

**Р. П. РАФАЛЬСКИЙ**



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ  
УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ  
УРАНОВЫХ РУД**

**ГОСАТОМИЗДАТ · 1963**

Р. П. РАФАЛЬСКИЙ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ  
УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ  
УРАНОВЫХ РУД



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ  
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА  
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

Москва 1963

ФОНТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ  
УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ  
ПЛАМЕНИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва 1978

Губернатору Данилу Яковлеву  
вну от автара  
с признательностью  
за посильное содействие развитию  
исследовательских дел  
в России.

25. 1. 64.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Радван

За последние 15—20 лет накоплен обширный фактический материал по геологии, минералогии и геохимии эндогенных месторождений урана. Однако физико-химические условия образования этих месторождений во многом остаются неясными. Это связано прежде всего с недостатком экспериментальных данных, характеризующих поведение урана в водных растворах при повышенных температурах и давлениях. Вместе с тем достаточно обоснованные представления об условиях переноса и отложения урана гидротермальными растворами имели бы большое не только теоретическое, но и практическое значение. Они помогли бы правильнее оценить причины локализации уранового оруденения в том или ином участке земной коры.

Экспериментальное исследование, результаты которого изложены в этой книге, проводилось с целью восполнить в какой-то степени указанный пробел. Полученные данные должны помочь выяснению условий формирования месторождений урана жильного типа, основные урановые рудные минералы в которых представлены окислами урана и коффинитом. Поэтому область температур, в которой проводились опыты, была ограничена критической температурой воды. Давление соответствовало упругости насыщенного водяного пара или незначительно ее превышало. Почти полное отсутствие в литературе экспериментальных данных, характеризующих поведение урана в водных растворах при указанных температурах и давлениях, заставило затронуть широкий круг вопросов. По этой причине некоторые из них были изучены не столь глубоко, как хотелось. Очевидно, следующим шагом должно быть строгое физико-химическое изучение равновесий в урансодержащих системах при повышенных температурах и давлениях.

При подготовке рукописи к печати автор счел нецелесообразным приводить даже краткую сводку по геологии и минералогии месторождений урана, так как за последние годы опубликованы обобщающие работы по этим вопросам [1—6]. По этой же причине опущены общие сведения о химии урана, которые можно найти в соответствующих монографиях и руководствах [7—11]. В работе использованы лишь те данные, которые могут

представить интерес при рассмотрении геохимии урана в гидротермальном процессе.

В проведении экспериментов большую помощь постоянно оказывала лаборант Г. С. Иванова. Значительная работа по съемке и расчету рентгенограмм была выполнена К. Ф. Кудиновой. Фотографирование образцов в электронном микроскопе выполнено Ю. М. Кандыкиным. Хорошего качества многих микрофотографий (в отраженном свете) удалось добиться благодаря В. П. Герцеву. Опыты по восстановлению  $U^{VI}$  элементарной серой провел А. Д. Власов.

В процессе работы автор неоднократно получал помощь и советы от Ц. Л. Амбарцумян, Ю. А. Арапова, Ю. М. Дымкова, Р. В. Гецевой, В. С. Карпенко, Е. А. Каневского, В. Ф. Лукьянова, З. А. Некрасовой, Д. Я. Суражского. При подготовке к печати рукопись или отдельные ее главы были просмотрены Ю. А. Араповым, Л. Н. Беловой, Б. В. Бродиным, Л. С. Евсеевой, Е. А. Каневским, Б. С. Осиповым, И. А. Островским, сделавшими полезные замечания. Кроме того, в течение нескольких лет автор пользовался советами Я. И. Ольшанского.

Все замечания по содержанию книги и пожелания просьба направлять по адресу издательства.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Уран встречается в природе в двух валентных состояниях:  $4+$  и  $6+$ . Свойства соединений шести- и четырехвалентного урана резко различаются. Этим определяются различия в условиях, благоприятных для переноса урана и его осаждения из растворов, в которых он находится в той или иной валентности.

По мнению большинства исследователей, уран переносился гидротермальными растворами в шестивалентном состоянии, а первичные урановые минералы осаждались в результате восстановления уранил-иона. Эта точка зрения, впервые высказанная В. Г. Мелковым в 1946 г., в настоящее время опирается на следующие фактические данные:

1) литологический контроль оруденения породами, обогащенными восстановителями (двухвалентным железом, сульфидной серой, органическим веществом [12, 13]);

2) приуроченность выделений настурана в рудных жилах к сульфидам и другим минералам, богатым восстановителями;

3) покраснение вмещающих пород и жильных минералов вблизи урановых рудных тел и выделений настурана, обусловленное развитием тонкодисперсных окислов и гидроокислов трехвалентного железа [12, 14, 4];

4) отсутствие в настуране тория — элемента, изоморфного с четырехвалентным ураном [15—17];

5) более высокую растворимость некоторых соединений  $U^{VI}$  по сравнению с соответствующими соединениями четырехвалентного урана [17, 18].

Явления, отмеченные в пп. 1—3, чаще всего рассматриваются как результат окислительно-восстановительных реакций между  $U^{VI}$  и каким-либо другим элементом, который находился в низшей степени окисления. Предполагается, что восстановление урана приводило к образованию двуокиси урана (настурана, уранинита), выпадавшей в осадок вследствие низкой растворимости. Более подробно перечисленные критерии рассмотрены в гл. VII.

В рудных жилах гидротермальных месторождений настуран часто ассоциирует с карбонатами. Вместе с тем известно, что соединения  $U^{VI}$  хорошо растворимы в карбонатных растворах. На этих фактах основано представление о существенно карбонат-

ном составе урансодержащих гидротермальных растворов и о переносе урана в виде уранил-карбонатных комплексов [19, 18, 20]. Допускается также возможность переноса  $U^{VI}$  сульфатными и фторидными растворами [4, 21, 17].

В большинстве работ, в которых затронуты вопросы о переносе шестивалентного урана в эндогенных условиях и о последующем отложении окислов урана, механизм этих процессов не рассмотрен. Единственную попытку такого рода сделал Г. Б. Наумов [18, 17]. По мнению Г. Б. Наумова, основную роль в процессах переноса и отложения урана играли уранил-карбонатные комплексы. Понижение окислительно-восстановительного потенциала пары  $U^{VI}/U^{IV}$  в результате комплексообразования препятствовало восстановлению шестивалентного урана. Падение давления  $CO_2$ , уменьшение концентрации несвязанного адденда, понижение pH раствора, повышение температуры и понижение окислительно-восстановительного потенциала могло приводить к разрушению комплексных ионов. В результате возрастала концентрация в растворе ионов  $UO_2^{2+}$  и происходило их восстановление с образованием настурана. Восстановители могли присутствовать в растворе или заимствоваться из боковых пород.

Значительная часть этих представлений подтверждена экспериментальными данными. Вместе с тем последние опровергают решающую роль уранил-карбонатных комплексов в процессах переноса урана гидротермальными растворами.

О переносе урана в четырехвалентной форме высказывался еще в 1947 г. А. Г. Бетехтин [22], который считал, что в глубинных условиях существование элементов в высших степенях окисления вообще невозможно. По мнению А. Г. Бетехтина, о восстановительной обстановке на глубине свидетельствует преобладание двухвалентного железа над трехвалентным в изверженных горных породах, широкое развитие сульфидов в рудных месторождениях и понижение концентрации свободного кислорода с удалением от земной поверхности. Перенос урана эндогенными растворами в четырехвалентной форме подтверждается частым парагенезисом настурана с сульфидами и косвенно восстановлением  $U^{VI}$  с образованием урановых черней в зоне цементации месторождений.

По А. Г. Бетехтину, четырехвалентный уран находился в растворах в виде легкорастворимых соединений, главным образом в виде галоидов. В сильно восстановительных условиях, в частности в присутствии  $H_2S$ , уран мог мигрировать до тех пор, пока не достигалась определенная концентрация свободных ионов кислорода. При этом происходил обмен анионов  $Cl^-$  и  $F^-$ , с которыми был связан уран, на анион  $O^{2-}$  и образование труднорастворимого настурана.

Механизм переноса и отложения урана, предложенный А. Г. Бетехтиным, вызвал справедливые возражения [23]. Достаточно отметить, что существование в растворе галогенидов  $U^{IV}$

возможно лишь в сильноокислой среде. Выпадение же в осадок  $UO_2$  происходит в результате гидролиза иона  $U^{4+}$  при повышении pH раствора. Концентрация свободного кислорода в системе при этом не имеет значения.

Точку зрения о переносе урана гидротермальными растворами в четырехвалентном состоянии поддерживает также В. В. Щербина. По его мнению,  $U^{IV}$  мог находиться в растворах в виде урансиликатных, щелочнокарбонатных (или щелочных силикатно-карбонатных), фторокарбонатных и боросиликатных комплексных соединений [24].

Изложенные представления основаны главным образом на данных, полученных в процессе изучения геологии и минералогии урановых месторождений, а также на сведениях о химии урана в водных растворах при нормальных условиях. Экспериментальные данные, характеризующие поведение урана в растворах при повышенных температурах и давлениях, как уже отмечалось, очень ограничены. С целью решения вопросов геохимии урана в гидротермальном процессе экспериментальные исследования проводили Г. Б. Наумов [17, 18, 25—27] и Миллер [28]. Г. Б. Наумов изучил поведение  $U^{VI}$  в карбонатных растворах при температурах до  $400^\circ C$  и давлениях  $300—800 \text{ кг/см}^2$ , т. е. в условиях, исключавших существование в системе газовой фазы. Кроме того, он получил некоторые данные, характеризующие окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе уран-железо в карбонатной среде. В работе Миллера имеются некоторые сведения об устойчивости карбонатных и фторидных комплексов  $U^{VI}$  в растворах, о растворимости гидроокиси уранила и условиях восстановления  $U^{VI}$  сероводородом. Помимо отмеченных, опубликована работа о синтезе коффинита, в которой приведены данные, характеризующие условия образования этого минерала [29].

В перечисленных работах приведены экспериментальные данные, которые можно использовать при интерпретации природных процессов. В целом эти данные отрывочны и характеризуют те или иные явления в очень узких интервалах условий.

В литературе имеются некоторые сведения о химии урана в водных растворах при повышенных температурах и давлениях. Несколько работ было выполнено в целях усовершенствования технологии извлечения урана из руд. Однако при рассмотрении вопросов геохимии урана почти все экспериментальные данные, полученные в этих исследованиях, могут иметь только вспомогательное значение, так как условия проведения опытов обычно сильно отличаются от предполагаемых природных.

Настоящее экспериментальное исследование, результаты которого изложены в последующих главах, проводилось в соответствии с наиболее распространенными представлениями об условиях переноса и отложения урана гидротермальными растворами. Была изучена устойчивость уранилкарбонатных комплексов



в водных растворах, условия восстановления шестивалентного урана соединениями серы и железа, в том числе природными минералами, условия образования различных морфологических разновидностей двуокиси урана и другие вопросы. Были сделаны попытки определить растворимость  $UO_2$ , большинство которых, однако, оказалось безуспешными из-за малой величины растворимости. Опыты проводили при температурах  $100-360^\circ C$  и давлениях до  $190 \text{ ат}$ . Величина pH растворов колебалась от  $0,5-1$  до  $\sim 8$ . Вследствие сильной коррозии щелочными растворами кварцевого стекла, из которого изготовляли реакционные сосуды, при более высоких значениях pH эксперименты не проводили. В большинстве опытов урансодержащие растворы имели карбонатный или сульфатный состав: в ряде случаев они содержали  $NaCl$  и  $NaF$ . Многие опыты проводили под давлением  $CO_2$ .

В настоящей работе условно приняты следующие наименования продуктов синтеза, имеющих кристаллическую структуру  $UO_2$ :

двуокись урана — безводные или гидратированные осадки, имеющие кристаллическую структуру  $UO_2$ , но характеризующиеся различным соотношением  $O : U$ ;

гидратированная двуокись урана,  $UO_2 \cdot nH_2O$ , или гидроокись четырехвалентного урана,  $U(OH)_4$ , — двуокись урана, содержащая слабо связанную воду;

уранинит — кристаллы, или кристаллические агрегаты безводной двуокиси урана;

настуран — колломорфные выделения безводной или гидратированной двуокиси урана;

тонкодисперсные осадки  $UO_2$  — осадки безводной или гидратированной двуокиси урана, состоящие из очень мелких частиц, не имеющих четко выраженного кристаллического или колломорфного строения.

На основании результатов экспериментального исследования, а также некоторых данных о геологии и минералогии урановых месторождений в заключительной главе работы рассмотрены возможные условия переноса урана гидротермальными растворами и отложения первичных минералов урана.

## ГЛАВА I

### МЕТОДИКА РАБОТЫ. ИЗМЕНЕНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Реакционными сосудами в настоящей работе служили ампулы из прозрачного кварцевого стекла. Использовать для этой цели автоклавы было нецелесообразно, так как при повышенных температурах металлическое железо под воздействием воды и водяного пара окисляется с образованием магнетита. Вследствие этого в системе, находящейся в стальном автоклаве, помимо заданных компонентов обычно присутствует в избытке двух- и трехвалентное железо. Стенки автоклава нередко предохраняют от взаимодействия с раствором вкладышем, изготовленным из материала, инертного при данных условиях. Однако это возможно лишь в автоклавах простейшей конструкции. Необходимость осуществления каких-либо дополнительных операций, например введения в автоклав газа под давлением, обуславливает усложнение конструкции автоклава. Последнее практически исключает защиту от коррозии внутренней поверхности всех его деталей.

Присутствие железа в системе особенно нежелательно при синтезе урановых минералов и изучении урансодержащих систем, так как между ураном и железом, имеющими разную валентность, протекают окислительно-восстановительные реакции.

Кварцевое стекло как материал для изготовления ампул имеет несомненные преимущества перед обычными стеклами. Оно характеризуется простым составом и обладает более высокой химической стойкостью по отношению к воде и водным растворам при повышенных температурах и давлениях [30]. Кроме того, кварцевое стекло не разрушается при резких температурных перепадах, что позволяет его быстро охладить или нагреть.

Преимущество ампул из кварцевого стекла перед ампулами из платины и других металлов, так же как перед автоклавами, заключается в возможности их изготовления собственными силами при минимальной затрате времени. Использование ампул небольшого диаметра позволяет проводить одновременно боль-

шое число экспериментов. Это особенно важно при значительной их продолжительности.

Основными недостатками кварцевых ампул являются невозможность измерения в них давления и малая коррозионная стойкость кварцевого стекла в щелочных растворах [31]. Вопросы о растворимости и изменении кварцевого стекла в воде и водных растворах рассмотрены ниже.

Большинство опытов проводили в ампулах внутренним диаметром 6—8 мм и объемом до 10 мл. В отдельных случаях объем ампул достигал 200 мл. После заполнения ампулы исходными веществами воздух, остававшийся над раствором, откачивали форвакуумным насосом до давления 20—25 мм рт. ст. Больше разрежение приводило к вскипанию раствора и выбросу его в вакуумную линию. Очевидно, при медленной откачке указанное давление создавалось преимущественно парами воды, постепенно вытеснявшими воздух. Не исключено, что небольшое его количество оставалось в ампуле и после герметизации, однако это не оказывало заметного влияния на результаты экспериментов.

Многие опыты проводили под давлением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . При необходимости введения  $\text{CO}_2$  ампулу с жидкостью медленно замораживали в жидком азоте. После этого ампулу соединяли с источником углекислого газа, который конденсировался над замороженным раствором. Определенное количество  $\text{CO}_2$  получали при разложении навески  $\text{CaCO}_3$  при 1000—1200°C [32] или отмеряли по объему при давлении, равном 1 ат, с помощью газовой бюретки. В последнем случае  $\text{CO}_2$  поступал из аппарата Киппа. Проверка полноты намораживания углекислого газа, который вводили в ампулу по второму способу, показала, что количество его после откачки ампулы составляет 83—100% от расчетного [33].

В опытах, проводившихся под давлением  $\text{H}_2\text{S}$ , использовали ампулы с боковым отростком [32]. В последний помещали навеску сульфида алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , который легко разлагается с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  под действием воды и водяного пара. Боковой отросток находился в верхней части ампулы. Это исключало соприкосновение раствора с твердыми продуктами разложения  $\text{Al}_2\text{S}_3$  не только при комнатной, но и при повышенной температуре. В ряде случаев навеску  $\text{Al}_2\text{S}_3$  разлагали вне ампулы с раствором. Выделявшийся  $\text{H}_2\text{S}$  намораживали в ампулу, погруженную в жидкий азот.

В тех случаях, когда  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  перед началом опыта в ампулу не вводили, давление в системе при повышенных температурах определяли как давление насыщенного водяного пара (табл. 1).

В большинстве опытов концентрация солей в растворе была небольшой. Поэтому истинные величины давления, по-видимому, незначительно отличались от давления паров воды.

Для определения парциального давления  $\text{CO}_2$  использовали литературные данные, характеризующие систему  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при

Таблица 1

Упругость насыщенного водяного пара при различных температурах [34]

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300	350	360
$P, \text{ ат}$	1,0	4,8	15,9	40,6	87,6	169	190

повышенных температурах. В работе [35] приведены коэффициенты распределения углекислоты между жидкой и газовой фазами и коэффициент Генри, которые позволяют определить растворимость  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе и  $p_{\text{CO}_2}$  в газовой:

$$A = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} / n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{г}} / n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}}; \quad K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{\frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}}},$$

где  $n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}, n_{\text{CO}_2}^{\text{г}}$  — число молей  $\text{CO}_2$  в жидкой и газовой фазах;  
 $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}, n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$  — число молей  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой и газовой фазах;  
 $p_{\text{CO}_2}$  — парциальное давление  $\text{CO}_2$ .

Из этих уравнений можно получить следующие соотношения:

$$n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \cdot n_{\text{CO}_2} A}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \cdot A}; \quad p_{\text{CO}_2} = K \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}},$$

где  $n_{\text{CO}_2}$  — общее число молей  $\text{CO}_2$  в системе.

При расчетах не учитывали смещения равновесия между  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе и изменение растворимости  $\text{CO}_2$  в карбонатном растворе по сравнению с чистой водой. Последним можно пренебречь, так как отношение растворимости  $\text{CO}_2$  в чистой воде к растворимости в растворах солей 4—5-процентной концентрации равно 1,05 при  $100^\circ\text{C}$  и уменьшается с повышением температуры [35].

Давление  $\text{H}_2\text{S}$  при повышенных температурах оставалось неизвестным из-за отсутствия в литературе соответствующих экспериментальных данных.

При диаметре 6—7 мм и толщине стенок 1—1,5 мм ампулы из прозрачного кварцевого стекла выдерживают давление до 40—50 ат. Поэтому при температурах до 200—250 $^\circ\text{C}$  их нагревали непосредственно в печи. В опытах, которые проводили при более высоких температурах, запаянные ампулы помещали в автоклав. Последний наполняли водой (степень наполнения  $f^* = 0,5$ ) для компенсации давления, развивавшегося внутри ампулы. Содержимое ампулы в процессе опыта не перемешивали.

\* Здесь и далее  $f = \frac{v_{\text{ж}}}{v}$ .

Температуру в автоклаве поддерживали на заданном уровне с помощью лабораторного автотрансформатора и измеряли хромель-копелевой термопарой и милливольтметром МПЩПР-54. При нагревании ампул в печи температуру измеряли платиновым термометром сопротивления и поддерживали автоматически с помощью электронного моста ЭМД-212. Отклонения температуры от заданной с учетом ошибок ее измерения достигали соответственно  $\pm 10$  и  $\pm 5^\circ$ . Как правило, столь большие отклонения были кратковременными и отмечены лишь в отдельных опытах.

Состояние равновесия в тех случаях, когда было необходимо его достижение, проверяли специальными экспериментами. Их результаты приведены в последующих главах. В конце опыта ампулы или автоклав с ампулами быстро охлаждали в холодной воде. В опытах, которые проводили под давлением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , содержимое ампул замораживали в жидком азоте. С момента начала охлаждения ампул до их вскрытия обычно проходило не более 3—4 мин. При проведении опытов в автоклаве это время увеличивалось до 15—20 мин. При необходимости определения концентрации урана в растворе твердую и жидкую фазы разделяли сразу после вскрытия ампулы фильтрованием раствора при комнатной температуре через стеклянный фильтр № 4. Фильтрование ускоряли с помощью водоструйного насоса.

В опытах по синтезу минералов признаки, которые указывали бы на изменение новообразований в процессе охлаждения, не наблюдались. Это объясняется малой скоростью процессов, протекающих в твердой фазе. Вместе с тем закалка системы неизбежно нарушает равновесие, установившееся при повышенной температуре между твердой и жидкой фазами. Во всех описываемых ниже опытах, в которых определяли равновесные концентрации урана в растворе, наблюдалось их увеличение с понижением температуры. В подобных случаях в процессе охлаждения происходит частичное растворение осадка. В настоящей работе наиболее существенным оно могло быть в опытах по изучению устойчивости в растворе  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Образованием этого комплекса обусловлена высокая растворимость соединений  $\text{U}^{\text{VI}}$  при низких температурах. Повышение температуры вызывает разрушение  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и выпадение в осадок уранатов натрия. Растворимость последних в карбонатных растворах при температурах 20 и 200°C различается более чем в 1000 раз. Несмотря на столь резкое повышение растворимости с падением температуры, растворение твердой фазы при комнатной температуре происходит медленно (табл. 2). При  $d_{\text{CO}_2}^* = 0,01 \text{ г/см}^3$  концентрация урана в растворах, находившихся в не вскрытых ампулах, за 1 ч повысилась в 2—3 раза. И лишь при перемешива-

\* Здесь и далее плотность  $\text{CO}_2$  рассчитана на объем газовой фазы при 20°C (без учета растворения в жидкой фазе).

## Изменение концентрации урана в карбонатных растворах после заделки\*

Температура, °С	Плотность $\text{CO}_2$ ( $d_{\text{CO}_2}$ ), г/см <sup>3</sup>	Время стояния ампул после заделки при комнатной температу- ре, ч	Концентрация урана в растворе после опыта, г/л
120	0	0	3,9
120	0	48	3,9
120	0	48	4,0
200	0,01	0	0,042
200	0,01	0	0,026
200	0,01	0	0,060
200	0,01	0	0,056
200	0,01	1	0,169
200	0,01	1	0,106
200	0,01	1**	0,339

\* Концентрация урана в исходном растворе  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] - 10$  г/л.  
\*\* С перемешиванием.

нии концентрация за то же время увеличилась примерно в 10 раз. Эти данные показывают, что нельзя ожидать существенного искажения результатов вследствие заделки, тем более что во всех опытах по изучению устойчивости  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  ампулы нагревали в печи.

Концентрации урана в растворе в тех случаях, когда они не превышали 0,1 г/л, определяли люминесцентным методом с точностью не ниже  $\pm 20\%$ . Более высокие концентрации определяли объемным методом. Все величины концентраций урана в растворе, которые приведены далее на графиках, в таблицах и в тексте, пересчитаны на объем раствора при температуре проведения опыта.

Величину рН растворов измеряли при комнатной температуре (до или после опыта) стеклянным электродом на потенциометре ЛП-5.

Твердые фазы изучали с помощью рентгенометрического анализа, в электронном микроскопе и в отраженном свете. Методика изготовления препаратов для микроскопического изучения описана в соответствующих разделах. Съёмку рентгенограмм проводили на Fe-излучении без фильтра на аппарате УРС-55 в камерах РКД диаметром 57,3 мм. Условия съёмки: 35 кв, 12 ма. Параметры решетки  $\text{UO}_2$  для большинства образцов определены с точностью не ниже  $\pm 0,005$  А. В тех случаях, когда точность меньше этой величины, указана возможная ошибка определения параметра.

Поскольку опыты проводили в ампулах из кварцевого стекла, в растворах в том или ином количестве всегда присутствовал

кремнезем. Это в ряде случаев оказывало большое влияние на результаты экспериментов. Ниже кратко изложены литературные данные, а также некоторые собственные наблюдения, характеризующие поведение кремнезема и, в частности, кварцевого стекла в воде и водных растворах при повышенных температурах и давлениях.

В гидротермальных условиях, т. е. в области умеренных температур и давлений, термодинамически устойчивой модификацией кремнезема является кварц [36], в который превращаются все остальные метастабильные формы  $\text{SiO}_2$ . При воздействии воды и водных растворов на кварцевое стекло его превращение происходит в такой последовательности [37, 38]: кварцевое стекло  $\rightarrow$  кристобалит  $\rightarrow$  кеатит  $\rightarrow$  халцедон  $\rightarrow$  кварц.

Большинство экспериментов, в которых изучали превращение кварцевого стекла, проводили при температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлении  $350 \text{ ат}$ . В этих условиях в слабых растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} > 1,5$ ), так же как в чистой воде, кварцевое стекло изменяется очень медленно. В разбавленных растворах  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  скорость превращения резко возрастает [37, 39, 40]. В растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 7$ ) кварцевое стекло также изменяется значительно быстрее, чем в чистой воде. Растворы  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  небольших концентраций, начальная величина  $\text{pH}$  которых также близка к 7, воздействуют на кварцевое стекло гораздо эффективнее, чем растворы хлоридов щелочных металлов [39—41].

Таким образом, скорость изменения кварцевого стекла в гидротермальных условиях возрастает с увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе и, кроме того, зависит от солевого состава раствора. Образование той или иной формы кристаллического кремнезема при данном времени нагревания также зависит от концентрации в растворе ионов  $\text{OH}^-$ .

Из многочисленных модификаций кремнезема наименьшую растворимость имеет термодинамически устойчивая его форма — кварц. Поскольку остальные формы  $\text{SiO}_2$  в гидротермальных условиях превращаются в кварц, можно говорить только о метастабильном их равновесии с кремнеземом, находящемся в растворе [42, 43]. Малая скорость превращения в чистой воде при умеренных температурах позволяет определить их растворимость.

Растворимость кремнезема в воде увеличивается с повышением температуры [44—47]. Для кварца и кварцевого стекла установлен максимум на кривой растворимости при температуре несколько ниже критической температуры воды, после чего растворимость быстро падает (рис. 1). При  $300^\circ\text{C}$  и давлении  $300 \text{ бар}$  растворимость кварцевого стекла составляет примерно  $1,1 \text{ г SiO}_2$  на  $1000 \text{ г H}_2\text{O}$ . При меньших давлениях растворимость существенно не отличается от этой величины [48, 49]. Пересечение кривых растворимости кварца и кварцевого стекла свидетельствует о том, что данные, характеризующие растворимость последнего при температурах менее  $300^\circ\text{C}$ , занижены. Предпола-

гается, что в соответствующих экспериментах в системе не достигалось состояние равновесия [44]. Растворимость кварцевого стекла должна несколько превышать растворимость кристобалита, представляющего собой более устойчивую, хотя также метастабильную в этих условиях, кристаллическую форму кремнезема. С другой стороны, величины растворимости кварцевого стекла не должны быть больше значений, полученных для аморфного кремнезема (см. рис. 1, кривая 5). Из этого следует, что рас-

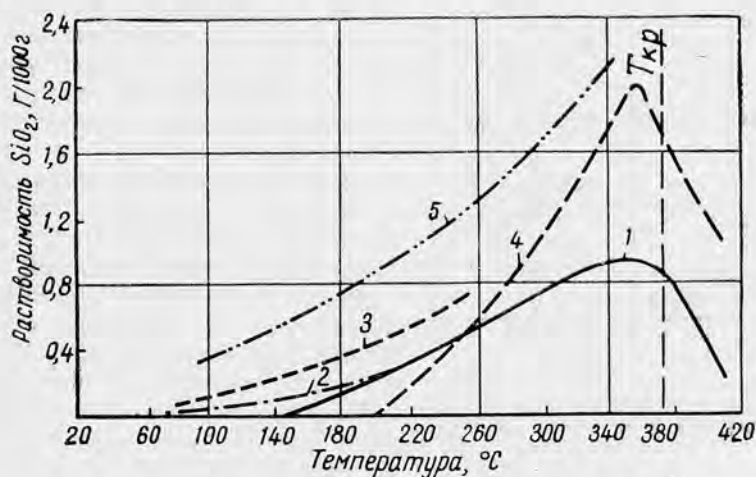


Рис. 1. Растворимость различных форм  $\text{SiO}_2$  в воде:

1 — кварц, по Кеннеди; 2 — кварц, по Мори и др.; 3 — кристобалит, по Фурнье и Роу; 4 — кварцевое стекло, по Кеннеди; 5 — аморфный кремнезем, по Хитчену.

творимость плавленной  $\text{SiO}_2$  находится в пределах 0,45—0,90 г  $\text{SiO}_2$  на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при 200°C и 0,15—0,40 г  $\text{SiO}_2$  на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  при 100°C.

Растворимость аморфного кремнезема при комнатной температуре в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  не зависит существенно от концентрации водородных ионов в области pH от 2 до 8—9 [50, 51]. В сильноокислых растворах  $\text{HNO}_3$  растворимость медленно понижается с увеличением концентрации кислоты [52]. При 25°C растворимость  $\text{SiO}_2$  резко возрастает при pH раствора более 8—9. Если при pH=9 она равна 0,1 г/л, то при pH=10 — ~0,4 г/л, а при pH=11 — ~4,8 г/л [50]. По данным Окамото и др. [53], растворимость почти не зависит от концентрации водородных ионов в области pH=6—9 при температурах 0—90°C. Выше 100°C влияние pH значительно уже в слабощелочной среде (рис. 2).

Сведения о влиянии состава раствора на растворимость кремнезема немногочисленны. Установлено, что в растворах  $\text{NaCl}$  (0,005—0,2 н.) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,0001—0,1 н.) растворимость аморф-



ного кремнезема при 25°C по существу не отличается от растворимости в чистой воде. Некоторое понижение растворимости отмечено в 1 н. растворе NaCl [51]. По данным Т. С. Ловеринга, растворимость SiO<sub>2</sub> при 100°C в 0,25 н. растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> составляет 3,5 г/л по сравнению с 0,46 г/л в чистой воде. На высокую

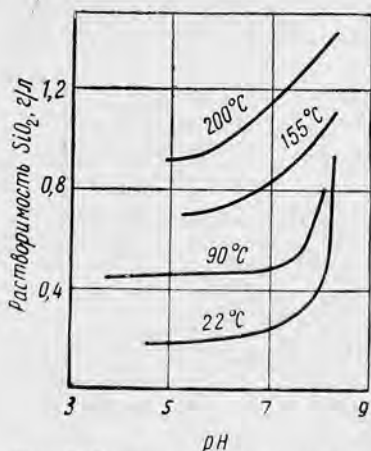


Рис. 2. Зависимость растворимости аморфного SiO<sub>2</sub> от pH раствора; по Окамото и др.

растворимость кремнезема в карбонатных растворах при температурах выше 350—400°C указывают результаты многочисленных работ по гидротермальному синтезу кварца. Имеются указания на понижение растворимости кремнезема в воде в присутствии CO<sub>2</sub> [54].

Форма, в которой кремнезем находится в растворе, служит предметом дискуссий. По мнению большинства исследователей, при переходе аморфного кремнезема в жидкую фазу он образует истинные растворы [44, 50, 55]. То же самое предполагается в отношении кремнезема, присутствующего в природных водах, т. е. в растворах сложного состава [56,

57]. Вместе с тем известно, что кремнезем легко образует коллоидные растворы.

Как уже отмечалось, растворимость аморфного кремнезема значительно выше, чем кристаллического. При этом самой низкой растворимостью характеризуется кварц, несколько большей — кристобалит. Осаждение кристаллического кремнезема на стенках автоклава и на затравке представляет собой обычное явление при воздействии на кварцевое стекло щелочных растворов [40, 41].

В настоящей работе концентрация кремнезема в растворе после опыта не определялась, а продукты изменения кварцевого стекла ампул *in situ* не изучались. Были проведены лишь некоторые качественные наблюдения.

В кислой среде (pH=1—6), так же как в чистой воде, видимые изменения кварцевого стекла ампул отсутствовали даже после нагревания в течение 120 ч при 350°C. То же самое следует отметить в отношении опытов, которые проводились при 300°C (120 ч) с растворами NaCl и NaF концентрации соответственно 10 и 0,5—2 г/л. Однако под воздействием растворов NaCl концентрации 50 г/л и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 г/л) при тех же условиях наблюдалось довольно сильное помутнение кварцевого стекла. В растворах NaF и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> концентрации 10 г/л происходит пол-

ное разрушение стенок кварцевых ампул, вследствие чего возможно лишь очень непродолжительное (20—30 ч) их нагревание при 300°C. Процесс изменения кварцевого стекла в карбонатных растворах значительно замедляется в присутствии углекислого газа. Введение в систему достаточного количества  $\text{CO}_2$  ( $d = 0,021 \text{ г/см}^3$  при  $f=0,5$ ) позволило проводить длительные (120 ч) опыты при 300°C с растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрации 3 г/л.

Нагревание в ампулах растворов указанного состава в течение 120 ч при 200°C и более низких температурах не приводит к видимым изменениям кварцевого стекла.

Сопоставление условий, в которых проводились эксперименты по определению растворимости  $\text{SiO}_2$  в чистой воде [44, 46, 47], и наши опыты позволяют предполагать, что в последних, в ряде случаев, растворы достигали равновесия с кварцевым стеклом. Это относится к длительным (50—120 ч) опытам при 300°C с растворами, содержание других компонентов в которых было очень малым ( $<0,0n-0,1 \text{ г/л}$ ), а также возможно с кислыми растворами, характеризующимися большими концентрациями солей. Не исключено, что малый объем раствора и сравнительно большая площадь его соприкосновения с кварцевым стеклом обуславливали насыщение растворов кремнеземом и в продолжительных (100—120 ч) опытах, проводившихся при 200°C. Однако в большинстве случаев концентрации кремнезема в растворе при этой температуре, вероятно, были ниже равновесных.

В экспериментах по синтезу уранинита и настурана в ампулу помещалась пришлифованная пластинка неуранинового минерала, на которой происходило осаждение урана. Анализ настурана, полученного в кислой среде при 200°C, показал присутствие в нем 2%  $\text{SiO}_2$ . Последнее свидетельствует о достаточно интенсивном растворении кварцевого стекла в указанных условиях.

Концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворах, вызывавших заметное изменение кварцевого стекла, по-видимому, значительно превышали концентрации в растворах, которые имели кислую реакцию. Косвенным указанием на это является отложение на пластинке минерала кремнезема, количество которого тем больше, чем сильнее изменены стенки ампул. Условия образования кремнезема и его описание характеризуются ниже, при изложении результатов экспериментов.

## ГЛАВА II

### ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ УРАН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

#### ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ

Растворимость нормальных солей уранил-иона ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  и др.) в воде составляет сотни и тысячи грамм на литр. Их водные растворы имеют кислую реакцию вследствие гидролиза. Например, рН растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  колеблется в зависимости от концентрации от 1,5 до 4,2 [28]. С увеличением рН из раствора выпадают гидроксид уранила, а при более высоких значениях рН — уранаты. Гидролизу солей уранила посвящен ряд работ. Из них следует отметить работу С. А. Брусиловского [58], которым установлено, что рН начала осаждения гидроксид уранила при изменении исходной концентрации урана в растворе от 0,1 до 0,00001 моль/л возрастает от 4,00 до 7,22.

При повышенных температурах и давлениях в настоящее время изучены системы  $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  [59] и частично  $\text{UO}_2\text{F}_2\text{—H}_2\text{O}$  [60]. Установлено, что при температурах до 350—400°C твердые фазы в этих системах очень хорошо растворимы в воде. Растворимость в воде  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  также очень высока и повышается с температурой.

Возможность существования в природных условиях легколетучего гексафторида урана,  $\text{UF}_6$ , маловероятна, так как это соединение энергично взаимодействует с водой и водяным паром, образуя  $\text{UO}_2\text{F}_2$  и  $\text{HF}$  даже при комнатной температуре [7]. Также бурно реагирует с водой и  $\text{UCl}_6$ .

К числу наиболее труднорастворимых (в отсутствие комплексообразователей) соединений  $\text{U}^{\text{VI}}$  относится трехокись (гидроокись) урана и уранаты щелочных и щелочноземельных металлов. Трехокись урана ( $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) характеризуется наименьшей растворимостью в чистой воде. При комнатной температуре растворимость равна примерно 0,01 г/л [28, 61]. В растворах  $\text{NaOH}$  растворимость несколько возрастает, но также измеряется сотыми долями грамма урана в 1 л [61]. Имеются данные, что при 50°C в растворах  $\text{NaOH}$  она не отличается заметно от указанной величины растворимости в чистой воде [62]. В последнем случае, по-видимому, следует говорить уже о растворимости не трехокси урана, а уранатов натрия, в которые превращает-

ся  $UO_3$  в растворах  $NaOH$ . В кислой среде в результате образования хорошо растворимых солей уранила растворимость  $UO_3$  резко возрастает как при нормальной, так и при повышенной температурах [61, 63].

Данные о растворимости гидроокиси уранила в воде при повышенных температурах имеются в работе [28]. В интервале  $150-215^\circ C$  растворимость несколько увеличивается, не превышая, однако,  $0,03-0,04$  г/л  $U$  (см. рис. 6). Г. Б. Наумов [17] для температур  $100-400^\circ C$  приводит несколько меньшие величины (около  $0,01$  г/л). Расхождение, вероятно, объясняется частичным восстановлением  $U^{VI}$  двухвалентным железом в опытах Г. Б. Наумова, которые проводились в стальном реакторе с незащищенными стенками.

Из других соединений  $U^{VI}$  некоторый интерес представляет монокарбонат уранила,  $UO_2CO_3$ , растворимость которого в воде равна  $0,02$  г/л  $U$  при  $30^\circ C$  и  $0,06$  г/л  $U$  при  $60^\circ C$  [64].

Уранил-ион образует комплексные соединения с фтором, например  $MeUO_2F_3$ ,  $Me_3UO_2F_5$ , где  $Me-Na, K$  и другие металлы.

Многие из этих соединений хорошо растворимы в воде при нормальных условиях. В целом же их водные растворы изучены недостаточно, особенно при повышенных температурах. По данным Миллера [28], комплексный анион  $UO_2F_6^{4-}$  устойчив при  $25^\circ C$  в кислой среде до  $pH$  6,7. При 7,0 в осадок выпадает  $UO_3 \cdot nH_2O$ . С повышением температуры содержание урана во фторсодержащих растворах уменьшается (рис. 3), что свидетельствует о разрушении комплекса.

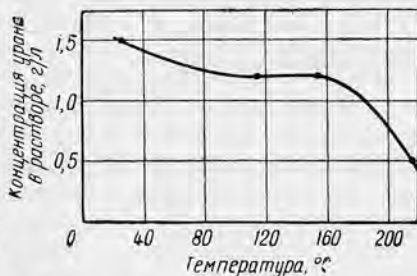


Рис. 3. Зависимость концентрации  $U^{VI}$  во фторидных растворах от температуры,  $pH=7$ ; по Миллеру.

Однако в растворе, начальная концентрация урана в котором (при  $25^\circ C$ ) равна  $1,5$  г/л, при  $215^\circ C$  остается  $0,5$  г/л  $U$ . Предполагается, что столь высокое содержание, значительно превышающее растворимость гидроокиси уранила в чистой воде, обусловлено присутствием в растворе комплексно-аниона  $UO_2F_6^{4-}$ .

Известны подобные комплексные соединения уранил-иона со щелочными металлами и хлором, но данные, характеризующие поведение их в водных растворах в литературе, по существу отсутствуют. Можно лишь отметить приведенные у Каца и Рабиновича [7] результаты определения растворимости  $UO_3$  в растворах хлористого калия, имеющих нейтральную реакцию. При  $80^\circ C$  в растворах  $KCl$  концентрации  $27-43$  г/л растворимость достигает  $1-2$  г/л, превышая на два порядка растворимость  $UO_3$  в чистой воде.

В карбонатной среде уранил-ион также образует ряд комплексных соединений со щелочными и щелочноземельными металлами. Многие из этих соединений отличаются высокой растворимостью в воде при нормальных условиях (табл. 3).

Таблица 3

**Растворимость в воде некоторых уранилкарбонатов**

Соединение	Концентрация урана в насыщенном растворе, г/л	рН раствора	
		концентрация урана в растворе, г/л	рН
$\text{Na}_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	66 [65]	1,5	8,9 [69]
$\text{Na}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	350 [65]	Насыщенный раствор	6,8 [66]
$\text{K}_4 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	15,8 (0°C) [66] 23,9 (18°C)	Насыщенный раствор	8,6 [66]
$\text{K}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$	Труднорастворимо [66]		
$\text{Ca}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	77,9 [67] 0,33 (0°C) [68] 1,34 (23°C) 5,02 (55°C)		
$\text{Ca} [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Труднорастворимо [65]		
$\text{Mg}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28,5 (20°C) [67] 39,0 (23°C) [68] 81,0 (52°C) [68]		
$\text{Ba}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Труднорастворимо [69]		
$\text{Ba} [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Труднорастворимо [69]		

Из карбонатных комплексов уранила и щелочных металлов наиболее хорошо изучены уранилкарбонаты натрия. Комплексный ион  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  устойчив при 25°C в области рН=4,5—6,5, а  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  — в области рН 6,5—11,5 [28]. При рН ниже 4,5 из раствора выпадает гидроксид уранила, а выше 11,5 — уранаты натрия.

Растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  понижается с увеличением ионной силы раствора (с повышением концентрации в растворе солей натрия) и с ростом температуры от комнатной до 90°C [65].

Устойчивость уранилкарбонатных комплексов возрастает в присутствии в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Повышение температуры вызывает разрушение комплексных ионов и выпадение урана в осадок. Результаты экспериментального изучения устойчивости

$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворе при повышенных температурах и давлениях приводятся ниже.

Поведение в водных растворах уранилкарбонатов щелочно-земельных металлов при температурах, превышающих  $100^\circ\text{C}$ , по-видимому, не изучалось. Имеющиеся данные свидетельствуют о невысокой устойчивости этих комплексов. Так, отмечается, что уранилтрикарбонат кальция гидролизуетс $\ddot{a}$  с образованием осадка при  $60^\circ\text{C}$ . Уранилтрикарбонат магния гидролизуетс $\ddot{a}$  в концентрированном растворе при  $70^\circ\text{C}$ , а при разведении его в 50 раз — уже при комнатной температуре [68].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНОГО ИЗУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ

### $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

По мнению некоторых исследователей, уранилкарбонатные комплексы играли большую роль в процессах переноса и отложения урана гидротермальными растворами. К наиболее устойчивым из этих соединений принадлежит уранилкарбонат натрия, существование которых в природных условиях считается вполне вероятным. В связи с этим мы изучали устойчивость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворе в интервале температур  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ .

При температурах, превышающих  $100^\circ\text{C}$ , уранилтрикарбонат натрия разлагаетс $\ddot{a}$  с выпадением урана в осадок. В описываемых экспериментах определялось содержание урана, который остается в жидкой фазе после разложения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Концентрация урана в исходном растворе  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в большинстве опытов была равна  $10 \text{ г/л}$ . При описании результатов этих экспериментов начальный состав раствора не указывается. Величина pH растворов концентрации  $10 \text{ г/л}$  U колебалась от 8,9 до 9,5. Опыты проводили без  $\text{CO}_2$  (с откачкой воздуха из ампулы перед ее отпайкой) и под давлением углекислого газа. Последний получался разложением навески  $\text{CaCO}_3$  и вводился в ампулу намораживанием. Степень наполнения во всех опытах была равна 0,4.

С целью определения времени, необходимого для достижения равновесия в системе, было проведено несколько серий экспериментов (рис. 4 и 5). Исходя из их результатов, время выдержки менялось от 5 до 32 ч в зависимости от температуры и других условий. Из полученных данных наиболее интересны результаты опытов, проведенных при  $120^\circ\text{C}$  (см. рис. 4). Нагревание раствора  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  приводило к резкому понижению концентрации урана в течение первых нескольких часов, после чего она уменьшалась медленно и равномерно (кривая 1). В ряде опытов раствор находился в никелевых пробирках\*, вставленных в кварцевые ампулы. Концентрация урана после достижения определенной величины во времени не менялась (кривая 3). При до-

\* В условиях опытов  $\text{U}^{VI}$  не восстанавливался металлическим никелем.

стижении равновесия «снизу» раствор нагревали сначала 5 ч при 140°C, а затем разное время при 120°C (кривая 2). Концентрация урана при 120°C достигает максимума, потом падает.

Характер кривых 1 и 2 объясняется взаимодействием щелочного урансодержащего раствора с кварцевым стеклом. Резуль-

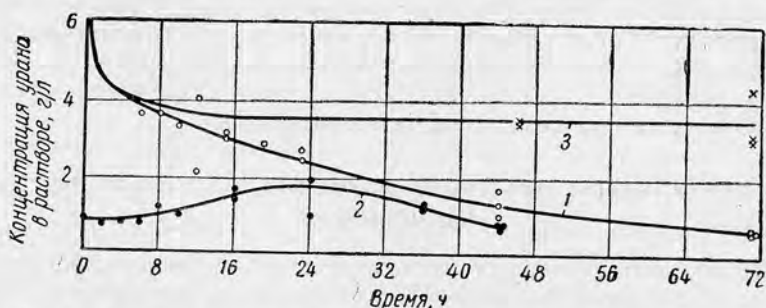


Рис. 4. Зависимость концентрации урана в растворе от времени нагревания при 120°C. Исходный раствор:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (10 г/лU);  $d_{\text{CO}_2}=0$ :

1 — в кварцевых ампулах; 2 — то же; с предварительным нагреванием при 140°C (5 ч); 3 — в кварцевых ампулах с никелевым вкладышем; по Р. П. Рафальскому.

таты химического анализа осадков указывают на повышение содержания в них  $\text{SiO}_2$  с увеличением времени выдержки (см. табл. 6). Форма, в которой кремнезем присутствует в осадке, не

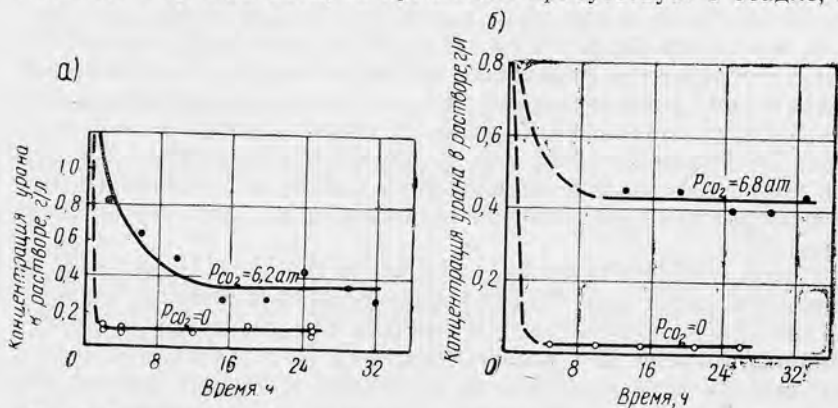


Рис. 5. Зависимость концентрации урана в растворе от времени нагревания:

а — исходный раствор:  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  (10 г/лU);  $t = 170^\circ\text{C}$ ; б — исходный раствор:  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  (1 г/лU) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 г/л);  $t = 200^\circ\text{C}$ .

установлена. Не исключено, что он образует гель, который сорбирует уран из раствора. При более высоких температурах, при которых кварцевое стекло корродируется интенсивнее, концентрация урана в растворе, достигнув какой-то величины, со време-

нем не меняется (см. рис. 5). Это свидетельствует о том, что влияние кремнезема сказывается лишь при относительно высоких (граммы на литр) содержаниях урана в жидкой фазе.

Таблица 4  
Условия проведения опытов и их результаты\*

Плотность $\text{CO}_2$ , $\text{г/см}^3$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Количество опытов	Пределы концентраций урана в растворе, $\text{г/л}$	Средняя концентрация урана в растворе, $\text{г/л}$	Концентрация $\text{NaHCO}_3$ в растворе ( $\text{г/л}$ ), рассчитанная по уравнениям		$p_{\text{CO}_2}$ , ат
					(1)	(2)	
0	100	3	6,0—6,1	6,0	3,7	2,5	0
0	120	3**	3,1—3,4	3,3	6,5	4,3	0
0	140	6	0,18—0,74	0,42	9,3	6,4	0
0	170	5	0,08—0,11	0,09	9,7	6,5	0
0	200	3	0,029—0,034	0,03	9,5	6,4	0
0,0101	140	3	2,3—3,9	3,3	6,4	4,3	6,0
0,0101	170	7	0,27—0,43	0,34	9,5	6,3	6,2
0,0101	200	4	0,03—0,06	0,05	9,5	6,4	6,8
0,0205	140	3	2,5—3,3	3,0	7,0	4,6	12,3
0,0205	170	3	0,47—0,62	0,55	9,4	6,2	12,8
0,0310	140	2	2,1—2,9	2,5	7,4	5,0	18,6

\* Концентрация урана в исходном растворе  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] - 10 \text{ г/л}$ ,  $f = 0,4$ .  
\*\* Продолжительность нагревания — 6—10 ч.

Данные химического и рентгенометрического анализа осадков, полученных при  $120^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 5 и 6), показывают, что их состав меняется со временем. Зависимость состава твердых фаз от продолжительности нагревания при других температурах не изучалась. Однако даже в том случае, если состав их также меняется, это не влияет на концентрацию урана, остающегося в растворе после образования осадка (см. рис. 5).

Результаты опытов, характеризующие влияние температуры и парциального давления  $\text{CO}_2$  на устойчивость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворе, приведены в табл. 4 и на рис. 6—8. Изобары концентраций на рис. 7 построены по данным рис. 8, где показана зависимость концентрации урана в растворе от  $p_{\text{CO}_2}$ . На всех графиках кривые построены по средним значениям, выведенным из результатов параллельных опытов. При расчете  $p_{\text{CO}_2}$  не учитывалась углекислота, которая выделялась вследствие разложения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . В случае полного разложения комплекса это давление не могло превышать 0,8 ат при  $200^{\circ}\text{C}$ .

В том случае, если углекислый газ не вводят в систему извне, разложение  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  начинается при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$ . При  $200^{\circ}\text{C}$  в растворе остается всего 0,03  $\text{г/л}$  урана.

При этом образуются тонкодисперсные осадки, окраска которых меняется от ярко-оранжевой до бледно-желтой. Рентгено-



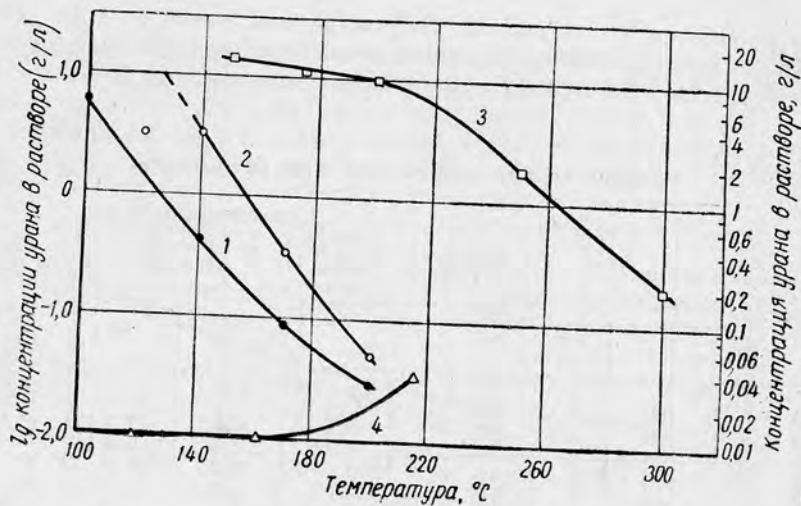


Рис. 6. Зависимость концентрации урана в карбонатных растворах от температуры:

1 — исходный раствор:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (10 г/л U);  $d_{\text{CO}_2}=0$ , по Р. П. Рафальскому;  
 2 — то же;  $d_{\text{CO}_2} = 0,01$  г/см<sup>2</sup>; 3 — растворимость  $\text{UO}_3$  в растворе  $\text{NaHCO}_3$  (0,4н),  $P=500$  кг/см<sup>2</sup>;  $f=1$ ; по Г. Б. Наумову; 4 — растворимость  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  в воде, по Миллеру.

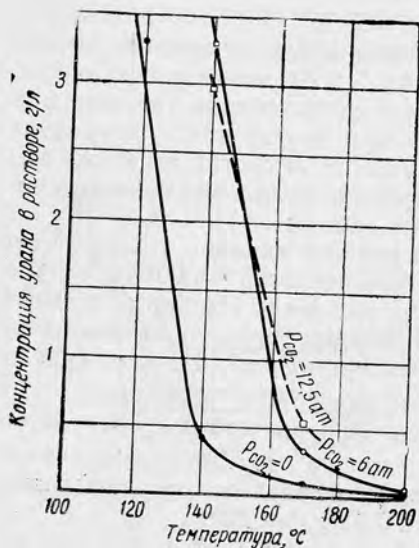


Рис. 7. Изобары концентраций урана в растворе. Исходный раствор:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (10 г/л U),

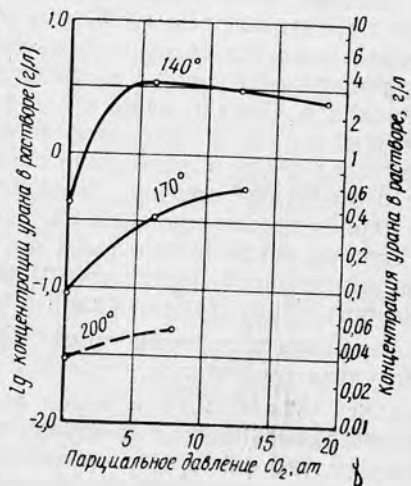


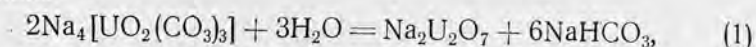
Рис. 8. Изотермы концентраций урана в растворе. Исходный раствор:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (10 г/л U),

метрический анализ показал, что они состоят главным образом из ураната натрия. Линии последнего (табл. 5, образцы № 1, 2) соответствуют линиям соединений со сравнительно низким соотношением  $UO_3 : Na_2O$ , близким по составу к диуранату. Наблюдаются дополнительные линии, более многочисленные и интенсивные на рентгенограмме образца № 2.

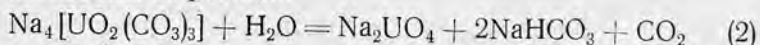
В отношении состава уранатов натрия установлено, что в области от  $Na_2O : UO_3 = 8 : 11$  до  $Na_2O : UO_3 = 1 : 3$  существует непрерывный ряд твердых растворов [62]. Эти соединения характеризуются инконгруентной растворимостью; при отделении от жидкой фазы состав их меняется [70]. Очевидно, что состав осадков, межплоскостные расстояния которых приводятся в литературе, несколько отличается от состава, который имели твердые фазы в контакте с раствором.

Результаты микрохимического анализа осадков, выпавших из раствора  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$  при  $120^\circ C$  приведены в табл. 6. После фильтрования осадки дважды промывали спиртом и высушивали при комнатной температуре. При продолжительности опыта 6 ч соотношение  $UO_3 : Na_2O$  в твердой фазе равно 2,7 : 1. По данным рентгенометрического анализа, в осадке помимо ураната натрия в виде незначительной примеси присутствует вторая фаза (см. табл. 5). С увеличением времени выдержки до 71 ч отношение  $UO_3 : Na_2O$  в осадке меняется до 1,6 : 1. Вторая фаза присутствует в нем в большем количестве. Кроме того, за счет коррозии кварцевого стекла ампулы возрастает содержание  $SiO_2$ .

Из-за недостатка сведений о составе твердых фаз нельзя написать точное уравнение реакции разложения  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$  и рассчитать концентрации компонентов в растворе и в газовой фазе. Если допустить, что разложение комплекса происходит по уравнению



концентрация  $NaHCO_3$ , рассчитанная по данным определения содержания в растворе урана, должна колебаться в описанных экспериментах в пределах 3,8—9,5 г/л (см. табл. 4). При разложении комплекса по реакции



концентрации  $NaHCO_3$  должны быть несколько ниже. Кроме того, выделяется  $CO_2$ , парциальное давление которой при  $200^\circ C$  не превышает 0,8 ат.

Приведенные уравнения лишь очень приближенно характеризуют реакцию разложения  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ . Тем не менее можно сделать вывод, что в пределах температур 140— $200^\circ C$ , при которых в растворе остается менее 1 г/л урана, концентрации  $NaHCO_3$  (без учета образования  $Na_2CO_3$ ) составляют 5—10 г/л, а давления  $CO_2$  — 0, п ат.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий осадков, полученных при разложении  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^*$ 

Условия проведения опытов						Литературные данные			
№ 1		№ 2		№ 3				Продукт гидролиза	
$d_{\text{CO}_2}=0$ , при $120^\circ\text{C}$ , в течение 6 ч		$d_{\text{CO}_2}=0$ , при $120^\circ\text{C}$ , в течение 71 ч		$d_{\text{CO}_2}=0,02$ г/см <sup>3</sup> , при $170^\circ\text{C}$ , в течение 20 ч		$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{UO}_3$ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 = 1:2,33$ ) [73]		$\text{Na}_2\text{UO}_4$ ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{UO}_3 = 1:2, 13$ ) [74]	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
4	5,93	8	6,85	2	6,94	Сильная	6,06	4	5,89
2	5,09	7	5,94	5	5,86				
1	4,52	6	5,36						
1	4,27			1	4,33				
1	3,81	3	3,86	2	3,74				
		5	3,49			Очень сильная	3,42	10	3,34
10	3,43	8	3,38	4	3,39				
		3	3,09			Очень сильная	3,25	10	3,17
10	3,24	9	3,24	3	3,25				
		10	2,96			Слабая	3,02	6	2,95
8	2,94	2	2,75	4	2,94				
		2	2,64			Слабая	2,74	5	2,70
5	2,79	2	2,64	1	2,70				
		4	2,49					2	2,445
4	2,49	2	2,58	2	2,58				
		1	2,49						
3	2,25	3	2,25	1	2,49				
		2	2,20						
3	2,21	2	2,20	3	2,25				
		1	2,12						
1	2,11	2	2,07	2	2,127				
		2	2,07			Сильная	2,01	10	1,964
9	2,02	3	2,02	2	2,095				
		5	2,02			Умеренная	1,91		1,869
8	1,91	3	1,89	3	2,026				
		7	1,89						
1	1,85	2	1,848	2	1,848				
		3	1,738			Слабая	1,72		
3	1,73	5	1,74	3	1,738				
		3	1,673			Слабая	1,66		
5	1,66	2	1,66	3	1,673				
		3	1,619						
1	1,623	2	1,582	3	1,652				
		1/2	1,622						
2	1,559	1/2	1,551	1/2	1,622				
		5	1,507						
		1	1,504	1	1,504				
		4	1,471						
		1/2	1,449	1/2	1,449				
		1	1,385						
2	1,403	1	1,385	1	1,385				
		1	1,331						
3	1,309	4	1,309	2	1,306				
		3	1,275						
1	1,252	1	1,246	1	1,246				
		3	1,237						
1	1,199	3	1,205	1/2	1,195				

Условия проведения опытов						Литературные данные			
№ 1		№ 2		№ 3					
$d_{CO_2}=0$ , при 120°C, в течение 6 ч		$d_{CO_2}=0$ , при 120°C, в течение 71 ч		$d_{CO_2}=0,02$ г/см <sup>3</sup> , при 170°C, в течение 20 ч		3Na <sub>2</sub> O · 7UO <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> O · UO <sub>3</sub> = 1:2,33) [73]		Продукт гидролиза NA <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> (Na <sub>2</sub> O:UO <sub>3</sub> = 1:2, 13) [74]	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
2	1,137	3 2	1,187 1,157	1	1,150				
		2 7 3 3 2 4	1,135 1,094 1,078 1,068 1,052 1,026	1	1,100 1,068				

\* Концентрация урана в исходном растворе — 10 г/л

По литературным данным, осадки с соотношением Na<sub>2</sub>O : UO<sub>3</sub>, близким к 1 : 2, т. е. примерно отвечающие по составу диуранату натрия, образуются в интервале pH=9—11, а моноуранат — при pH=12 [71, 72]. Очевидно, что в наших экспериментах растворы после разложения Na<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] имели сильнощелочную реакцию. Последняя, по-видимому, была обусловлена

Таблица 6

Результаты микрохимического анализа осадков, полученных при разложении Na<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]\*, вес %  
(аналитик Р. П. Ходжаева)

Компоненты	Время выдержки, ч	
	6	71
UO <sub>3</sub> . . . . .	84,07	79,78
Na <sub>2</sub> O . . . . .	6,74	10,73
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,20	2,00
П.п.п. 110° . . . . .	1,80	0,33
П.п.п. ** 200° . . . . .	2,60	3,20
П.п.п. ** 700° . . . . .	3,61	2,76
Сумма . . . . .	100,82	99,13

\* Концентрация урана в исходном растворе — 10 г/л при  $t = 120^\circ\text{C}$ ,  $d_{CO_2} = 0$ ;  
\*\* В процентах от первоначального веса.

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий  
 $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 

Исходный препарат $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$		Осадок, полученный из раствора $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ концентрации 10 г/л, при 140°C, в течение 28 ч, при $p_{\text{CO}_2} = 18,6 \text{ ат}$		Эталон $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ [75]		
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	
2 двойная	5,04	5	8,06	40	8,068	
	4,63	3	5,14	7	6,315	
	4,144	4	4,63	100	5,003	
	4,00			64	4,662	
		4—5	4,05	20	4,034	
		1	3,88			
		2	3,75			
	1	3,39	4—5	3,51	44	3,412
	2	3,21	4	3,20	53	3,196
	3	3,04	2	3,05	18	3,053
	1	2,94	1	2,97	27	2,969
	3	2,76	3	2,89	62	2,755
3	2,73					
5	2,68	3—4	2,69	38	2,694	
				15	2,637	
4	2,318	4	2,32	16	2,508	
2	2,229	2	2,26	35	2,332	
				11	2,240	
3	2,118	4	2,107	20	2,209	
1	2,100	4	2,049	56	2,113	
1	1,934	1	1,939	40	2,063	
3—2	1,847	2	1,867	9	1,925	
				20	1,886	

образованием карбоната натрия в результате частичного разложения  $\text{NaHCO}_3$ .

В опытах, которые проводили при 140°C под давлением  $\text{CO}_2$ , равным примерно 6 ат, наблюдали значительное повышение концентрации урана в растворе (см. рис. 8). Однако при дальнейшем увеличении  $p_{\text{CO}_2}$  она несколько понижается. При давлениях  $\text{CO}_2$  равных 12,3 и 18,6 ат, из раствора выделяются зеленовато-желтые кристаллы. Они с бурным вскипанием растворяются в  $\text{HCl}$  и дают на рентгенограммах все основные линии  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (табл. 7). Выпадение уранилтрикарбоната натрия в осадок вызвано сравнительно низкой его растворимостью в указанных условиях. Очевидно, что разложение комплекса при этом не происходит, т. е. он устойчив как в растворе, так и в твердой фазе. Полученные данные показывают, что при  $t = 140^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  уменьшается с повышением давления  $\text{CO}_2$ . При  $p_{\text{CO}_2} = 12,3 \text{ ат}$  она составляет 3 г/л U, а при  $p_{\text{CO}_2} = 18,6 \text{ ат}$  — 2,5 г/л U. По сравнению с нормальными условиями растворимость понижается более чем в 20 раз.

В трех опытах, проведенных при  $140^{\circ}\text{C}$  под давлением  $\text{CO}_2$ , равным 6 ат, образовались твердые фазы разного состава. В одном из них также был получен мелкокристаллический осадок, по цвету отвечающий  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Во втором опыте осадок имел оранжевую окраску, но, как и первый, растворился в  $\text{HCl}$  с бурным вскипанием. Концентрация урана в растворе в этих экспериментах равнялась соответственно 3,8 и 3,9 г/л. В третьем опыте выпал оранжевый осадок, растворившийся в  $\text{HCl}$  без выделения  $\text{CO}_2$ . Содержание урана в растворе в этом опыте было пониженным (2,3 г/л)\*.

Разница в составе твердых фаз в описанных экспериментах обусловлена, по-видимому, небольшими колебаниями  $p_{\text{CO}_2}$  в отдельных ампулах. Это позволяет предполагать, что разложение  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворе при  $140^{\circ}\text{C}$  происходит при понижении давления  $\text{CO}_2$  до 6 ат.

При  $170^{\circ}\text{C}$  содержание урана в растворе повышается с увеличением  $p_{\text{CO}_2}$  от 0 до 12,8 ат, причем главным образом при небольших давлениях. На рентгенограмме осадка, полученного при  $p_{\text{CO}_2} = 12,8$  ат, наиболее четко выражены линии ураната натрия, хотя имеются довольно многочисленные дополнительные линии (см. табл. 5).

При  $200^{\circ}\text{C}$  были проведены только две серии опытов. Их результаты свидетельствуют о том, что с повышением температуры влияние  $p_{\text{CO}_2}$  на устойчивость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  сказывается все слабее.

Полученные экспериментальные данные в целом указывают на интенсивное разрушение уранилкарбонатных комплексов при повышенных температурах. При  $140^{\circ}\text{C}$   $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  устойчив в растворе только под давлением  $\text{CO}_2$  больше 6 ат. При температуре  $170^{\circ}\text{C}$  и, очевидно,  $200^{\circ}\text{C}$  разложение  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  происходит при давлениях  $\text{CO}_2$  по крайней мере до 12,8 ат. Вместе с тем при  $170$ — $200^{\circ}\text{C}$  концентрация урана в растворе с увеличением  $p_{\text{CO}_2}$  в области небольших давлений (до 6—13 ат) повышается. Это свидетельствует о том, что даже при указанных температурах какая-то часть урана связана в комплексные ионы. Если углекислота не вводится в систему извне, концентрация урана в растворе при  $200^{\circ}\text{C}$  примерно равна растворимости гидроокиси шестивалентного урана в чистой воде (см. рис. 6). Это указывает на отсутствие комплексообразования в растворе.

Экспериментальные данные в координатах РТ приведены на рис. 9. Кривые, построенные с помощью рис. 7, характеризуют соотношение температуры и давления  $\text{CO}_2$ , при которых после разложения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  исходной концентрации 10 г/л U, в растворе остаются те или иные количества урана. Так, при  $p_{\text{CO}_2} = 10$  ат концентрация урана в жидкой фазе равна 2,5 г/л при  $148^{\circ}\text{C}$ , 1 г/л — при  $161^{\circ}\text{C}$  и 0,1 г/л — при температуре око-

\* Данные этого опыта на рис. 8 не учтены.

ло 200°C. С другой стороны, если концентрация урана при 140°C составляет 2,5 г/л, он не выпадает в осадок при  $p_{CO_2} = 4,3 - 18,6$  ат. Если давление  $CO_2$  превысит 18,6 ат, начнется выпадение в осадок  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ , при падении его менее чем до 4,3 ат — главным образом уранатов натрия.

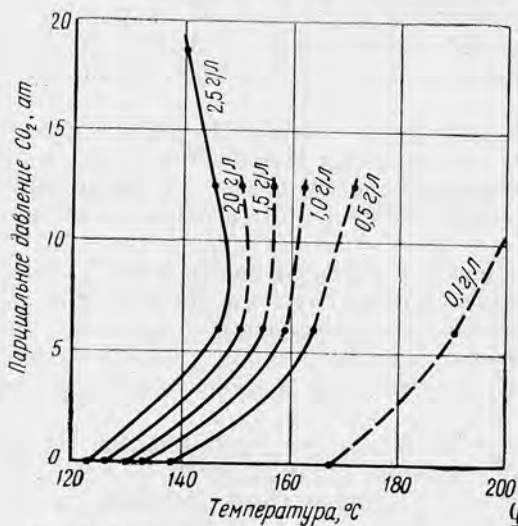


Рис. 9. Концентрация урана в карбонатном растворе при различных соотношениях температуры и давления.

С понижением концентрации урана в растворе кривые становятся более пологими. При этом образование осадка в изученной области  $p_{CO_2}$  возможно лишь при падении давления  $CO_2$ . Однако и в этом случае при высоких  $p_{CO_2}$  в осадок, по видимому, будут выпадать карбонатные соединения урана.

Подобную картину наблюдал Г. Б. Наумов при 150°C [18]. При концентрации в растворе урана, равной ~3,5 г/л и  $Na_2CO_3$  ~5 г/л, уран выпадает в осадок как с повыше-

нием, так и с понижением  $p_{CO_2}$ . При концентрации урана 0,3 г/л твердая фаза образуется только при падении давления  $CO_2$ .

Результаты ряда опытов, проведенных при содержании урана в исходном растворе, равном 3 и 1 г/л, показали, что с уменьшением начальной концентрации  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$  содержание урана после разложения комплекса понижается (табл. 8). Об-

Таблица 8  
Зависимость содержания урана в растворе от исходной концентрации  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Na_2CO_3$  и  $p_{CO_2}$  при  $t = 200^\circ C$

Концентрация в исходном растворе		Плотность $CO_2$ , г/см <sup>3</sup>	Пределы концентраций урана в растворе при 200°C, г/л	Средняя концентрация урана при 200°C, г/л
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ , г/л	$Na_2CO_3$ , г/л			
10	0	0	0,029—0,034	0,032
3	0	0	0,011—0,014	0,013
1	10	0	0,020—0,024	0,022
1	10	0,0101	0,40—0,45	0,43

ратный эффект оказывает присутствие в исходных растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В этом нетрудно убедиться, сопоставив данные, полученные для разных исходных концентраций  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Однако довольно резко (более чем на порядок) содержание урана возрастает при введении в систему как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и  $\text{CO}_2$ .

Зависимость концентрации урана от температуры в растворах с содержанием  $\text{NaHCO}_3$  32 г/л при давлении 500 кг/см<sup>2</sup> изучал Г. Б. Наумов (см. рис. 6). Опыты он проводил без газовой фазы. Заметное понижение концентрации урана наблюдалось лишь при температурах, превышающих 200°C. При 300°C в растворе оставалось ~0,2 г/л урана. Результаты опытов показывают, что высокие концентрации  $\text{NaHCO}_3$  благоприятны для существования в растворе уранилкарбонатных комплексов. Большое значение имеет также отсутствие газовой фазы, так как при этом невозможно выделение  $\text{CO}_2$  из раствора. Понижение давления и образование в системе третьей фазы вызвало бы уменьшение концентрации урана в растворе. Последняя в системе, состоящей из трех фаз, зависит от степени наполнения, изменение которой равноценно изменению  $p_{\text{CO}_2}$ .

## ВЫВОДЫ

1. При повышенных температурах  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в растворе разлагается с выпадением урана в осадок. Разложению комплекса способствует повышение температуры, понижение давления  $\text{CO}_2$  и уменьшение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе.

2. При 140—200°C и  $p_{\text{CO}_2} = 0—7$  ат влияние  $p_{\text{CO}_2}$  на устойчивость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  уменьшается с ростом температуры. Увеличение давления в указанных пределах приводит к повышению равновесной концентрации урана почти в 10 раз при 140°C и в 1,5—2 раза — при 200°C.

3. В результате разложения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  при малых  $p_{\text{CO}_2}$  в осадок выпадают уранаты натрия. При температуре 140°C и  $p_{\text{CO}_2} > 6$  ат из раствора выделяется  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , что свидетельствует о полной его устойчивости в этих условиях. Образование в твердой фазе карбонатных соединений урана, по-видимому, возможно и при более высоких температурах. Однако с повышением температуры минимальная величина  $p_{\text{CO}_2}$ , при которой в осадок выпадают карбонаты, значительно повышается.

4. Растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в воде при 140°C уменьшается с увеличением давления  $\text{CO}_2$ . При  $p_{\text{CO}_2} = 12,3$  ат она равна 3 г/л, а при  $p_{\text{CO}_2} = 18,6$  ат — 2,5 г/л U. По сравнению с нормальными условиями растворимость  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  понижается более чем в 20 раз.

5. При температуре 200°C и  $p_{\text{CO}_2} = 0—6$  ат равновесные концентрации урана в растворах, содержащих 5—10 г/л  $\text{NaHCO}_3$ ,



составляют  $0,01—0,05$  г/л. Близость этих величин к растворимости трехоксида урана и уранатов натрия в чистой воде свидетельствует о почти полном отсутствии комплексообразования в растворе в указанных условиях.

6. При высокой концентрации в растворе  $\text{NaHCO}_3$  ( $\sim 30$  г/л) в отсутствие газовой фазы  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_2)_3]$  относительно устойчиво до температуры  $200^\circ\text{C}$ . При  $300^\circ\text{C}$  даже в столь жестких условиях равновесные концентрации урана в растворе не превышают  $0,2$  г/л.

## ГЛАВА III

### ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЙ УРАН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Из соединений  $U^{IV}$ , представляющих для нас интерес, тетрафторид урана  $UF_4$  сравнительно мало растворим в воде (0,03 г/л при 25°C; 0,12 г/л при 60° [7]). При титровании раствора, содержащего ионы  $U^{4+}$ , фторидом натрия образуется растворимый фторидный комплекс  $U^{IV}$ , устойчивый до  $pH=4$  [28]. При более высоких значениях  $pH$  в осадок выпадает  $UF_4$ . Концентрация урана в растворе в присутствии  $UF_4$  составляет 0,02 г/л при  $pH=5,90$  и 25°C. Отмечается, что нагревание осадка  $UF_4$  в присутствии жидкой фазы при 180°C не приводит к его изменению. Это, вероятно, обусловлено недостаточной продолжительностью опыта, так как при указанной величине  $pH$  раствора тетрафторид урана должен превращаться в  $UO_2$ . Подобное превращение наблюдалось при нагревании  $UF_4$ , осажденного сероводородом из раствора, содержащего  $UO_2F_6^{4-}$  [28]. При обработке тетрафторида урана водяным паром в интервале температур 200—500°C он также превращается в  $UO_2$  [76].

Тетрахлорид урана хорошо растворим в воде. Растворы  $UCl_4$  имеют кислую реакцию вследствие гидролиза.

Сульфат четырехвалентного урана образует кристаллогидраты с различным содержанием воды. Растворимость  $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  при температуре 90°C составляет примерно 50 г/л в расчете на безводную соль [10]. Так же как  $UCl_4$  в водных растворах, сульфат урана сильно гидролизует. При длительном нахождении в кипящей воде он превращается в гидратированную двуокись урана. Скорость превращения увеличивается в присутствии щелочи [77].

При комнатной температуре выпадение урана из раствора вследствие гидролиза ионов  $U^{4+}$  происходит при  $pH=1,7$  — 2,4 [78, 79, 28]. В осадке образуется гидратированная двуокись урана, содержащая, по-видимому, различные количества воды. Повышение температуры способствует гидролизу, вследствие чего уран выпадает в осадок при более низких значениях  $pH$ . В главах IV и V описаны результаты опытов по восстановлению урана пиритом и элементарной серой в растворах  $UO_2SO_4$ . В результате восстановления при повышенных температурах в оса-

док выпадает кристаллическая безводная двуокись урана. Подкисление исходных растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  серной кислотой приводит к образованию прозрачных темно-зеленых кристаллов, состав которых отвечает формуле  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Выпадение в осадок сульфата урана свидетельствует о невысокой его растворимости в условиях проведения опытов. Вместе с тем, полученные результаты показывают, что при температуре  $350^\circ\text{C}$   $\text{UO}_2$  образуется уже при  $\text{pH} = 0,5^*$  (табл. 9).

Таблица 9

Твердые фазы, образующиеся при восстановлении  $\text{U}^{\text{VI}}$  в кислой среде при  $t = 350^\circ\text{C}^*$

Восстановитель	Концентрация урана в исходном растворе, г/л	pH исходного раствора	Твердые фазы
$\text{FeS}_2$	25	1,3	$\text{UO}_2$
$\text{FeS}_2$	25	0,8	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (?) + \text{UO}_2$
$\text{FeS}_2$	25	0,4	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (?)$
$\text{FeS}_2$	10	0,8	$\text{UO}_2$
S	25	0,5	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2$ (примесь)

\* Опыты проведены А. Д. Власовым.

Максимальные концентрации в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах определяются растворимостью двуокиси (гидроокиси) урана. В щелочной среде может образоваться карбонатный комплекс четырехвалентного урана  $[\text{U}(\text{CO}_3)_3]^{6-}$ . Этот комплекс плохо изучен. Известно, что он устойчив только в щелочных растворах, содержащих избыток  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  [65, 80]. При добавлении к таким растворам ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , так же как при повышении температуры, происходит осаждение  $\text{U}(\text{OH})_4$ .

В настоящее время имеются экспериментальные данные, которые дают некоторое представление о растворимости двуокиси урана. Растворимость  $\text{U}(\text{OH})_4$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет около  $0,001$  г/л в чистой воде и несколько возрастает в растворах  $\text{NaOH}$  (табл. 10). В опытах по определению растворимости  $\text{U}(\text{OH})_4$  в растворах  $\text{HClO}_4$  концентрации урана в жидкой фазе превышали  $1$  г/л. Предполагается, что переход урана в раствор в столь высоких концентрациях обусловлен образованием полимерных ионов [81].

Данные о возможной максимальной величине растворимости гидратированной двуокиси урана в карбонатных растворах

\* В процессе опыта величина pH раствора несколько понижалась.

## Экспериментальные данные о растворимости двуокиси урана

Состав исходного раствора	pH исходного раствора	Температура, °С	Растворимость двуокиси (гидроокиси) урана, г/л	Литература
<b>Гидратированная двуокись урана</b>				
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	25	$7,1 \cdot 10^{-4}$	[81]
0,144н. NaOH . . . . .	~13	25	$6,0 \cdot 10^{-3}$	[81]
Na <sub>4</sub> [UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](10 г/л U) + + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1 г/л) + CO <sub>2</sub> (d = = 0,01 г/см <sup>3</sup> ) + H <sub>2</sub> S . . . . .	6—7	20	$< 3 \cdot 10^{-4}$	[32]
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 г/л U) + H <sub>2</sub> S . . . . .	1,5	200	$< 1,5 \cdot 10^{-3}$	[32]
<b>Безводная двуокись урана</b>				
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	200; 350	$< 2 \cdot 10^{-5}$	[33]
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	500*	$2 \cdot 10^{-4}$	[82]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 г/л) + CO <sub>2</sub> (d = = 0,02 г/см <sup>3</sup> ) . . . . .	6—7	200	$< 2 \cdot 10^{-4}$	[33]
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 г/л U) + H <sub>2</sub> S . . . . .	2,7	200; 350	$2 \cdot 10^{-5}$	[33]
	1,5	320	$< 3 \cdot 10^{-4}$	—

\* Давление 1000 бар.

мы получили в опытах по восстановлению U<sup>VI</sup> сероводородом. Концентрация урана в растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой, была равна  $3 \cdot 10^{-4}$  г/л при комнатной температуре. Миллер [28] для подобных условий получил величину  $< 2,4 \cdot 10^{-4}$  г/л. В обоих случаях в растворе определяли общее содержание урана. Поэтому полученные величины характеризуют только верхний возможный предел растворимости гидратированной двуокиси урана. Последнее относится и к содержанию урана в растворе, находящемся в равновесии с осадком UO<sub>2</sub> в кислой среде при температуре 200°C.

В опытах по восстановлению U<sup>VI</sup> сероводородом в карбонатных растворах наблюдалось повышение концентрации урана в жидкой фазе (до 0,0п г/л) с ростом температуры (см. рис. 17). Ранее было сделано предположение, что это обусловлено повышением растворимости UO<sub>2</sub> [32]. Однако экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время, не подтверждают вывод о резком увеличении истинной растворимости UO<sub>2</sub> с ростом температуры. Возможно, что в указанной серии экспериментов образовались коллоиды U<sup>IV</sup>. Этим же можно объяснить и большие расхождения в величинах, полученных в параллельных опытах.

В работе [33] приведены результаты определения растворимости безводной кристаллической UO<sub>2</sub> в чистой воде при 200

## Экспериментальные данные о растворимости двуокиси урана

Состав исходного раствора	pH исходного раствора	Температура, °C	Растворимость двуокиси (гидроокиси) урана, г/л	Литература
<b>Гидратированная двуокись урана</b>				
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	25	$7,1 \cdot 10^{-4}$	[81]
0,144н. NaOH . . . . .	~13	25	$6,0 \cdot 10^{-3}$	[81]
Na <sub>4</sub> [UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](10 г/л U) + + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1 г/л) + CO <sub>2</sub> (d = = 0,01 г/см <sup>3</sup> ) + H <sub>2</sub> S . . . . .	6—7	20	$< 3 \cdot 10^{-4}$	[32]
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 г/л U) + H <sub>2</sub> S . . . . .	1,5	200	$< 1,5 \cdot 10^{-3}$	[32]
<b>Безводная двуокись урана</b>				
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	200; 350	$< 2 \cdot 10^{-5}$	[33]
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	500*	$2 \cdot 10^{-4}$	[82]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 г/л) + CO <sub>2</sub> (d = = 0,02 г/см <sup>3</sup> ) . . . . .	6—7	200	$< 2 \cdot 10^{-4}$	[33]
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 г/л U) + H <sub>2</sub> S . . . . .	2,7	200; 350	$2 \cdot 10^{-5}$	[33]
	1,5	320	$< 3 \cdot 10^{-4}$	—

\* Давление 1000 бар.

