S^{2-} (HS^- , H_2S), $\dot{S}$, SO_3^{2-} (HSO_3^- , H_2SO_3 , SO_2), SO_4^{2-} (HSO_4^- , H_2SO_4 , SO_3).

При вскрытии ампул с пиритом, особенно после нагревания при 300 и 360° С, отмечался сильный запах сернистого газа. Выделение элементарной серы в твердой фазе почти не наблюдалось. Таким образом, можно предположить, что при окислении сульфидной серы могут образоваться в заметных количествах двуокись серы и сульфат-ион. Суммарные реакции уранилсульфата с пиритом можно схематически представить следующими уравнениями:



На рис. 5 показано изменение концентраций железа в растворах в опытах с пиритом, рассчитанных из уравнений (1) — (3) при условии, что весь уран, первоначально присутствовавший в растворе, расходуется в реакции. Совпадение экспериментально найденных концентраций железа с рассчитанными по уравнению (2) указывает на то, что при температурах 300 и 360° С реакция протекает по уравнению, близкому к (2).

В опытах с пиритом при исходных концентрациях урана от 10 до 40 г/л отношение числа молей продуктов реакции к числу молей исходных компонентов (тангенс угла наклона прямых на рис. 2) равно 1,4. Согласно уравнению (2), это отношение должно быть равным 1,2. Возможно, что основная реакция сопровождается побочными, которые не влияют на равновесные концентрации железа в растворе.

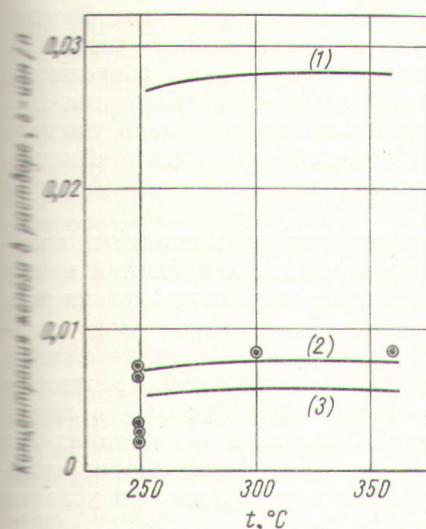


Рис. 5. Концентрации железа, определенные экспериментально (точки) и рассчитанные по уравнениям (1)–(3). Исходная концентрация урана в растворе 10 г/л.

Параллельность прямых (рис. 2), выражающих зависимость логарифма равновесной концентрации урана от логарифма исходной концентрации при 300 и 360° С, подтверждает, что в данном интервале температур и концентраций протекает одна и та же реакция (или реакции).

Отсутствие прямолинейной зависимости логарифма равновесной концентрации урана в растворе от $1/T^\circ K$ в области температур 200–360° С, а также резкое падение этой концентрации в интервале 250–300° С позволяют предполагать, что при исходной концентрации урана в растворе 10 г/л окислительно-восстановительные реакции урана с пиритом при 200–250° С и 300–360° С протекают по разным уравнениям. Этот же факт подтверждают резуль-

таты опытов с малыми исходными концентрациями урана; изотерма 200° С (рис. 3) по своему углу наклона резко отлична от изотерм 300 и 360° С.

Следует отметить, что равновесные концентрации урана в присутствии пирита при температурах 300 и 360° С равны, либо очень близки равновесным концентрациям урана в присутствии простых сульфидных минералов и составляют $n \times 10^{-4} \div n \times 10^{-5}$ г/л. В работах [2, 3] было показано, что эти концентрации обусловлены главным образом присутствием урана в растворе в шестивалентной форме.

Автор выражает благодарность Р. Н. Рафальскому за большую помощь и советы в работе.

Поступила в Редакцию 31/V 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Рафальский. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Докл. советских ученых. Т.3.М., Атомиздат, 1959, стр. 33.
2. Р. П. Рафальский, А. Д. Власов, И. В. Никольская. «Докл. АН СССР», 151, № 2 (1963).
3. Б. С. Осипов, Р. П. Рафальский. «Атомная энергия», 18, 189 (1965).
4. G. Price, R. Ferretti, S. Schwartz. *Analyt. Chem.*, 25, 2 (1953).
5. В. Ф. Григорьев, В. Ф. Лукьянов, Е. А. Дудерова. *Ж. аналит. хим.*, XV, 184 (1960).
6. Б. С. Осипов. *Ж. аналит. хим.*, XXI, 70 (1966).
7. Б. С. Осипов. «Изв. высш. учебн. заведений. Сер. геол. и разведки», № 1, 48 (1966).
8. Э. П. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., Машгиз, 1955.
9. Н. В. Белов. В сб. «Вопросы петрографии и минералогии», М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 7.
10. Н. В. Белов. *Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те*, № 9, 3 (1955).
11. А. С. Поваренных. Твёрдость минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.

Некоторые термодинамические данные об устойчивости уранинитов переменного состава в гипергенных условиях

А. А. ДРОЗДОВСКАЯ, Ю. П. МЕЛЬНИК

УДК 550.4:553.495

Изложены результаты термодинамических расчетов устойчивости уранинитов с различными кислородными коэффициентами в чистой воде при 25° С и атмосферном давлении. Рассчитана также ионная растворимость уранинитов в водных растворах, не содержащих комплексообразующих анионов, при различных значениях pH. Обсуждаются формы, в которых уран находится в растворах, и устойчивость безводных

и гидратированных окислов урана. В заключение сделаны выводы об условиях миграции и осаждения урана из природных водных растворов в зоне гипергенеза.

■

Многие вопросы гипергенного рудообразования и изменения рудных месторождений в коре