

УДК 550.4 + 553.216.5 + 546.791

ГЕОХИМИЯ

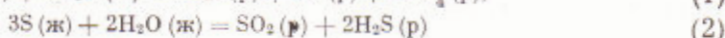
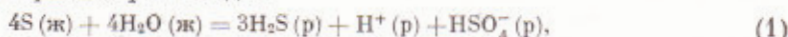
Р. П. РАФАЛЬСКИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАВНОВЕСИЯХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ УРАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 VI 1970)

Ранее были опубликованы результаты экспериментального определения равновесных концентраций урана в растворе в присутствии элементарной серы при температурах 150—360° (1, 2). В качестве исходных использовали растворы  $UO_2SO_4$ , в которых начальная концентрация урана составляла 2,5—25 г/л. Было установлено, что после достижения в системе равновесия практически весь уран находится в растворе в шестивалентной форме (1).

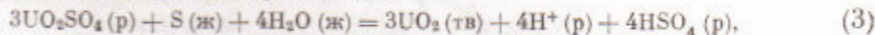
На основании экспериментальных данных нами были вычислены равновесные концентрации компонентов в экспериментальных условиях и, далее, константы равновесия некоторых окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием урана. При этом были учтены реакции элементарной серы с водой



и распределение  $H_2S$  и  $SO_2$  между жидкой и газовой фазами (3, 4).

Предварительные расчеты показали, что в экспериментальных условиях концентрации уранил-ионов и продуктов его гидролиза (5, 6), а также продуктов диссоциации сероводородной и сернистой кислот (7) настолько малы, что ими можно пренебречь. Единственным ионом, который следовало учитывать в расчетах, был бисульфат-ион.

Равновесие окислительно-восстановительной реакции между ураном и серой можно выразить уравнением



при составлении которого принято, что элементарная сера окисляется до шестивалентного состояния. Следует отметить, что валентность, до которой окисляется сера, не имеет значения, так как в расчетах учитываются реакции (1) и (2).

Константу равновесия реакции (1) вычисляли исходя из значений  $\Delta G^0$  реакции при повышенных температурах. При определении  $\Delta G^0$  образования из элементов веществ, участвующих в реакции, использовали справочные данные, характеризующие изменение теплоемкостей с температурой (8). Парциальные мольные теплоемкости  $HSO_4^-(p)$  и  $H_2S(p)$  нашли способом, предложенным в работах (7, 9, 10). Константа равновесия реакции (2), так же как метод расчета равновесных концентраций в системах, содержащих избыток элементарной серы, были опубликованы ранее (11). В данном случае в уравнении баланса учли дополнительное количество бисульфат-ионов, выделившихся в результате выпадения урана в осадок. После перевода мольных количеств в молярные концентрации с учетом соотношения объемов жидкой и газовой фаз при температуре эксперимента это уравнение при условии, что  $C_{U\text{ осад.}} \gg C_{U\text{ равнов.}}$

имеет вид

$$4C_{U_{\text{пек}}(g)} + [C_{H_2S(p)} - 2C_{SO_2(p)} - 3C_{HSO_4^-(p)}]q + [C_{H_2S(r)} - 2C_{SO_2(r)}](1-q) = 0, \quad (4)$$

где  $q$  — степень наполнения ампулы.

Все концентрации, вычисленные с использованием уравнения (4), являются лишь первым приближением, так как определены без учета коэффициентов активности. Для молекулярных видов частиц последние можно принять равными единице, а активности — равными концентрациям. Коэффициенты активности всех ионов, кроме  $HSO_4^-$ , поскольку их кон-

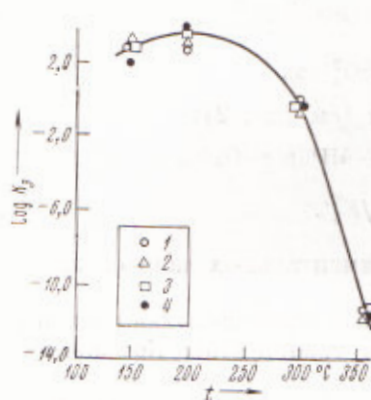


Рис. 1

Рис. 1. Константа равновесия реакции (3), вычисленная по результатам экспериментов, проведенных с раствором  $UO_2SO_4$  различной исходной концентрации (г/л  $U$ ). 1 — 2,5; 2 — 5,0; 3 — 10,0; 4 — 20,0 (360° — 25 г/л)