мы получили в опытах по восстановлению U<sup>VI</sup> сероводородом. Концентрация урана в растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой, была равна  $3 \cdot 10^{-4}$  г/л при комнатной температуре. Миллер [28] для подобных условий получил величину  $< 2,4 \cdot 10^{-4}$  г/л. В обоих случаях в растворе определяли общее содержание урана. Поэтому полученные величины характеризуют только верхний возможный предел растворимости гидратированной двуокиси урана. Последнее относится и к содержанию урана в растворе, находящемся в равновесии с осадком UO<sub>2</sub> в кислой среде при температуре 200°C.

В опытах по восстановлению U<sup>VI</sup> сероводородом в карбонатных растворах наблюдалось повышение концентрации урана в жидкой фазе (до 0,0 п г/л) с ростом температуры (см. рис. 17). Ранее было сделано предположение, что это обусловлено повышением растворимости UO<sub>2</sub> [32]. Однако экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время, не подтверждают вывод о резком увеличении истинной растворимости UO<sub>2</sub> с ростом температуры. Возможно, что в указанной серии экспериментов образовались коллоиды U<sup>IV</sup>. Этим же можно объяснить и большие расхождения в величинах, полученных в параллельных опытах.

В работе [33] приведены результаты определения растворимости безводной кристаллической UO<sub>2</sub> в чистой воде при 200

и 350°C. Во всех опытах концентрации урана в растворе были ниже предела чувствительности аналитической методики (см. табл. 10). По данным Мори [82], растворимость  $UO_2$  в надкритическом водяном паре при температуре 500°C и давлении 1000 бар равна  $2 \cdot 10^{-4}$  г/л. Однако метод синтеза двуокиси урана не описан. Неясно также, принимались ли какие-нибудь меры для предотвращения окисления  $UO_2$  при высокой температуре.

Были сделаны попытки определить растворимость кристаллической  $UO_2$  в карбонатных растворах при повышенных температурах. Однако удалось установить лишь верхний возможный предел растворимости [33].

Растворимость кристаллической  $UO_2$  в кислой среде при 200 и 350°C равна  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л [33]. При определении растворимости в качестве исходных использовали растворы  $UO_2SO_4$ . Опыты проводили в присутствии элементарной серы, служившей восстановителем  $U^{VI}$ . После восстановления определяли общую концентрацию урана в растворе и концентрацию четырехвалентной его формы [83]. Последняя и отвечала растворимости  $UO_2$ .

Несмотря на то что экспериментальные данные, характеризующие растворимость  $UO_2$  очень ограничены, они позволяют сделать некоторые выводы. Прежде всего обращает внимание очень низкая растворимость кристаллической  $UO_2$ . В кислой среде при повышенных температурах она возрастает до 0,02 мг/л. Растворимость гидратированной  $UO_2$  в карбонатных растворах при комнатной температуре и кристаллической — при повышенной также очень мала даже при значительных концентрациях  $Na_2CO_3$  в растворе и давлениях  $CO_2$  в газовой фазе. Это показывает, что указанные условия неблагоприятны для существования карбонатных комплексов четырехвалентного урана.

Растворимость гидратированной и безводной двуокиси урана в чистой воде определяли при различных температурах. Это затрудняет непосредственное сопоставление полученных величин. Тем не менее они свидетельствуют о том, что растворимость  $U(OH)_4$  при 25°C не менее чем в 15 раз выше растворимости кристаллической  $UO_2$  при 200—350°C. Едва ли такая разница может быть обусловлена понижением растворимости с ростом температуры. Гораздо вероятнее, что растворимость кристаллической  $UO_2$  вообще значительно ниже, чем гидратированной. Кроме того, растворимость твердых веществ зависит от дисперсности осадка. Растворимость труднорастворимых соединений с уменьшением размера частиц может повышаться в несколько раз [84].

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что двуокись урана принадлежит к числу крайне труднорастворимых веществ. Растворимость кристаллической  $UO_2$  при повышенных температурах ниже растворимости сульфидов основных тяжелых металлов, которая в этих условиях измеряется величинами порядка  $n \cdot 10^{-3}$  —  $n \cdot 10^{-5}$  г/л [85—87].

## ГЛАВА IV

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

Величину окислительно-восстановительного потенциала системы, в которой присутствуют ионы какого-либо элемента в окисленной и восстановленной формах при 25°C, определяют следующим соотношением, вытекающим из уравнения Нернста:

$$Eh = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}}, \quad (3)$$

где  $E^o$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал ( $a_{\text{окисл.}} = a_{\text{восст.}} = 1$ );  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $a_{\text{окисл.}}$  — активность в растворе ионов окисленной формы;  $a_{\text{восст.}}$  — активность в растворе ионов восстановленной формы.

Для разбавленных растворов активности заменяют концентрациями. При условии, что в реакции участвуют ионы  $H^+$ , уравнение принимает вид

$$Eh = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}] [H^+]}{[\text{восст.}]}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что окислительно-восстановительный потенциал зависит от соотношения концентраций ионов окисленной и восстановленной форм элемента в растворе. Величина  $Eh$  возрастает с повышением концентрации окисленной формы и с понижением концентрации восстановленной формы. Следовательно, чем меньше концентрация окисленной формы, тем ниже величина  $Eh$  и тем труднее восстановить ионы данного элемента. Аналогичный эффект вызывает повышение pH раствора (при участии в реакции ионов  $H^+$ ).

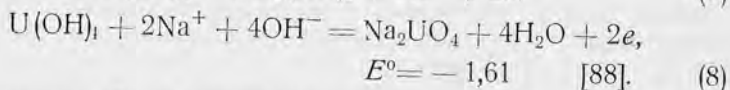
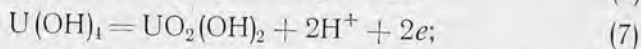
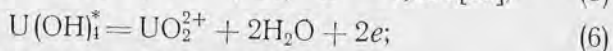
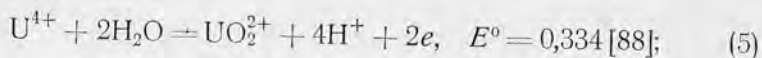
При экспериментальном исследовании равновесий окислительно-восстановительных реакций определяют концентрации ионов в растворе после достижения системой равновесия. При качественном изучении процессов восстановления (окисления) ионов какого-либо элемента необходимо знать хотя бы их концентрации в исходном растворе. Если в результате реакции из раствора выпадают твердые фазы, то, зная их состав (т. е. подтвердив факт восстановления), можно говорить о направлении

окислительно-восстановительной реакции при данных концентрациях ионов.

На величину  $Eh$  влияет осаждение труднорастворимых соединений или комплексообразование в растворе. Например, если в комплексы связывается окисленная форма элемента, концентрация свободных ее ионов уменьшается. Это приводит к понижению окислительно-восстановительного потенциала. Образование комплексных соединений восстановленной формы вызывает повышение  $Eh$ , т. е. благоприятствует восстановлению.

Окислительно-восстановительный потенциал меняется с температурой (как в сторону понижения, так и в сторону повышения), при которой протекает реакция. Однако экспериментальные данные, характеризующие эту зависимость, очень немногочисленны и относятся к температурам ниже  $100^{\circ}\text{C}$ .

В системе  $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$  при отсутствии комплексообразователей могут протекать следующие основные окислительно-восстановительные реакции:



Уравнением (5) обычно выражают равновесие в сильноокислой среде, в которой концентрации ионов  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  могут изменяться в широких пределах. При этом в соответствии с уравнением (4) величина  $Eh$  системы понижается с увеличением рН раствора. Изменение величины  $Eh$  при нейтрализации раствора до рН гидролиза  $\text{U}^{4+}$  и далее —  $\text{UO}_2^{2+}$  будет зависеть от отношения  $[\text{U}^{4+}]:[\text{UO}_2^{2+}]$  в исходном растворе. Начальная концентрация ионов  $\text{U}^{4+}$  в кислом растворе может значительно превышать концентрацию, равновесную с осадком  $\text{U}(\text{OH})_4$ . Тогда нейтрализация раствора до рН=2 вызовет выпадение в осадок большей части  $\text{U}^{\text{IV}}$ . При дальнейшем повышении рН равновесие определяют уравнением (6) и величина  $Eh$  не зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$ . При рН=4—5 начинается гидролиз уранил-ионов и выпадение в осадок  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . Это приводит к изменению концентрации в растворе шестивалентного урана. Равновесие между окисленной и восстановленной формами урана выражается уравнением (7), а в сильнощелочной среде, где образуются уранаты, — уравнением (8). Величина  $Eh$ , как и в кислой области, зависит от рН раствора.

\* При повышенных температурах в водных растворах во многих случаях образуются не гидроокиси, а безводные окиси металлов.



При малых начальных концентрациях  $U^{4+}$  и  $UO_2^{2+}$ , близких к концентрациям, равновесным с соответствующими осадками гидроокисей, гидролиз не будет приводить к их значительным изменениям. В этом случае для любого значения рН справедливо уравнение (5). Горизонтального участка, параллельного оси рН, на кривой изменения  $Eh$  не будет.

Величина  $E^0$  позволяет оценить зависимость концентрации различных ионов в растворе от  $Eh$ . Например, в том случае, если справедлива реакция (5) для понижения концентрации в растворе  $UO_2^{2+}$  в 10 раз, необходимо уменьшение потенциала примерно на 30 мв. С другой стороны, с изменением рН раствора на единицу величина  $Eh$  меняется примерно на 115 мв.

Экспериментальные данные, характеризующие зависимость величины  $Eh$  от рН и состава раствора, приведены на рис. 10 [89]. В опытах использовали хлористые и серноокислые растворы, содержавшие эквимольные количества  $U^{VI}$  и  $U^{IV}$  при общей концентрации урана  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Растворы титровали щелочью с одновременным измерением рН и  $Eh$ . При определении  $Eh$  карбонатных растворов кислый раствор хлоридов или сульфатов  $U^{4+}$  и  $UO_2^{2+}$  вводили в раствор, содержавший избыток  $Na_2CO_3$ . Общая концентрация солей  $NaCl + Na_2CO_3$  или  $Na_2SO_4 + Na_2CO_3$  составляла при этом 0,1 н.

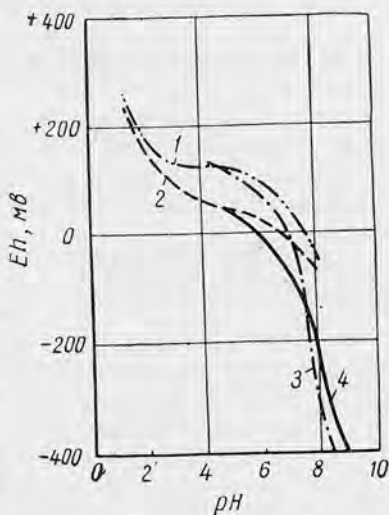


Рис. 10. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала пары  $U^{VI}/U^{IV}$  от рН и состава раствора,  $t=20^{\circ}C$ :

1 — хлоридный раствор; 2 — сульфатный раствор; 3 — хлоридный раствор, содержащий карбонаты; 4 — сульфатный раствор, содержащий карбонаты; по Т. Н. Поповой.

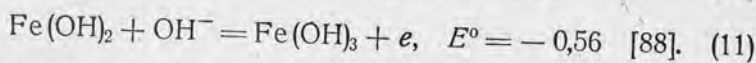
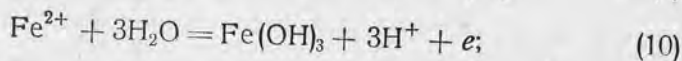
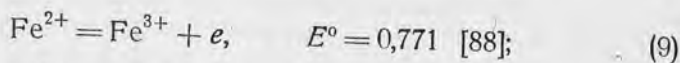
Как следует из рис. 10, при одних и тех же значениях рН величина  $Eh$  в хлоридных растворах несколько выше, чем в сульфатных. Предполагается, что это обусловлено несколько большей устойчивостью сульфатных комплексов  $U^{VI}$ . При  $pH > 5$  величина  $Eh$  понижается с уменьшением концентрации водородных ионов. Для этой области рН справедливо уравнение (7).

В карбонатных растворах при  $pH > 7$  окислительно-восстановительный потенциал резко падает. Это связано с образованием уранил-карбонатных комплексов, которое приводит к понижению концентрации в растворе свободных ионов  $UO_2^{2+}$ . При  $pH > 8$  кривые становятся более пологими. Последнее объясняется комплексообразованием  $U^{IV}$ .

Приведенные данные наглядно показывают, что восстановить  $U^{VI}$  в слабощелочной среде значительно труднее, чем в кислой, а в карбонатных растворах (при  $pH > 7$ ) — труднее, чем в растворах, не содержащих карбонатов щелочных металлов.

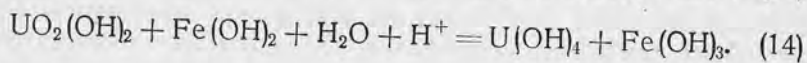
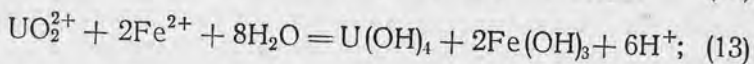
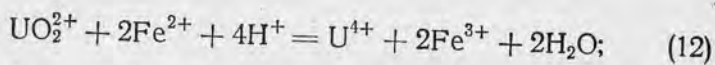
### ВОССТАНОВЛЕНИЕ $U^{VI}$ ДВУХВАЛЕНТНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Равновесия в системе  $Fe^{III}/Fe^{II}$  при отсутствии комплексообразователей определяют следующими уравнениями:



Как следует из уравнения (9), величина  $Eh$  в сильноокислой среде зависит только от концентраций в растворе ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , но не зависит от  $pH$  раствора. Это же уравнение справедливо и для слабокислой — слабощелочной среды, однако лишь при том условии, когда  $[Fe^{3+}]$  и  $[Fe^{2+}]$  ниже тех концентраций, которые могут находиться в равновесии с осадками  $Fe(OH)_3$  и  $Fe(OH)_2$ . В противном случае с повышением  $pH$  в осадок выпадают гидроокиси. Это вызывает изменение концентрации ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в растворе и соответственно окислительно-восстановительного потенциала. Образование  $Fe(OH)_3$  в сульфатных растворах при нормальных условиях начинается при  $pH = 2,2-2,7$ , а  $Fe(OH)_2$  — при  $pH = 5,5$ . В соответствующих областях  $pH$  равновесие определяют уравнениями (10) и (11).

Рассмотрим систему  $U^{VI}/U^{IV}-Fe^{III}/Fe^{II}$ . Гидролиз ионов  $Fe^{3+}$  и  $U^{4+}$ , с одной стороны, и  $Fe^{2+}$  и  $UO_2^{2+}$ , с другой, происходит примерно при одних и тех же значениях  $pH$ . Равновесие в системе при отсутствии комплексообразователей можно выразить уравнениями:



Из сопоставления величин  $E^{\circ}$  систем  $U^{VI}/U^{IV}$  и  $Fe^{III}/Fe^{II}$  следует, что в кислой среде (в области  $pH$ , в которой не образуются гидроокиси) четырехвалентный уран должен окисляться иона-

ми  $\text{Fe}^{3+}$ . Это подтверждается и результатами экспериментальных исследований [90, 91].

По экспериментальным данным, потенциалы системы  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  в области  $\text{pH}=2-5$  при комнатной температуре значительно выше, чем системы  $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$  [92, 93, 89]. Несмотря на зависимость величины  $Eh$  при любом данном значении  $\text{pH}$  от исходных концентраций, большая разница в величинах  $Eh$  той и другой системы показывает, что в слабокислой среде равновесие реакции (13) при нормальных условиях также сдвинуто в сторону окисления  $\text{U}^{\text{IV}}$ . Вместе с тем при  $\text{pH}>5-6$  можно, по-видимому,  $\text{U}^{\text{VI}}$  восстанавливать двухвалентным железом.

Равновесия окислительно-восстановительных реакций в системе  $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}-\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  при повышенных температурах почти не изучены. Мы провели некоторые эксперименты по восстановлению  $\text{U}^{\text{VI}}$  двухвалентным железом в сульфатных растворах. Навеску  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  помещали в ампулу объемом 5—8 мл, наполненную раствором  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , после чего из ампулы откачивали воздух и запаивали.

В холостых опытах, проведенных с раствором сульфата железа при отсутствии в нем урана, образовались ничтожные количества окислов  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Состояние равновесия и концентрации урана и железа в растворе не определяли. Таким образом, результаты опытов дают представление лишь о направлении и скорости реакции при данных исходных концентрациях реагентов. Восстановлению урана способствует увеличение соотношения  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{U}^{\text{VI}}$  в исходном растворе и повышение температуры. Так, нагревание раствора, содержавшего 10 г/л U и 0,6 г/л Fe при  $150^\circ\text{C}$  (27 ч), привело к выпадению в осадок небольшого количества трехвалентного железа. При  $190^\circ\text{C}$  за то же время из раствора выпали  $\text{UO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При  $240^\circ\text{C}$  эти окислы образовались за 6 ч, причем в больших количествах. При более высоких соотношениях  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{U}^{\text{VI}}$  в исходном растворе взаимодействие происходит уже в процессе разогревания до  $240^\circ\text{C}$ .

По данным рентгенометрического анализа, осадок, образующийся в процессе реакции, состоит из гематита и двуокиси урана. Последняя имеет довольно высокий параметр решетки (5,44—5,45 Å) и дает очень тонкие и четкие линии на рентгенограммах.

В результате реакции  $\text{pH}$  растворов понижается на 1,5—2 единицы. Так, величина  $\text{pH}$  раствора, содержавшего 10 г/л U и 2 г/л Fe, уменьшилась после нагревания при  $240^\circ\text{C}$  за 6 ч с 2,7 до 1,2 [32]. Понижение  $\text{pH}$  и состав твердых фаз подтверждают, что уран восстанавливается по уравнению (13), хотя при повышенных температурах образуются не гидроокиси, а окислы урана и железа. Справедливость уравнения (13) при  $\text{pH}=1,2$  свидетельствует о значительном понижении  $\text{pH}$  начала гидролиза тяжелых металлов с ростом температуры.

В нейтральной и слабощелочной бескарбонатной среде  $UO_3$  может быть восстановлена гидратом закиси железа до  $UO_2$  при 140—150°C [27]. Исходное содержание  $U^{VI}$  в растворе составляет при этом сотые доли г/л (см. главу II).

В наших опытах по восстановлению и осаждению урана минералами (см. главу V) в качестве осадителей урана использовали, в частности, магнетит и роговую обманку. В их составе отсутствуют ионы  $CO_3^{2-}$ , а единственным восстановителем урана является  $Fe^{2+}$ . При 300°C  $U^{VI}$  восстанавливается и осаждается в виде  $UO_2$  магнетитом и роговой обманкой из водного раствора ураната натрия, не содержащего изначально каких-либо дополнительных ионов. Концентрации  $U^{VI}$ , так же как, по-видимому, и  $Fe^{II}$  в растворе при этом составляли 0,0 n г/л. Реакция раствора нейтральная или слабощелочная вследствие взаимодействия с роговой обманкой.

Кроме того, уран осаждается в результате восстановления пиритом. Восстановителями при этом служит как сульфидная сера, так и двухвалентное железо. О последнем свидетельствует образование значительных количеств окислов  $Fe^{3+}$  в результате реакции.

Данные о возможности восстановления  $U^{VI}$  двухвалентным железом в сильнощелочной бескарбонатной среде отсутствуют.

При нормальных условиях окислительно-восстановительный потенциал системы  $U^{VI}/U^{IV}$  в карбонатной среде резко понижается в результате образования уранилкарбонатных комплексов. Последнее, естественно, не исключает возможности восстановления шестивалентного урана. Однако сделать это значительно труднее, чем при отсутствии комплексообразователей, так как концентрации  $U^{VI}$  в карбонатных растворах, равновесные с восстановителем, должны быть более высокими.

Некоторые данные, характеризующие условия восстановления  $U^{VI}$  двухвалентным железом при незначительных концентрациях иона  $CO_3^{2-}$  в растворе, были получены в опытах по осаждению урана сидеритом. Образование  $CO_3^{2-}$  происходило в результате взаимодействия растворов с  $FeCO_3$ . По той же причине даже кислые растворы приобретали реакцию, близкую к нейтральной. Установлено, что при 100°C уран восстанавливается при концентрациях его в растворе более 0,001 г/л.

В карбонатных растворах при начальных концентрациях  $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$  3—10 г/л и  $p_{CO_2} = 12,4$  атм  $U^{VI}$  восстанавливается двухвалентным железом сидерита и магнетита при 300°C. В опытах, проводившихся при 200°C, продукты восстановления урана сидеритом не были обнаружены, хотя в этих условиях проведено 8 опытов продолжительностью до 110 ч. Не исключено, что восстановление происходит, но очень медленно. Вместе с тем на магнетите (3 г/л  $Na_2CO_3$ ;  $p_{CO_2}^{200^\circ} = 12,6$  атм) образовался тонкий налет  $UO_2$ . Следует отметить, что из этого нельзя сделать вывод

о возможности восстановления урана в аналогичных условиях сидеритом. Растворение последнего может существенно менять состав раствора и, следовательно, условия, в которых протекает реакция.

Концентрации  $U^{VI}$  в растворе в описанных опытах измерялись сотыми долями  $г/л$ .

Было проведено два опыта по восстановлению  $U^{VI}$  из раствора  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$  синтетическим карбонатом железа. Для получения  $FeCO_3$  использовали  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , к которому в небольшом избытке добавляли раствор  $Na_2CO_3$ . После образования  $FeCO_3$  раствор сливали и осадок один раз промывали дистиллированной водой. Эта операция, естественно, не приводила к полному удалению исходных реагентов из осадка, что едва ли влияло на результаты экспериментов.

Исходный раствор содержал карбонат натрия (10  $г/л$ ) и уранилтрикарбонат натрия (1  $г/л$  U). Степень наполнения составляла 0,6. Перед запайкой ампул через раствор в течение 20 мин пропускали  $CO_2$ . В обеих ампулах осадок  $FeCO_3$  после запайки имел светлую буроватую окраску вследствие частичного окисления.

Первую ампулу нагревали 114 ч при  $170^\circ C$ , вторую 114 ч при  $140^\circ C$ . В обоих опытах раствор, имевший первоначально желтую окраску, полностью обесцветился, а осадок стал темно-бурым. В холостом опыте (без  $FeCO_3$ ), проведенном за 114 ч при  $170^\circ C$ , осадок не образовался, а раствор сохранил желтую окраску. На рентгенограммах осадков после опытов, помимо резких линий сидерита, наблюдали сильно размытые линии  $UO_2$ , свидетельствовавшие о восстановлении  $U^{VI}$  (табл. 11). Двухвалентный уран имеет параметр решетки  $5,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Равновесие в системе  $U^{VI}/U^{IV}-Fe^{III}/Fe^{II}$  при высоких концентрациях  $Na_2CO_3$  в растворе изучал Г. Б. Наумов [26]. При исходных концентрациях  $U^{IV}$ , равных 7—10  $г/л$ , и  $Na_2CO_3$ , равных 40—70  $г/л$ , в атмосфере  $CO_2$  при комнатной температуре практически весь уран в присутствии  $Fe^{III}$  переходит в шестивалентное состояние. Таким образом, равновесие в системе резко смещено в сторону окисления  $U^{IV}$  и восстановления  $Fe^{III}$ . Равновесные концентрации шестивалентного урана в указанных условиях не ниже 7—10  $г/л$ .

В другой работе Г. Б. Наумова [25] приведены интересные данные о влиянии температуры на равновесие в системе  $U^{VI}/U^{IV}-Fe^{III}/Fe^{II}$  в 0,4 н. растворе  $NaHCO_3$ . Опыты проводили под давлением 500  $кг/см^2$  в стальном экзоклаве, стенки которого не предохраняли от воздействия раствора. Вследствие этого, как отмечает автор, они были покрыты налетом магнетита. Таким образом, в системе был избыток двух- и трехвалентного железа. Исходными реагентами служили гидроокиси  $U^{IV}$  и  $Fe^{III}$ , которые находились в 0,4 н. растворе (34,4  $г/л$ )  $NaHCO_3$ . Кроме того,

Таблица 11

Межплоскостные расстояния и интенсивность линий продуктов взаимодействия  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{U}^{\text{VI}}$  в карбонатной среде

Продукты синтеза при 140°C, в течение 114 ч		Уранинит [94]		Силерит [94]	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1 (широкая)	4,79				
2 (широкая)	4,19				
1	3,63			6	3,592
1	3,43			1	1,330
4 широкая	3,10	10	3,147		
1	2,99				
5 (острая)	2,80			10	2,791
2	2,719				
3 (острая)	2,539	6	2,728	1	2,572
2	2,458				
1	2,367			6	2,348
1	2,271				
2	2,133			7	2,135
1	2,108				
2 (острая)	1,969			6	1,966
3 (широкая)	1,917	8	1,928		
2	1,800			5	1,799
6 (острая)	1,737			9	1,733
1 (широкая)	1,639	8	1,645		
3 (широкая)	1,617				
1	1,574	2	1,575		
1	1,554			2	1,527
2	1,509			4	1,505
4	1,487				
(2 острая)	1,426			4	1,426
				1	1,396
				1	1,377
3	1,354	2	1,364	4	1,355
1	1,328				
1	1,282			2	1,282
		4	1,251		
		1	1,220	2	1,227
1	1,199			3	1,199
				2	1,176
1	1,125			2	1,127
		5	1,113		
1	1,094			6	1,087
1	1,083			4	1,071

проводили холостые опыты с  $\text{U}(\text{OH})_4$ . При температурах 100—150°C концентрация урана в растворе в этих опытах (рис. 11, кривая 1) составляла около 0,1 г/л (при концентрации  $\text{U}^{\text{IV}}$ , не превышавшей 0,002 г/л). Это свидетельствует о значительном окислении  $\text{U}^{\text{IV}}$ , которое вызывали следы кислорода в растворе и взаимодействие урана с трехвалентным железом стенок реактора. Учитывая небольшой объем реактора (15 мл) и

меры предосторожности, которые принимали для удаления из системы кислорода воздуха, можно сделать вывод, что основное значение имело влияние  $Fe^{II}$ .

В присутствии  $Fe(OH)_3$  концентрации урана в растворе значительно повышаются (см. рис. 11, кривая 2). Это вполне понятно, так как осажденная гидроокись трехвалентного железа отличается от кристаллического магнетита, образующегося на стенках эвзоклава несколько более высоким содержанием  $Fe^{3+}$  и в силу своей дисперсности более высокими скоростями растворения и растворимостью.

Повышения же содержания в растворе  $Fe^{3+}$  способствует окислению урана. Вместе с тем с ростом температуры концентрация урана в растворе с  $Fe(OH)_3$  понижается. При  $175^\circ C$  она всего вдвое превышает концентрацию урана в растворе из холостого опыта, которая также несколько ниже, чем при  $100-150^\circ C$ . При  $200^\circ C$  концентрации урана в растворе с  $Fe(OH)_3$  и в холостом опыте становятся равными. Они в 2—3 раза меньше тех концентраций, которые получили в холостых опытах, проводившихся при  $100-150^\circ C$ . Дальнейшее повышение температуры до  $225^\circ C$  приводит к падению концентраций урана практически до нуля.

Полученные данные, как отмечает Г. Б. Наумов, свидетельствуют о том, что в растворах указанного состава при температурах до  $200^\circ C$  равновесие в рассматриваемой системе сдвинуто в сторону окисления  $U^{IV}$ . Этот вывод справедлив для концентраций  $U^{VI}$  в растворе менее  $\sim 0,4$  г/л при  $100^\circ C$  и менее  $\sim 0,03$  г/л при  $200^\circ C$ . Поскольку неизвестно, являются ли концентрации урана, полученные в экспериментах, равновесными концентрациями\*, нельзя сказать, будет ли окисляться  $U^{IV}$  при концентрациях шестивалентного урана, превышающих указанные, или, наоборот, последний будет при этом восстанавливаться. Если величины, полученные Г. Б. Наумовым, соответствуют равновесным концентрациям, должен восстанавливаться  $U^{VI}$ .

Отмеченное обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. Последние, однако, свидетельствуют о том, что равновесные концентрации  $U^{VI}$  независимо от их абсолютных значений понижаются с ростом температуры\*\*. Сопо-

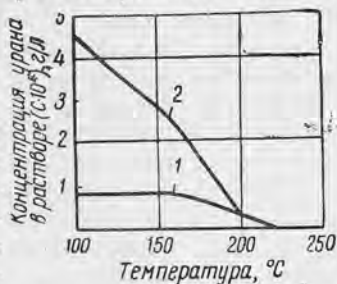


Рис. 11. Зависимость концентрации урана в 0,4 п. растворе  $NaHCO_3$  над осадком  $U(OH)_4$  (1) и  $U(OH)_4 + Fe(OH)_3$  (2) от температуры,  $P=500$  кг/см<sup>2</sup>,  $f=1$ ; по Г. Б. Наумову.

\* В работе [25] не указана даже продолжительность описанных опытов.  
 \*\* Следует учитывать, что с повышением температуры скорость химических реакций возрастает.

ставление данных, полученных для 100—175 и 200—225°C, позволяет сделать вывод, что равновесные концентрации  $U^{VI}$  при температурах, превышающих 200°C в растворах с высокими содержаниями карбоната (бикарбоната) натрия, довольно малы ( $< 1 \cdot 10^{-2}$  г/л), т. е. равновесие в этих условиях сдвинуто в сторону восстановления  $U^{VI}$ . Таким образом, результаты экспериментов, приведенные в работах [25, 26], иллюстрируют эффективное влияние температуры на равновесие окислительно-восстановительных реакций. Это влияние нельзя объяснить устойчивостью уранилкарбонатных комплексов в растворе при низких температурах и их разрушением при повышенных. Растворимость  $UO_3$  в 0,4 н. растворе  $NaHCO_3$  при 200—225°C и давлении 500 кг/см<sup>2</sup> (т. е. в тех же условиях, в которых изучали окислительно-восстановительную реакцию) составляет 5—10 г/л  $U$  (см. рис. 6). Эти величины, в 100—200 раз превышающие растворимость  $UO_3$  в чистой воде, свидетельствуют о том, что  $U^{VI}$  связан в растворе в уранилкарбонатные комплексы. Тем не менее равновесные концентрации  $U^{VI}$  в присутствии  $Fe^{II}$  и  $Fe^{III}$  по крайней мере на два порядка ниже. Очевидно, что при достаточно высоких температурах комплексообразование практически не препятствует восстановлению урана. Об этом же свидетельствуют и результаты наших опытов по восстановлению  $U^{VI}$  двухвалентным железом в растворе  $Na_4[UO_2(CO_3)_3] + Na_2CO_3$ . Разложение комплекса и выпадение урана в осадок в отсутствие железа не произошло даже при 170°C, тогда как восстановление  $U^{VI}$  наблюдалось уже при 140°C.

Экспериментальные данные в целом показывают, что при повышенных температурах и давлениях  $U^{VI}$  восстанавливается двухвалентным железом в кислой, нейтральной и щелочной средах. Повышение температуры значительно расширяет область рН, благоприятную для восстановления. Комплексообразование в карбонатных растворах, если и препятствует восстановлению, то только при температурах ниже 150—200°C. Однако и в этой области температур повышение равновесных концентраций  $U^{VI}$  в карбонатных растворах в присутствии  $Fe^{II}$  и  $Fe^{III}$ , по-видимому, сравнительно невелико. При более высоких температурах комплексообразование практически не влияет на восстановление  $U^{VI}$  двухвалентным железом.

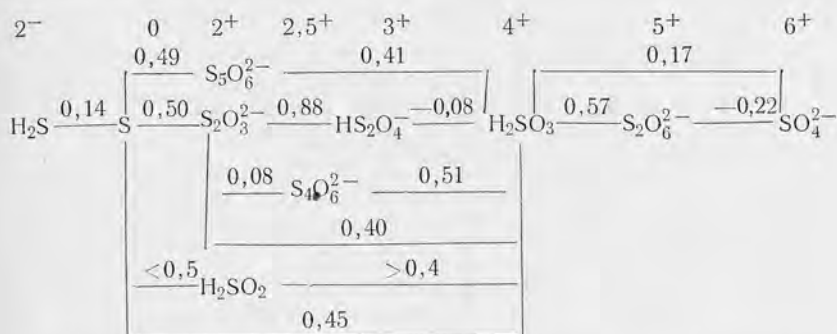
## ВОССТАНОВЛЕНИЕ $U^{VI}$ СЕРОЙ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯМИ

### Общие сведения

Валентность серы может меняться от 2<sup>-</sup> до 6<sup>+</sup>. Возможность окисления серы, участвующей в виде того или иного соединения в окислительно-восстановительной реакции, до различных валентных состояний, склонность к образованию поликислот и их производных не позволяют привести реакций, которые могут



протекать в системе уран—сера. Самое общее представление о возможной роли и превращениях соединений серы в окислительно-восстановительных процессах дает схема нормальных потенциалов систем в кислой среде [88]:



В литературе имеются некоторые сведения о возможности восстановления U<sup>VI</sup> соединениями серы при комнатной температуре. Действие H<sub>2</sub>S на кислые растворы, содержащие уранил-ион, не вызывает образование осадка. Последний выпадает только после подщелачивания раствора [95]. Описано восстановление диураната натрия сероводородом, вероятно, в слабокислой среде [27]. В одной из работ [96] сделан вывод о том, что трехокись урана восстанавливается H<sub>2</sub>S до двуокиси в щелочном, нейтральном и слабокислом растворах. Следует отметить, что условия проведения опытов, прежде всего pH раствора, в этой работе также строго не контролировали. Имеется указание, что сероводород не действует на Na<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], находящийся в растворе [68]. Вместе с тем уран может быть восстановлен в карбонатных растворах гидросульфитом натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [65].

### Восстановление U<sup>VI</sup> сероводородом и элементарной серой

Мы изучали условия восстановления U<sup>VI</sup> сероводородом в кислой и нейтральной средах и элементарной серой в кислой среде. Генератором сероводорода в опытах служил Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (см. главу I). Количество сульфида алюминия брали из такого расчета, чтобы при стехиометрическом содержании в нем серы начальная плотность H<sub>2</sub>S в газовой фазе при  $f=0,5$  составляла 0,0085 г/см<sup>3</sup> после полного разложения Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В действительности содержание серы в сульфиде алюминия было, видимо, ниже теоретического. В процессе опыта сероводород расходовался на восстановление урана. Предполагается, что фактическая плотность H<sub>2</sub>S в газовой фазе после охлаждения ампулы составляла не более половины указанной величины. Этой плотности отвечает  $p_{H_2S} \approx 3$  ат при 20°C, которое оценивается как возможный

верхний предел. О нижнем пределе достоверно известно лишь то, что сероводород после опыта всегда присутствовал в ампулах в свободном состоянии, т. е. находился в избытке по отношению к урану.

Опыты по восстановлению  $U^{VI}$  сероводородом в кислой среде проводили в ампулах с боковым отростком, в который помещали навеску  $Al_2S_3$ . Исходная концентрация урана в растворе  $UO_2SO_4$  составляла 10 г/л, степень наполнения  $f$  равнялась 0,5.

Пропускание  $H_2S$  через раствор  $UO_2SO_4$  при нормальных условиях приводит к понижению величины его pH от 2,7 до 1,5. При длительном стоянии при комнатной температуре (на свету) запаянных ампул с раствором  $UO_2SO_4$  и  $Al_2S_3$  в боковом отростке желтая окраска раствора превращается в зеленую, что свидетельствует о восстановлении  $U^{VI}$ . Однако выпадение в осадок  $UO_2$  начинается только при  $50^\circ C$  [28].

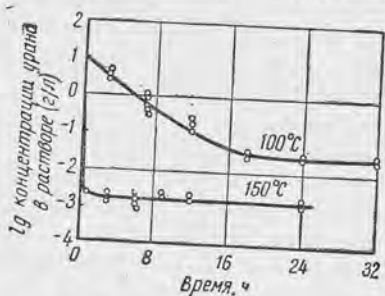


Рис. 12. Зависимость концентрации урана в сульфатном растворе в присутствии  $H_2S$  от времени нагревания. Исходный раствор:  $UO_2SO_4$  (10 г/л U); по Р. П. Рафальскому.

Результаты проведенных нами экспериментов показывают, что при  $100^\circ C$  равновесие между раствором и осадком достигается приблизительно за сутки, а при  $150^\circ C$  — менее чем за 1 ч (рис. 12). Равновесные концентрации урана в растворе понижаются более чем на порядок в интервале  $100-150^\circ C$  и в 4 раза — в интервале  $150-320^\circ C$  (рис. 13, кривая 1). Концентрация урана в растворе при  $320^\circ C$  составляет 0,0003 г/л.

В одном опыте количество  $H_2S$  было заведомо недостаточно для восстановления всего урана, присутствовавшего в растворе. Начальная плотность  $H_2S$  не превышала  $0,00024 \text{ г/см}^3$ \* а  $p_{H_2S}^{20^\circ} = 0,17 \text{ ат}$ . Фактически количество сероводорода в этом опыте было, очевидно, значительно ниже расчетного. Помимо недостатка серы в  $Al_2S_3$  в данном случае могло иметь большое значение частичное его разложение при взвешивании и последующем снаряжении ампулы, так как навеска  $Al_2S_3$  представляла собой крупишку весом менее 0,001 г.

В результате нагревания ампулы при  $150^\circ C$  в течение 4 ч из раствора выпало заметное количество обычного черного осадка. Последнее свидетельствует о восстановлении  $U^{VI}$  даже при очень небольших концентрациях  $H_2S$  в системе.

Условия восстановления  $U^{VI}$  сероводородом при повышенных температурах изучал также Миллер [28]. Судя по тому, что пос-

\* Для восстановления всего урана, находившегося в ампуле, начальная плотность  $H_2S$  должна была составлять  $\sim 0,0015 \text{ г/см}^3$ .

ле восстановления при  $\sim 120^\circ\text{C}$  (минимальная температура, для которой приведена концентрация урана) в растворе оставалось около 30 г/л урана, начальная концентрация  $\text{UO}_2\text{SO}_4^*$  была в несколько раз выше, чем в наших экспериментах. Этим объясняются более высокие величины содержания урана в растворе, полученные Миллером (15,2 г/л при  $150^\circ\text{C}$ ; 0,02 г/л при  $215^\circ\text{C}$ ). Зависимость равновесных концентраций урана, остающегося в растворе после восстановления, от исходной концентрации (рН) раствора  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  была установлена при восстановлении урана элементарной серой.

В опытах по восстановлению  $\text{U}^{\text{VI}}$  серой [83] навеску последней помещали в кварцевую пробирку небольшого диаметра, которая находилась в ампуле с раствором  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и предотвращала соприкосновение его с серой. Исходное мольное отношение  $\text{S} : \text{U}$  было  $\gg 1$  и не влияло на содержание урана в растворе. Было установлено, что восстановление  $\text{U}^{\text{VI}}$  серой происходит с заметной скоростью лишь при  $360^\circ\text{C}$  [97]. Поэтому для получения данных при температурах ниже  $360^\circ\text{C}$  ампулы сначала выдерживали при  $360^\circ\text{C}$  и лишь после этого при заданной температуре. С целью определения времени, необходимого для достижения равновесия в системе при различных условиях, проводили многочисленные эксперименты. На основании их результатов приняли следующее время выдержки: 48 ч при 360, 300 и  $200^\circ\text{C}$ , 72 ч — при  $150^\circ\text{C}$ . Время предварительной выдержки при  $360^\circ\text{C}$  перед нагреванием при  $150\text{--}300^\circ\text{C}$  составляло 48 ч. Установили, что повторная выдержка при  $360^\circ\text{C}$  после нагревания при  $200^\circ\text{C}$  возвращает систему в первоначальное состояние (рис. 14), т. е. что необратимые реакции в системе в области температур  $200\text{--}360^\circ\text{C}$  не имеют места.

\* В работе [28] не указана начальная концентрация  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и количество  $\text{H}_2\text{S}$ , находившегося в системе. Величина рН растворов (видимо, до опыта) была равна 2.

