О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ НАКОПЛЕНИЯ УРАНА В ФОСФОРИТАХ**Савенко В.С., Савенко А.В.***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: По результатам физико-химических расчетов растворимости различных труднорастворимых соединений четырех- и шестивалентного урана в морской среде рассмотрены возможные физико-химические механизмы концентрирования урана в морских фосфоритах на стадии раннего диагенеза. Показано, что накопление урана в фосфоритах происходит в результате восстановительного действия органического вещества, приводящего к образованию оксидов и силикатов четырехвалентного урана, растворимость которых примерно в 100 раз ниже его содержания в морской воде.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для многих современных и древних фосфоритов характерны повышенные концентрации урана, достигающие 100–300 мкг U/г (0.01–0.03%) [2, 13], что позволяет рассматривать их как перспективный сырьевой источник этого элемента. В аэрированной морской воде содержание урана, присутствующего в шестивалентном состоянии, невелико и составляет ~3 мкг U/л (13 нМ) [3, 14]. В поровых водах морских и океанских осадков концентрация растворенного урана увеличивается по сравнению с морской водой в 2–30 раз [1], но и в этих условиях для достижения наблюдаемого содержания урана в фосфоритах необходим процесс, сопровождающийся эффективной иммобилизацией урана. Накопление урана в фосфоритах может происходить либо в окислительной обстановке при парагенетическом осаждении труднорастворимых соединений шестивалентного урана (уранила UO_2^{2+}), либо в восстановительной обстановке при осаждении соединений четырехвалентного урана, обладающих крайне низкой растворимостью. Кроме того, уран может накапливаться в фосфоритах в результате сорбции, которая идет даже при очень низких концентрациях растворенного урана, когда осаждение его собственных минеральных фаз невозможно.

2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ УРАНА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Для выяснения относительной устойчивости минералов урана оценим их растворимость в придонных морских водах. Для этого предварительно определим некоторые физико-химические параметры среды, контролирующие их растворимость. По данным натурных наблюдений, величина pH придонной морской воды и поровых растворов донных отложений морей и океанов находится в основном в диа-

пазоне 7.7 ± 0.2 . При этих значениях pH вкладом ионов CO_3^{2-} (свободных и связанных в комплексы) можно пренебречь и считать, что величина карбонатной щелочности Alk соответствует концентрации растворенных бикарбонатов: $[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-]$. В этом случае активность карбонат-ионов $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ с хорошим приближением может быть рассчитана по уравнению:

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{2(\text{C})}^0 [\text{Alk}] \gamma_{\text{HCO}_3^-}^T}{a_{\text{H}^+}}, \quad (1)$$

где $K_{2(\text{C})}^0$ – термодинамическая константа второй ступени диссоциации угольной кислоты; $\gamma_{\text{HCO}_3^-}^T$ – общий коэффициент активности бикарбонат-ионов; $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ – активность ионов водорода. Для температуры 5°C, соответствующей таковой в придонных водах и поровых растворах, $K_{2(\text{C})}^0 = 6.0 \times 10^{-11} = 10^{-10.22}$ [7]. Определения разных авторов дают близкие значения общих коэффициентов активности бикарбонат-ионов, и с хорошим приближением можно принять $\gamma_{\text{HCO}_3^-}^T = 0.495$ [10]. При указанных значениях $K_{2(\text{C})}^0$ и $\gamma_{\text{HCO}_3^-}^T$ и типичных для придонных вод величинах $[\text{HCO}_3^-] = 2.4 \times 10^{-3}$ М и $\text{pH} = 7.7$ активность карбонат-ионов составит $2.82 \times 10^{-6} = 10^{-5.55}$.

Концентрации ионов кальция, калия и фтора в морской воде равны 0.01, 0.01 и 6.8×10^{-5} М при величинах общих коэффициентов активности соответственно 0.210 [8], 0.626 и 0.235 [10], что приводит к активности Ca^{2+} , K^+ и F^- , равной 2.10×10^{-3} , 6.26×10^{-3} и 1.60×10^{-5} М. Концентрация аммония в придонных и поровых водах изменяется в широких пределах, вплоть до нескольких мМ [4, 5]. В качестве среднего значе-

ния ориентировочно примем 1×10^{-4} М. Поскольку в химическом отношении аммоний является близким аналогом калия, можно допустить равенство их общих коэффициентов активности, и тогда $a_{\text{NH}_4^+} = 1 \times 10^{-4} \times 0.626 = 6.26 \times 10^{-5}$ М. Концентрация растворенного кремния в придонных водах океана приблизительно равна 0.15 мМ [3]. Эту величину можно принять в качестве средней концентрации для поровых растворов самых верхних горизонтов морских осадков, хотя разброс значений здесь намного больше, чем в водной толще [4, 5].