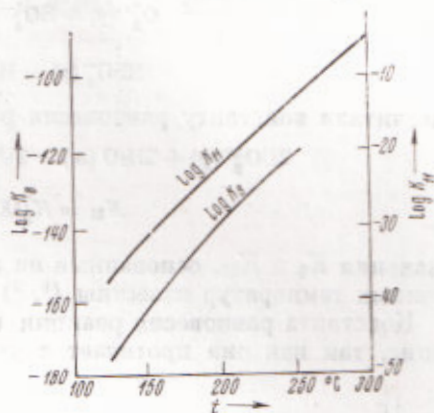


Рис. 2

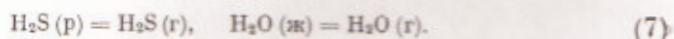
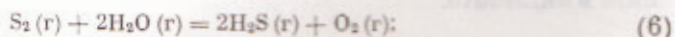
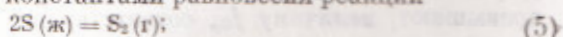
Рис. 2. Константы равновесия реакций (8) и (11)

центрации очень малы и не входят в уравнение баланса, можно не учитывать. Учет коэффициента активности иона  $HSO_4^-$  сводится к замене члена  $3C_{HSO_4^-}$  членом  $3C_{HSO_4^-}/y_1$ , где  $y_1$  — коэффициент активности одновалентного иона.

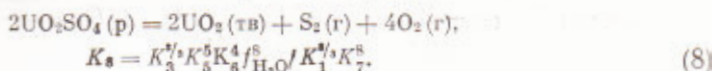
Ионная сила растворов в экспериментальных условиях, практически полностью определяемая концентрациями ионов  $HSO_4^-$  и  $H^+$ , была вычислена по результатам расчетов, соответствующим первому приближению. Используя полученные значения ионной силы, по однопараметрическому уравнению Дебая — Глюккеля при условии  $a = 4,5 \text{ \AA}$  (<sup>12</sup>), вычислили значения коэффициента активности бисульфат-иона при различных температурах. После этого расчет равновесных концентраций был полностью повторен с учетом коэффициента активности в уравнении (4). Величины, полученные во втором приближении,  $\log K_3$  практически соответствуют активностям компонентов в системе, так как в третьем приближении результаты остаются практически неизменными.

Используя вычисленные активности ионов  $HSO_4^-$  и  $H^+$  ( $a_{HSO_4^-} = a_{H^+}$ ), а также экспериментально найденные концентрации (активности) сульфата уранида, мы рассчитали константу равновесия реакции (3). На график (рис. 1) нанесены величины  $\log K_3$  (здесь и далее — в молярной шкале), вычисленные по результатам опытов с элементарной серой, проводившихся при четырех исходных концентрациях  $UO_2SO_4$ .

Путем комбинации  $K_1$  и  $K_3$  с константами равновесия реакций

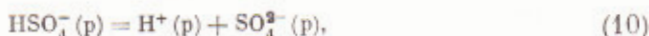
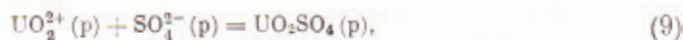


мы вычислили константу равновесия реакции (см. рис. 2):

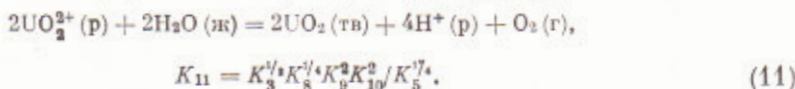


Константа равновесия реакции (5), а также фугитивность водяного пара на линии насыщения ( $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ), были рассмотрены ранее (11). Для вычисления  $K_6$  при повышенных температурах есть надежные термодинамические данные (13).

Далее, комбинируя  $K_8$  с константами равновесия реакций (3) и (5), а также реакций



рассчитали константу равновесия реакции (см. рис. 2):



Значения  $K_9$  и  $K_{10}$ , основанные на экспериментальных данных, для повышенных температур известны (6, 9).