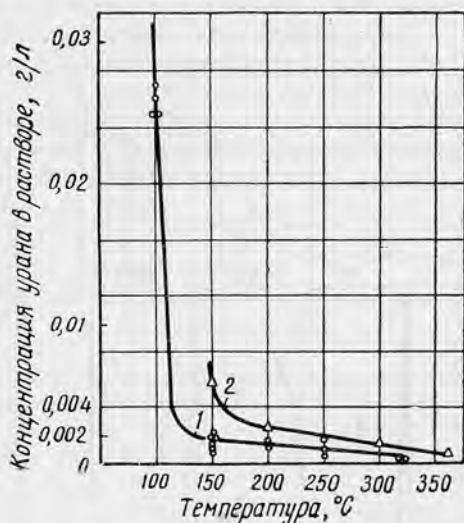


Рис. 13. Зависимость концентрации урана в растворе после восстановления от температуры. Исходный раствор:  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (10 г/л U):

1 — восстановитель  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2 — восстановитель S; по Р. П. Рафальскому, А. Д. Власову и И. В. Никольской.

Результаты опытов показывают, что концентрация урана в растворе, который находится в равновесии с осадком, понижается более чем в 10 раз с увеличением температуры от 150 до 350°C (см. рис. 13, кривая 2) \*.

Зависимость равновесной концентрации урана от температуры в присутствии элементарной серы такая же, как и в присутствии  $H_2S$ , но в последнем случае концентрации несколько ниже. Это понятно, так как сероводород более энергичный восстановитель по сравнению с серой, что следует из соотношения окислительно-восстановительных потенциалов.

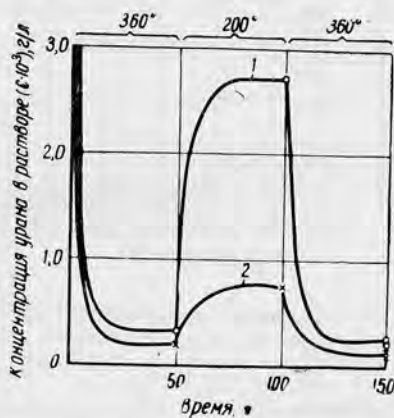


Рис. 14. Зависимость концентрации урана в растворе в присутствии серы от температуры:

1 — исходный раствор:  $UO_2SO_4$  (10 г/лU),  
2 — 5 г/л U; по Р. П. Рафальскому, А. Д. Власову, И. В. Никольской.

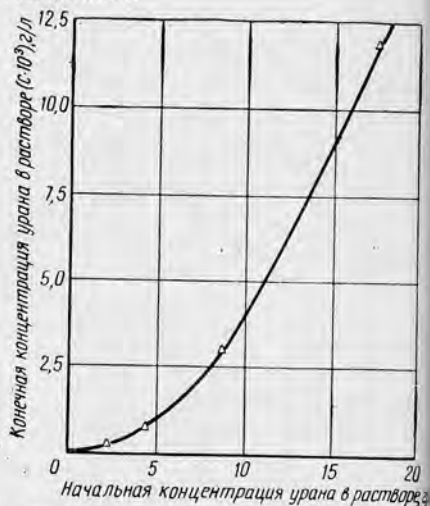


Рис. 15. Зависимость концентрации урана после восстановления серой от концентрации урана в исходном растворе  $UO_2SO_4$ ;  $t=200^\circ C$  по Р. П. Рафальскому, А. Д. Власову, И. В. Никольской.

В опытах по восстановлению урана элементарной серой было установлено, что равновесная концентрация урана в растворе при повышенных температурах зависит от исходной концентрации  $UO_2SO_4$  (рис. 15). Последнее, видимо, обусловлено понижением pH растворов с увеличением исходной концентрации.

После восстановления урана серой в растворе определяли не только общую концентрацию урана, но и концентрацию  $U^{IV}$  [83]. Последняя в опытах, проводившихся при 200 и 350°C, оказалась равной примерно  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л. Несмотря на малую точность определения концентраций  $U^{IV}$ , полученные данные свидетельствуют

\* Кривые, приведенные на рис. 13 (2) и 15 построены по средним величинам, каждая из которых выведена из данных многочисленных параллельных опытов. Отклонения результатов отдельных экспериментов от среднего арифметического были в пределах 25% при концентрациях урана  $> 1 \cdot 10^{-3}$  г/л, но иногда превышали эту величину при меньших концентрациях.

о том, что они намного ниже концентраций  $U^{VI}$ . Таким образом, при повышенных температурах в присутствии восстановителя (элементарная сера) в состоянии равновесия с осадком находится в растворе преимущественно шестивалентный уран.

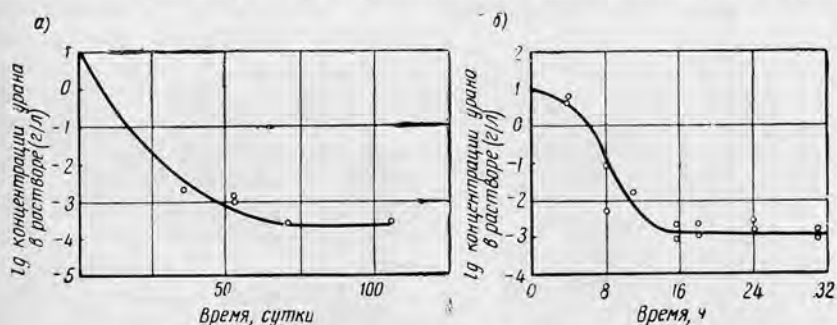
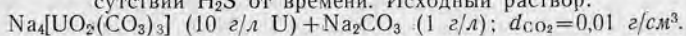


Рис. 16. Зависимость концентрации урана в карбонатном растворе в присутствии  $H_2S$  от времени. Исходный раствор:



а —  $t \approx 20^\circ C$ ; б —  $t = 120^\circ C$ .

Весьма любопытно, что это относится к растворам, не содержащим анионов, с которыми  $U^{VI}$  мог бы связываться в более или менее прочные комплексы.

Возвращаясь к результатам опытов по восстановлению  $U^{VI}$  сероводородом, следует отметить, что ранее мы сделали вывод о том, что полученные величины отражают концентрации в растворе главным образом  $U^{IV}$  [32]. Впоследствии проводили эксперименты при  $320^\circ C$ , результаты которых свидетельствуют о понижении концентрации урана в растворе с ростом температуры. На основании данных этих опытов, так же как и опытов по восстановлению  $U^{VI}$  элементарной серой, можно сделать вывод, что после восстановления  $H_2S$  уран также находится в растворе в шестивалентной форме.

Сероводород восстанавливает  $U^{VI}$  и в карбонатных растворах. Пропускание  $H_2S$  через растворы  $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$  приводит к понижению величины рН до 6,5—7,5 [32], изменению окраски и выпадению черного осадка. Присутствие в растворе свободного  $Na_2CO_3$  и увеличение его концентрации замедляет процесс. При значительном содержании  $Na_2CO_3$  образование осадка начинается лишь через 2—3 ч. Можно предполагать, что отсутствие восстановления в уранилкарбонатных растворах при пропускании через них  $H_2S$ , которое отмечается в работе [68], объясняется высоким содержанием в растворе свободного  $Na_2CO_3$  и недостаточной продолжительностью эксперимента.

В опытах, которые проводили в запаянных ампулах, исходные растворы имели состав 10 г/л  $U$   $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$  +

+1 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кроме того, в ампулу вводили углекислый газ, получавшийся разложением  $\text{CaCO}_3$ . Начальная плотность  $\text{CO}_2$  в расчете на объем газовой фазы ( $f=0,5$ ) была равна  $0,01 \text{ г/см}^3$ . Сероводород вводили в ампулу намораживанием.

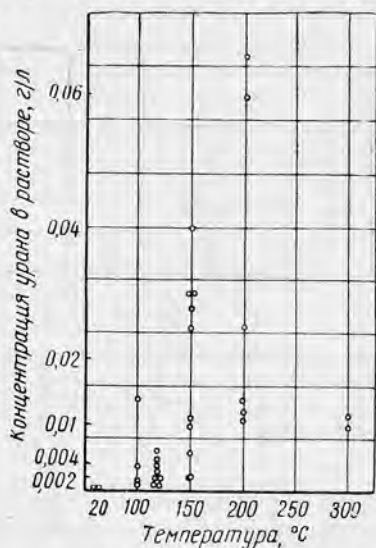


Рис. 17. Зависимость концентрации урана в растворе после восстановления  $\text{H}_2\text{S}$  от температуры.

Исходный раствор:

$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (10 г/л U) +  
 $+\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1г/л);  $d_{\text{CO}_2} =$   
 $=0,01 \text{ г/см}^3$ ; по Р. П. Рафальскому.

В результате длительного стояния запаянных ампул при комнатной температуре в растворе остается  $0,0003 \text{ г/л}$  урана. В этих условиях система достигает равновесия примерно в течение 70 суток (рис. 16, а). Повышение температуры резко ускоряет процесс и при  $120^\circ\text{C}$  равновесие наступает уже через 16 ч (см. рис. 16, б). В интервале температур  $20\text{--}200^\circ\text{C}$  средняя концентрация урана повышается почти в 100 раз (рис. 17). Это кажется странным, если исходить из результатов всех остальных опытов по восстановлению урана, которые свидетельствуют о понижении содержания урана в растворе с ростом температуры за счет более полного восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$ . Обращает внимание большой разброс точек, полученных в параллельных опытах. Последний может быть обусловлен рядом причин, в частности образованием коллоидов при повышенных температурах и, возможно, неполным наморажива-

нием  $\text{H}_2\text{S}$  в ампулу в некоторых опытах.

В опыте, который проводили при недостатке  $\text{H}_2\text{S}$  по отношению к урану (в ампуле с боковым отростком), расчетная начальная плотность  $\text{H}_2\text{S}$  составляла  $0,00018 \text{ г/см}^3$ . В результате нагревания при  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 ч выпало заметное количество обычного черного осадка. Запах  $\text{H}_2\text{S}$  после опыта не ощущался. Уран восстановился в условиях, в которых в отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  не выпадает в осадок  $\text{U}^{\text{VI}}$  в результате разрушения  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . С другой стороны, количество  $\text{H}_2\text{S}$  в ампуле было очень невелико. Поэтому он не мог существенно изменить pH раствора, который к тому же имел нейтральную или слабокислую реакцию, обусловленную присутствием  $\text{CO}_2$ . Таким образом, описанный опыт также подтверждает возможность восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$  при повышенных температурах в условиях, благоприятных для существования уранилкарбонатных комплексов.

В нескольких опытах, проведенных при  $200^{\circ}\text{C}$ , исходная концентрация урана в растворе составляла  $1 \text{ г/л}$ , а концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $10 \text{ г/л}$ . Количество  $\text{H}_2\text{S}$  было тем же, что и в остальных опытах. В растворе указанного состава после восстановления

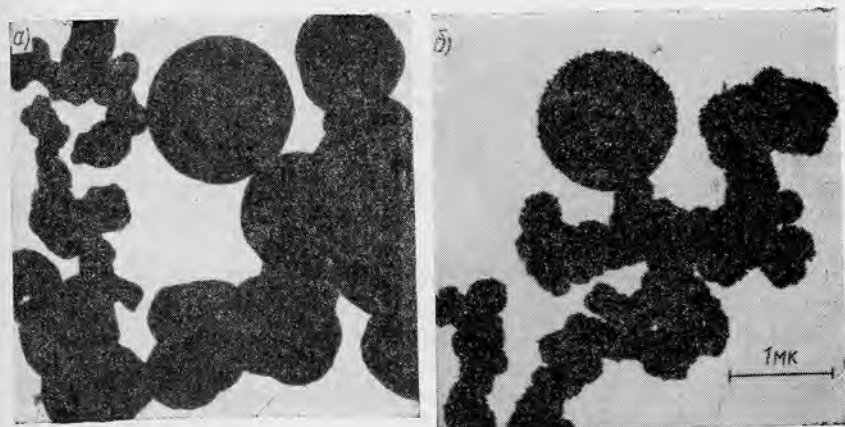


Рис. 18. Морфология выделений  $\text{UO}_2$ , осажденной  $\text{H}_2\text{S}$  из растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  ( $10 \text{ г/л U}$ ). Вид в электронном микроскопе:

*a* —  $150^{\circ}\text{C}$ ; 112 ч; *б* —  $280^{\circ}\text{C}$ ; 30 мин; по Р. П. Рафальскому и Ю. М. Кандыкину.

остается несколько меньше урана, чем при большом исходном содержании  $\text{U}^{\text{VI}}$  и малом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , — от  $0,006$  до  $0,016 \text{ г/л}$  (среднее по 4 опытам —  $0,009 \text{ г/л}$ ).

Некоторые данные о восстановлении  $\text{U}^{\text{VI}}$  в карбонатных растворах имеются в работе Миллера [28], в опытах которого при  $25^{\circ}\text{C}$  в растворе после восстановления оставалось меньше  $0,00024 \text{ г/л}$  урана. В работе не указаны состав исходного раствора и количество  $\text{H}_2\text{S}$  в системе, что затрудняет сопоставление приведенных в ней данных с результатами наших опытов.

Осадки, получавшиеся при восстановлении  $\text{U}^{\text{VI}}$  сероводородом, изучали с помощью электронного микроскопа и рентгенометрического анализа. С целью получить препараты для наблюдений в электронном микроскопе осадок трижды промывали дистиллированной водой на стеклянном фильтре. После этого на последнем готовили суспензию осадка в воде. Каплю суспензии наносили на предметную сеточку, покрытую тонкой коллодиевой пленкой. После высушивания на воздухе при температуре около  $50^{\circ}\text{C}$  оставшиеся на пленке частицы осадка просматривали и фотографировали в электронном микроскопе ЭМЗ.

Восстановление урана  $\text{H}_2\text{S}$  в растворах  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  приводит к выпадению в осадок двуокиси урана, которая наблюдается на

дне ампулы в виде довольно плотного, слегка слежавшегося порошка. Окраска осадков меняется от темно-серой, почти черной при невысоких температурах опыта (100—150°C) до светло-бурой при температурах порядка 300°C.

Осадки, полученные при 150°C (время выдержки от 2,5 мин\* до 112 ч), обычно состоят из мелких округлых частиц диаметром 0,2—0,3 мк, собранных в цепочечные агрегаты, и более крупных шарообразных частиц диаметром до 1,5 мк (рис. 18, а и б). Крупные частицы чаще находятся в виде изолированных выделений, но иногда они образуют агрегаты, напоминающие цепочечные. В одном опыте указанная дифференциация по размерам выделений отсутствовала и осадок состоял из округлых частиц диаметром ~0,6 мк, образующих обычный для мелких частиц агрегат [32].

Осадок, полученный при 280°C в течение 30 мин, отличался мелкими зубчатыми кристаллическими выступами на поверхности частиц (см. рис. 18, б). В осадках, полученных при 320°C, не было крупных частиц шарообразной формы. В опыте, продолжавшемся 30 мин, образовался однородный осадок, состоявший из мелких округлых частиц, разрушавшихся в электронном пучке. Длительное (112 ч) нагревание при 320°C привело к формированию осадка, состоявшего преимущественно из мелких (<0,3 мк) частиц неправильной, изредка шарообразной формы, часто собранных в цепочечные или сетчатые агрегаты.

Таблица 12

Параметры решетки  $UO_2$ , осажденной сероводородом\*

Добавки	Температура, °C	Время выдержки, ч	Параметр решетки $UO_2$ , Å
—	150	2,5 мин	5,42
—	150	10 мин	5,43
—	150	0,5	5,42
—	150	112	5,43
—	280	0,5	5,45
—	320	112	5,45
10 г/л NaCl	150	112	5,45
50 г/л NaCl	150	112	5,42
2 г/л NaF	150	112	5,45

\* Концентрация урана в исходном растворе  $UO_2SO_4$  — 10 г/л.

\* Для кратковременной выдержки при 150°C (2,5—30 мин) ампулы помещали в масляную ванну, предварительно нагретую до этой температуры. Перед нагреванием ампулы выдерживали при комнатной температуре для разложения  $Al_2S_3$ .



Двуокись урана, полученная в результате непродолжительного нагревания при 150°C, дает несколько размытые линии на рентгенограммах. Резкость линий повышается с увеличением выдержки при 150°C и с ростом температуры.

Зависимости параметра решетки  $UO_2$  от времени выдержки не наблюдается (табл. 12). Однако с увеличением температуры параметр значительно возрастает, что свидетельствует о более глубоком восстановлении  $U^{VI}$ . Зависимость параметра решетки  $UO_2$  от кислородного коэффициента считается в настоящее время твердо установленным фактом [98, 99].

Таблица 13

Морфология частиц и параметры решетки  $UO_2$ , осажденной  $H_2S^*$

Добавки	Температура, °C	Время выдержки, ч	Морфология частиц $UO_2$	Размер частиц в поперечнике, мк	Параметр решетки $UO_2$ , Å
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	20	52 дня	А	≪ 0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	100	30	—	—	5,42
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	200	12	—	—	5,42
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	300	14	—	—	5,44
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	150	24	А	≪ 0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	150	70	Б	≪ 0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $CO_2$ ( $d=0,01$ г/см <sup>3</sup> )	150	24	А	≪ 0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л)	150	24	Б	0,1	5,40
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + NaCl (20 г/л)	150	25	Б	< 0,1—0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + NaCl (50 г/л)	150	70	В	0,1	5,41
			Г	0,5—1,2	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + NaF (2 г/л)	150	24	А—Б	< 0,1	—
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + NaF (10 г/л)	150	24	Г	0,3—1,2	5,42
					5,48
$Na_2CO_3$ (1 г/л) + $Na_2B_4O_7$ (10 г/л)	150	25	А—Б	< 0,1	5,41
$Na_2CO_3$ (10 г/л)**	150	25	Б	< 0,1—0,1	—
			В	0,3	—

\* Концентрация урана в исходном растворе  $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$ —10 г/л.  
 \*\* Концентрация урана в исходном растворе  $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$ —1 г/л.  
 Условные обозначения:  
 А — тончайшие частицы, собранные в хлопья неправильной формы (см. рис. 19, а и б);  
 Б — мелкие частицы (форма не установлена), образующие сетчатые агрегаты (см. рис. 19, в и г);  
 В — мелкие округлые частицы, образующие цепочечные или сетчатые агрегаты (см. рис. 19, д);  
 Г — сравнительно крупные шарообразные частицы (см. рис. 19, е).

С целью изучения зависимости морфологии частиц  $UO_2$  от состава раствора была проведена серия опытов (150°C; 112 ч) по восстановлению  $U^{VI}$  в растворах  $UO_2SO_4$  (10 г/л U), содержащих NaCl (10; 50 г/л) и NaF (2; 10 г/л), а также в растворах  $UO_2SO_4$  под давлением углекислоты ( $d=0,01$  г/см<sup>3</sup>). Осадок, образовавшийся в присутствии NaF (2 г/л) дал на

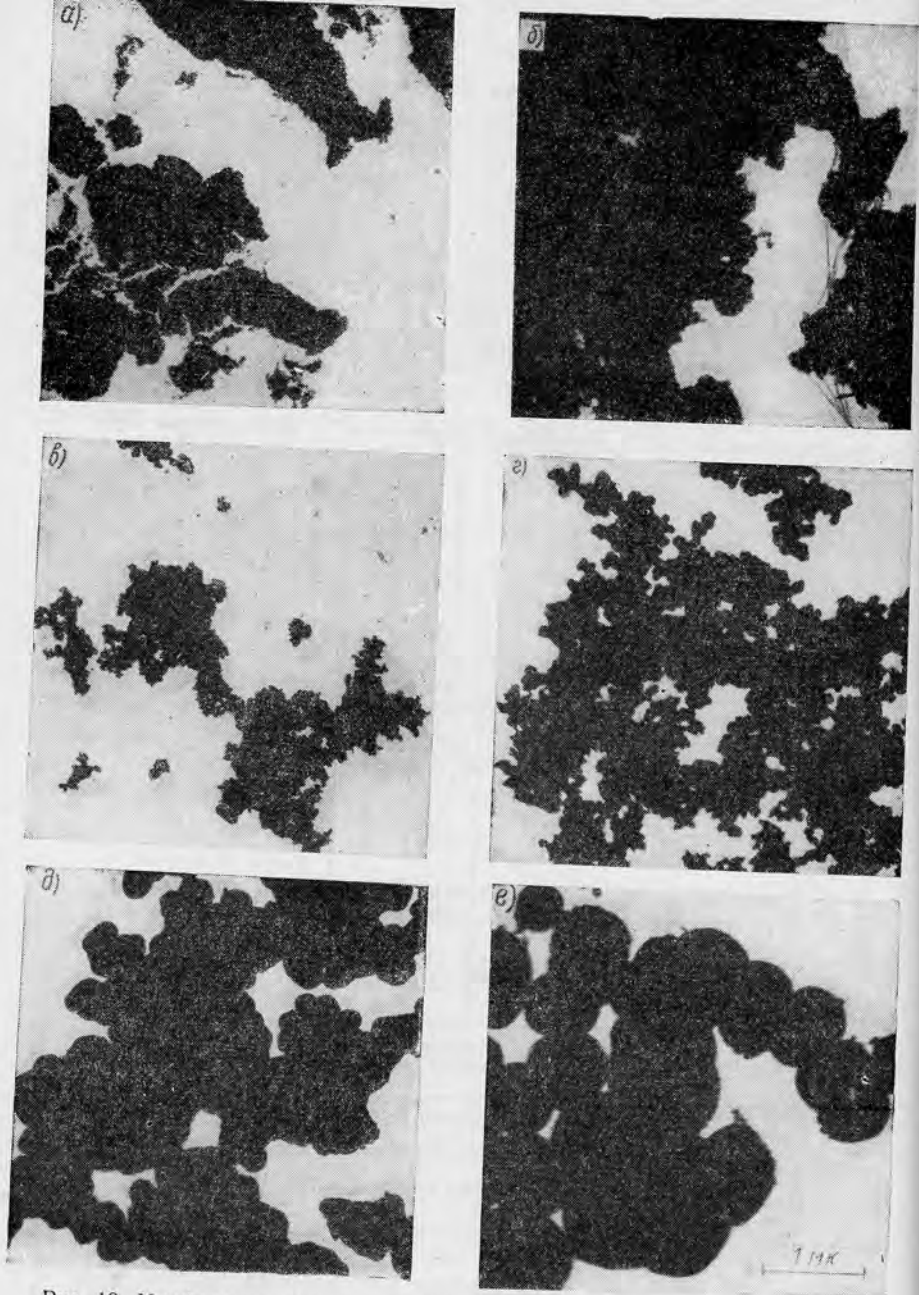


Рис. 19. Морфология выделений  $UO_2$ , осажденной  $H_2S$  из растворов  $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3]$ . Вид в электронном микроскопе. Состав исходного раствора, температура и продолжительность опыта:

- a* —  $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3] (10 \text{ г/л}) + Na_2CO_3 (1 \text{ г/л}) + CO_2 (d = 0.01 \text{ г/см}^3)$ ,  $20^\circ C$ , 52 дня;
- б* — то же,  $150^\circ C$ , 24 ч; *в* — то же, 70 ч; *г* —  $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3] (10 \text{ г/л}) + Na_2CO_3 (1 \text{ г/л})$ ;  $150^\circ C$ , 25 ч; *д* —  $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3] (1 \text{ г/л}) + Na_2CO_3 (10 \text{ г/л})$ ,  $150^\circ C$ , 25 ч;
- e* —  $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3] (10 \text{ г/л}) + Na_2CO_3 (1 \text{ г/л}) + NaF (10 \text{ г/л})$ ,  $150^\circ C$ , 25 ч.

рентгенограмме очень резкие линии  $UO_2$ , подобные линиям  $UO_2$ , полученной в чистых растворах  $UO_2SO_4$  при 280 и 320°C. При концентрации  $NaF$ , равной 10 г/л, образуется осадок зеленого цвета. По данным Миллера [28], он имеет состав  $UF_4$ . В остальных опытах осадки не отличались от полученных в тех же условиях в чистом растворе  $UO_2SO_4$ .

Восстановление урана  $H_2S$  в карбонатной среде также приводит к образованию осадков  $UO_2$ . Они имеют черную окраску. Из раствора 10 г/л  $Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 1$  г/л  $Na_2CO_3 + CO_2$  выпадают рыхлые осадки, распределенные почти по всему объему ампулы, занятому раствором. Лишь после сотрясения ампулы хлопьевидный осадок  $UO_2$  оседает на дно. Морфология частиц, из которых сложены эти осадки, почти не меняется в зависимости от условий образования (табл. 13). Длительная (52 дня) выдержка при комнатной температуре приводит к образованию рентгеноаморфного осадка, частицы которого собраны в хлопья неправильной формы (рис. 19, а). При температурах 150°C (24 ч) и 300°C (14 ч) характер осадка заметно не меняется (см. рис. 19, б). В то же время на рентгенограммах появляются размытые линии  $UO_2$ . С увеличением времени нагревания при 150°C до 70 ч происходит, видимо, небольшое укрупнение частиц, из которых складывается хлопьевидный осадок (см. рис. 19, в).

Для выяснения влияния состава раствора на морфологию частиц  $UO_2$  провели серию опытов при 150°C без  $CO_2$ . Полученные данные показывают, что присутствие добавок в карбонатных растворах способствует кристаллизации  $UO_2$ . При достаточно высокой концентрации  $NaCl$  и  $NaF$  в растворе  $UO_2$  состоит из сравнительно крупных частиц шарообразной формы. При концентрации  $NaF$ , равной 10 г/л, осадок состоял из двух фаз  $UO_2$ , одна из которых имела высокий параметр решетки (см. табл. 13).

При электронно-микроскопическом изучении осадков были установлены все промежуточные ступени между осадками, которые сложены тончайшими частицами, собранными в хлопья неправильной формы, и осадками, состоящими из сравнительно крупных шарообразных частиц (см. рис. 19). С увеличением размера частиц все более четко проявляется их шарообразная форма. Одновременно повышается резкость линий  $UO_2$  на рентгенограммах. Однако параметр решетки не зависит от морфологии и размеров частиц.

Для выяснения механизма образования шарообразных частиц проводили специальные опыты, в которых после выпадения осадка из раствора, содержавшего первоначально 10 г/л  $U$  и 1 г/л  $Na_2CO_3$  без вскрытия ампулы и изменения температуры, растворялось определенное количество  $NaF$  (из расчета 10 г/л) [100]. Установили, что шарообразные частицы образуются при выпадении  $UO_2$  из раствора, а не в процессе последующей кристаллизации. Об этом же свидетельствуют результаты изучения осадков, образующихся в кислой среде. Морфология

и размер частиц  $UO_2$ , как правило, во времени не меняются. Однако в ряде случаев происходит упорядочение ее кристаллической структуры, на что указывает повышение четкости линий на рентгенограммах осадков.

Внутреннее строение шарообразных частиц  $UO_2$ , полученных осаждением  $H_2S$  при  $200^\circ C$ , изучал Крофт [101]. В отношении частиц диаметром 30 мк Крофт сделал вывод, что они состоят из радиально расходящихся кристаллов, в промежутках между которыми находятся более мелкие, беспорядочно ориентированные кристаллиты.

В осадках, полученных восстановлением  $H_2S$  при температурах 20 и  $100^\circ C$  после промывания спиртом и высушивания в вакууме при  $20^\circ C$ , обычно присутствует вода (табл. 14). Содер-

Таблица 14

**Содержание воды в осадках**

Температура, °C	Условия получения осадков $UO_2$ и потеря ими веса (в %) при нагревании в вакууме					
	10 г/л $UO_2SO_4 + H_2S$ , $t = 100^\circ$ , 30 ч		10 г/л $Na_4[UO_2(CO_3)_3] +$ $+ 1$ г/л $Na_2CO_3 + CO_2 +$ $+ H_2S$ , $t = 100^\circ$ , 30 ч		10 г/л $Na_4[UO_2(CO_3)_3] +$ $+ 1$ г/л $Na_2CO_3 + H_2S$ , $t = 20^\circ$ , $P = 1$ ат, 30 ч	
110	9,6	4,4	0	4,1	11,1	10,8
200	0	2,0	0	1,5	0	0
Сумма . . .	9,6	6,4	0	5,6	11,1	10,8

жание ее в ряде случаев близко к содержанию воды в гидратированной двуокиси урана  $UO_2 \cdot 2H_2O$ . Вода в осадках слабо связана и полностью или в большей своей части теряется в вакууме при  $110^\circ C$ .

Восстановление урана элементарной серой в растворах  $UO_2SO_4$  приводит к выпадению в осадок кристаллических двуокиси или закиси-окиси урана. Различие в морфологии выделений  $UO_2$ , образующейся в присутствии  $H_2S$  и  $S$ , объясняется тем, что восстановление  $U^{VI}$  серой протекает с несравненно меньшей скоростью, чем восстановление сероводородом. Закись-окись урана образуется при  $360^\circ C$  на начальных стадиях взаимодействия раствора  $UO_2SO_4$  с серой [97]. При температуре  $200^\circ C$   $U_3O_8$  является основным продуктом восстановления  $U^{VI}$  даже при продолжительной выдержке (72 ч). Однако если осадок  $U_3O_8$  нагревать при  $360^\circ C$  в слабом растворе  $H_2SO_4$  в присутствии серы, закись-окись превращается в двуокись урана [97]. Последняя представляет собой единственный продукт восстановления  $U^{VI}$  при достаточно продолжительном нагревании при  $360^\circ C$ . Поперечник кристаллов  $UO_2$  обычно не превышает 0,01 мм. Параметр решетки колеблется в пределах 5,44—5,46 Å. По данным определения весовым методом (прокаливание

до  $U_3O_8$ ), кислородный коэффициент двуокиси урана, полученной при  $360^\circ C$ , не превышает 2,16.

В сильноокислой среде (растворы  $UO_2SO_4$ , подкисленные  $H_2SO_4$ ), при  $pH < 1$  в результате восстановления  $U^{VI}$  в значительных количествах образуются темно-зеленые прозрачные кристаллы. По данным определения урана и серы, их состав отвечает формуле  $U(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . При  $pH$  исходного раствора 0,5 осадок состоит преимущественно из этих кристаллов [97].

### Восстановление $U^{VI}$ другими соединениями серы

Взаимодействие ураната натрия с растворами 5,6 г/л (0,1 н.) и 56 г/л (1 н.)  $NaHS$  \* при  $150^\circ C$  в течение 123 ч привело к восстановлению  $U^{VI}$ . Осадки приобрели темно-серую (до черной) окраску. На рентгенограммах осадков наблюдались размытые линии  $UO_2$ , параметр решетки которой при образовании в растворе 0,1 н.  $NaHS$  равен 5,41 А. Двуокись урана, полученная в 1 н. растворе  $NaHS$ , дала более размытые линии меньшей интенсивности. Кроме того, в этом случае наблюдались многочисленные линии, принадлежавшие исходному уранату натрия. Все это свидетельствует о том, что восстановление в 1 н. растворе  $NaHS$  произошло менее полно, чем в 0,1 н. растворе. Аналогичные результаты были получены в опытах, проведенных при  $180^\circ C$  (27 ч).

Нагревание ураната натрия в растворах  $Na_2S$  концентрации 20 г/л при  $150^\circ C$  (123 ч) и концентрации 10 г/л при  $180^\circ C$  (27 ч) привело к изменению оранжевого цвета осадка до серовато-желтоватого. Отсутствие линий  $UO_2$  на рентгенограммах свидетельствует о том, что уран не восстановился.

Конечные содержания урана в жидкой фазе при  $180^\circ C$  составляли 0,0005 г/л в растворе 0,1 н.  $NaHS$ , 0,0007 г/л — в растворе 1 н.  $NaHS$  и 0,006 г/л — в растворе  $Na_2S$ . Максимальные концентрации  $U^{VI}$  в процессе опытов не превышали сотых долей грамма на литр (см. главу II).

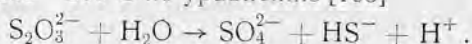
Сравнение результатов описанных опытов показывает, что с повышением  $pH$  раствора (в области  $pH > 7$ ) условия для восстановления урана сульфидной серой становятся все менее благоприятными. В сильнощелочной среде восстановление, очевидно, практически не происходит.

В связи с этим представляют интерес результаты опытов по восстановлению  $U^{VI}$  сульфидом натрия в карбонатных растворах [25]. Исходные концентрации составляли:  $Na_2CO_3$  — 95 и 85 г/л,  $Na_2S$  — 6,5 и 11,3 г/л. Концентрация урана, который находился в растворе в виде  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ , была равна 2,6 и

\* Растворы  $NaHS$  были приготовлены пропусканием  $H_2S$  в течение 1 ч через 0,1 н. и 1 н. растворы  $NaOH$ , находившиеся в ампуле с уранатом натрия. Величина  $pH$  растворов  $NaHS$  указанных концентраций равна соответственно 7,1 и 8.

2,8 г/л. Нагревание растворов при 145°C (40 ч) не привело к выпадению  $UO_2$ . Отсутствие восстановления автор объясняет понижением окислительно-восстановительного потенциала системы  $U^{VI}/U^{IV}$  в присутствии комплексообразователей. С этим выводом трудно согласиться. Раствор  $Na_2S$  концентрации 14 г/л имеет  $pH=11,75$ . Величина  $pH$  раствора 0,1 н.  $Na_2CO_3$  (5,3 г/л) равна 11,6 [102]. Таким образом, растворы имели более щелочную реакцию, чем в наших опытах по восстановлению  $U^{VI}$   $Na_2S$ . Сравнение результатов тех и других опытов показывает, что отсутствие восстановления в карбонатной среде определяется не комплексообразованием, а сильнощелочной реакцией раствора.

В опыте по восстановлению ураната натрия тиосульфатом натрия (80 г/л) в результате нагревания при 250°C в течение 4 ч был получен черный осадок, который дал на рентгенограмме размытые линии  $UO_2$ . Следует отметить, что растворы  $Na_2S_2O_3$  при нормальных условиях имеют слабощелочную реакцию. При повышенных температурах тиосульфат-ионы разлагаются в растворе при 250—280°C по уравнению [103]



Образующиеся ионы  $HS^-$  и служат, видимо, восстановителями урана.

В литературе имеются указания на то, что  $SO_2$  восстанавливает  $U^{VI}$  [28]. Однако условия, в которых происходит восстановление, не описаны.

В опытах по восстановлению урана минералами были получены данные относительно условий восстановления  $U^{VI}$  серой, входящей в состав пирита и галенита. Следует отметить, что восстановителем в галените служила только сульфидная сера, в пирите, видимо, сера и двухвалентное железо.

В кислой среде (растворы  $UO_2SO_4$ ) восстановление урана сульфидами протекает с заметной скоростью уже при 150°C. При 300°C уран восстанавливается из растворов исходной концентрации 0,05 г/л и более. В одном из опытов содержание урана в растворе после осаждения галенитом при 200°C (6 ч) оказалось равным 0,02 г/л, после осаждения при 240°C (29 ч) — 0,002 г/л. Исходная концентрация урана в обоих случаях составляла 2 г/л. Данные о восстановлении урана серой галенита в нейтральной среде получены только для 300°C. Как в бескарбонатной среде, так и в присутствии  $Na_2CO_3 + CO_2$  восстановление происходит из растворов, концентрация  $U^{VI}$  в которых составляет сотые доли грамма на литр.

В опытах по осаждению урана сульфидами, которые проводили при 300—350°C, после вскрытия ампул обычно ощущался запах  $H_2S$ , более сильный в присутствии пирита. Образование  $H_2S$  обусловлено, видимо, главным образом потерей серы сульфидами в результате термической диссоциации и в меньшей сте-

пени их растворением. Независимо от причин образования  $H_2S$  оно несомненно свидетельствует о том, что сера пирита служит активным восстановителем  $U^{VI}$ . И действительно, в длительных опытах по осаждению урана пиритом в нейтральной среде, проводившихся при  $300^\circ C$ , осадок ураната натрия, который находился на некотором расстоянии от пирита, приобрел серую или черную окраску. Рентгенометрический анализ одного из таких осадков показал присутствие в нем  $UO_2$  с параметром решетки  $5,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Продукты восстановления  $U^{VI}$  серой сульфидов подробно описаны в V главе.

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ $U^{VI}$ ДРУГИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

При повышенных температурах и давлениях  $U^{VI}$  восстанавливается водородом как в кислой среде, так и в карбонатных растворах. Восстановление в кислой среде проводили при  $360^\circ C$  в 10-процентных растворах  $UO_2(NO_3)_2$ , подкисленных  $HNO_3$  [104]. Начальное давление водорода составляло 50—80 ат,

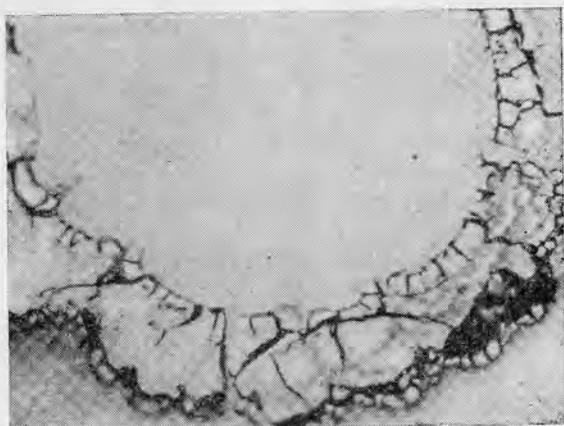


Рис. 20. Коллоидные выделения  $UO_2$ , полученной восстановлением  $U^{VI}$  водородом в карбонатном растворе,  $pH=9,5$ ;  $\times 720$ ; по Уилсу.

при  $360^\circ C$  — 200—250 ат. В результате реакции образовались  $U_3O_8$  и  $UO_2$ . Закись-окись урана выделялась из раствора в начале реакции в виде призматических кристаллов. При более продолжительной выдержке получались относительно крупные кристаллы  $UO_2$ .

Условия восстановления урана водородом в карбонатных растворах изучали с целью разработки технологии извлечения урана из руд и получения двуоксида урана [105—107]. При температурах до  $150$ — $200^\circ C$  восстановление протекает с заметной

скоростью лишь в присутствии никеля, который служит катализатором. Скорость восстановления увеличивается с повышением температуры и парциального давления водорода (3—37 ат). Концентрация урана в щелочных карбонатных растворах после восстановления составляет 0,01 г/л. В результате восстановления в осадок выпадает  $UO_2$  с параметром решетки 5,38 Å [105]. В работе [107] приведена микрофотография выделений  $UO_2$  на частицах металлического никеля. Хорошо заметно коллоидное строение выделений, а также трещины дегидратации в них (рис. 20). Образование подобных трещин мы наблюдали в синтетических настуранах, осажденных на минералах (см. главу V). Осадок был получен восстановлением  $U^{VI}$  водородом в щелочной карбонатной среде ( $pH_{нач.} = 9,5$ ). К сожалению, в работе не указана температура, при которой проводили опыты. Если судить по их результатам, она была в пределах 100—200°C.

Восстановление  $U^{VI}$  водородом в карбонатных растворах, имеющих кислую реакцию, приводит к образованию в осадке кристаллических  $U_3O_8$  и  $UO_2$  [106]. В опытах использовали суспензии  $UO_2CO_3$  в воде, что исключало присутствие в растворе посторонних ионов. Кислая реакция раствора создавалась  $CO_2$ . Величина  $p_{CO_2}$  менялась от 2,1 до 15,8 ат. Точная величина  $pH$  растворов неизвестна, но, очевидно, при указанных  $p_{CO_2}$  она не превышала 4—5. Помимо металлического никеля в раствор вводили небольшое количество (0,02—0,3 г/л) антрахинона, служившего промотором и значительно ускорявшего процесс.

В указанных условиях при температурах 170—230°C вначале происходит образование призматических кристаллов  $U_3O_8$  (рис. 21, а). С увеличением времени нагревания линии  $U_3O_8$  на рентгенограммах осадков исчезают и вместо них появляются линии  $UO_2$ . Одновременно понижается отношение O:U. Конечным продуктом в большинстве опытов была двуокись урана с кислородным коэффициентом 2,0—2,1. Несмотря на изменение состава и кристаллической структуры осадка, морфология слагающих его кристаллов меняется незначительно (см. рис. 21, б). Это свидетельствует об образовании псевдоморфоз  $UO_2$  по  $U_3O_8$ . Можно предполагать, что более продолжительное нагревание приводило бы к перекристаллизации осадка с образованием форм, характерных для двуокиси урана.

При температурах 120—125°C  $U^{VI}$  восстанавливается с образованием  $UO_2$  сырой нефтью и высушенной сырой нефтью [108]. Процесс протекает при  $pH$  урансодержащего раствора ниже 8. Вопрос о том, какие составные части нефти являются наиболее эффективными восстановителями урана, не изучен. Однако отмечено, что в нефтях, которые применяли в качестве восстановителя,  $H_2S$  обнаружить не удалось.

Мы установили, что  $U^{VI}$  восстанавливается органическим веществом углисто-кремнистого сланца в растворах  $UO_2SO_4$  концентрации 2—10 г/л U и при температурах 200—300°C. В ре-



зультате восстановления из раствора выпадает кристаллическая двуокись урана.