Концентрация растворенных фосфатов также не постоянна и изменяется, как правило, от 2–3 мкМ в придонных водах до 300–500 мкМ в поровых растворах осадков высокопродуктивных районов океана [2, 12]. Однако расчет равновесной активности UO_2^{2+} может быть произведен для ситуации, когда активность ионов PO_4^{3-} задается растворимостью апатитовых фаз фосфоритов. Такая постановка задачи наиболее близко соответствует условиям накопления урана в фосфоритах. В морской воде и слабо метаморфизованных поровых растворах морских и океанских осадков среди фосфатов кальция устойчивой фазой является фторкарбонатапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4.98(\text{CO}_3)_{1.5}\text{F}_{2.06}$, термодинамическое произведение растворимости которого $L_{\text{FCA}}^0 = 10^{-105.2}$ [11]. Отсюда равновесная активность ионов PO_4^{3-} может быть определена по уравнению

$$\lg a_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{\lg L_{\text{FCA}}^0 - 10 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} - 1.5 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} - 2.06 \lg a_{\text{F}^-}}{4.98}.$$

При принятых выше значениях активностей ионов Ca^{2+} , F^- и CO_3^{2-} получим активность фосфат-ионов в условиях равновесия морской воды с фторкарбонатапатитом: $a_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{-12.11} = 7.8 \times 10^{-13}$ М. При этой активности ионов PO_4^{3-} , $\text{pH} = 7.7$ и константе третьей ступени диссоциации фосфорной кислоты $K_{3(\text{P})}^0 = 4.22 \times 10^{-13} = 10^{-12.375}$ [11] активность ионов HPO_4^{2-} ($a_{\text{HPO}_4^{2-}}$) составит $3.7 \times 10^{-8} = 10^{-7.435}$ М.

В табл. 1 приведены величины произведений растворимости труднорастворимых соединений шести- и четырехвалентного урана, а также равновесные активности UO_2^{2+} и U^{4+} , вычисленные для принятых выше значений парамет-

ров водной среды. Среди труднорастворимых соединений урана (VI) наименьшую растворимость имеют $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, для которых равновесная активность UO_2^{2+} равна соответственно 1.6×10^{-10} и 8.9×10^{-11} М. Среди соединений урана (IV) самая низкая активность U^{4+} равна 2.3×10^{-35} для USiO_4 и 1.8×10^{-36} для UO_2 . Концентрация растворенного кремния в поровых растворах нередко повышается до 1 мМ, поэтому активности U^{4+} , равновесные с USiO_4 и UO_2 , могут быть близки.

Таблица 1. Произведения растворимости (L^0) труднорастворимых соединений урана и равновесные активности (a) ионов UO_2^{2+} и U^{4+} в морской среде [6, 15, 16]

Соединение	$-\lg L^0$	$-\lg a$
Уран (VI)		
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	22.40	9.80
UO_2CO_3	14.49	8.94
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.87	4.44
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.29	8.69
UO_2KPO_4	23.11	8.80
$\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$	26.36	10.05
Уран (IV)		
$\text{U}(\text{OH})_4$	54.2	29.00
UO_2	60.94*	35.74
$\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.19	6.32
USiO_4	7.83**	34.63

* Для реакции $\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{U}^{4+} + 4\text{OH}^-$.

** Для реакции $\text{USiO}_4 + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0$.

3. МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ УРАНА В ФОСФОРИТАХ

В морской воде уран присутствует в основном в форме комплексов: карбонатных для UO_2^{2+} и гидроксильных для U^{4+} [17]. В табл. 2 приведены константы устойчивости комплексных соединений UO_2^{2+} и U^{4+} , а также расчетные значения отношений активностей комплексов и свободных ионов. Растворенный шестивалентный уран представлен комплексами $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (2%) и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (98%); уран (IV) практически на 100% находится в форме одного комплекса $\text{U}(\text{OH})_4^0$. С учетом этих оценок при активностях UO_2^{2+} и U^{4+} , приведенных в табл. 1, общие концентрации растворенного

урана (VI) и урана (IV) будут равны соответственно 1.0×10^{-5} М (320 мкг U/л) и 1.1×10^{-14} М (0.026 нг U/л). Первая величина в 100 раз превышает концентрацию урана в морской воде, вторая – в 100 раз ниже него. Таким образом, обогащение ураном морских фосфоритов может происходить только в форме соединений

четырёхвалентного урана. Этот вывод подтверждается результатами экспериментов [9] по изучению поглощения урана (VI) современными морскими фосфоритами, показавшими усиление иммобилизации с увеличением содержания органического вещества (рис. 1).