Константа равновесия реакции (11) имеет принципиально важное значение, так как она протекает с участием уранил-иона. Комбинируя  $K_{11}$

с константой неустойчивости любого комплекса шестивалентного урана, легко вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей с участием этого комплекса.

На основании полученных значений  $K_8$  и  $K_{11}$  были рассчитаны активности в растворе  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  при разных фугитивностях кислорода и двухатомной серы. Результаты вычислений для  $200^\circ$  показаны в виде изолиний на рис. 3. Здесь же показаны поля стабильности некоторых минералов и соединений, положение которых определено по данным работ (14, 15). Как следует из полученных результатов, актив-

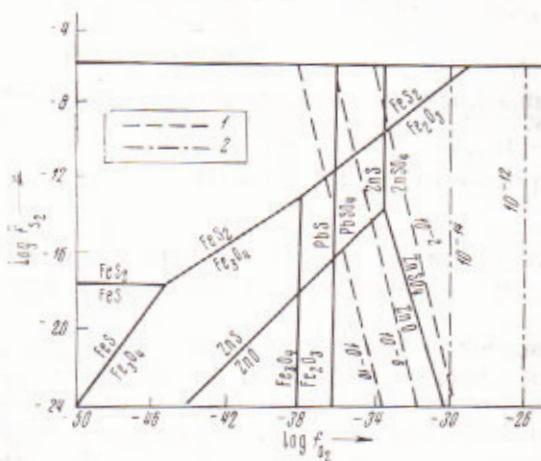


Рис. 3. Поля стабильности некоторых минералов и изолинии активностей  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  при  $250^\circ$ ;  $f_{\text{CO}_2} = 0,01$  атм. Активности иона  $\text{UO}_2^{2+}$  вычислены для pH 5. 1 —  $a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$ , 2 —  $a_{\text{UO}_2^{2+}}$

ность уранил-иона в растворе может быть заметной лишь в сильно окислительной обстановке, едва ли реальной в эндогенных условиях. Вместе с тем, нельзя исключить возможность переноса урана гидротермальными растворами в виде моносульфата уранила. Активность последнего может достигать  $10^{-2} - 10^{-6}$  (т. е. пределов, наиболее вероятных для рудоносных растворов) при сравнительно низких значениях  $f_{\text{O}_2}$ , которые соответствуют полям стабильности сфалерита и пирита и лишь незначительно превышают величину  $f_{\text{O}_2}$ , соответствующую границе между полями галенита и англезита.

Поступило  
24 V 1970

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. П. Рафальский, А. Д. Власов, И. В. Никольская, ДАН, 151, № 2 (1963). <sup>2</sup> А. Д. Власов, Р. П. Рафальский, ЖНХ, 9, 9 (1964). <sup>3</sup> Т. Н. Козничева, Геохимия, № 8 (1964). <sup>4</sup> Р. П. Рафальский, А. И. Зарубин, ЖПХ, 42, 8 (1969). <sup>5</sup> Н. М. Николаева, В. А. Антипина, Е. Д. Пастухова, ВИНТИ, Дец. № 395—68, 1968. <sup>6</sup> M. Lietzke, R. W. Stoughton, J. Phys. Chem., 64, 6 (1960). <sup>7</sup> И. Б. Дьячкова, И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 11 (1968). <sup>8</sup> O. Kubaschewski, E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, 1958. <sup>9</sup> И. Л. Ходаковский, Б. Н. Рыженко, Г. Б. Наумов, Геохимия, № 12 (1968). <sup>10</sup> И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 1 (1969). <sup>11</sup> Р. П. Рафальский, А. И. Зарубин, ДАН, 187, № 3 (1969). <sup>12</sup> Р. П. Рафальский, Геол. рудн. месторожд., № 2 (1970). <sup>13</sup> Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Изд. АН СССР, 1962. <sup>14</sup> H. D. Holland, Econ. Geol., 60, 6 (1965). <sup>15</sup> B. C. Raymahashay, H. D. Holland, Econ. Geol., 64, 3 (1969).