По литературным данным, трехокись урана может быть восстановлена в твердой фазе древесным углем при температурах выше 320—350°C [109].

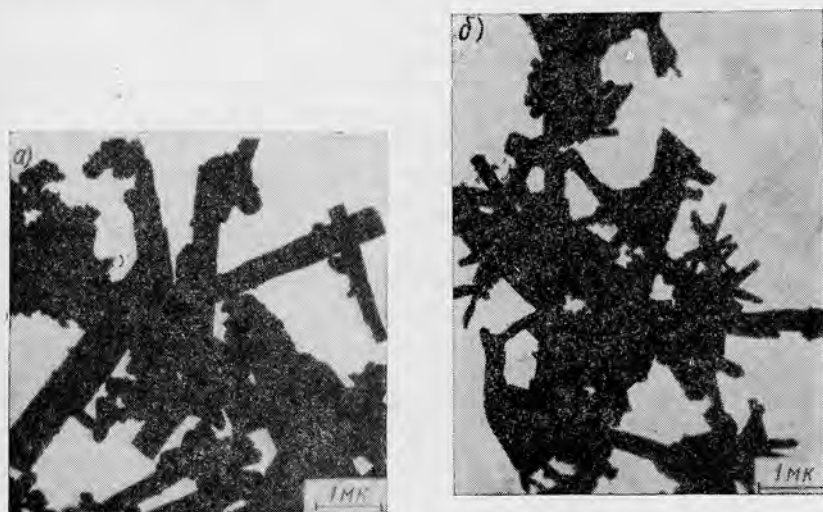


Рис. 21. Морфология выделений продуктов восстановления  $U^{VI}$  водородом в кислой карбонатной среде,  $t=210^\circ C$ ,  $P=70,3$  ат,  $p_{CO_2}=2,5$  ат.

Вид в электронном микроскопе:

*a* — промежуточный продукт ( $U_3O_8$ ); *b* — конечный продукт ( $UO_2$ ); по Уоррену и Форварду.

Элементарный мышьяк восстанавливает  $U^{VI}$  с образованием  $UO_2$  при температурах 100—300°C в кислой и нейтральной бескарбонатной средах и при 200—300°C в растворах NaF,  $Na_2CO_3+CO_2$  и  $Na_2CO_3+NaF+CO_2$ . Фторсодержащие растворы, вероятно, имеют после опыта слабощелочную реакцию. Возможность восстановления при более низких температурах не изучали. Восстановление в кислой среде проводили из растворов  $UO_2SO_4$  исходной концентрации 2 г/л U. Минимальное содержание урана в растворе после опыта (200°C; 6 ч) равнялось  $4 \cdot 10^{-5}$  г/л. Был проведен один опыт при 350°C (8 ч), в котором мышьяк находился в боковом отростке ампулы. В результате взаимодействия паров мышьяка с раствором  $UO_2SO_4$  (10 г/л) образовалась  $U_3O_8$ . Восстановление в растворах другого состава происходило при концентрации  $U^{VI}$  в жидкой фазе порядка сотых долей г/л урана. Продукты восстановления урана мышьяком описаны в главе V.

#### ВЫВОДЫ

1. При повышенных температурах и давлениях равновесие в системе  $U^{VI}/U^{IV}-Fe^{III}/Fe^{II}$  в кислой, нейтральной и щелочной

средах смещено в сторону восстановления  $U^{VI}$  и окисления  $Fe^{II}$ . Равновесные концентрации  $U^{VI}$  в нейтральной бескарбонатной среде при 150—300°C составляют менее  $n \cdot 10^{-2}$  г/л. Равновесные концентрации  $U^{VI}$  в 0,4 н. растворе  $NaHCO_3$  (в отсутствие газовой фазы) превышают  $4 \cdot 10^{-1}$  г/л при 100°C и  $3 \cdot 10^{-2}$  г/л при 200°C. При температурах более 200—225°C равновесные концентрации  $U^{VI}$  в указанных условиях ниже  $1 \cdot 10^{-2}$  г/л.

2. При температурах, превышающих 100—150°C,  $U^{VI}$  восстанавливается двухвалентным железом минералов, относящихся к классам карбонатов, окислов, силикатов и сульфидов.

3. При температурах, превышающих 100°C, равновесие между  $U^{VI}/U^{IV}$  и соединениями серы, в которые она входит в низших степенях окисления, смещено в сторону восстановления  $U^{VI}$  в области pH от 1,5 до 8. В сильнощелочной среде (pH > 10—11) при температурах 150—180°C равновесие резко сдвинуто в сторону окисления  $U^{IV}$ , вследствие чего восстановление  $U^{VI}$  ионами  $S^{2-}$  в этих условиях практически не происходит.

4. Равновесная концентрация урана в кислой среде (pH < 3,5) в присутствии  $H_2S$  понижается от  $2 \cdot 10^{-3}$  г/л при 150°C до  $3 \cdot 10^{-4}$  г/л при 320°C, в присутствии элементарной серы — от  $6 \cdot 10^{-3}$  г/л при 150°C до  $6 \cdot 10^{-4}$  г/л при 350°C. Уран находится в растворе в равновесии с  $H_2S$  и S главным образом в шестивалентном состоянии. Равновесная концентрация урана увеличивается с понижением pH раствора.

5. В присутствии  $H_2S$  равновесная концентрация  $U^{VI}$  в карбонатных растворах составляет менее  $3 \cdot 10^{-4}$  г/л при 25°C. С повышением температуры до 200°C концентрации урана в растворе возрастают примерно в 100 раз, достигая  $n \cdot 10^{-2}$  г/л. Столь резкое повышение концентрации связано, вероятно, с образованием коллоидов  $U^{IV}$ .

6. При повышенных температурах  $U^{VI}$  восстанавливается серой, входящей в состав галенита и пирита. Концентрация  $U^{VI}$ , находящегося в равновесии с галенитом в кислой среде при 240°C, составляет менее  $2 \cdot 10^{-3}$  г/л.

7. При температурах выше 100—150°C восстановление  $U^{VI}$  двухвалентным железом и сульфидной серой в карбонатных растворах происходит в условиях, благоприятных для существования уранил-карбонатных комплексов.

8. При повышенных температурах  $U^{VI}$  может быть восстановлен водородом, нефтью и органическим веществом углистых сланцев.

9. При температурах выше 100°C  $U^{VI}$  восстанавливается элементарным мышьяком в кислой, нейтральной и, видимо, слабощелочной средах. Равновесная концентрация  $U^{VI}$  в кислой среде при 200°C составляет менее  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л. В нейтральной и слабощелочной среде она не превышает  $n \cdot 10^{-2}$  г/л.

## ГЛАВА V

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОСАЖДЕНИЕ УРАНА МИНЕРАЛАМИ

## МЕТОДИКА РАБОТЫ

В опытах по восстановлению и осаждению урана в кислой среде минерал-осадитель помещали на дно кварцевой ампулы диаметром 6—8 мм, которую затем заполняли раствором  $UO_2SO_4$  ( $f=0,5$ ) и после откачки воздуха запаивали. При концентрации урана в растворе 0,05 г/л использовали ампулы объемом до 120 мл. Из минерала-осадителя грубой обдиркой на шлифовальном станке изготавливали пластинку толщиной 0,5—0,8 мм. Величина поверхности пластинки, диаметр ампул и объем раствора обычно несколько менялись от опыта к опыту, что не оказывало заметного влияния на получаемые результаты.

Условия более строго контролировались в опытах, которые проводились с целью количественной оценки способности минералов к осаждению урана в результате восстановления. В этих опытах диаметр ампул выдерживали равным 8 мм, а объем раствора  $UO_2SO_4$ —3,5 мл. Величина общей поверхности пластинки минерала-осадителя колебалась в пределах 110—130 мм<sup>2</sup>\*

При повышенных температурах и давлениях растворимость соединений  $U^{VI}$  в растворах, имеющих нейтральную реакцию, значительно ниже, чем в кислых растворах. Поэтому методика проведения опытов по восстановлению и осаждению урана в нейтральной среде была несколько иной. На дно ампулы внутренним диаметром 8 мм помещали навеску ураната натрия (0,025 г), а над ним на высоте 6 см находилась пластинка минерала-осадителя. Последнюю поддерживала подставка, изготовленная из кварцевой нити. Некоторые опыты проводили в ампулах с пережимом, не позволявшим пластинке упасть на дно [110]. В процессе опыта происходили растворение ураната натрия, диффузия  $U^{VI}$  по всему объему раствора и осаждение его на минерале в результате восстановления. Таким образом,

\* Величина удельной поверхности образцов сохранялась постоянной.

содержание урана в растворе не превышало растворимости ураната при данных условиях.

В процессе работы установили, что в тех опытах, в которых минерал находился на подставке, выделения окислов урана имели несколько больший размер, чем в ампулах с пережимом. Размер выделений иногда понижался с уменьшением навески ураната натрия (до 0,005 г), а также с уменьшением диаметра ампулы (до 5 мм). Увеличение диаметра до 11 мм, так же как использование пластинок, имеющих разную величину поверхности (от 50—60 до 140—150 мм<sup>2</sup>), не влияло на результаты опытов.

В ряде экспериментов исходной жидкой фазой служила дистиллированная вода, которая, несмотря на дегазирование в вакууме, имела рН=6.

В опытах по восстановлению и осаждению урана в карбонатной среде в ампулу после заполнения раствором ( $f=0,5$ ) и откачки воздуха с помощью газовой бюретки вводили углекислый газ. Нагревание ампул с карбонатными растворами начиналось сразу после их запайки. Это исключало растворение ураната натрия при низких температурах и последующее его выпадение в осадок (который покрывает и поверхность минерала-осадителя) в результате разрушения уранилкарбонатных комплексов при повышенных температурах.

После вскрытия ампулы и фильтрования раствора в ряде случаев определяли в нем содержание урана. Пластинку минерала промывали дистиллированной водой и спиртом и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Обычно она была покрыта тонким налетом продуктов взаимодействия раствора с минералом-осадителем. Образец просматривали под микроскопом, после чего с части поверхности пластинки налет осторожно соскабливали для рентгенметрического анализа. Затем поверхность пластинки приполировывали для дальнейшего изучения. В связи с тем что во многих опытах налет был очень тонким, образцы полировали вручную на сукне. Иногда поверхность перед этим шлифовывали на тонком минутнике. Несмотря на все предосторожности, налет не всегда удавалось сохранить. Вместе с тем некоторые пластинки были приполированы 2—3 раза, что позволило изучить новообразования в нескольких срезах. Иногда полированная поверхность ориентировалась под небольшим углом по отношению к первоначальной поверхности минерала-осадителя. Это позволяло в одном образце наблюдать под микроскопом новообразования от самых верхних их частей до самых нижних, контактирующих с минералом-осадителем.

Новообразования изучали на микроскопе МИМ-7. Отражательную способность в тех случаях, когда это позволяли размеры выделений, определяли на сравнительном микроскопе МИС-10. Для сравнения использовали следующие минералы с

известной отражательной способностью: магнетит — 20%; ильменит — 17%, танталит и хромит — 14%, касситерит — 11%, ярозит — 7—8%, барит — 6% и кварц — 4,5%. Точность определений оцениваем в  $\pm 10\%$ . Если из-за малого размера выделений отражательную способность нельзя было определить на МИС-10; ее оценивали приблизительно на микроскопе МИМ-7\*.

На рентгенограммах образцов, полученных в опытах по осаждению урана в нейтральной среде, не всегда удавалось обнаружить линии двуокиси урана, хотя микроскопические наблюдения указывали на ее присутствие в образце. Это связано с малым количеством  $UO_2$  и разбавлением ее минералом-осадителем и продуктами его окисления. Кроме того, двуокись урана, образующаяся в указанных условиях, дает слабые и размытые линии на рентгенограммах. В ряде случаев четкую дифракционную картину, характерную для  $UO_2$ , удалось получить после объединения проб, удаленных с поверхности пластинок из нескольких параллельных опытов.

Для многих образцов получали радиографические отпечатки. При предварительном просмотре образцов под микроскопом обращали внимание на присутствие на поверхности пластинок желтого налета соединений  $U^{VI}$ . В опытах использовали химически чистые урановые реактивы, не содержавшие продуктов распада урана, обычно присутствующих в природных минералах. Поэтому действие новообразований на эмульсию фотопластинок было обусловлено только  $\alpha$ -излучением урана.

Общее число опытов по восстановлению и осаждению урана минералами превышает 400. Их результаты изложены в обобщенном виде, так как описание результатов всех опытов заняло бы много места. Данные, полученные в отдельных опытах, описаны в тех случаях, когда они представляют особый интерес или нужны для иллюстрации общих закономерностей. Вместе с тем результаты определения параметров решетки  $UO_2$ , отражательной способности синтетического настурана, а также концентрации урана в растворе после опыта приведены полностью.

## ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ

Осадителями урана в большинстве опытов служили пирит, галенит, магнетит, самородный мышьяк, сидерит и роговая обманка. Три из этих минералов содержали в качестве восстановителя  $U^{VI}$  только двухвалентное железо, пирит, кроме того, сохранил сульфидную серу и галенит — только анион  $S^{2-}$ .

Пириту, роговой обманке, галениту и магнетиту в литературе по геологии отведена существенная роль в осаждении урана из природных гидротермальных растворов. Ассоциация первичных

\* Далее перед соответствующими значениями стоит значок ~.

урановых минералов с сидеритом и самородным мышьяком встречается сравнительно редко. Однако предварительные опыты по осаждению урана этими минералами показали, что взаимодействие с ними урансодержащих растворов происходит с относительно большой скоростью. Это имело чисто техническое значение. Эксперименты с сидеритом и самородным мышьяком позволили также провести дополнительные наблюдения, касающиеся условий и продуктов восстановления UVI.

Для выяснения роли жильных минералов в процессах восстановления и осаждения урана в нескольких опытах использовали образцы, в которых пирит и галенит находились в виде включений в барите или кальците.

В единичных опытах в качестве осадителей урана использовали халькопирит, пирротин, смальгин, актинолит, а также углстый сланец.

Образцы минералов были получены из Минералогического музея Академии наук СССР. Образцы углистого сланца представила Р. В. Гецева. При просмотре прозрачных и полированных шлифов под микроскопом в роговой обманке были встречены редкие включения зерен пирита и прожилки бледно-зеленого хлорита, а в самородном мышьяке — тончайшая вкрапленность сульфидов (?). Результаты химических анализов роговой обман-

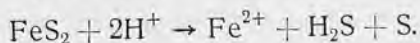
Таблица 15  
Результаты химического анализа минералов-осадителей, вес. %

Компоненты	Роговая обманка (аналитик В. И. Христолюбова)	Сидерит (аналитик Б. М. Елоев)
SiO <sub>2</sub> . . . . .	36,55	—
TiO <sub>2</sub> . . . . .	1,54	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,09	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,02	0,75
FeO . . . . .	9,63	45,76
MnO . . . . .	0,14	1,42
CaO . . . . .	11,71	0,24
MgO . . . . .	13,67	8,59
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,35	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,39	—
F . . . . .	не обн.	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,15	—
S <sub>общ</sub> . . . . .	0,08	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	39,00
П.п.п. . . . .	2,24	—
Нерастворимый остаток . . . . .	—	3,94
Сумма . . . . .	99,56	99,70
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,11	—

ки и сидерита приведены в табл. 15. Содержание FeO в актинолите равно 4,23 вес. %. Характеристика состава смальтина и углистого сланца была приведена соответственно в работах [111] и [112].

Для интерпретации результатов опытов представляют интерес растворимость и скорость растворения минералов-осадителей в воде и водных растворах при повышенных температурах. Растворимость синтетического пирита при  $\text{pH}=3-7^*$  больше или равна  $n \cdot 10^{-5}$  г/л при  $25^\circ\text{C}$  и  $n \cdot 10^{-3}$  г/л — при  $200^\circ\text{C}$  [85]. Растворимость осажденного сульфида свинца при  $25-90^\circ\text{C}$  в растворах, имеющих  $\text{pH}=2,5-7,9$ , составляет  $n \cdot 10^{-6}$  г/л [113, 114]. Растворимость кристаллического PbS (галенита) в чистой воде при  $100-350^\circ\text{C}$  равна  $n \cdot 10^{-5}$  г/л [87].

Предполагается [115], что растворение пирита в кислой среде в отсутствие кислорода протекает по уравнению



Карбонатные растворы могут взаимодействовать с пиритом по реакции, которую изучали при  $100-200^\circ\text{C}$  [116]:



Равновесие обеих реакций резко сдвинуто влево, что связано с малой растворимостью пирита.

В наших опытах по осаждению урана пиритом и галенитом, которые проводили при  $300-350^\circ\text{C}$ , после вскрытия ампул обычно ощущался запах  $\text{H}_2\text{S}$ . Образование сероводорода могло быть следствием растворения сульфидов и частичной потери ими серы в результате термической диссоциации. Основную роль, видимо, играл второй фактор, так как уже при  $200^\circ\text{C}$  запаха  $\text{H}_2\text{S}$  не было.

Растворимость магнетита в воде и водных растворах очень мала. В работе [117] приведены результаты опытов по определению растворимости природного магнетита при температурах  $200-500^\circ\text{C}$  и давлениях до 1260 бар. В чистой воде растворимость меньше  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л, в растворах бората ( $\text{pH}=9$ ) и бикарбоната натрия ( $\text{pH}=6,1$ ) — меньше  $1 \cdot 10^{-3}$  г/л, в растворе 0,0008 н. NaOH — менее  $2 \cdot 10^{-3}$  г/л. В опытах по определению растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в слабом растворе HCl (начальная концентрация 0,001 н.) содержание в растворе двухвалентного железа

\* В опытах по определению растворимости сульфидов необходимая величина  $\text{pH}$  растворов создавалась NaOH или HCl. Кроме того, растворы в большинстве случаев содержали NaCl (0,1 н.). В систему вводили также некоторое количество  $\text{H}_2\text{S}$  для предотвращения окисления сульфидов.

\*\* Пирит рассматривался автором как  $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{S}$ .

достигало 0,3 г/л. Однако очень плохая воспроизводимость результатов этой серии опытов не позволяет считать полученные величины растворимостью магнетита.

Данных о растворимости сидерита при повышенных температурах и давлениях, видимо, нет. При низких температурах (5—18°C) растворимость  $\text{FeCO}_3$  в воде и растворах хлоридов и сульфатов Na и Mg в отсутствие  $\text{CO}_2$  и при  $p_{\text{CO}_2} \geq 1$  ат не менее 0, п г/л [118].

Сведений о растворимости элементарного мышьяка в воде и водных растворах в литературе не найдено.

Относительно роговой обманки установлено, что при температурах 200—400°C она растворяется инконгруентно [119]. При этом относительные молекулярные количества  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в растворе значительно повышаются по сравнению с исходным минералом,  $\text{SiO}_2$  остается более или менее постоянным, а молекулярные количества окислов железа и кальция заметно понижаются. Очевидно, что в присутствии роговой обманки концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе не должна превышать его концентрацию, равновесную с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Таким образом, из минералов-осадителей лишь сидерит и, возможно, самородный мышьяк характеризуются сравнительно высокой растворимостью. Растворимость остальных минералов, видимо, на 2—3 порядка ниже, чем сидерита.

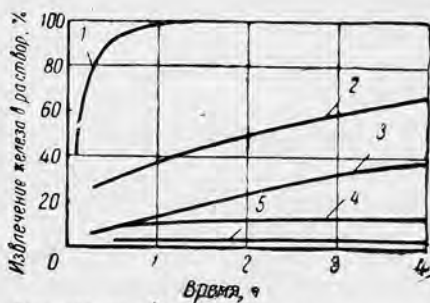


Рис. 22. Извлечение железа из минералов растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации 100 и 1 г/л,  $t=90^\circ\text{C}$ ; по Г. М. Несмеяновой и Н. К. Чернушевич.

1 — сидерит 100 г/л; 2 — сидерит 1 г/л;  
3 — магнетит 100 г/л; 4 — пирит 1 г/л;  
5 — пирит 100 г/л.

Помимо приведенных данных следует отметить результаты опытов по выщелачиванию железа из минералов, которые дают представление о кинетике процесса [120]. Растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлекают железо из сидерита гораздо в больших количествах, чем за то же время из пирита и магнетита (рис. 22). Раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации 100 г/л имеет  $\text{pH}=0,3$  при концентрации 1 г/л —  $\text{pH}=2,1$  [102]. Последнее значение приближается к величине  $\text{pH}$  растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , из которых осаждали уран минералами в наших опытах.

Как известно, в результате взаимодействия минералов с растворами величина  $\text{pH}$  последних может существенно меняться. Поэтому мы провели опыты, характеризующие изменение  $\text{pH}$  дистиллированной воды, находившейся в контакте с роговой обманкой, сидеритом, кальцитом и баритом (рис. 23). Последние два минерала не содержат восстановителей. Однако было про-



ведено несколько опытов по осаждению урана сульфидами в их присутствии. Влияние рудных минералов на рН воды не изучали, так как в отсутствие окислителей оно незначительно.

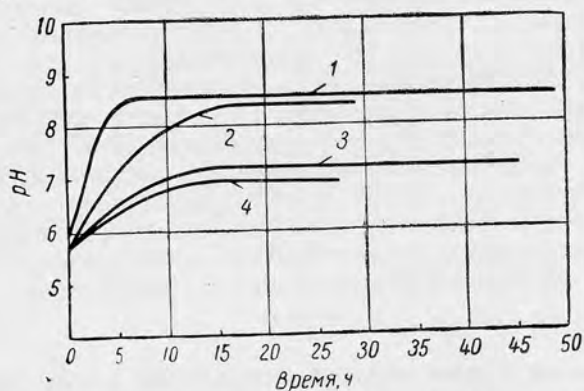


Рис. 23. Изменение рН дистиллированной воды в присутствии минералов,  $t=20^{\circ}\text{C}$ :  
1 — кальцит; 2 — роговая обманка; 3 — сидерит; 4 — барит.

В опытах по измерению рН навеску минерала, измельченного до  $-100+170$  меш, помещали в колбу с дегазированной дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивали маг-

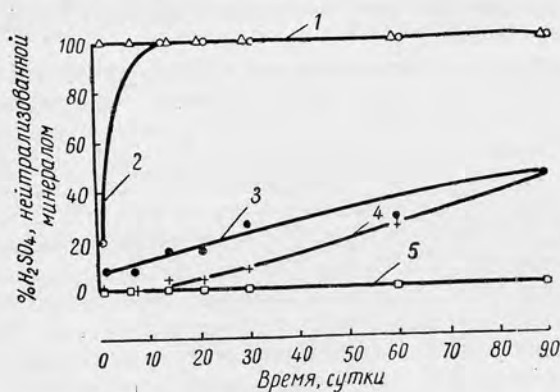


Рис. 24. Нейтрализация 0,125 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> минералами,  $t \approx 20^{\circ}\text{C}$ :  
1 — кальцит; 2 — сидерит; 3 — роговая обманка; 4 — галенит; 5 — пирит; по данным Нишихара.

нитной мешалкой. Опыты проводили при комнатной температуре в токе азота. Из колбы периодически отбирали пробы раствора. После фильтрования в вакууме величину рН раствора измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛП-5. Продолжитель-

ность опытов составляла 28—48 ч. За это время отбирали не менее 7—8 проб раствора.

О влиянии минералов на рН растворов, имеющих кислую реакцию, дает представление рис. 24, кривые на котором построены по данным работы [121]. В опытах, которые проводили при комнатной температуре, навеску измельченного минерала заливали 0,125 н. раствором  $H_2SO_4$ . Периодически отбирали пробы раствора, который титровали 0,1 н. раствором  $Na_2CO_3$  до нейтрализации оставшейся кислоты. Полученные данные свидетельствуют о быстром повышении рН раствора в результате взаимодействия с сидеритом и об отсутствии этого взаимодействия с пиритом. Для полной нейтрализации раствора роговой обманкой необходимо, очевидно, очень много времени. Причины медленного повышения рН раствора в присутствии галенита неясны.

#### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С МИНЕРАЛАМИ

Продолжительность опытов колебалась от 1 до 240 ч. В тех случаях, когда уран восстанавливался, продукты восстановления наблюдались на минерале-осадителе в виде тонкой плотной корочки, «припаянной» к его поверхности. При небольшой продолжительности опыта образовывался несплошной налет окислов урана. При осаждении урана сидеритом из раствора в ряде случаев выпадали тонкодисперсные осадки  $UO_2$  более или менее рыхлой консистенции.

Уран осаждали минералами в кислой среде ( $pH \leq 3,5$ ) из растворов  $UO_2SO_4$ , в отдельных случаях содержавших  $NaCl$ . В нескольких опытах растворы  $UO_2SO_4$  концентрации 10 г/л  $U$  были подкислены серной кислотой до  $pH=0,4-1,3$ . В немногочисленных опытах по осаждению в слабокислой среде ( $pH=3,9-5,3$ ), которые были проведены при  $300^\circ C$ , использовали растворы  $UO_2SO_4 + NaF$  и  $PbCl_2$ . В опытах по восстановлению  $U^{VI}$  из растворов  $UO_2SO_4$  уран до начала нагревания находился в жидкой фазе. В опытах, которые проводили с  $PbCl_2$ , уран вводили в ампулу в виде твердого ураната натрия. Данные, характеризующие условия проведения опытов по осаждению урана из чистых растворов  $UO_2SO_4$  основными минералами-осадителями и продукты восстановления  $U^{VI}$ , сведены в табл. 16.

В результате восстановления урана в кислой среде пиритом, галенитом и магнетитом из раствора выделяются кристаллы  $U_3O_8$  или  $UO_2$  (или  $U_3O_8 + UO_2$ ). Закись-окись урана образуется на начальных стадиях взаимодействия раствора с минералами, тогда как при более продолжительном нагревании выделяется кристаллическая  $UO_2$ . Образованию  $U_3O_8$  способствует также низкая температура, при которой протекает реакция и повышение концентрации урана в исходном растворе  $UO_2SO_4$  (табл. 17).

В большинстве опытов по осаждению урана сульфидами и магнетитом образовалась кристаллическая  $UO_2$ . Как будет показано далее, по своим свойствам она почти не отличается от

Таблица 16  
Условия проведения опытов и продукты восстановления урана в растворах  $UO_2SO_4$

Минерал-осадитель	Начальная концентрация урана в растворе, г/л	Температура, °С	Продукты восстановления $U^{VI}$
Пирит . . . . .	0,05; 2; 10; 25	100, 150, 200, 250, 300, 350,	У, З
Галенит . . . . .	0,05; 2; 10	100, 150, 200, 250, 300, 350	У, З
Магнетит . . . . .	2	200, 300	У, З
Самородный мышьяк . . . . .	2	100, 130, 200, 250, 300	Н
Сидерит . . . . .	0,05; 2; 5; 10	100, 150, 200, 250, 300, 350	У, З, Т, Н
Роговая обманка . . . . .	2, 10	200, 300, 350	З

Условные обозначения:  
 З — закись-окись урана;                      Н — настуран;  
 У — уранинит;                                      Т — тонкодисперсные осадки  $UO_2$ .

Таблица 17  
Условия образования  $U_3O_8$

Минерал-осадитель	Температура, °С	Время выдержки, ч	Концентрация урана в исходном растворе $UO_2SO_4$ , г/л	Продукты восстановления $U^{VI}$ (по данным рентгенометрического анализа)
Пирит . . . . .	250	6	2	$U_3O_8 + UO_2$
Пирит . . . . .	250	27	2	$UO_2$
Галенит . . . . .	150	120	2	$U_3O_8 + UO_2$
Галенит . . . . .	200	113	2	$UO_2$
Галенит . . . . .	200	120	10	$U_3O_8 + UO_2$
Роговая обманка . . . . .	350	116	2	$U_3O_8$
Роговая обманка . . . . .	200	118	10	$U_3O_8$
Актинолит . . . . .	300	120	2	$U_3O_8$

природного уранинита. В результате восстановления урана пиритом в сильноокислой среде ( $pH=0,4-0,8$ ) в осадке образуются темно-зеленые кристаллы, вероятно, сульфата  $U^{IV}$  (см. гл. III).

Кристаллический агрегат  $UO_2$  образовался также в результате взаимодействия при  $250^\circ C$  \* растворов  $UO_2SO_4$  концентрации  $2 \text{ г/л}$  с халькопиритом и смальтином. Пирротин в тех же условиях покрылся черным осадком, имеющим кристаллическую структуру  $UO_2$  по данным рентгенометрического анализа. Под микроскопом этот осадок не изучали. При  $200\text{--}300^\circ C$  уранинит выделяется из растворов  $UO_2SO_4$  концентрации  $2$  и  $10 \text{ г/л}$   $U$  в результате восстановления  $U^{VI}$  органическим веществом углестого сланца.

Присутствие в растворах  $UO_2SO_4$  ( $2 \text{ г/л}$   $U$ ) хлористого натрия ( $50 \text{ г/л}$ ) не оказывает заметного влияния на результаты взаимодействия растворов с пиритом и галенитом, на которых при  $300^\circ C$  образовались кристаллы уранинита. В присутствии  $NaF$  ( $2 \text{ г/л}$ ), который повышает рН раствора  $UO_2SO_4$  до  $4,8$ , на пирите также образовался уранинит, а на галените — коллоидный агрегат  $UO_2$  — настуран.

Продукты восстановления и осаждения урана сидеритом из растворов  $UO_2SO_4$  исходной концентрации  $10 \text{ г/л}$   $U$  те же, что сульфидами и магнетитом, т. е. кристаллические  $U_3O_8$  и  $UO_2$ . При исходных концентрациях урана  $0,05\text{--}2 \text{ г/л}$  на сидерите образуются более или менее рыхлые тонкодисперсные осадки, имеющие кристаллическую структуру  $UO_2$ . Из раствора концентрации  $5 \text{ г/л}$  при  $200^\circ C$  наряду с уранинитом образовалась коллоидная двуокись урана — настуран [122]. Таким образом, состав и морфология выделений окислов урана на сидерите зависят от концентрации урана в исходном растворе. Следует отметить, что осаждение настурана на сидерите из растворов  $UO_2SO_4$  в общем нехарактерно и наблюдалось, кроме отмеченного, только в двух опытах, проводившихся при  $100^\circ C$ . В одном из них ( $2 \text{ г/л}$   $U$ ;  $240 \text{ ч}$ ) помимо настурана образовалась тонкодисперсная  $UO_2$ , в другом ( $10 \text{ г/л}$   $U$ ;  $72 \text{ ч}$ ) — уранинит.

Присутствие в растворе  $UO_2SO_4$  хлористого и фтористого натрия существенно влияет на морфологию выделений  $UO_2$  на сидерите (см. табл. 23).

В опытах по осаждению урана самородным мышьяком единственным продуктом восстановления  $U^{VI}$  был настуран.

Взаимодействие растворов  $UO_2SO_4$  с роговой обманкой и актинолитом приводило к образованию только  $U_3O_8$ . Можно предполагать, что, как и в других случаях, закись-окись урана является метастабильной фазой, но малая скорость реакции и недостаточная продолжительность опытов обусловили отсутствие на амфиболах  $UO_2$ .

Опыты по восстановлению урана минералами в нейтральной среде проводили по иной методике, чем в растворах  $UO_2SO_4$ . Источником  $U^{VI}$  в растворе служил уранат натрия, а на некотором расстоянии от него находилась пластинка минерала-оса-

\* Время выдержки  $72 \text{ ч}$ .

дителя. Жидкой фазой в различных опытах служили дистиллированная вода, т. е. водный раствор ураната натрия, и растворы NaCl (50 г/л), NaF (0,5; 2; 10 г/л), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3; 10 г/л), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 г/л) + NaF (10 г/л), а в нескольких опытах — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 г/л), KCl (10 г/л) и BaCl<sub>2</sub> (10 г/л). Опыты по осаждению урана в карбонатных растворах проводили под давлением CO<sub>2</sub> (см. табл. 20).

Величина pH растворов указанного состава до опыта находилась в пределах 6,0—7,2 (см. табл. 23). Из-за малого объема растворов после нагревания значения pH не определяли. Данные, опубликованные в литературе, показывают, что pH растворов, имеющих реакцию, близкую к нейтральной, в результате взаимодействия с кварцевым стеклом при повышенной температуре в большинстве случаев меняется незначительно (табл. 18). Лишь pH раствора NaF при этом заметно повышается. Можно предполагать, что и в наших опытах, проводившихся при 300°C, растворы NaF концентрации 10 г/л имели после опыта слабощелочную реакцию. Это подтверждается интенсивной коррозией кварцевого стекла растворами NaF при указанных условиях.

Таблица 18

Изменение pH растворов в результате нагревания в присутствии кварцевого стекла;  $t = 400^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 340 \text{ ат}$ ; время выдержки — 48 ч; по Корвину и др. [39]

Состав раствора	pH начальная	pH конечная
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,3	6,7
HCl . . . . .	5	6,5
0,5 н. NaCl . . . . .	6,3	6,4
0,1 н. NaCl . . . . .	6,3	6,1
0,025 н. NaF . . . . .	6,4	6,7—9,6
0,025 н. NaCl + NaOH . . . . .	10	5,4
0,025 н. NaF + NaOH . . . . .	10	5,2
0,025 н. NaOH . . . . .	12,4	10,5

Определение в ряде опытов концентрации урана в растворе показало, что в большинстве случаев она измерялась сотыми долями грамма на литр (табл. 19 и 20). Полученные величины нельзя рассматривать как растворимость ураната натрия при данных условиях. Принятая методика проведения опытов исключала достижение системой равновесия, поскольку вследствие восстановления и выпадения урана в осадок концентрация его около минерала-осадителя была ниже, чем вблизи ураната натрия. Это понижение восполнялось растворением новых порций ураната. Кроме того, в ряде опытов ампулы вскрывали не сразу после закалки, а через некоторое время, обычно не превышавшее 15—20 мин. Это могло отражаться на получаемых величинах содержаний, особенно в карбонатных растворах.

Таблица 19

Концентрация урана в растворе в опытах по осаждению урана минералами (исходная жидкая фаза — дистиллированная вода)

Температура, °C	Время выдержки, ч	Содержание урана в растворе после опыта, г/л	Минерал-осадитель
200	20	0,03	Сидерит
	108	0,07	
	20	0,007	Пирит
	108	0,07	
300	20	0,02	Сидерит
	108	0,07	
	67	0,03	Магнетит
	108	0,03	
	67	0,13*	
	67	0,20*	Пирит
	108	0,03	
	67	0,03	Галенит Самородный мышьяк
	67	0,02	
	67	0,04	
67	0,04		

\* Раствор после фильтрования мутный.

Таблица 20

Концентрация урана в карбонатных растворах в опытах по осаждению урана минералами

Температура, °C	Исходная концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе, г/л	Плотность $\text{CO}_2$ в расчете на объем газовой фазы при 20°C, г/см <sup>3</sup>	$p_{\text{CO}_2}$ , ат	Время выдержки, ч	Содержание урана в растворе после опыта, г/л	Минерал-осадитель
200	3	0,021	13,0	104	0,24	Сидерит
				20	0,13	
	10	0,01	6,3	108	0,07	Сидерит
				20	0,06	
108	0,07	0,07			Пирит	
10	0,021	13,0	20	20	0,40	Сидерит
				20	0,10	
300	3	0,021	12,4	40	0,14	Магнетит
				104	0,05	
				104	0,03	Пирит
				104	0,06	
				104	0,01	
				104	0,005	Галенит Самородный мышьяк
10	0,021	12,4	20	20	0,01	Сидерит
				108	0,003	
				20	0,007	Пирит

\* Понижение  $p_{\text{CO}_2}$  за счет образования  $\text{NaHCO}_3$  не учитывали.

Из-за малой скорости процесса большинство опытов проводили при 300°C (см. табл. 23). Данные опытов, проводившихся при 100 и 200°C, а также при 300°C с магнетитом, сведены в табл. 21.

Таблица 21

Условия проведения опытов и продукты восстановления  $U^{VI}$  минералами

Минерал-осадитель	Условия проведения опытов ( $t$ °C; время выдержки, $\tau$ ) и продукты восстановления $U^{VI}$ в растворах различного состава			
	H <sub>2</sub> O	10 г/л NaF	3 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $d_{CO_2}=0,021$ г/см <sup>3</sup> )	10 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $d_{CO_2}=0,021$ г/см <sup>3</sup> )
Пирит	200, 108, Н	—	200, 114, Н	200, 20, Н
Магнетит	300, 67, Н	—	300, 40, Т 200, 114, Т	—
Самородный мышьяк	200, 104, Н 100, 115, Н	100, 67, Н	200, 114, Н	—
Сидерит	200, 120, Т, Н 150, 113, Т, Н 100, 115, Н	200, 120, Т, Н	200, 114, нет	200, 20, нет

Условные обозначения:  
 Н — настуран;  
 Т — тонкодисперсный осадок  $UO_2$ ;

В результате осаждения урана из растворов ураната натрия (исходная жидкая фаза — дистиллированная вода) минерал-осадитель покрывается коллоидным агрегатом двуокиси урана — настураном. На сидерите, кроме того, образуются тонкодисперсные осадки  $UO_2$ . Изучение полированной поверхности образцов, ориентированной косо по отношению к первоначальной, показало, что в начале опыта на сидерите образуется только тонкодисперсный агрегат  $UO_2$ . При дальнейшем нагревании последний выделяется из раствора вместе с настураном. Настуран образуется после отложения большей части тонкодисперсного агрегата, и, возможно, этот процесс продолжается после окончания отложения этого агрегата. Количество коллоидных выделений в параллельных опытах значительно колеблется. В некоторых опытах при 300°C за 49—52 часа образовались лишь единичные выделения, тогда как в других коллоидный агрегат занимает 60—70% поверхности пластинки.

Настуран представляет собой основной продукт восстановления и осаждения урана минералами и из урансодержащих растворов различных солей (см. табл. 21 и 23). На сидерите, как и в описанных опытах, помимо настурана образуется тонкодисперсная  $UO_2$ . Образование тонкого ее налета наблюдалось также в карбонатном растворе на магнетите. Однако на других рудных минералах в подобных условиях образуется только настуран. Лишь на самородном мышьяке в одном из опытов наряду с настураном образовался коффинит.

В большинстве опытов по осаждению урана в нейтральной среде при  $300^\circ C$  при достаточно высокой концентрации солей в растворе на минерале-осадителе кроме окислов урана осаждался кремнезем. Присутствие  $SiO_2$  в растворе было обусловлено его взаимодействием со стенками ампул. При  $200-100^\circ C$  в большинстве опытов кремнезем не осаждался. Это связано, очевидно, с понижением растворимости кварцевого стекла при указанных температурах (см. главу I). Тем же объясняется уменьшение количества кремнезема (до полного исчезновения) на сидерите в опытах по осаждению урана из растворов с низкой концентрацией солей (см. табл. 23). Однако в последнем случае могло иметь значение некоторое понижение рН растворов вследствие образования  $CO_2$  при реакции раствора с сидеритом.

В условиях, благоприятных для образования кремнезема, последний выделяется из раствора после отложения колломорфной двуокиси урана, образующей тонкую каемку вокруг минерала-осадителя. Толщина слоя кремнезема обычно значительно превышает толщину каемки  $UO_2$ , достигая  $0,1-0,2$  мм (см. рис. 37).

Интересные результаты были получены при взаимодействии урансодержащего раствора  $3$  г/л  $Na_2CO_3 + 10$  г/л  $NaF$  ( $p_{CO_2}^{300} = 12,4$  ат) с самородным мышьяком при  $300^\circ C$  (время выдержки  $40$  ч). В этом опыте помимо настурана и кремнезема образовался коффинит. В распределении новообразований на поверхности пластинки мышьяка наблюдается зональность. В зоне I (рис. 25, а), занимающей нижний ее угол, мышьяк покрыт сплошным, преимущественно крупнозернистым агрегатом настурана. По удалении от нижнего края пластинки, в зоне 2, помимо настурана появляются выделения коффинита и кремнезема тем более многочисленные, чем дальше от зоны I находится данный участок. Возрастные взаимоотношения между минералами урана меняются, но в большинстве случаев на поверхности сплошного агрегата настурана нарастают отдельные более крупные почки коффинита. Нередко они образуют небольшие сплошные скопления. Колломорфные же выделения кремнезема наблюдаются на поверхности почек и настурана, и коффинита. Таким образом, отчетливо фиксируется следующая общая последовательность выделения из раствора: настуран —





Рис. 25. Зональное распределение новообразований на самородном мышьяке:  
*a* — внешний вид поверхности образца после опыта;  $\times 20$ ;  
*б* — радиография того же образца; экспозиция 15 суток;  
 $\times 4,5$ .