Таблица 2. Константы устойчивости комплексных соединений урана и отношения активностей комплексов и свободных ионов UO_2^{2+} и U^{4+} в морской среде [6, 15, 16]*

Реакция	$\lg K_r^0$	$\lg(a_{\text{UO}_2\text{L}_n}/a_{\text{UO}_2^{2+}})$	$\lg(a_{\text{UL}_n}/a_{\text{U}^{4+}})$
Уран (VI)			
$\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{UO}_2\text{OH}^+$	8.75	2.45	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	15.85	3.25	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	21.75	2.85	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	23.60	-1.6	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2\text{CO}_3^0$	9.94	4.39	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.61	5.51	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.84	5.19	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{UO}_2\text{PO}_4^-$	13.23	1.12	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{UO}_2\text{HPO}_4^0$	7.24	-0.2	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	1.12	-6.81	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{OH}^- = \text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	12.16	2.86	
Уран (IV)			
$\text{U}^{4+} + \text{OH}^- = \text{UOH}^{3+}$	13.35		7.05
$\text{U}^{4+} + 2\text{OH}^- = \text{U}(\text{OH})_2^{2+}$	25.40		12.8
$\text{U}^{4+} + 3\text{OH}^- = \text{U}(\text{OH})_3^+$	36.20		17.3
$\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{U}(\text{OH})_4^0$	47.0		21.8
$\text{U}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} = \text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	35.22		13.02
$\text{U}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} = \text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	34.10		6.35

* В [15] указывалось на существование очень прочных комплексов $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$, однако этот вопрос нуждается в более детальном изучении.

Рис. 1. Зависимость удельного поглощения урана океанскими фосфоритами от равновесной концентрации уранил-ионов в морской воде: 1 – фосфатизированный копролит с шельфа Намибии ($C_{\text{орг}} = 0.80$ масс. %, $U = 6 \times 10^{-3}$ масс. %), 2 – фосфатизированный известняк с подводных гор Тихого океана ($C_{\text{орг}} = 0.15$ масс. %, $U = 6 \times 10^{-4}$ масс. %).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчетных оценок форм нахождения урана (IV) и (VI) в придонной морской воде и поровых растворах верхних слоев морских осадков, а также активностей ионов U^{4+} и UO_2^{2+} в равновесии с устойчивыми в этой среде соединениями урана установлен механизм обогащения ураном морских фосфоритов. Основным условием накопления урана является присутствие в фосфоритах органического вещества в количествах, способных создавать восстановительную обстановку, в которой будет происходить образование оксидов и силикатов четырехвалентного урана с растворимостью примерно в 100 раз ниже его содержания в морской воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. – М.: Атомиздат, 1975. – 152 с.
2. Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. – М.: Наука, 2004. – 464 с.
3. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
4. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. – Т. 1. – М.: ГЕОС, 2003. – 332 с.
5. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. – Т. 2. – М.: ГЕОС, 2007. 450 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
8. Покровский О.С., Савенко В.С. Общий коэффициент активности кальция в морской воде // Океанология. 1996. – Т. 36. № 1. – С. 57–60.
9. Савенко А.В., Батурин Г.Н. Экспериментальное изучение поглощения уранил-ионов океанскими фосфоритами // Радиохимия. 2002. – Т. 44. № 5. – С. 443–444.
10. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 77 с.
11. Савенко В.С., Савенко А.В. Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. – М.: ГЕОС, 2005. – 142 с.
12. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.
13. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса // Труды Геологического ин-та. Вып. 574. – М.: ГЕОС, 2006. – 608 с.
14. Bruland K.W. Trace elements in sea water // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157–220.
15. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. Review of uranyl mineral solubility measurements // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. № 3. – P. 335–352.
16. Hummel W., Berner U., Curti E. et al. Technical report 02-16. Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. 2002. – 565 p.
17. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. An equilibrium speciation of dissolved components in freshwaters and seawater at 25°C and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 6. – P. 855–881.

ON THE PHYSICOCHEMICAL MECHANISM OF URANIUM ACCUMULATION IN PHOSPHORITES

Savenko V.S., Savenko A.V.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ABSTRACT: According to the results of physicochemical calculations of the solubility of various hardly soluble compounds of tetra- and hexavalent uranium in the marine environment, possible physicochemical mechanisms of uranium accumulation in marine phosphorites at the stage of early diagenesis were considered. It was shown that uranium accumulation in phosphorites occurs as a result of reducing action of organic matter, leading to the formation of oxides and silicates of tetravalent uranium, the solubility of which is about 100 times lower than its content in seawater.