коффинит—кремнезем (рис. 26). Значительная часть настурана и коффинита образовалась почти одновременно. Об этом свидетельствует присутствие на некоторых участках выделений коффинита в сплошном агрегате настурана, а также описываемых далее выделений сложного состава.

В зоне 3 (см. рис. 25, а) на поверхности мышьяка образовался настуран, а ближе к верхнему краю пластинки — коффинит. Урановые минералы присутствуют в этой зоне в небольших количествах, не образуют сплошного налета на мышьяке (последний во многих местах покрыт кремнеземом) и покрыты толстым слоем  $\text{SiO}_2$ . Поэтому значительная часть образца не дала радиографического отпечатка (см. рис. 25, б). Агрегат кремнезема является многослойным. В неполированном образце местами можно было видеть, что под самым верхним слоем кремнезема (не везде сплошным) находится второй его слой, сложенный выделениями немного меньшего размера, а под ним — еще один. Кроме того, в агрегате кремнезема встречаются «окна», в которых виден «подстилающий» настуран. На последний также нарастают выделения, иногда образующие небольшие скопления, имеющие отражательную способность кремнезема. Однако в большинстве своем при скрещенных никелях они кажутся изотропными.

На поверхности равномернозернистого агрегата кремнезема имеются многочисленные отдельные более крупные его выделения диаметром 0,06—0,07 мм. При наблюдении под бинокулярной лупой видно, что они водянопрозрачны и имеют очень слабую бутылочно-зеленую окраску. Подобные выделения, имеющие более густую окраску, есть и в зоне 2 (см. рис. 25, а), где они находятся в неравномернозернистом агрегате настурана, коффинита и кремнезема.

Состав и относительное количество новообразований в зоне 3 (см. рис. 25, а) существенно меняются по периферии пластинки самородного мышьяка. Здесь преобладают урановые минералы. Соотношения между ними и кремнеземом такие же, как и в зоне 2. Следует отметить, что увеличение количества минералов — продуктов восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$ , а также размеров их выделений по краям пластинки минерала-осадителя наблюдалось и во многих других опытах.

С целью выяснить влияние жильных минералов, в состав которых не входят восстановители, была проведена серия опытов при  $300^\circ\text{C}$  по осаждению урана пиритом и галенитом, находившимися в прорастанях с кальцитом и баритом (табл. 22). Пирит и галенит находились в жильных минералах в виде изолированных включений от 1 до 5 мм в поперечнике. В одном опыте преобладающим минералом был галенит, который содержал зерно кальцита размером  $2 \times 4$  мм.

Как видно из табл. 22, присутствие барита не влияет на состав и морфологию выделений продуктов восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$

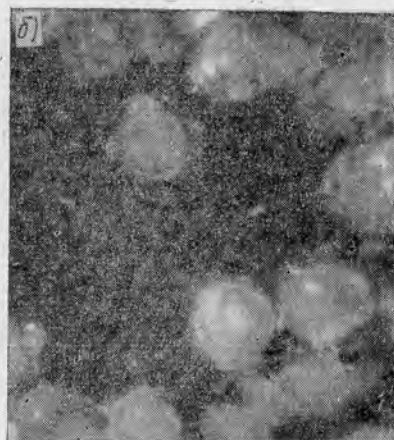
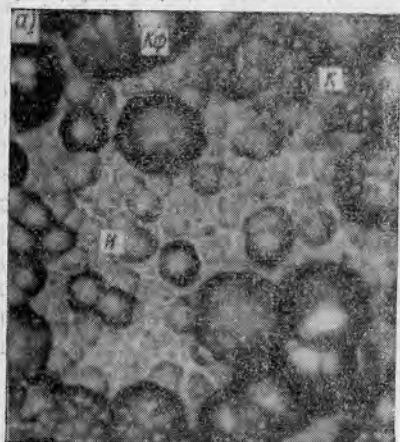


Рис. 26. Настуран (*Н*), коффинит (*КФ*) и кремнезем (*К*) на мышьякс:

*a* — без анализатора; *б* — николи +;  $\times 260$ .

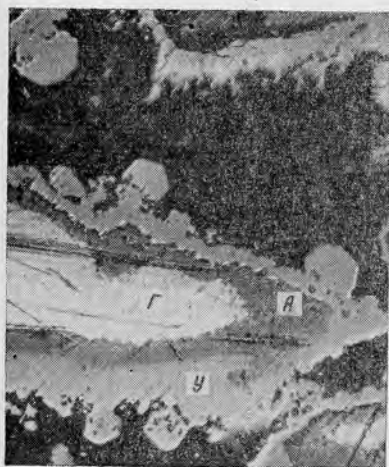


Рис. 27. Уранинит (*У*) на галените (*Г*); *А* — англезит. Приполированный образец. Черное — углубления на поверхности;  $\times 440$ .

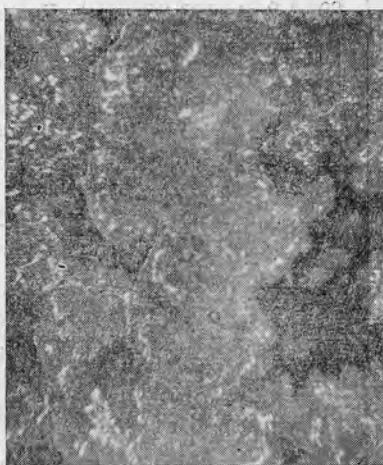


Рис. 28. Настуран с тонкой вкрапленностью перетолженного галенита. Приполированный образец. Черное — углубления на поверхности;  $\times 260$ .

сульфидами. Вместе с тем под микроскопом после опыта были установлены некоторые интересные детали. При осаждении урана из раствора  $UO_2SO_4$  образовался уранинит, отдельные кристаллы которого, а местами и небольшие их скопления распространяются за пределы участков, занятых галенитом. Кроме того, вся поверхность барита вне зависимости от местонахождения галенита оказалась равномерно усыпанной отдельными мелкими кристалликами уранинита (размером до 0,005 мм в поперечнике). Их образование можно объяснить потерей галенитовой части серы вследствие довольно высокой температуры опыта диффузией ее в растворе. Несмотря на то что при этом могли образоваться лишь очень небольшие концентрации сульфидной серы, этого было достаточно для восстановления  $U^{VI}$  и образования уранинита.

Таблица 1

Результаты опытов по осаждению урана сульфидами в присутствии жильных минералов;  $t = 300^\circ C$

Время выдержки, ч	Состав исходного раствора	Минералогический состав образца	Продукты восстановления $U^{VI}$
29	2 г/л $UO_2SO_4$	Галенит + барит*	Уранинит
112	$H_2O$	То же	Настуран
29	2 г/л $UO_2SO_4$ + +10 г/л NaCl	Галенит + кальцит	Тонкодисперсный осадок $UO_2$
9	2 г/л $UO_2SO_4$	Галенит + кальцит	Уранинит
112	$H_2O$	Галенит + кальцит	Настуран
29	2 г/л $UO_2SO_4$	Пирит + кальцит	Тонкодисперсный осадок $UO_2$

\* Подчеркнут преобладающий минерал.

Уранинит отделяется от галенита каемкой англезита (рис. 27). Последний вместе с церусситом наблюдался и в исходном образце. При этом церуссит замещал галенит по краям его выделений с образованием каемки толщиной до 0,1—0,2 мм, которая отделялась от галенита тонкой (0,01—0,02 мм) каемкой англезита. В отдельных участках церуссит, реже англезит, замещали галенит по спайности. После опыта англезит наблюдается только на контакте галенита и уранинита. Это свидетельствует об его образовании в результате окислительно-восстановительной реакции между  $U^{VI}$  и сульфидной серой. «Первичного» англезита, так же как и церуссита, после опыта в образце не обнаружено.

При осаждении урана из раствора ураната натрия (исходная жидкая фаза  $H_2O$ ) галенит покрылся сплошным агрегатом настурана. Последний содержит обильную тонкую вкрапленность сульфида свинца. Галенит в настуране наблюдается в виде кристаллов поперечником до 0,003 мм, часто имеющих ква-

ратное сечение. Выделения PbS подчеркивают колломорфное строение агрегатов настурана (рис. 28). До опыта галенит имел с окружающими минералами (барит, церуссит, англезит) резкие границы и не встречался в них в виде мелких включений. Очевидно, что тонкая его вкрапленность образовалась в результате растворения исходного галенита при взаимодействии с урансодержащим раствором и последующего отложения вместе с настураном. Этот процесс протекал не только при отсутствии в растворе сульфидной серы, введенной в систему извне, но и при условии, когда значительная часть серы галенита расходовалась на восстановление  $U^{VI}$ . Приведенные наблюдения указывают на возможность растворения сульфидов природными гидротермальными растворами, содержащими  $U^{VI}$ , и последующего их отложения вместе с настураном. Следует отметить, что ранее подобные случаи мы интерпретировали как перенос урана гидротермальными растворами в четырехвалентной форме [32].

Образование настурана на галените в тех же условиях ( $H_2O$ ) произошло и в случае его ассоциации с кальцитом (преобладает). Однако переотложения галенита в данном случае не наблюдалось.

При осаждении урана из раствора  $UO_2SO_4$  галенитом, содержащим одно небольшое включение кальцита, образовался сплошной мелкокристаллический агрегат уранинита. Кристаллы последнего наблюдались не только по удалении от кальцита, но и в непосредственном контакте с ним. Более того, на поверхности кальцита также имелись многочисленные мельчайшие кристаллики  $UO_2$ . Однако осаждение уранинита на кальците едва ли объясняется восстановлением урана серой галенита. Около скоплений кристаллов уранинита в кальците наблюдались красно-бурые выделения окислов железа. Вероятно, кальцит содержал некоторое количество  $Fe^{2+}$ , которое в данном случае и являлось восстановителем урана.

В опытах по осаждению урана из растворов  $UO_2SO_4$  галенитом и пиритом, находившимися в кальците в виде небольших включений, были получены одинаковые результаты. Сульфиды покрылись рыхлым, сажисто-черным тонкодисперсным агрегатом  $UO_2$ , совершенно не поддающимся полировке. На поверхности кальцита образовался сплошной налет грязного желтовато-зеленого цвета. Судя по окраске, он состоял из смеси соединений  $U^{VI}$ , выпавшего из раствора вследствие гидролиза на контакте с кальцитом, и  $U^{IV}$ , образовавшегося в результате восстановления  $U^{VI}$  сульфидной серой.

В целом полученные опытные данные свидетельствуют о том, что на состав и морфологию выделений продуктов восстановления урана минералами наиболее эффективно влияет величина рН раствора (табл. 23). В кислой среде при рН меньше 4—5 состав и морфология выделений окислов урана зависят от состава минерала-осадителя, а при осаждении на сидерите — и от

## Зависимость состава и морфологии выделений продуктов восстанов

Методика проведения опытов	Состав исходного раствора	рН исходного раствора	На пирите		
			Время выдержки, ч	Продукты восстановления UVI	Параметр ре-пешки UO <sub>2</sub> , Å
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 г/л U)	2,7	80	У (350°)	—
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 г/л U)	3,5	18	У	5,47*
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 г/л U)+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	27	У (280°)	—
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 г/л U)+NaCl (10 г/л)	3,5	—	—	—
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 г/л U)+NaCl (50 г/л)	3,5	29	У	—
II	PbCl <sub>2</sub> (8 г/л)	3,9	—	—	—
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 г/л U)+NaF (2 г/л)	4,8	9	У	—
II	PbCl <sub>2</sub> (1 г/л)	5,1	—	—	—
I	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 г/л U)+NaF (10 г/л)	5,3	—	—	—
II	H <sub>2</sub> O	6,0	112	Н	—
II	KCl (10 г/л)	6,0	—	—	—
II	BaCl <sub>2</sub> (10 г/л)	6,2	—	—	—
II	NaCl (50 г/л)	6,4	112	Н, (К)	—
II	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 г/л)	Не определялось	112	Н, (К)	5,49
II	NaF (0,5 г/л)	6,7	—	—	—
II	NaF (2 г/л)	6,8	—	—	—
II	NaF (10 г/л)	7,2	—	—	—
II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3г/л)+CO <sub>2</sub> (d=0,021 г/см <sup>3</sup> )	~7	104	Н, (К)	5,40
II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 г/л)+CO <sub>2</sub> (d=0,021 г/см <sup>3</sup> )	~7	—	—	—
II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3 г/л)+NaF (10 г/л)+CO <sub>2</sub> (d=0,021 г/см <sup>3</sup> )	~7	—	—	—

\* 350°C; 116 ч; при 250°C—5,46 Å;  
 \*\* 350°C; при 250°C—5,47 Å;  
 \*\*\* 350°C; при 250°C—Т, 5,40 и 5,46 Å.

состава раствора. При этом образуются уранинит, настуран, тонкодисперсные осадки UO<sub>2</sub> или закись-окись урана. В большинстве опытов образовался уранинит, который выпадает из раствора не только на пирите и галените, но и на других рудных минералах (магнетит, халькопирит, смальтин), а также на углстом сланце. Если учесть, что U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> представляет собой метастабильную фазу, которая превращается в уранинит при продолжительном нагревании, к минералам-осадителям, на которых в сульфатных растворах образуется уранинит, следует отнести и амфиболы. Таким образом, уранинит является наиболее типичным продуктом осаждения урана минералами в кислой среде.

ления  $U^{VI}$  минералами от состава Ц рН раствора;  $t = 300^{\circ}C$

На галените			На сидерите			На самородном мышьяке			На роговой обманке	
Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Параметр рещетки $UO_2$ , Å	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Параметр рещетки $UO_2$ , Å	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Параметр рещетки $UO_2$ , Å	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$
100	У	—	100	З (?); У	5,46	—	—	—	100	З
116	У**	5,47**	116	T***	5,42***	104	Н	5,48	120	З
48	У	5,48	51	T	—	—	—	—	—	—
—	—	—	9	T, Н, У (мало)	—	—	—	—	—	—
29	У	—	29	T, У (мало)	—	29	Н	5,47	—	—
—	—	—	12	Н, У	—	—	—	—	—	—
29	Н	—	9	T, Н	5,45	—	—	—	—	—
—	—	—	12	Н	—	—	—	—	—	—
—	—	—	8	Н	5,45	29	Н	5,48	—	—
67	Н	5,49	112	T, Н	5,45	67	Н	5,47	67	Н
—	—	—	12	T, Н	—	—	—	—	—	—
—	—	—	12	T, Н	—	—	—	—	—	—
—	—	—	12	T, Н	—	—	—	—	104	Н
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	12	T	—	—	—	—	—	—
—	—	—	12	T, (K)	—	—	—	—	—	—
—	—	—	12	Н, (K)	5,43	67	Н, (K)	5,47	—	—
104	Н, (K)	—	12	Не определены	5,39	104	Н, (K)	5,47	104	Н (?)
—	—	—	20	Н, (K)	—	—	—	5,45	—	—
—	—	—	12	Н, (K)	5,46	40	Н, Кф, (K)	5,47	—	—

Условные обозначения:  
 I — исходный уран в растворе, минерал-осадитель на дне ампулы;  
 II — исходный уран в осадке на дне ампулы, минерал-осадитель на подставке;  
 З —  $U_3O_8$ ; У — уранинит; Н — настуран; Т — тонкодисперсный осадок  $UO_2$ ; Кф — коф-финит; К — кремнезем.

Образование настурана в кислой среде происходит лишь на самородном мышьяке и сидерите. На мышьяке настуран образуется в широком интервале температур (100—300°C). Настуран на сидерите образовался лишь в трех опытах.

Очевидно, что для выпадения настурана из кислых растворов при взаимодействии их с сидеритом нужны специфические условия.

Несмотря на большое число опытов, проведенных в кислой среде с сульфидами и магнетитом при различных условиях, ни в одном из них не образовался настуран.

Область рН, в которой образуется уранинит, как наиболее типичный продукт восстановления  $UO_2$ , имеет вполне определенный предел, равный 4—5. При более высоких значениях рН основной продукт взаимодействия урансодержащих растворов с минералами представлен настураном. При этом ни составы минерала-осадителя и раствора, ни, видимо, концентрация урана в нем не имеют большого значения. Исключением является образование коффинита на самородном мышьяке в описанном выше опыте, а также выпадение наряду с настураном тонкодисперсных осадков  $UO_2$  на сидерите. Ни одного случая осаждения уранинита из растворов, имеющих нейтральную реакцию, не зафиксировано.

Влияние рН раствора, так же как состава и концентрации присутствующих в нем солей, сказывается на степени коррозии кварцевого стекла ампул, в результате которой на минерале происходит отложение кремнезема.

Образование тонкодисперсных осадков  $UO_2$  на сидерите также, возможно, связано с быстрым изменением рН раствора на контакте с этим минералом. Это, вероятно, относится и к осадкам, образующимся в кислой среде на сульфидах в присутствии кальцита. Как показывают данные, приведенные на рис. 23 и 24, рН дистиллированной воды и слабых растворов  $H_2SO_4$  в контакте с кальцитом быстро возрастает. Вместе с тем плавное и незначительное увеличение рН в результате взаимодействия кислых растворов с баритом привело к образованию в соответствующих опытах уранинита. Вполне вероятно, однако, что выпадение из раствора тонкодисперсных осадков  $UO_2$  на сидерите, а также на сульфидах в присутствии кальцита, обусловлено не только влиянием этих минералов на рН раствора, но и присутствием в них иона  $CO_3^{2-}$ .

В заключение кратко остановимся на продуктах окисления восстановителей  $U^{VI}$ , входящих в состав минералов-осадителей. Специально их не изучали, но многочисленные попутные наблюдения позволяют привести их общую характеристику.

Взаимодействие урансодержащих растворов с минералами, которые содержат двухвалентное железо, приводит к образованию гематита, возможно, гидроокислов трехвалентного железа, а в некоторых случаях и магнетита. Тонкодисперсные окислы  $Fe^{III}$  находятся в тесной смеси с продуктами восстановления урана на поверхности минерала-осадителя. Кроме того, они образуют буровато-красный налет на стенках ампул. Окислы трехвалентного железа пропитывают вблизи поверхности сидерит и придают ему неровную красную окраску, хорошо заметную в отраженном свете. На рентгенограммах продуктов реакции сидерита с урансодержащими растворами помимо линий окислов урана неоднократно наблюдались слабые линии гематита и магнетита.



После осаждения урана сульфидами в кислой среде на поверхности раствора иногда наблюдали тонкую эмульсию элементарной серы. Окисление сульфидной серы не ограничивалось образованием ее в элементарном состоянии. В одном из опытов между выделениями уранинита и галенитом наблюдалась каемка англезита. В отличие от других опытов галенит в этом опыте находился в виде вкрапленников в барите. Во всех опытах по осаждению урана галенитом в кислой среде на поверхности кристаллического агрегата  $UO_2$  или  $U_3O_8$  образовались единичные, сравнительно крупные (до 0,05 мм) полупрозрачные кристаллы неизвестного соединения.

При вскрытии ампул с пиритом и галенитом, нагревавшихся при 300—350°C, обычно ощущался запах  $H_2S$ . Образование его обусловлено, вероятно, главным образом термической диссоциацией сульфидов. Ампулы с сидеритом после проведения опытов в тех же условиях вскрывались с легким щелчком. Иногда при этом выделялись пузырьки газа. Очевидно, что взаимодействие растворов с сидеритом, так же как, возможно, его термическая диссоциация, приводило к выделению свободной углекислоты.

На самородном мышьяке после опыта наблюдали его окислы, образующие на минерале тонкую каемку вещества с очень низкой отражательной способностью. По свойствам оно аналогично продуктам окисления мышьяка кислородом воздуха при комнатной температуре.

## ОПИСАНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $U^{VI}$ И КРЕМНЕЗЕМА

### Закись-окись урана

Закись-окись урана образует на минералах мелкокристаллический агрегат, размер отдельных выделений в котором не превышает 0,003—0,005 мм. Форму отдельных кристаллов  $U_3O_8$  не всегда можно установить (рис. 29, а). Часто наблюдаются тройники, имеющие в поперечном сечении форму шестиконечной звезды (см. рис. 29, б). На роговой обманке и актинолите обычно образуются уплощенные ромбические и чечевицеобразные кристаллы (см. рис. 29, в и г). В нескольких опытах были получены копьевидные кристаллы (см. рис. 29, д). Принадлежность этих выделений к  $U_3O_8$  подтверждается данными рентгенометрического анализа [110].

Отражательная способность  $U_3O_8$  равна 15%. В сплошных агрегатах, в пределах которых отражательная способность не меняется, при скрещенных николях хорошо заметен эффект анизотропии. Однако на сульфидах и сидерите в большинстве случаев наблюдается две или три составляющих с различной отражательной способностью (от 12 до 16%). Эти составляющие

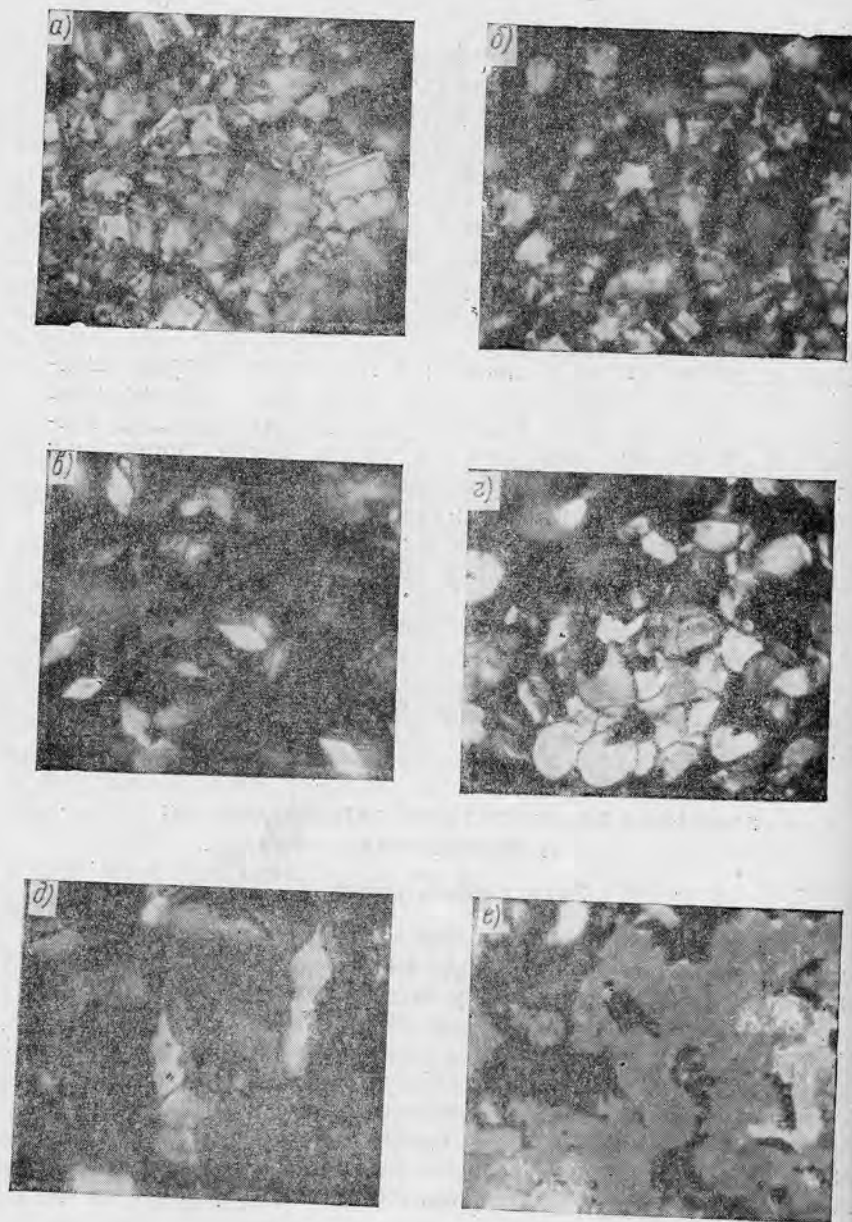


Рис. 29. Выделения  $U_3O_8$ , осаждаемой из растворов  $UO_2SO_4$ :

*a* — на сидерите; концентрация урана в исходном растворе — 10 г/л,  $t=200^\circ C$ , время выдержки 120 ч,  $\times 575$ ; *б* — на сидерите, 10 г/л U,  $200^\circ C$ , 22 ч,  $\times 600$ ; *в* — на роговой обманке, 2 г/л U,  $350^\circ C$ , 116 ч,  $\times 1350$ , с иммерсией; *г* — на роговой обманке, 10 г/л U,  $200^\circ C$ , 118 ч,  $\times 1350$ , с иммерсией; *д* — на магнетите, 2 г/л U,  $300^\circ C$ , 18 ч,  $\times 1350$ , с иммерсией; *е* — на пирите, 2 г/л U,  $150^\circ C$ , 120 ч,  $\times 1350$ , с иммерсией, приполированный образец.

находятся в тонкой смеси (см. рис. 29, *e*), границы между ними резкие. При наблюдении с анализатором все они кажутся изотропными. На образование  $U_3O_8$  в подобных случаях указывает морфология выделений, а также результаты рентгенометрического анализа. Однако помимо линий  $U_3O_8$  на рентгенограммах обычно наблюдаются линии  $UO_2$ . Наряду с оптическими свойствами это свидетельствует о том, что указанные взаимоотношения характерны для стадии псевдоморфного превращения закиси-окиси в двуокись урана.

### Уранинит

В большинстве случаев уранинит наблюдается на поверхности минерала-осадителя в виде сплошного мелкокристаллического агрегата, на котором нарастают более крупные кристаллы  $UO_2$ . Поперечник отдельных выделений в мелкокристаллическом

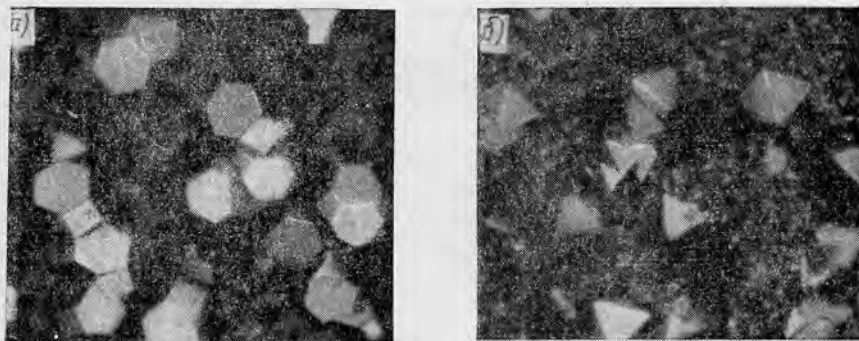


Рис. 30. Кристаллы уранинита, осажденного на пирите из растворов  $UO_2SO_4$ :

*a* — концентрация урана в исходном растворе — 2 г/л,  $t=200^\circ C$ , 119 ч,  $\times 340$ , в темном поле; *b* — 10 г/л U  $250^\circ C$ , 27 ч,  $\times 200$ , в темном поле.

ском агрегате обычно не превышает 0,005 мм. Поперечник крупных кристаллов колеблется в пределах 0,01—0,05 мм, иногда достигая 0,1 мм. При концентрациях урана в исходном растворе 2 г/л и более такая дифференциация по размерам выделений часто отчетливо выражена. Реже наблюдаются постепенные переходы от мелких кристаллов к крупным. Иногда агрегат уранинита состоит из кристаллов, более или менее выдержанных по размерам. Подобный агрегат образовался в большинстве опытов по осаждению урана галенитом.

В табл. 24 в качестве примера приведены морфология и размер выделений уранинита, осажденного на пирите, при различных условиях.

Результаты опытов по осаждению урана пиритом из растворов  
 $UO_2SO_4$

Концентрация урана в исходном растворе, г/л	Температура, °C	Время выдержки, ч	Продукты восстановления и морфология их выделений	Размер кристаллов, мм
0,05	280	27	А; октаэдры	0,001
0,5	250	27	А; кубооктаэдры с преимущественным развитием граней (111)	0,003— 0,01
2	150	120	В; часто встречаются кристаллы $U_3O_8$	0,002— 0,005
2	200	113	Б; октаэдры А; октаэдры, редко кубооктаэдры с очень слабо развитыми гранями (100)	0,001— 0,003 0,02— 0,03
2	250	113	То же	То же
2	300	18	То же	То же
2	350	116	То же	То же
10	200	120	В; формы кристаллов не установлены А; кубооктаэдры с равноценным развитием граней (100) и (111)	0,003— 0,005 0,05— 0,08
10	200	120	В; формы кристаллов не установлены А; октаэдры	0,003— 0,005 0,05— 0,08
25	350	100	Б; кубооктаэдры с преимущественным развитием граней (111) Темно-зеленые прозрачные кристаллы сульфата $U^{IV}$	0,01— 0,4 0,1— 0,3

**Условные обозначения:**  
 А — отдельные кристаллы уранинита и их скопления;  
 Б — сплошной кристаллический агрегат уранинита;  
 В — мелкокристаллический агрегат окислов урана.

Морфология кристаллов уранинита несколько различается в зависимости от состава минерала-осадителя. Мелкокристаллический уранинит, осажденный на пирите, галените, халькопирите и смальтине из растворов небольших концентраций, образует октаэдры, реже кубооктаэдры с очень слабо развитыми гранями куба. Теми же формами характеризуются более крупные кристаллы, нарастающие на поверхности мелкокристаллического агрегата (рис. 30). Повышение концентрации урана в исходном растворе до 10 г/л приводит к образованию крупных кубооктаэдров с хорошо развитыми гранями куба, хотя наблюдались и исключения из этой типичной картины. В частности, в одном из опытов по осаждению урана пиритом (10 г/л U; 200°C; 120 ч) образовались кубооктаэдры уранинита, а в параллельном опыте, который проводился при таких же условиях, — кристаллы октаэдрической формы.

Мелкокристаллический агрегат уранинита на магнетите сложен главным образом кубооктаэдрами с примерно равноценным развитием граней (100) и (111). Значительно реже в нем встречаются октаэдры и кубооктаэдры с преимущественным развитием граней (111). Последняя форма характерна для крупных кристаллов, нарастающих на поверхности мелкокристаллического агрегата.

На сидерите уранинит образует кубооктаэдры с хорошо развитыми гранями куба, реже — октаэдра. Довольно часто встречаются кубические кристаллы. В двух опытах образовались мелкие октаэдры, а в одном — кубооктаэдры с преимущественным развитием граней куба и подчиненным развитием граней ромбодекаэдра.

Таблица 25

**Зависимость параметра решетки уранинита от продолжительности нагревания\***

Минерал-осадитель	Время нагревания, ч	Параметр решетки $UO_2$ , Å
Пирит	27	5,45
	76	5,46
	113	5,46
Галенит	6	5,46
	27	5,46
	113	5,46

\* Концентрация урана в исходном растворе  $UO_3SO_4 - 2$  г/л,  $t = 250^\circ C$ .

Мелкокристаллический агрегат уранинита и крупные его кристаллы имеют одинаковую отражательную способность, рав-

ную 15—16%. Уранинит оптически изотропен и не имеет внутренних рефлексов. На рентгенограммах он дает тонкие резкие линии  $UO_2$ .

Таблица 26

Зависимость параметра решетки уранинита от температуры его образования

Минерал-осадитель	Температура, °С	Время выдержки, ч	Параметр решетки $UO_2$ , Å
Пирит	200	113	5,46
	250	113	5,46
	350	116	5,47
Галенит	150	120	5,44
	200	113	5,45
	250	113	5,47
	350	116	5,47
Сидерит	100	72	5,40
	200	118	5,45
	300	100	5,46

Примечание. Исходная концентрация урана в растворе  $UO_2SO_4$  равна 2 г/л в опытах по осаждению урана пиритом и галенитом и 10 г/л — в опытах с сидеритом.

Наименьший параметр решетки  $UO_2$ , равный 5,40 Å, отмечен у уранинита, полученного в виде мелких октаэдрических кристаллов на сидерите при 100°C. Параметр решетки всех остальных уранинитов, для которых он был определен, лежал в пределах 5,44—5,48 Å. Параметр решетки  $UO_2$  не меняется в зависимости от продолжительности опыта (табл. 25). Зависимость параметра решетки от концентрации урана в исходном растворе  $UO_2SO_4$  изучена недостаточно. Параметры решетки уранинита, осажденного пиритом при 250°C из растворов концентрации 0,5 и 2 г/л, равны 5,46 Å. Однако при 300°C на галените из раствора, содержавшего 0,05 г/л U, была получена кристаллическая двуокись урана с повышенным параметром решетки (5,48 Å). С ростом температуры образования уранинита параметр решетки повышается (табл. 26). Это свидетельствует о том, что с температурой не только увеличивается скорость восстановления  $U^{VI}$ , но этот процесс протекает более глубоко, вследствие чего образуются ураниниты с меньшими кислородными коэффициентами. Однако определить их величину, исходя из параметра решетки, затруднительно, несмотря на то, что в литературе имеются данные, характеризующие эту зависимость как для природных [99], так и для синтетических окислов урана [123, 124]. Дело в том, что данные, полученные для тех и других, сильно расхо-

дятся. Последнее, вероятно, обусловлено присутствием примесей в природных уранинитах. Данные различных авторов для синтетической двуокиси урана также не совпадают. Кроме того, они относятся к  $UO_2$ , синтезированной «сухими» методами. Все это не позволяет их использовать для оценки кислородного коэффициента синтетического уранинита.

Синтетический уранинит дает хорошие радиографические отпечатки при небольших экспозициях (одни-двое суток) [112].

### Настуран

Как уже отмечалось, настуран — наиболее характерный продукт восстановления  $U^{VI}$  в слабокислой — нейтральной среде. В кислой среде образование настурана наблюдалось на самородном мышьяке и в трех опытах — на сидерите.

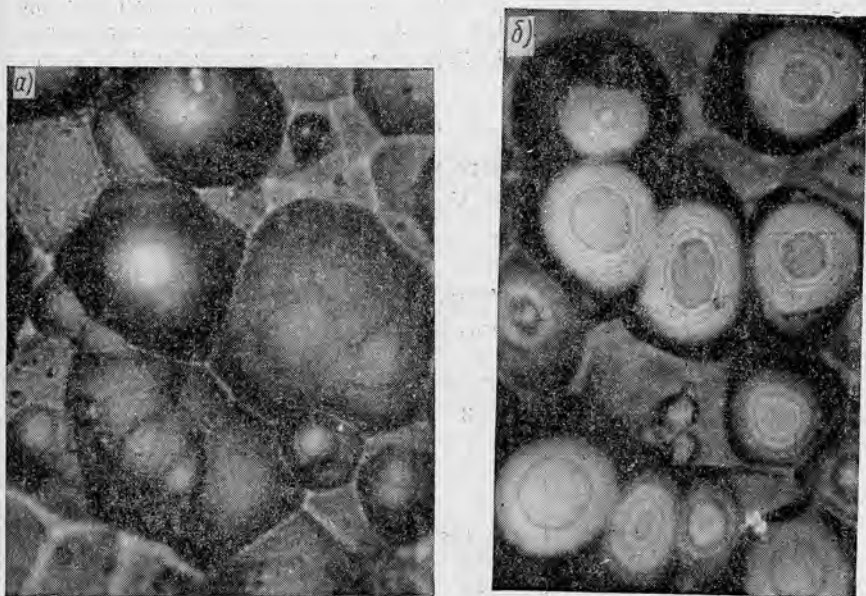


Рис. 31. Настуран на самородном мышьяке; раствор  $Na_2CO_3$  (3 г/л) +  $NaF$  (10 г/л),  $t=300^\circ C$ ,  $p_{CO_2}=12,4$  ат, 40 ч,  $\times 600$ .

*a* — до полировки; *b* — после полировки.

При достаточной продолжительности опыта поверхность минерала-осадителя покрывается сплошным агрегатом настурана, имеющего типичное коллоидное строение. Размер отдельных выделений обычно составляет 0,001—0,003 мм, иногда достигая 0,01—0,05 мм (рис. 31, *a*). Благодаря этому коллоидная струк-

тура настурана хорошо видна под микроскопом. В тех случаях, когда количество урана, осажденного на минерале-осадителе, невелико, настуран покрывает его поверхность в виде несплошного налета, сложенного очень мелкими выделениями.

Выделения настурана, образующегося в нейтральной среде, нередко имеют концентрически зональное строение, обусловленное чередованием тонких зон, несколько различающихся по своей отражательной способности (см. рис. 31, б). В отдельных препаратах наряду с выделениями, имеющими тонкозональное строение, образовались многочисленные почки настурана, центральная часть которых характеризуется пониженной отражательной способностью и окружена сравнительно широкой, более светлой каймой.

Отражательная способность настурана колеблется в пределах 5—13%. Образование настурана со сравнительно высокой отражательной способностью наблюдалось лишь на самородном мышьяке в кислой среде. При этом отражательная способность возрастает с повышением температуры синтеза (табл. 27) и со-

Таблица 27

Свойства настурана, осажденного на самородном мышьяке из растворов  $UO_2SO_4$  ( $2g/lU$ )

Температура, °C	Время выдержки, ч	Максимальный размер выделений, мм	Отражательная способность, %	Параметр решетки $UO_2$ , Å	Примечание
100	16	0,002	8	—	—
100	240	0,005	9	$5,49 \pm 0,05$	Образовалась густая сеть трещин дегидратации
130	20	0,005	11—12*	5,48	—
200	45 мин	0,005	13	$5,50 \pm 0,02$	Образовались единичные трещины дегидратации (?)
200		4	13	5,48	
200		6	13	$5,50 \pm 0,01$	
200		104	13	5,48	
250	72	Не определялся	Не определялась	5,48	—
300	18	То же	То же	5,47	—

\* Колебания в 6 параллельных опытах.



храняется неизменной по всему разрезу отдельных выделений. Лишь у настурана, полученного в результате продолжительного (240 ч) нагревания, при 100°C наблюдались более темные и светлые участки, не имеющие определенной формы и резких границ между собой (см. рис. 33, б).

Отражательная способность настуранов, образующихся в нейтральной среде, не превышает 10% (табл. 28). Предполагается, что столь низкая отражательная способность обусловлена присутствием воды и кремнезема. Подробнее этот вопрос рассматривается далее.

Синтетический настуран оптически изотропен. У настуранов с низкой отражательной способностью при наблюдении с иммерсией иногда заметны темно-бурые внутренние рефлексии.

Параметр решетки настуранов колеблется от 5,39 до 5,50 Å, но в большинстве случаев находится в пределах 5,45—5,48 Å. При осаждении настурана в нейтральной среде на самородном мышьяке, возможно, повышается параметр решетки с увеличением температуры опыта (см. табл. 28). Однако в случае образования настурана в кислой среде намечается скорее обратная тенденция.

Несколько пониженными параметрами решетки характеризуются настураны, полученные в двух опытах на сидерите, а также на пирите в растворе карбоната натрия. Возможно, что в карбонатной среде образуются настураны с повышенным кислородным коэффициентом. Следует, однако, учесть, что большая ширина линий  $UO_2$ , которые дают на рентгенограммах синтетические настураны, обусловила малую точность определения параметра их решетки. С другой стороны, число этих определений было невелико. Поэтому полученные данные не позволяют сделать какие-либо выводы о зависимости параметра решетки настуранов от условий их образования. Так же как для уранинита, невозможно определить кислородный коэффициент настурана по параметру решетки.

Синтетический настуран дает хорошие радиографические отпечатки при экспозициях 15—26 суток (см. рис. 35).

Настуран, выпадающий из растворов  $UO_2SO_4$  на самородном мышьяке, образует довольно плотную корочку, которую можно отделить без большого загрязнения минералом-осадителем. Это позволило провести частичный микрохимический анализ настурана, синтезированного при 130 и 200°C. Для получения необходимого количества материала при этих температурах одновременно выдерживали по 6—8 ампул.

Результаты определения содержания  $U^{IV}$  и  $U^{VI}$ , а в одном из осадков — кремнезема (табл. 29) показывают что настуран имеет низкий кислородный коэффициент, который уменьшается с повышением температуры синтеза. При 200°C образовался настуран, состав которого отвечает формуле  $UO_2$ . С повышением температуры возрастает отражательная способность настурана.

Свойства настурана, осажденного на минералах в нейтральной среде

Температура, °С	H <sub>2</sub> O			10 г/л NaF			3 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> (d = 0,021 г/см <sup>3</sup> )			3 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10 г/л NaF+CO <sub>2</sub> (d=0,021 г/см <sup>3</sup> )		
	Максимальный размер выделений, мк	Отражательная способность, %	Параметр релет- ки CO <sub>2</sub> , Å	Максимальный размер выделений, мк	Отражательная способность, %	Параметр релет- ки, CO <sub>2</sub> , Å	Максимальный размер выделений, мк	Отражательная способность, %	Параметр релет- ки CO <sub>2</sub> , Å	Максимальный размер выделений, мк	Отражательная способность, %	Параметр релет- ки CO <sub>2</sub> , Å
100	0,001	Не определялась	5,46	0,002 (67)*	9	Не определялась	1	1	1	1	1	1
200	0,001	7	Не определялась	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,002	7	5,46	1	1	1	0,002	8-9	5,44	1	1	1
	0,01	7	Не определялась	0,001	7**	Не определялась	1	1	1	1	1	1
300	0,002	7	Не определялась	0,001***	6***	5,49***± ±0,03	0,003	Не определялась	5,40±0,04	1	1	1
	0,002 (67)	Не определялась	5,49	1	1	1	0,001	8	Не определялась	1	1	1
	0,002 (67)	То же	5,47	0,001 (67)	9	5,47 5,43± ±0,02	0,005	9	5,47 5,45***	0,06 (40)	5-7	5,47
	0,01	7	5,45	0,001 (12)	10	1	Не определялась (12)	Не определялась	5,39±0,01	Не определялась (12)	7	5,46

\* Здесь и далее в скобках указано время выдержки в часах; в остальных опытах — 104 — 120 ч

\*\* Имеется вторая фаза коллоидного (?) строения; R=13%

\*\*\* Исходный раствор — 20 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\*\*\*\* Анализировавшийся материал удален с части образца, покрытой главным образом кремнеземом

Как будет показано ниже, последнее связано прежде всего с понижением содержания воды в настуране.

Таблица 29

Результаты микрохимического анализа настурана, осажденного на мышьяке из раствора  $2 \text{ г/л } \text{UO}_2\text{SO}_4$  (вес. %; аналитик Р. П. Ходжаева)

Компоненты	Условия синтеза	
	130°C, 20 ч	200°C, 4 ч
$\text{UO}_2$	62,8	90,8
$\text{UO}_3$	20,9	Не обнаружено
$\text{SiO}_2$	Не определено	2,0
Кислородный коэффициент	2,23	2,00
Отражательная способность, %	11—12*	13

\* Колебания по образцам, полученным в параллельных опытах.

По данным рентгенометрического анализа, параметр решетки настурана из обоих опытов равен 5,48 Å. Это не согласуется с результатами микрохимического анализа и обусловлено, ве-

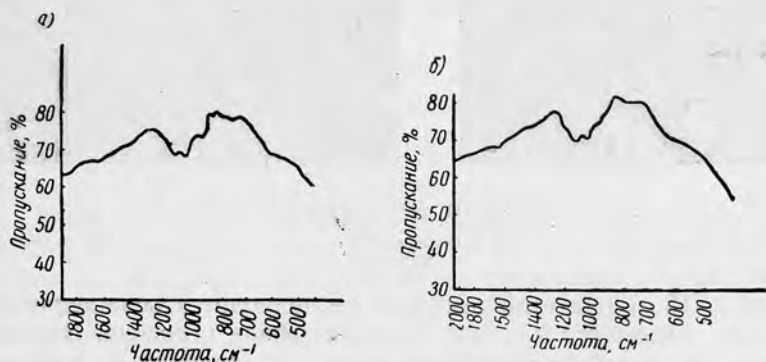


Рис. 32. Инфракрасные спектры поглощения синтетических настуранов, осажденных на самородном мышьяке из растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (2 г/л):

а — при 130°C (20 ч), б — при 200°C (4 ч).

роятно, неточным определением параметра решетки настурана, полученного при 130°C вследствие значительной ширины линий  $\text{UO}_2$  на рентгенограмме.

Присутствие воды в настуране было установлено с помощью анализа по инфракрасным спектрам поглощения\*. Спектры регистрировали на ИК-спектрометре UR-10 в интервале 400—2000  $\text{см}^{-1}$ . Полученные спектрограммы (рис. 32) указывают на присутствие в обоих образцах настурана очень небольшого количества (менее 0,5—1%) молекулярной воды при полном отсутствии группы (OH-). Кроме того, возможно наличие  $\text{SiO}_2$  (также в очень малом количестве) и еще менее вероятно  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров.

С присутствием в синтетических настуранах воды связано образование в них трещин дегидратации, которые были установлены в настуране, полученном на самородном мышьяке из раствора  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (2 г/л U) при 100°C. Непродолжительная вы-

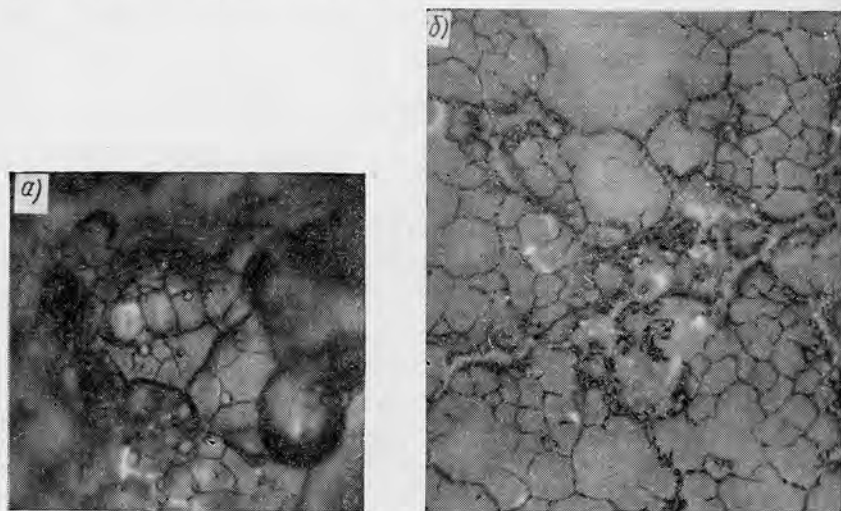


Рис. 33. Трещины дегидратации в настуране:

*a* — до полировки;  $\times 1350$ , с иммерсией; *b* — после полировки;  $\times 1000$ , с иммерсией.

держка (16 ч) при этой температуре приводит к осаждению настурана, имеющего типичное коллоидное строение. Этот настуран не отличается от настуранов, выпадающих из раствора при других условиях. Однако после более длительного нагревания при 100°C (240 ч) настуран оказался разбитым сетью трещин (рис. 33). На большей части образца наблюдали сравнительно немногочисленные, но толстые трещины, а в пределах ограниченных ими участков — густую сеть мелких трещин, хорошо заметных только при больших увеличениях.

\* Анализы выполняла М. В. Ахманова в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского.

После полировки образца было установлено, что отражательная способность настурана меняется, причем резкие границы между более светлыми и темными участками отсутствуют. Как и во многих природных образцах, трещины дегидратации тяготеют к участкам с пониженной отражательной способностью (см. рис. 33).

Сопоставление результатов описанных опытов позволило сделать вывод, что при выпадении из раствора настуран содержит некоторое количество слабо связанной воды. Последняя способна выделяться в присутствии жидкой фазы при той же температуре, при которой образовался настуран. Потеря настураном воды сопровождается повышением его отражательной способности.

Если в первом из описанных опытов средняя отражательная способность была равна 8%, то после дегидратации (как будет показано ниже, в данном случае частичной) она возросла до 9%.

Единичные, хотя и довольно протяженные трещины, представляющие собой, возможно, также трещины дегидратации, образовались в настуране, осажденном на самородном мышьяке при 200°C (2 г/л  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ; 104 ч).

В настуранах, полученных в других опытах, трещины дегидратации отсутствовали, что могло быть связано с недостаточной продолжительностью опытов. Приполированные образцы настурана, синтезированного на самородном мышьяке (2 г/л  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , 100°C, 16 ч;  $\text{H}_2\text{O}$ , 200°C, 104 ч; 3 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ , 200°C, 114 ч) и сидерите ( $\text{H}_2\text{O}$ , 200°, 120 ч), нагревали в вакууме.

Нагревание в вакууме при 180°C (6 ч) привело к образованию во всех настуранах типичных трещин дегидратации, аналогичных описанным выше. В результате второго нагревания при 250°C (6 ч) ширина трещин несколько увеличилась. При 320°C (10 ч) и 360°C (7 ч) характер трещин не изменился.

Потеря настураном воды сопровождается повышением его отражательной способности. У настурана, полученного на мышьяке в кислой среде при 100°C, она повысилась от 8 до 13%. Последнее значение равно отражательной способности настурана, осажденного в аналогичных условиях при 200°C (этот факт, так же как сопоставление густоты и ширины трещин, свидетельствует о неполной дегидратации настурана в описанном выше опыте продолжительностью 240 ч). Вместе с тем отражательная способность настуранов, которые образовались в нейтральной среде при 200°C, будучи очень низкой до дегидратации, с образованием трещин меняется незначительно и не превышает 10%.

Были проведены также опыты по нагреванию в вакууме (320 и 360°C) настуранов, синтезированных при 300°C (сидерит,  $\text{H}_2\text{O}$ , 112 ч; сидерит, 10 г/л  $\text{NaF}$ , 12 ч; пирит, 3 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ , 104 ч).

После нагревания во всех образцах наблюдались лишь единичные тонкие трещины, не образующие какой-либо системы. Отражательная способность настуранов не изменилась.

Результаты описанных опытов позволяют сделать следующие выводы:

1. При  $100^{\circ}\text{C}$  из растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  выпадает гидратированный настуран с низкой отражательной способностью, которая резко возрастает в результате дегидратации. Настураны, образование которых происходит в кислой среде при  $200^{\circ}\text{C}$ , характеризуются высокой отражательной способностью и, видимо, практически не содержат воды.

2. При  $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$  в нейтральной среде образуются гидратированные настураны с низкой отражательной способностью, дегидратация которых сопровождается незначительным ее повышением.

3. При  $300^{\circ}\text{C}$  в нейтральной среде в осадок выпадают настураны с низкой отражательной способностью, не содержащие воды. Нагревание этих настуранов в вакууме не приводит к изменению отражательной способности.

Таким образом, верхний температурный предел образования гидратированного настурана зависит от величины pH раствора. Если при отложении настурана в кислых растворах этот предел не превышает  $200^{\circ}\text{C}$ , то при образовании в нейтральной среде он находится в пределах  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ .

Низкую отражательную способность синтетических настуранов, помимо присутствия в них воды, можно объяснить большим кислородным коэффициентом двуокиси урана. Однако высокие параметры решетки большинства настуранов, полученных в нейтральной среде при  $300^{\circ}\text{C}$ , указывают на их малый кислородный коэффициент. Остается предположить, что настураны, которые образуются в указанных условиях, содержат какие-то примеси, понижающие их отражательную способность. Единственным компонентом, который присутствовал в системе во всех без исключения опытах, проводившихся с минералами и растворами разного состава, был кремнезем. При  $300^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивная коррозия кварцевого стекла ампул растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$  и другого состава, которая сопровождается его растворением и отложением  $\text{SiO}_2$  на пластинке минерала. С понижением температуры растворимость кварцевого стекла уменьшается, но даже в чистой воде при  $200^{\circ}\text{C}$  она измеряется десятими долями г/л. Таким образом, в растворах в заметных концентрациях всегда присутствует кремнезем. Можно предполагать, что при осаждении из раствора настурана происходит сосаждение кремнезема, присутствие которого в настуране понижает его отражательную способность.

Кремнеземсодержащий настуран образуется даже в кислой среде. По данным микрохимического анализа (см. табл. 29) настуран, осажденный на самородном мышьяке из раствора

$\text{UO}_2\text{SO}_4$  при  $200^\circ\text{C}$ , содержал 2%  $\text{SiO}_2^*$ . Отражательная способность этого настурана равна 13%. Более низкая отражательная способность настуранов, полученных в нейтральной среде, позволяет предполагать, что содержание в них кремнезема значительно выше указанной величины.

Увеличение содержания кремнезема в настуранах, осажденных в нейтральной среде, возможно, обусловлено более высокими концентрациями  $\text{SiO}_2$  в растворах. Вместе с тем не исключено, что содержание кремнезема (так же как и воды) в настуране связано со степенью дисперсности слагающих его кристаллических частиц.

### Тонкодисперсные осадки $\text{UO}_2$

Во многих опытах по восстановлению и осаждению урана сидеритом, а также в некоторых других опытах, были получены более или менее рыхлые осадки, не имеющие четко выраженного кристаллического или коллоидного строения и дающие на рентгенограммах линии  $\text{UO}_2$ . Как свойства, так, видимо, и состав (кислородный коэффициент) этих осадков меняются в широких пределах.

Окраска тонкодисперсных осадков  $\text{UO}_2$  меняется от сажисто-черной до светло-серой. Одновременно с окраской изменяется плотность осадка. Сажисто-черные осадки имеют очень рыхлую консистенцию. Они совершенно не поддаются полировке и полностью удаляются с поверхности пластинки уже после первых ее движений по сукну. Таким образом, по своим физическим свойствам они идентичны природным урановым черням. Ослабление окраски сопровождается уплотнением осадка и повышением способности к полировке. Светло-серые осадки сравнительно плотные и могут быть, хотя и с трудом, отполированы.

Под микроскопом в приполированных образцах видно, что наиболее плотные осадки представляют собой тонкозернистые агрегаты, отражательная способность которых меняется от 4—5 до 12—15%. Обычно в поле зрения наблюдается 3—4 составляющих с различной отражательной способностью, находящихся в тонких прорастаниях между собой (рис. 34). Несмотря на то что между ними существуют резкие границы, создается впечатление, что по образцу в целом имеется вся гамма постепенных переходов от составляющей с наиболее высокой к составляющей с самой низкой отражательной способностью. В более рыхлых осадках приполированные участки, подобные описанному, встречаются в виде пятен в темном неполирующемся ве-

\* Возможность механического загрязнения настурана осколками ампулы при ее вскрытии в данном случае исключена, так как плотный налет настурана на мышьяке был удален после промывания пластинки и просмотра ее поверхности под микроскопом.

шестве. Число и размер отполированных участков уменьшаются по мере понижения плотности осадка.

При скрещенных николях описанные образования в отполированных участках кажутся изотропными и не имеют внутренних рефлексов.

Тонкодисперсные осадки дают на рентгенограммах размытые линии  $UO_2$ , которая характеризуется низким параметром решетки (табл. 30). Последний повышается одновременно с уплотнением осадка. Кроме того, на рентгенограммах некоторых образцов наблюдались линии второй фазы с высоким параметром решетки.

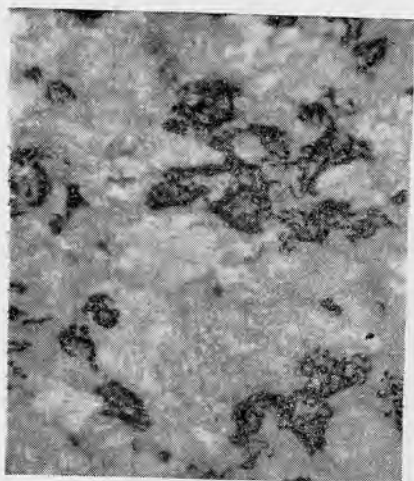


Рис. 34. Тонкодисперсный агрегат  $UO_2$  на сидерите. Приполированный образец. Исходная жидкая фаза —  $H_2O$ ,  $t=300^\circ C$ , 112 ч,  $\times 600$ .

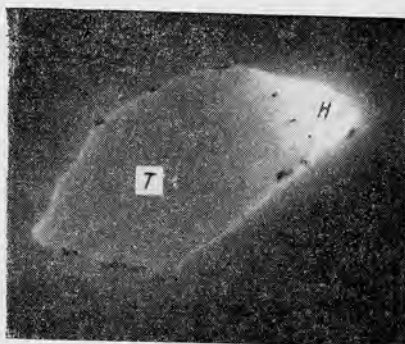


Рис. 35. Радиография образца сидерита, покрытого тонкодисперсным агрегатом  $UO_2$  (T) и настураном (H). Экспозиция 26 суток,  $\times 4,5$ .

Для получения радиографий тонкодисперсных осадков  $UO_2$  требуется длительная экспозиция. Однако даже при этом условии получаются очень слабые отпечатки (рис. 35).

Зависимость свойств тонкодисперсных осадков от условий их образования характеризуется результатами опытов по осаждению урана сидеритом в кислой среде (см. табл. 30). За 5 суток при  $150^\circ C$  и за 21\* — 41 ч при  $200^\circ C$  (во всех опытах произошло практически полное осаждение урана из растворов) на сидерите образовались очень рыхлые сажиисто-черные налеты. С увеличением выдержки при  $200^\circ C$  до 76—113 ч осадки уплотняются. Это сопровождается повышением резкости линий  $UO_2$  на рентгенограммах и их расщеплением, которое свидетельствует об обра-

\* Результаты некоторых опытов в табл. 30 не приведены.



Свойства тонкодисперсных осадков  $UO_2$ ,  
осажденных на сидерите из растворов  $UO_2SO_4$ \*

Условия проведения опытов		Продукты восстановления $U^{VI}$			Параметр решетки $UO_2$ , Å
Температура, °C	Время выдержки, ч	Внешний вид	Способность к полировке	В приполированных образцах под микроскопом	
100	16	Черный рыхлый осадок	Плохо полируется	В неотполированной массе отдельные неправильные выделения, в пределах которых отражательная способность несколько меняется ( $R = 7-10\%$ )	5,40
100	240	Черный сравнительно плотный осадок	То же	Сплошной плохо отполированный тонкозернистый агрегат (0,001 мм). В отдельных участках заметно коллоидное строение. Отражательная способность меняется в широких пределах ( $\leq 10\%$ )	5,39
150	120	Сажисто-черный очень рыхлый осадок	Не полируется	—	5,38
200	41	То же	То же	—	5,37
200	113	Черный до сажисто-черного весьма рыхлый осадок	Очень плохо полируется	В неотполированной массе с низкой отражательной способностью многочисленные отдельные мелкие (до 0,005 мм) неправильные выделения с различной отражательной способностью (12—15%). Последняя меняется также в пределах отдельных выделений	5,35 5,46
250	113	Темно-серый рыхлый осадок	Плохо полируется	То же; приполированные выделения представляют собой тонкую смесь составляющих с различной отражательной способностью (от 4 до ~15%)	5,40 5,46

Условия проведения опытов		Продукты восстановления UVI			Параметр решетки UO <sub>2</sub> , Å
Температура °С	Время выдержки, ч	Внешний вид	Способность к полировке	В приполированных образцах под микроскопом	
350	116	Серый сравнительно плотный осадок	Плохо полируется	То же; приполированные выделения представляют собой тонкую смесь составляющих с различной отражательной способностью (от 4 до ~15%)	5,42
300**	51	То же	То же	То же	—

\* Концентрация урана в исходном растворе—2 г/л.  
 \*\* Исходная концентрация урана в растворе UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, подкисленном H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, до pH 3,5 равнялась 0,05 г/л.

зовании второй фазы. Одновременно меняются и другие свойства осадков.

С повышением температуры до 250—350°C происходит дальнейшее изменение свойств осадков. Осадок, образовавшийся при 250°C, также дал на рентгенограмме линии двух фаз, резко отличающихся по параметру решетки. Вместе с тем на рентгенограмме образца, полученного при 350°C, наблюдались линии только одной фазы. Это можно объяснить в том случае, если линии UO<sub>2</sub> с высоким параметром решетки принадлежат выделениям, имеющим под микроскопом высокую отражательную способность. В образце, полученном при 350°C, подобные выделения были очень немногочисленными.

Таким образом, в результате непродолжительного нагревания при температурах 150—350°C из раствора выпадает двуокись урана, сложенная очень тонкими частицами и имеющая, если судить по низким параметрам решетки, высокий кислородный коэффициент. Образование ее обусловлено, видимо, изменением величины pH раствора на контакте с сидеритом и присутствием в растворе ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Длительная выдержка при той же температуре приводит к более глубокому восстановлению урана в осадке, которое сопровождается его перекристаллизацией. Благодаря тесному контакту осадка с сидеритом реакция между ними также протекает с заметной скоростью, которая увеличивается с повышением температуры. Очевидно, что наиболее полно уран должен восстанавливаться в нижних слоях осадка. Здесь в действительности обычно и наблюдаются выделения с максимальной отражательной способностью. Таким образом,

при повышенных температурах и давлениях в присутствии восстановителя тонкодисперсные осадки  $UO_2$  являются метастабильными. Это, безусловно, относится к рыхлым черным осадкам, близким по своим свойствам к природным урановым черням. К сожалению, из-за недостаточной продолжительности опытов остаются неизвестными состав и свойства стабильной фазы.

Некоторые отклонения от описанной картины наблюдались в опытах, проводившихся при  $100^\circ C$ . Исходя из данных, полученных для более высоких температур, можно было бы ожидать, что при  $100^\circ C$  из раствора вначале должны выпадать рыхлые сажисто-черные осадки, подобные образовавшимся при  $150^\circ C$  и небольшой выдержке. На самом деле, как показали результаты трех опытов продолжительностью 16, 72 и 240 часов, при  $100^\circ C$  образуются более плотные осадки, которые, хотя и плохо, но поддаются полировке. В общем они идентичны осадкам, выпадающим из раствора при длительной выдержке в интервале температур  $200-350^\circ C$ . Различие между образцами из опытов с минимальной (16 ч) и максимальной (240 ч) продолжительностью заключается в следующем. В первом из них образовались лишь небольшие отдельные выделения, поддающиеся полировке и находящиеся в неполирующемся тонкодисперсном агрегате. Отражательная способность отдельных составляющих в приполированных участках различается незначительно (7—10%). Во втором случае сидерит покрылся более плотным осадком. В краевых частях образца, где размер выделений несколько увеличивается, до полировки было хорошо заметно их коллоидное строение. Наблюдения под микроскопом после полировки показали, что осадок представляет собой сплошной тонкозернистый агрегат. Отдельные выделения находятся в тонкой смеси между собой и имеют отражательную способность от 4—5 до ~10%.

Уплотнение осадка и улучшение его способности к полировке с увеличением выдержки при  $100^\circ C$  свидетельствует о происходящих при этом довосстановлении урана и перекристаллизации осадка. Однако эти процессы протекают с очень малой скоростью и затрагивают ту часть осадка, которая по своим свойствам ближе всего к урановым черням. Это подтверждается и тем, что параметр решетки  $UO_2$  остается по существу постоянным в указанных трех опытах. Заметно не меняется и ширина линий  $UO_2$  на рентгенограммах. Все эти данные свидетельствуют о том, что осадок, полученный в 16-часовом опыте, существенно не изменился с момента образования. Отсюда следует, что свежесожденная двуокись урана при  $100^\circ C$  имеет более низкий кислородный коэффициент, чем при более высоких температурах. Последнее, вероятно, объясняется резким понижением скорости окислительно-восстановительной реакции при температуре  $100^\circ C$ .

## Коффинит

Коффинит был получен только в одном опыте — на самородном мышьяке при  $300^{\circ}\text{C}$  (40 ч) из урансодержащего раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 г/л) +  $\text{NaF}$  (10 г/л) +  $\text{CO}_2$  ( $p=12,4$  ат). Он образует колломорфные выделения диаметром до 0,05 мм. Неполированная поверхность почек гладкая, белая. После полировки часто заметно концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием зон с различной отражательной способностью (рис. 36, а). Последняя меняется в пределах 5—7%. По периферии выделений обычно наблюдается тонкая (первые тысячные доли миллиметра) каемка с повышенной отражательной способностью ( $\sim 9\%$ ). При скрещенных николях в приполированном образце хорошо видно, что коффинит прозрачен (см.

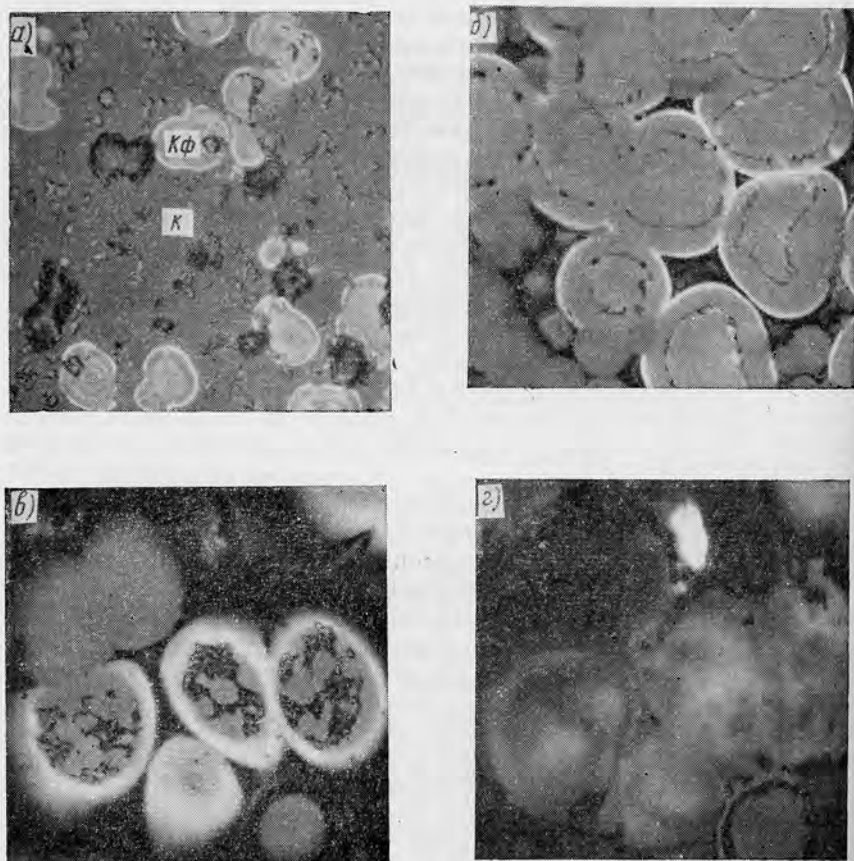


Рис. 36. Внутреннее строение выделений коффинита (Кф); К — кремнезем:  
а и б —  $\times 440$ ; в —  $\times 600$ ; г —  $\times 600$ , николи +.

рис. 26, б). По этому признаку его легко отличить от настурана, с которым в данном образце он имеет одинаковую отражательную способность. Последняя вместе с тем у коффинита значительно выше, чем у кремнезема (см. рис. 36, а), от которого он неотличим при скрещенных николях.

Некоторые выделения имеют грубозональное строение (см. рис. 36, б). При этом помимо внешней светлой каймы наблюдаются средняя зона и ядро с одинаковой отражательной способностью, между которыми сплошность почки нарушена. Внешняя зона с повышенной отражательной способностью и ядро при скрещенных николях совершенно прозрачны. Средняя зона (вся или частично) в отдельных выделениях темная.

Таблица 31

**Межплоскостные расстояния и интенсивность линий продуктов взаимодействия урансодержащего раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF} + \text{CO}_2$  с самородным мышьяком;  $t = 300^\circ\text{C}$**

Продукты синтеза		Уранинит [94]		Коффинит [125]	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
4	4,69			9	4,67
4	4,11				3,86
5	3,51			10	3,51
6	3,15	10	3,147		
3	2,80			4	2,814
4	2,73	6	2,728		
3	2,64			9	2,665
2 (широкая)	2,51			5	2,455
2	2,19			8	2,188
2	2,12				
3	1,998			7	2,002
7 (широкая)	1,928	8	1,928		
1	1,862			3	1,855
5	1,809			9	1,813
2	1,740			4	1,742
8	1,644	8	1,645	5	1,632
4	1,569	2	1,575	5	1,562
1	1,499				
				2	1,460
2	1,428			2	1,430
4	1,368	2	1,364	3	1,373
3	1,322			3	1,319
4 (широкая)	1,257	4	1,251	4	1,256
4 (широкая)	1,220	4	1,220		
4 (широкая)	1,165			5	1,162
2	1,121	5	1,113		
8	1,106			5	1,104
7	1,050	5	1,050		
2	1,042				
3	1,018				
3	1,007			1	1,004

Некоторые из выделений коффинита после полировки оказываются выполненными внутри фазами, имеющими существенно отличные как структуру, так и оптические свойства. Сплошность почек при этом нарушена (см. рис. 36, *в*). Внутри них наблюдаются мелкие колломорфные (?) выделения, отражательная способность которых, как это видно и на микрофотографии, несколько меняется, в большинстве случаев немного превышая отражательную способность кремнезема. При скрещенных николях хорошо видно, что эти выделения прозрачны (см. рис. 36, *г*). Находятся они в массе тонкозернистого неотполированного (?) вещества, довольно светлого как при параллельных, так и при скрещенных николях. В участках развития подобных образований обычно наблюдаются колломорфные выделения, по своей отражательной способности идентичные кремнезему, но совсем темные (видимо, непрозрачные) при скрещенных николях (см. рис. 36, *в*). Иногда создается впечатление, что именно эта фаза и замещает изнутри выделения коффинита, причем ее отражательная способность при этом повышается и она становится прозрачной.

Причины, которыми обусловлены описанные особенности внутреннего строения выделений коффинита, не выяснены.

Образование коффинита подтверждается данными рентгенометрического анализа (табл. 31). На рентгенограмме образца наблюдаются все основные линии, характерные для этого минерала. Кроме того, имеются линии  $UO_2$  и пять дополнительных линий, из которых наиболее интенсивная ( $I=4,11$ ) совпадает с самой яркой линией  $\beta$ -ростобалита.

### Кремнезем

Отложение кремнезема на поверхности минерала-осадителя наблюдалось в условиях, благоприятных для коррозии кварцевого стекла ампул ( $300^\circ C$ ; нейтральная или слабощелочная среда; высокая концентрация солей в растворе). Как правило, в этих условиях кремнезем выделяется из раствора после настурана, образующего тонкую кайму вокруг минерала-осадителя. Кремнезем образует более толстый слой (до десятых долей миллиметра), толщина которого зависит от агрессивности раствора по отношению к кварцевому стеклу и от продолжительности опыта.

В большинстве случаев кремнезем наблюдается в виде сплошного агрегата, сложенного колломорфными выделениями. Иногда он состоит из нескольких слоев, причем величина отдельных выделений в каждом слое тем больше, чем дальше данный слой находится от поверхности минерала-осадителя. В одном опыте на поверхности такого многослойного агрегата образовались отдельные, сравнительно крупные ( $0,06-0,07$  мм в поперечнике) выделения кремнезема.

В отраженном свете неполированная поверхность кремнезе-

ма имеет отчетливый буроватый оттенок, который незаметен после полировки. Отражательная способность, равная 3—4%, несколько меняется как в пределах одного образца, так и от образца к образцу. При скрещенных николях хорошо видно, что выделения кремнезема совершенно прозрачны, хотя нередко встречаются отдельные выделения и зоны, совсем темные при скрещенных николях (см. рис. 37, б). Иногда подобные выделения слагают целые участки.



Рис. 37. Кайма настурана (Н) и зонального кремнезема (К) на самородном мышьяке. Приполированный образец,  $\times 260$ :

а — без анализатора; б — николи +.

При микроскопическом изучении большинства образцов не удалось обнаружить каких-либо особенностей внутреннего строения выделений кремнезема. В двух образцах при больших увеличениях наблюдалось радиально лучистое строение.

На рентгенограммах образцов, содержащих кремнезем, нередко наблюдаются линии  $\beta$ -кристобалита (табл. 32), хотя в большинстве случаев хорошо выражена лишь первая, наиболее интенсивная его линия. Это относится, в частности, к образцам, в которых под микроскопом наблюдалось радиально-лучистое строение выделений кремнезема. Вместе с тем на рентгенограммах ряда образцов, которые по данным микроскопических наблюдений содержат много кремнезема, линии какой-либо из его модификаций отсутствуют. Это позволяет предполагать, что кремнезем, образовавшийся в ряде опытов на минерале-осадителе, рентгеноаморфен и представляет собой опал. Образование опалов подтверждается также результатами опытов по дегидратации продуктов синтеза, которые были описаны при характеристике свойств настурана. Нагревание в вакууме приводит к образованию в кремнеземе, так же как и в настуране, трещин дегидратации.

Помимо описанных свойств кремнезема необходимо отметить следующие его особенности:

1. Черная окраска осадков кремнезема, в большинстве опытов наблюдаемая визуально. Лишь в отдельных длительных

опытах, в которых образовался особенно толстый слой кремнезема, он имеет с поверхности молочно-белый цвет.

Таблица 32  
Межплоскостные расстояния и интенсивность линий продуктов взаимодействия урансодержащего раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (20 г/л) с пиритом;  $t=300^\circ\text{C}$

Продукты синтеза		$\beta$ -Кристаллит [94]		Уранинит [94]	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
2	4,72	—	—	—	—
10	4,20	10	4,15	—	—
1	3,53	—	—	—	—
1	3,36	—	—	—	—
6	3,179	—	—	10	3,147
—	—	1	2,92	—	—
4	2,75	—	—	6	2,728
3	2,53	9	2,53	—	—
1/2	2,336	—	—	—	—
1	2,146	2	2,17	—	—
1/2	2,074	5	2,07	—	—
—	—	1	1,99	—	—
4	1,938	—	—	8	1,928
—	—	1	1,795	—	—
—	—	1	1,69	—	—
4	1,644	7	1,641	8	1,645
1	1,578	—	—	2	1,575
1	1,494	—	—	—	—
1/2	1,460	6	1,460	—	—
1	1,378	4	1,380	2	1,364

2. В отдельных образцах отражательная способность кремнезема незначительна, часто едва заметно, меняется. Как правило, участки с различной отражательной способностью имеют резкие границы, хотя возможны и постепенные переходы между ними.

В одном из опытов (самородный мышьяк, 10 г/л  $\text{NaF}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , 67 ч) наблюдалось зональное строение колломорфного агрегата кремнезема. Сплошной его слой покрывает настуран, образующий тонкую каемку вокруг минерала-осадителя (рис. 37, а). В слое кремнезема выделяются две зоны, примерно равные по толщине. В зоне, прилегающей к настурану, кремнезем имеет немного повышенную отражательную способность по сравнению с внешней зоной. При скрещенных николях (рис. 37, б) при средних увеличениях он имеет очень темную серую окраску с едва заметным бутылочно-зеленым оттенком. Благодаря этому хорошо видна граница между зонами, определяемая поверхностью колломорфных выделений, слагающих первую зону. С иммерсией без анализатора местами заметно их радиально лучистое строение.



Кремнезем, слагающий внешнюю зону, имеет сравнительно светлую, не очень ровную серую окраску при скрещенных николях и очень похож на кремнезем, полученный в «холостых» опытах (см. ниже). В отличие от последнего в темном поле он просвечивает в краевых частях бутылочно-зеленым цветом.

3. Наличие темных (видимо, непрозрачных) при скрещенных николях зон в отдельных колломорфных выделениях кремнезема. Бутылочно-зеленая окраска светлых просвечивающих зон, которая хорошо видна лишь в редких случаях.

4. Изменение окраски отдельных крупных выделений кремнезема, которые наблюдались в описанном выше образце с зональным распределением новообразований (см. рис. 25). Под бинокулярной лупой видно, что указанные выделения совершенно прозрачны и почти бесцветны (имеют едва заметный бутылочно-зеленый оттенок) в третьей зоне. Однако, чем ближе они находятся к нижнему краю пластинки, покрытому настураном и коффинитом, тем темнее становится их окраска, причем усиление ее происходит постепенно. В верхней части второй зоны выделения кремнезема имеют уже густой бутылочно-зеленый цвет, а еще ниже выглядят непрозрачными.

5. Потеря прозрачности, а возможно и изотропизация выделений кремнезема в непосредственной близости к выделениям настурана и коффинита в том же образце. В верхних слоях сплошного колломорфного агрегата кремнезема (зона 3) встречаются лишь единичные его выделения, кажущиеся изотропными при скрещенных николях. В нижних слоях ближе к минералосадителю, где происходило образование урановых минералов, подобными выделениями сложены уже целые участки. Наблюдается также отчетливая их приуроченность к настурану, который виден в «окна» в сплошном агрегате кремнезема. Кроме того, число их резко возрастает во второй зоне.

Между кремнеземом, выпадающим в осадок из урансодержащих растворов, и кремнеземом, полученным в «холостых» опытах, наблюдаются некоторые различия. В «холостых» опытах (300°C) в ампуле находился только минералосадитель (пирит), но отсутствовал уранат натрия. Одна из ампул была наполнена раствором  $\text{NaF}$  (10 г/л), вторая —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 г/л) +  $\text{NaF}$  (10 г/л). В обоих опытах на пирите образовался сплошной агрегат кремнезема молочно-белой окраски, вследствие чего поверхность пирита выглядела белесой. Под микроскопом поверхность колломорфных выделений не имела буроватого оттенка. После полировки изменений отражательной способности не обнаружено. При скрещенных николях агрегат имеет светло-серую, иногда желтоватую, не очень ровную окраску. Имеются участки довольно темные. Однако они совсем непохожи на описанные выше участки, в которых кремнезем неотличим от изотропного минерала. Какие-либо темные включения и зоны с бо-

лее или менее резкими границами в кремнеземе из «холостых» опытов отсутствуют.

Приведенные факты — черная окраска осадков кремнезема, наблюдаемая визуально, его бутыльно-зеленая окраска, наблюдаемая под микроскопом и бинокляром, усиление этой окраски и повышение отражательной способности кремнезема при образовании его в тех участках, где условия для восстановления  $U^{VI}$  были еще сравнительно благоприятными, «изотропизация» выделений кремнезема в подобных участках — позволяют сделать вывод о присутствии в кремнеземе  $U^{IV}$ , содержание которого может меняться в каких-то пределах. Форма нахождения урана в кремнеземе не установлена. Из-за большой разницы в ионных радиусах  $U^{4+}$  и  $Si^{4+}$  трудно допустить вхождение урана в кристаллическую решетку  $SiO_2$  в виде изоморфной примеси. Возможно, что кремнезем содержит тонкую, субмикроскопическую вкрапленность  $UO_2$ . Не исключено также, что присутствие урана в  $SiO_2$  обусловлено процессами сорбции и соосаждения.

Известно, что в природе нередко встречаются урансодержащие опалы (гиалиты). Недавно описаны урансодержащие кристобалит и тридимит, которые, однако, рассматриваются как продукты гипергенного изменения урансодержащего опала [126]. Содержание урана в природных опалах достигает десятых долей процента [126,2], но уран в них находится в шестивалентной форме. Темно-серая и черная окраска жильного кварца урановых месторождений может быть обусловлена присутствием субмикроскопических включений сульфидов и уранинита [127].

### СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ УРАНА МИНЕРАЛАМИ

Скорость осаждения урана минералами зависит от температуры, растворимости минерала, содержания в нем восстановителя и некоторых других факторов. Взаимодействие растворов  $UO_2SO_4$  исходной концентрации 2 г/л урана с сидеритом и самородным мышьяком, приводящее к выпадению в осадок  $UO_2$ , протекает с заметной скоростью уже при  $100^\circ C$  (табл. 33). Восстановление урана пиритом и галенитом при этой температуре если и происходит, то крайне медленно: концентрация урана в растворе не меняется даже за 240 часов. Однако уже при  $150^\circ C$  из раствора за 120 ч выпадает значительная часть урана с образованием на сульфидах  $U_3O_8$  и  $UO_2$ .

Особенно резко скорость восстановления и осаждения урана как рудными минералами, так и сидеритом возрастает с повышением температуры до  $200^\circ C$  и более. В результате нагревания в течение 6 часов при  $200^\circ C$  на галените осадился (с образованием смеси  $UO_2$  и  $U_3O_8$ ) практически весь уран (концентрация в растворе понизилась с 2 до 0,02 г/л). В присутствии самород-

Результаты опытов, характеризующие скорость осаждения урана  
минералами в кислой среде при 100°C\*

Минерал-осадитель	Время выдержки, ч			
	16		240	
	Содержание урана в растворе после опыта, г/л	Продукты восстановления UVI	Содержание урана в растворе после опыта, г/л	Продукты восстановления UVI
Сидерит . . . . .	0,001	UO <sub>2</sub>	0,001	UO <sub>2</sub>
Самородный мышьяк	1,6	UO <sub>2</sub>	0,01	UO <sub>2</sub>
Пирит . . . . .	—	—	2	Нет
Галенит . . . . .	—	—	2	"

\* Концентрация урана в исходном растворе UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2 г/л.

ного мышьяка содержание урана при той же температуре понизилось до 0,01 г/л за 45 мин и до  $4 \cdot 10^{-5}$  г/л за 6 часов. Многочисленные наблюдения свидетельствуют о том, что при температурах 200—350°C восстановление урана в растворах небольших концентраций (до 2 г/л) сидеритом и рудными минералами (самородным мышьяком, пиритом, галенитом, магнетитом) протекает очень интенсивно и в значительной степени в процессе разогрева автоклава до заданной температуры (1 ч — 1 ч 30 мин). Разница в скорости осаждения урана при 200—350°C уменьшается. Тем не менее восстановление урана сидеритом и самородным мышьяком также происходит с большей скоростью, чем сульфидами и магнетитом.

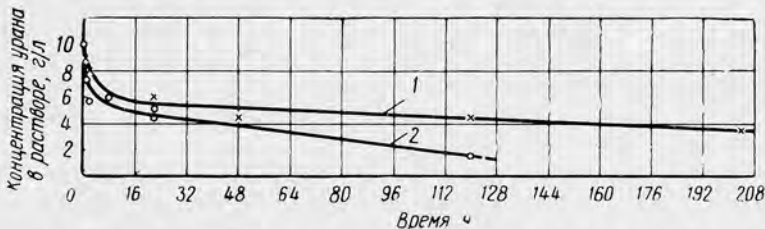


Рис. 38. Зависимость концентрации урана в растворе от времени нагревания; исходный раствор: UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—10 г/л, t=200°C:

1 — галенит; 2 — сидерит.

Кинетика осаждения урана при 200°C галенитом и сидеритом из растворов UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 10 г/л урана характеризуется кривыми, приведенными на рис. 38. Как известно, скорость химических реакций в общем случае тем выше, чем больше концентрации реагирующих веществ. Подобная картина наблюдается и в опытах продолжительностью до 20—22 часов.

Скорость осаждения урана в этом интервале времени постепенно уменьшается по мере выпадения урана в осадок. Однако при большой выдержке концентрация урана в растворе понижается линейно. Это свидетельствует о независимости скорости реакции от содержания урана в жидкой фазе. Последнее, видимо, связано с образованием на поверхности минерала-осадителя достаточно толстого и плотного слоя окислов урана. При этом суммарная скорость реакции определяется скоростью проникновения через этот слой реагентов, которая, начиная с какого-то момента, остается постоянной.

Если исходить из закона действия масс, скорость восстановления и осаждения урана из растворов концентрации 2 г/л урана должна быть ниже, чем из растворов более высоких концентраций. Однако образование указанного слоя, сложенного окислами урана, нарушает эту закономерность. При 200°C практически полное осаждение урана галенинитом из раствора концентрации 2 г/л U происходит за 6 часов. Для понижения содержания урана в растворе при той же температуре, например с 5 до 3 г/л (см. рис. 38), в том случае, когда галенинит уже покрыт слоем окислов урана, необходимо значительно большее время. На начальных стадиях реакции растворов концентрации 10 г/л урана с минералами, когда окислы урана образуют на их поверхности тонкий (хотя уже сплошной) слой, последний если и влияет на скорость взаимодействия, то незначительно. Вместе с тем при понижении концентрации урана в растворе с 10 до 8 г/л в осадок выпадает то же самое абсолютное количество урана, что и при полном восстановлении U<sup>VI</sup> из растворов концентрации 2 г/л. Отсюда следует, что в последнем случае образование сплошного слоя окислов урана на поверхности минерала-осадителя также не оказывает большого влияния на скорость реакции. Тем не менее и в этом случае возможно некоторое понижение скорости процесса по мере выпадения урана из раствора. Не исключено, что именно с этим связано образование более крупных кристаллов UO<sub>2</sub> на поверхности сплошного мелкокристаллического агрегата.

Понижение скорости реакции вследствие образования слоя окислов урана на поверхности минерала можно иллюстрировать также результатами следующих опытов. Пластинка сидерита обычного размера была помещена в ампулу, в которой находилось 17,5 мл раствора UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 2 г/л. Абсолютное количество урана в ампуле соответствовало при этом тому количеству, которое находилось бы в 3,5 мл раствора концентрации 10 г/л U. В результате нагревания в течение 22 часов при 200°C содержание в растворе понизилось до 0,06 г/л, т. е. в осадок выпало 97% урана. Из раствора концентрации 10 г/л, объем которого составлял 3,5 мл, за то же время выпало 43 и 57% урана (см. рис. 38) с образованием кристаллов UO<sub>2</sub> и смеси UO<sub>2</sub>+U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Таким образом, из раствора исходной концент-

рации 2 г/л выпало примерно вдвое больше урана, чем из раствора концентрации 10 г/л. Надо учитывать, что в первом случае объем раствора был значительно большим и скорость реакции могла замедляться из-за того, что для достижения поверхности минерала-осадителя уранил-ионы должны были диффундировать на большие расстояния. Однако из растворов  $UO_2SO_4$  концентрации 2 г/л и менее на сидерите осаждаются более или менее рыхлые осадки  $UO_2$ , тогда как в растворе концентрации 10 г/л урана образуются плотные кристаллические осадки  $UO_2$  и  $U_3O_8$ , прочно спаянные с минералом-осадителем. Естественно, что рыхлые осадки не могут быть серьезным препятствием для взаимодействия раствора с минералом. Плотная же корочка на поверхности последнего существенно его затрудняет.

Механизм проникновения реагирующих веществ через сплошной кристаллический налет окислов урана, в котором даже при самых больших увеличениях под микроскопом нельзя заметить каких-либо трещин, не выяснен. Можно лишь отметить, что после образования тонкого слоя окислов урана дальнейшее их отложение из раствора происходит на внешней его поверхности, а не на внутренней путем замещения минерала-осадителя. Об этом свидетельствуют многочисленные факты, в частности образование крупных кристаллов  $UO_2$  на поверхности мелкокристаллического агрегата. Таким образом, взаимодействие  $U^{VI}$  с восстановителем происходит у внешней поверхности слоя окислов урана в результате диффузии через него ионов восстановителя.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что скорость осаждения урана из растворов  $UO_2SO_4$  сидеритом и самородным мышьяком значительно выше, чем сульфидами. Качественные наблюдения показывают, что магнетит осаждаёт уран из раствора примерно с такой же скоростью, что и сульфиды. Восстановление и осаждение урана амфиболами протекает значительно медленнее. В результате нагревания роговой обманки в растворе  $UO_2SO_4$  концентрации 2 г/л U при 150°C в течение 120 часов и при 200°C в течение 16 часов восстановления урана и образования его низших окислов не происходит. Только длительное (120 ч) взаимодействие того же раствора с роговой обманкой и актинолитом при 200°C приводит к образованию на обоих минералах кристаллов  $U_3O_8$ .

Оценка количества урана, выпавшего в осадок в результате его восстановления и осаждения амфиболами, затруднительна. Помимо  $U_3O_8$  на поверхности пластинки иногда в значительных количествах осаждаются в виде желтого налета соединения  $U^{VI}$ . Очевидно, что в данном случае скорость гидролиза шестивалентного урана в растворе за счет повышения pH на контакте с минералом превышает скорость восстановления.

Приблизительная оценка под микроскопом количества  $U_3O_8$ , осажденной в одинаковых условиях актинолитом и роговой об-

манкой, показывает, что скорость восстановления и осаждения урана последней выше, чем актинолитом. Это связано, очевидно, с более высоким содержанием в роговой обманке двухвалентного железа.

Количественная оценка скорости осаждения урана в нейтральной среде не проводилась, однако имеющиеся качественные наблюдения дают о ней некоторое представление. В табл. 34 приведены результаты опытов, исходной жидкой фазой в которых служила дистиллированная вода (раствор ураната натрия). Восстановление и осаждение урана при низких температурах (100—150°C) произошло в условиях эксперимента только при взаимодействии урансодержащего раствора с сидеритом и самородным мышьяком. Признаки восстановления и осаждения урана сульфидами и магнетитом наблюдались лишь в опытах, проводившихся при 200°C. Образование же  $UO_2$  на роговой обманке и актинолите произошло лишь при 300°C, причем в очень небольших количествах. Эти данные подтверждают сделанные выводы относительно скорости восстановления и осаждения урана различными минералами.

Таблица 34

**Минимальная температура восстановления урана из растворов ураната натрия (исходная жидкая фаза  $H_2O$ ) минералами**

Минерал-осадитель	100°C		150°C		200°C		300°C	
	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$	Время выдержки, ч	Продукты восстановления $U^{VI}$
Сидерит . . . . .	115	$UO_2(?)$	113	$UO_2^*$	—	—	—	—
Самородный мышьяк . . . . .	115	$UO_2^*$	—	—	—	—	—	—
Пирит . . . . .	—	—	113	Нет	108	$UO_2$	67	$UO_2$
Галенит . . . . .	—	—	—	—	104	Нет(?)	67	$UO_2^*$
Магнетит . . . . .	—	—	—	—	120	$UO_2$	67	$UO_2^*$
Роговая обманка . . . . .	—	—	—	—	120	Нет	67	$UO_2$
Актинолит . . . . .	—	—	—	—	—	—	67	$UO_2$

\* Результаты микроскопического изучения подтверждены данными рентгенометрического анализа.

Скорость восстановления  $U^{VI}$  в нейтральной среде также понижается после образования на минерале-осадителе слоя  $UO_2$  (настурана). При значительном содержании в растворе  $SiO_2$  отложение настурана сменяется образованием кремнезема (см.

рис. 37), содержание урана в котором понижается по мере увеличения толщины сложенного им слоя.

Как известно, суммарная скорость гетерогенных реакций в общем случае определяется скоростью процессов, протекающих в одной из трех стадий: диффузии реагентов к границе фаз, их взаимодействия на этой границе и диффузии продуктов реакции от границы фаз. В описанных опытах третья стадия не имеет существенного значения вследствие образования труднорастворимых продуктов реакции на поверхности твердой фазы. Более высокая скорость реакции растворов с сидеритом и самородным мышьяком по сравнению с остальными минералами показывает, что скорость осаждения урана последними в условиях проведения опытов ограничивается не диффузией урана в растворе, а скоростью его взаимодействия с восстановителем, протекающим на границе твердой и жидкой фаз. Суммарная скорость реакции раствора с сидеритом и самородным мышьяком значительно выше и может определяться скоростью как того, так и другого процесса. Как уже отмечалось, картина значительно осложняется после образования на поверхности минерала достаточной толстой корочки окислов урана.

Полученные экспериментальные данные позволяют разделить минералы, которые использовались в качестве осадителей урана, на три группы: 1) сидерит и самородный мышьяк; 2) сульфиды и магнетит; 3) роговая обманка и актинолит. Если исключить из рассмотрения самородный мышьяк, растворимость которого неизвестна, бросается в глаза, что растворимость и скорость растворения сидерита значительно выше, чем минералов второй и третьей групп. Сравнить растворимости рудных минералов и амфиболов затруднительно из-за недостатка соответствующих экспериментальных данных. Однако равновесные концентрации восстановителя в растворе как в том, так и в другом случае должны быть очень малыми. Кроме того, амфиболы отличаются от сульфидов и магнетита значительно меньшими содержаниями восстановителя. По-видимому, содержание восстановителя в минерале является вторым фактором, влияющим на скорость его взаимодействия с ураном. На это указывают и наблюдения относительно скорости восстановления и осаждения урана роговой обманкой и актинолитом.

Влияние рассмотренных факторов на скорость процесса трудно объяснить. Чем выше содержание в минерале восстановителя, чем выше растворимость этого минерала и скорость растворения, тем быстрее в растворе вблизи поверхности минерала-осадителя достигается (и восполняется) минимальная концентрация восстановителя, при которой в данных условиях возможно восстановление  $U^{VI}$ . Вполне вероятно, что в процессе опыта концентрация растворенного вещества значительно превышает указанную минимальную концентрацию и у самой поверхности твердой фазы образуется очень тонкий слой насыщенного ра-

створа. В этом случае растворимость того или иного минерала и содержание в нем восстановителя тем более должны влиять на скорость восстановления урана, поскольку, как уже отмечалось, чем выше концентрация восстановителя в растворе, тем более благоприятные условия создаются для восстановления урана.

Таким образом, основными свойствами минералов-осадителей, влияющими на скорость осаждения урана, являются их растворимость и содержание восстановителя. Известно, что растворимость всех карбонатов намного превышает растворимость сульфидов. С другой стороны, все основные породообразующие минералы, содержащие двухвалентное железо (амфиболы, слюды, хлориты), характеризуются невысокими его содержаниями и, кроме того, также принадлежат к числу труднорастворимых соединений. Очевидно, что указанные группы минералов при условии присутствия в них двухвалентного железа или сульфидной серы можно расположить в следующий ряд (по понижению способности к восстановлению и осаждению урана из водных растворов): 1) карбонаты; 2) сульфиды; 3) силикаты.

Справедливость этого ряда может нарушаться при низких содержаниях восстановителя в карбонатах и сульфидах. Тем не менее, даже в том случае, если содержание  $Fe^{2+}$  в роговой обманке будет значительно выше, чем в каком-либо карбонатном минерале, последний может оказаться лучшим осадителем урана вследствие более высокой растворимости.

---



## ГЛАВА VI

### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ УРАНА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Опытные данные, приведенные в предшествующих главах, свидетельствуют о том, что образование в осадке закиси-окиси урана, той или иной морфологической разновидности двуокиси урана, а также коффинита определяется рядом факторов: скоростью реакции, температурой, составом и рН раствора.

Скорость реакции, как известно, может сильно влиять на размер и морфологию выделений твердой фазы, выпадающей из раствора. В общем случае с увеличением скорости реакции дисперсность частиц осадка повышается. Образование минералов, имеющих колломорфное строение, часто объясняют резким пересыщением раствора и быстрым выпадением в осадок значительных масс вещества. Предполагается, что при этом образуются гели, состоящие из тонких частиц, при старении которых и формируются колломорфные структуры. Вместе с тем образование более или менее крупных кристаллов обычно связывают с медленной кристаллизацией в условиях незначительного пересыщения растворов.

Влияние скорости реакции на морфологию выделений  $UO_2$  наблюдалось в ряде наших экспериментов. Так, при  $150-280^\circ C$  полное осаждение урана из растворов  $UO_2SO_4$  ( $10 \text{ г/л } U$ ) сероводородом происходит менее чем за 1 час (см. рис. 12). Осадок состоит из мелких округлых и шарообразных частиц, по своей морфологии близких к выделениям настурана. Взаимодействие раствора того же состава с галенитом происходит с гораздо меньшей скоростью: при  $200^\circ C$  за 1 час из раствора выпадает менее 10% урана (см. рис. 38). В осадок выделяются кристаллы  $U_3O_8$ , а при более продолжительном нагревании — кристаллы уранинита. Кристаллические  $U_3O_8$  и  $UO_2$  образуются в растворах  $UO_2SO_4$  при  $200-360^\circ C$  и в результате восстановления  $U^{VI}$  элементарной серой, которое также протекает значительно медленнее, чем восстановление сероводородом.

Разницей в скорости реакции между  $U^{VI}$  и восстановителем может быть обусловлена различная морфология выделений  $UO_2$

при восстановлении урана сероводородом и минералами в карбонатной среде.

Влияние скорости реакции на состав и морфологию выделений окислов урана исчерпывается условиями, в которых взаимодействие протекает с большой скоростью. Для практически полного осаждения урана  $H_2S$  из растворов концентрации 10 г/л U при температурах, превышающих  $150^\circ C$ , требуются минуты или, в крайнем случае, первые десятки минут. Таким образом, в этих условиях из раствора за короткие промежутки времени выпадают значительные количества  $UO_2$ . Очень небольшое увеличение времени (в пределах нескольких часов), необходимого для полного осаждения урана, может приводить к изменению морфологии  $UO_2$ . Однако при дальнейшем понижении скорости реакции морфология выделений не меняется. Так, например, в интервале температур  $100-350^\circ C$  не наблюдалось ни одного случая влияния температуры на морфологию выделений  $UO_2$ , образующейся на минералах, хотя скорость восстановления и осаждения урана с повышением температуры резко возрастает. Тем не менее очевидно, что она не превышает того предела, за которым сказывается ее влияние. Другим примером могут служить результаты опытов по восстановлению урана сульфидами в кислой и нейтральной средах. Осаждение урана пиритом из растворов  $UO_2SO_4$  (2 г/л U) при  $200-300^\circ C$  протекает со значительной скоростью и уже через несколько часов на пирите наблюдается сплошной налет уранинита. В нейтральной же среде при  $200^\circ C$  на пирите за 20 часов образовались единичные мелкие выделения  $UO_2$ . Лишь через 108 часов ими было покрыто около 50% поверхности пластинки пирита. Таким образом, осаждение в кислой среде протекало значительно быстрее, чем в нейтральной. Несмотря на это, в последнем случае двуокись урана осаждалась из раствора в виде коллоидных выделений.

Как будет показано далее, в тех случаях, когда реакция, которая приводит к выпадению урана в осадок, протекает не с очень большой скоростью, основным фактором, контролирующим состав и морфологию выделений продуктов реакции, является величина pH раствора.

Двуокись урана, осажденная  $H_2S$  в кислой среде при  $280-320^\circ C$ , имеет параметр решетки 5,45 А. Последний равен параметру решетки многих синтетических уранинитов, выделение которых из раствора происходило значительно медленнее. Кроме того, параметр решетки  $UO_2$  обычно увеличивается с повышением температуры ее образования, хотя последнее обуславливает увеличение скорости реакции. Эти данные свидетельствуют о том, что скорость реакции не принадлежит к числу существенных факторов, от которых зависит кислородный коэффициент  $UO_2$ , выпадающей в осадок, т. е. полнота восстановления шестивалентного урана.

Единственным примером влияния температуры на морфологию выделений  $UO_2$ , который наблюдался в экспериментах, могут служить результаты опытов по осаждению урана сидеритом из растворов  $UO_2SO_4$ . При  $100^\circ C$  на сидерите образовалась смесь настурана с тонкодисперсным агрегатом  $UO_2$  при начальной концентрации урана в растворе  $2 \text{ г/л}$  и смесь настурана и уранинита при концентрации  $10 \text{ г/л}$ . При температурах  $150^\circ C$  и выше как в первом, так и во втором случае образование настурана не наблюдалось.

Увеличение параметра решетки  $UO_2$  с повышением температуры показывает, что при этом происходит более глубокое восстановление  $U^{VI}$  и понижение кислородного коэффициента двуокиси урана. Одновременно повышается резкость линий  $UO_2$  на рентгенограммах.

Образование гидратированных настуранов происходит только при температурах ниже  $300^\circ C$ . Содержание воды в настуране уменьшается с повышением температуры его образования.

Солевой состав раствора (присутствие нейтральных солей) оказывает влияние на морфологию выделений лишь в тех случаях, когда в отсутствие солей из раствора выпадают тонкодисперсные агрегаты  $UO_2$ . При восстановлении  $U^{VI}$  сероводородом в карбонатной среде при  $150^\circ C$  образуются осадки, состоящие из мельчайших частиц, агрегированных в бесформенные комья. Вместе с тем в присутствии солей натрия из раствора выпадают сравнительно крупные округлые частицы. Одновременно повышается резкость линий  $UO_2$  на рентгенограммах. Присутствие в растворе  $UO_2SO_4$  концентрации  $2 \text{ г/л}$   $U$  хлористого натрия приводит к образованию на сидерите помимо тонкодисперсного агрегата  $UO_2$  выделений настурана и уранинита.

Вполне возможно, что необходимым условием для образования тонкодисперсных осадков  $UO_2$  является присутствие в растворе ионов  $CO_3^{2-}$ . Действительно, образование этих осадков наблюдалось при осаждении урана сидеритом как из кислых, так и из нейтральных растворов, сульфидами, находившимися в виде включений в кальците — из кислых растворов, а также сероводородом — из карбонатных растворов. Вместе с тем в присутствии ионов  $CO_3^{2-}$  не всегда образуется тонкодисперсная  $UO_2$ . Так, при осаждении урана пиритом и самородным мышьяком из карбонатных растворов произошло образование настурана.

Влияние исходной концентрации  $U^{VI}$  в растворе на морфологию выделений  $UO_2$  было установлено лишь при восстановлении и осаждении урана сидеритом в кислой среде. При температурах  $150-350^\circ C$  на сидерите осаждается тонкодисперсный агрегат  $UO_2$  при концентрации урана в растворе  $UO_2SO_4$ , равной  $2 \text{ г/л}$ , и уранинит при концентрации  $10 \text{ г/л}$ . Причины, которыми обусловлена указанная зависимость, не выяснены.

При осаждении урана другими минералами, изменение начальной концентрации растворов  $UO_2SO_4$  в широких пределах не влияет на морфологию выделений  $UO_2$ . В опытах по осаждению урана пиритом концентрация урана менялась от 0,05 до 25 г/л, в опытах, которые проводились с другими минералами, — от 2 до 10 г/л. Восстановление урана элементарной серой производилось при концентрации урана в растворах  $UO_2SO_4$  10—100 г/л. В опытах по осаждению урана минералами в нейтральной среде концентрации урана в растворе колебались приблизительно на два порядка. Какого-либо влияния этих колебаний на морфологию выделений  $UO_2$  не наблюдалось.

При рассмотрении результатов экспериментов по осаждению урана минералами обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Образование уранинита и закиси-окиси урана наблюдалось лишь в тех случаях, когда весь уран до начала нагревания находился в растворе, причем в соответствии с принятой методикой в относительно больших концентрациях. Единственным исключением является опыт по осаждению урана сидеритом из урансодержащего раствора  $PbCl_2$  концентрации 8 г/л (см. табл. 23). Содержание урана в слабокислых — нейтральных растворах было значительно ниже, чем в растворах, имевших кислую реакцию. С целью проверки возможного влияния начальной концентрации урана в растворе была поставлена серия опытов по осаждению урана из раствора  $UO_2SO_4$  концентрации 0,05 г/л. Установлено, что продукты восстановления урана в этих опытах не отличались от полученных из растворов концентрации 2 г/л U и на сульфидах были представлены уранинитом.

Состав твердых фаз, образующихся в результате восстановления урана в щелочных растворах, в значительной мере определяется соотношением концентраций урана и кремнезема в растворе. В главе V было описано зональное распределение настурана, коффинита и кремнезема на пластинке самородного мышьяка (см. рис. 25, а). В зоне 1, расположенной на нижнем ее краю, образовался толстый слой настурана, в зоне 2 из раствора сначала выделялся настуран, затем коффинит и, наконец, кремнезем, в зоне 3 настурана очень мало и преобладают коффинит и кремнезем. Описанную зональность можно объяснить следующим образом. Поскольку самородный мышьяк является энергичным восстановителем  $U^{VI}$ , значительная часть урана, поступавшая из нижней части ампулы, восстанавливалась и осаждалась в первой зоне. Большая часть урана, оставшегося после этого в растворе, выпадала в осадок во второй зоне. Таким образом, концентрация урана в растворе снижалась по направлению от нижнего края пластинки к верхнему, что приводило к уменьшению скорости восстановления  $U^{VI}$  в этом же направлении. Вследствие этого в третьей зоне в единицу времени происходило образование наименьшего количества четырехва-

лентного урана. Концентрация кремнезема в растворе в начале опыта, очевидно, была одинаковой по всей высоте пластинки мышьяка. В конце опыта концентрация  $\text{SiO}_2$  около нижней части пластинки должна была быть наиболее высокой, так как в зонах 2 и 3 в это время происходило отложение кремнезема. Таким образом, отсутствие кремнезема в первой зоне обусловлено не низким содержанием  $\text{SiO}_2$  в растворе, а высокой концентрацией в нем урана. Выпадение в осадок значительных количеств настурана; по видимому, препятствовало отложению кремнезема.

Понижение концентрации урана в растворе привело к отложению коффинита в третьей зоне уже в начале опыта. Но даже в это время для образования коффинита урана местами не хватало и он соосаждался вместе с кремнеземом. Образование сплошного слоя коффинита и кремнезема привело к еще большему понижению скорости восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$ , вследствие чего отложение коффинита прекратилось вообще и сменилось осаждением  $\text{SiO}_2$ . Теми же причинами объясняется смена отложения настурана осаждением коффинита и, далее, кремнезема.

Растворимость кварцевого стекла в чистой воде при  $300^\circ\text{C}$  равна примерно  $1 \text{ г/л}$  (см. рис. 1). В щелочных растворах растворимость значительно повышается (см. рис. 2). Таким образом, концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворе в описанном опыте едва ли была ниже  $1 \text{ г/л}$ . Концентрация  $\text{U}^{\text{VI}}$  в растворе у нижнего края пластинки, где она была максимальной, не превышала  $0,0 \text{ н}$ , а может быть и  $0,00 \text{ н г/л}$ . Концентрация  $\text{U}^{\text{IV}}$ , образующегося в результате восстановления, очевидно, была еще ниже. При указанном соотношении концентраций урана и кремнезема образуется настуран и лишь при значительном понижении концентрации урана в растворе начинается осаждение коффинита. Не исключено, что образование настурана и коффинита в данном опыте определяется именно скоростью восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$ , которая в свою очередь зависит от его концентрации в растворе. При большой скорости реакции раствор оказывается сильно пересыщенным по отношению к четырехвалентному урану, вследствие чего он быстро выпадает в осадок в виде  $\text{UO}_2$ , не успевая реагировать с кремнеземом.

В целом, если в присутствии кремнезема при относительно высокой концентрации урана в растворе в осадок выпадает настуран, то при понижении этой концентрации происходит образование коффинита, а при еще большем понижении — кремнезема.

Важнейшим фактором, определяющим состав и морфологию выделений окислов урана, является величина pH раствора. Основным продуктом восстановления урана в кислой среде, за исключением тех случаев, в которых реакция протекает с большой скоростью, является уранинит. Образование уранинита происходит в результате восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$  водородом в растворах  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , водородом в карбонатных растворах.

имеющих кислую реакцию, элементарной серой в растворах  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ . Уранинит осаждается из растворов уранилсульфата на рудных минералах, а при высокой начальной концентрации урана в растворе и на сидерите. Поскольку  $\text{U}_3\text{O}_8$  представляет собой метастабильную фазу, которая превращается в уранинит при продолжительном нагревании, к минералам-осадителям, на которых в кислой среде образуется уранинит, следует отнести и амфиболы.

При восстановлении и осаждении урана из растворов  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  сероводородом, сидеритом, самородным мышьяком и сульфидами в присутствии кальцита в осадок выпадают настуран или тонкодисперсная двуокись урана. При восстановлении  $\text{H}_2\text{S}$  это обусловлено большой скоростью реакции, а при восстановлении сидеритом и сульфидами в присутствии  $\text{CaCO}_3$  — повышением рН раствора (см. рис. 23 и 24) и, как это уже отмечалось, присутствием в растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Не исключено, что образование настурана на самородном мышьяке также обусловлено повышением рН, однако соответствующие данные для этого минерала отсутствуют.

Образование уранинита происходит в области рН ниже 4—5. При более высоких значениях рН не отмечено ни одного случая выделения уранинита из раствора. Основной продукт восстановления урана представлен при этом настураном, образование которого происходит не только в результате осаждения урана минералами, но и при восстановлении  $\text{U}^{\text{VI}}$  водородом в щелочных карбонатных растворах.

В щелочной среде при достаточно высоких концентрациях в растворе кремнезема помимо настурана в осадок выпадает коффинит. По данным Фукса и Хокстры [29], коффинит образуется в области рН от 8,0 до 10,5. Это подтверждается и результатами наших экспериментов. В единственном опыте, в котором образовался коффинит, раствор содержал 3 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 г/л  $\text{NaF}$  и  $\text{CO}_2$  ( $p=12,4$  ат). Присутствие в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaF}$  обуславливало, видимо, слабощелочную его реакцию, несмотря на значительное давление  $\text{CO}_2$  (см. табл. 18). При  $\text{pH} \leq 7$  образование коффинита не происходит, несмотря на то, что концентрация кремнезема в длительных опытах, проводившихся при  $300^\circ\text{C}$ , была не менее 1 г/л. В этих условиях непосредственно вслед за образованием настурана происходило отложение кремнезема. Последний содержит некоторое количество четырехвалентного урана. Несмотря на то что форма нахождения урана в кремнеземе не установлена, непрозрачность кремнезема в подобных случаях свидетельствует против присутствия в нем субмикроскопической вкрапленности коффинита.

В целом экспериментальные данные свидетельствуют о том, что кислая среда более благоприятна для кристаллизации  $\text{UO}_2$ , чем нейтральная и щелочная. При быстром осаждении урана в

кислой среде образуется настуран, в нейтральной — тонкодисперсные осадки  $UO_2$ . При меньшей скорости осаждения из растворов, имеющих кислую реакцию, в большинстве случаев выделяется уранинит, нейтральную и щелочную — настуран. Можно предполагать, что подобная картина будет наблюдаться и при осаждении  $UO_2$  из растворов, содержащих только четырехвалентный уран, так как на определенной стадии процесса восстановления урана и последующего отложения  $UO_2$  в растворе неизбежно присутствуют ионы  $U^{4+}$ .

Исходя из экспериментальных данных, условия, благоприятные для образования окислов урана и коффинита, можно охарактеризовать следующим образом.

Закись-окись урана образуется только в кислой среде при рН не выше 4—5. Область температур, в которой наблюдалось осаждение  $U_3O_8$  в лабораторных условиях, лежит в пределах 150—360°C. Вполне возможно, что  $U_3O_8$  может выделяться из растворов и вне этой области. При повышенных температурах закись-окись урана является метастабильной фазой и превращается в уранинит в присутствии восстановителя. Ни одного случая превращения  $U_3O_8$  в настуран не наблюдалось.

Уранинит, так же как и  $U_3O_8$ , образуется только в кислой среде в области рН от 0,5—1 до 4—5. Образование уранинита наблюдалось во всем изученном интервале температур (100—360°C). Промежуточным продуктом при образовании уранинита является  $U_3O_8$ . При более продолжительном нагревании в присутствии восстановителя сначала образуются псевдоморфозы уранинита по закиси-окиси урана, после чего происходит перекристаллизация с образованием форм, характерных для кристаллов уранинита. Неясно, всегда ли образованию уранинита предшествует выделение из раствора  $U_3O_8$ . Вместе с тем установлено, что при осаждении урана в результате восстановления образованию  $U_3O_8$  способствует понижение скорости реакции.

Для образования настурана благоприятна слабокислая — щелочная среда (рН > 4—5). Осаждение настурана в кислой среде наблюдалось при восстановлении урана  $H_2S$ , которое происходит с большой скоростью. При этом в течение короткого промежутка времени из раствора выпадают значительные количества осадка. В случае осаждения настурана из кислых растворов на минералах, содержащих восстановители, или твердо установлено повышение рН раствора в результате взаимодействия с минералом-осадителем, или можно предполагать, что такое повышение имеет место (при осаждении урана самородным мышьяком). Верхний предел рН, при котором настуран еще выпадает в осадок, неизвестен. Восстановление шестивалентного урана водородом в карбонатных растворах, которое приводит к образованию настурана, происходит при начальной величине рН раствора, равной 9,5.

Температуры, при которых наблюдалось образование настурана в экспериментах, лежат в пределах 100—300°C. Нет оснований сомневаться в том, что настуран может выпадать из раствора при более низких и более высоких температурах.

В условиях, благоприятных для образования настурана, происходит непосредственное его осаждение из раствора без каких-либо промежуточных продуктов реакции, в частности закиси урана. Последняя является метастабильной фазой только при образовании уранинита.

При осаждении настурана при температурах ниже 300°C он содержит воду, количество которой увеличивается с понижением температуры образования настурана. Вода в настуране слабо связана и может теряться в присутствии жидкой фазы при той же температуре, при которой произошло его осаждение из раствора. В результате дегидратации в настуране развивается сеть трещин, идентичных «трещинам усыхания» в природном минерале.

Образование настурана может происходить как в результате резкого пересыщения раствора ураном и быстрого выпадения в осадок значительных количеств  $UO_2$ , так и вследствие очень медленного выделения урана из растворов с низкими его концентрациями (сотые и тысячные доли г/л). В последнем случае отложение настурана происходит из растворов, очень слабо пересыщенных четырехвалентным ураном. Образующийся при этом гидратированный настуран сразу после осаждения урана представляет собой плотный, поддающийся полировке осадок, сложенный колломорфными выделениями и имеющий кристаллическую структуру  $UO_2$ . Стадия существования геля при образовании настурана не установлена.

Для образования тонкодисперсных осадков  $UO_2$  благоприятна, по-видимому, нейтральная среда и присутствие в системе ионов  $CO_3^{2-}$ . Как показывают результаты определения параметров решетки, тонкодисперсная двуокись урана в момент своего образования в большинстве случаев имеет высокий кислородный коэффициент. Продолжительное ее нагревание в присутствии восстановителя приводит к более глубокому восстановлению урана и перекристаллизации осадка. Морфологическая разнообразность двуокиси урана, в которую превращаются тонкодисперсные осадки, не установлена.

Для образования коффинита благоприятна слабощелочная среда ( $pH=8,0-10,5$ ) и температуры от 200 до 360°C [29]. Данные наших экспериментов показывают, что в кислой и нейтральной средах образование коффинита не происходит, несмотря на значительные концентрации кремнезема в растворе. Для выпадения коффинита в осадок в результате восстановления  $U^{VI}$  в щелочной среде соотношение концентраций уран:кремнезем в растворе должно находиться в каких-то определенных пределах.



Увеличение этого соотношения приводит к образованию в осадке настурана, уменьшение — к образованию кремнезема.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют составить следующую схему, характеризующую условия, благоприятные для образования окислов урана и коффинита (рис. 39). Эта схема основана на результатах большого числа экспериментов, проведенных при различных температурах и рН растворов. Осаждение урана производилось из растворов, состав которых менялся в широких пределах. Кроме того, в многочисленных опытах осадителями урана служили природные минералы, содержащие разнообразные примеси, которые также неизбежно переходили в раствор. Все это позволяет использовать уранинит, настуран и коффинит как индикаторы рН природных гидротермальных растворов. Приведенная схема не включает случаи быстрого выпадения в осадок значительных количеств в  $UO_3$  вследствие резкого пересыщения растворов. Однако, как будет показано в следующей главе, осаждение минералов урана в указанных условиях едва ли могло привести к образованию значительных их скоплений в земной коре.

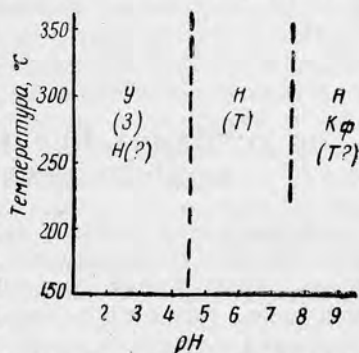


Рис. 39. Поля устойчивости уранинита (У), настурана (Н) и коффинита (КФ); Т — тонкодисперсные осадки  $UO_2$ ; З — кристаллическая  $U_3O_8$ .

## ГЛАВА VII

### ОБ УСЛОВИЯХ ПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ УРАНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

О поведении урана в процессе магматической дифференциации и условиях его отделения от магматического очага имеются лишь самые общие предположения. Установлено, что содержание урана является наименьшим в ультраосновных и основных породах, постепенно возрастает с повышением их кислотности и достигает максимума в породах кислого состава [128, 16]. Такая же закономерность отмечается и в отношении тория. Проявляется она независимо от возраста тех или иных пород.

Наряду с этим, во многих районах земного шара установлено закономерное увеличение содержания урана от более древних к более молодым дифференциатам в пределах одного и того же интрузивного или эффузивного комплекса [129—133].

Это послужило основанием для вывода, что в процессе дифференциации и кристаллизации магмы происходило прогрессивное накопление урана в поздних дифференциатах, богатых калием, натрием и летучими компонентами, и концентрация его в остаточном расплаве. Вместе с ураном в поздних дифференциатах, имеющих наиболее кислый состав, происходило накопление тория [130, 132, 133, 15], а также некоторых редкоземельных и редких элементов. В последнее время появились данные о понижении содержания урана и тория в кислых изверженных породах самых последних фаз [133, 134].

Низкое содержание урана в основных и ультраосновных породах объясняется неблагоприятными условиями для его выделения в твердую фазу, которые существовали при кристаллизации основной магмы [16]. В породах основного состава почти нет минералов, в решетку которых уран мог бы входить в виде изоморфной примеси, а для образования самостоятельных урановых минералов концентрация урана была слишком мала.

В процессе кристаллизации кислой магмы уран захватывался выделяющимися из расплава породообразующими минералами. На более поздних стадиях кристаллизации уран выделялся из расплава вместе с аксессуарными минералами, в решетку которых он входит в виде изоморфной примеси [16, 135, 136].

Вследствие этого содержание урана в аксессуориях обычно значительно выше, чем в породе в целом. Малыми концентрациями урана в магме обусловлено отсутствие самостоятельных урановых минералов в изверженных породах. Образование их происходило лишь в редких случаях на самых последних стадиях кристаллизации [135].

Предполагается, что уран в первичной магме находился в четырехвалентном состоянии [132, 15, 4]. Эта точка зрения основана на присутствии урана в виде изоморфной примеси в аксессуарных минералах, обусловленном близостью ионных радиусов  $U^{4+}$  и некоторых других катионов, входящих в их состав, а также на высоком отношении  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  в изверженных породах. Близость ионных радиусов  $U^{4+}$  и Th определяла сходное их поведение в процессах дифференциации и кристаллизации магмы. Предполагается далее, что в заключительные стадии кристаллизации, когда уже произошло накопление урана в остаточном расплаве, имело место изменение окислительно-восстановительного потенциала, вызывавшее окисление урана до шестивалентного состояния. Соединения  $U^{VI}$  характеризуются более высокой растворимостью по сравнению как с соединениями  $U^{IV}$ , так и Th, для которого характерно одно валентное состояние. Поэтому смена восстановительной обстановки на окислительную создавала условия, благоприятные для выноса урана из магматического очага. Вместе с тем неспособный к окислению торий оставался в расплаве до конца его кристаллизации. Этим объясняют отсутствие тория в жильных гидротермальных месторождениях, сформировавшихся при средних и низких температурах.

Экспериментальные данные, приведенные в главе IV, позволяют несколько детализировать изложенные представления. Теоретически даже в восстановительных условиях в остаточном расплаве (растворе) в равновесии с  $U^{IV}$  в каких-то концентрациях должен находиться и  $U^{VI}$ . Как показывают результаты опытов, чем выше температура (в области температур до  $360^{\circ}C$ ), тем ниже общая концентрация урана в растворе, который находится в равновесии с осадком  $UO_2$ . Содержание  $U^{IV}$  при этом определяется растворимостью двуокиси урана, которая до температуры  $360^{\circ}C$  очень мала. Концентрация  $U^{VI}$ , находящегося в растворе в равновесии с  $U^{IV}$ , значительно превышает концентрацию четырехвалентного урана. Однако с повышением температуры концентрация  $U^{VI}$ , так же как и отношение  $U^{VI}:U^{IV}$ , понижается. При  $290^{\circ}C$  в присутствии элементарной серы отношение  $U^{VI}:U^{IV}$  в сульфатных растворах равно примерно 300, а при  $360^{\circ}C$  оно уменьшается до  $\sim 25$ . Можно предполагать, что уже при  $400-500^{\circ}C$  концентрация  $U^{VI}$  понижается настолько, что общее содержание урана в растворе определяется практически растворимостью  $UO_2$ . Присутствие в системе более сильного восстановителя (например,  $H_2S$ ) или повышение его концентрации должно понижать эту температуру.

Таким образом, в присутствии столь эффективных восстановителей, как двухвалентное железо и соединения серы (в низших степенях окисления), уран в остаточном магматическом расплаве (растворе) находился, по-видимому, преимущественно в четырехвалентной форме. Опытные данные о растворимости  $UO_2$  в водном флюиде при высоких температурах и давлениях отсутствуют. Однако трудно допустить, чтобы она повышалась настолько, чтобы обусловить вынос из магматического очага  $U^{IV}$  в значительных количествах. Этим может объясняться почти повсеместное отсутствие крупных рудных скоплений в пегматитах и в высокотемпературных образованиях пневмато-гидротермального генезиса.

С понижением температуры остаточного урансодержащего расплава (раствора) равновесие между четырех- и шестивалентным ураном постепенно смещается, вследствие чего повышается концентрация  $U^{VI}$ . Сколь-нибудь резкое изменение окислительно-восстановительного потенциала — условие совсем для этого необязательное. Концентрация шестивалентного урана будет повышаться и в закрытой системе, общая концентрация любого другого компонента в которой не меняется, т. е. только за счет понижения температуры. В конце концов концентрация  $U^{VI}$  становится достаточной, чтобы обусловить вынос из магматического очага таких количеств урана, которые могли дать начало крупным месторождениям.

Для оценки максимальных возможных концентраций тяжелых металлов и, в частности, урана в гидротермальных растворах в настоящее время нет сколько-нибудь строгих критериев. Однако данные о содержании тяжелых металлов в термальных водах, а также о растворимости некоторых соединений тяжелых металлов показывают, что концентрации последних в гидротермальных растворах не превышали первых сотых долей грамма в 1 л. В противном случае в числе первичных минералов полиметаллических месторождений постоянно встречался бы, например хлорид серебра (кераргирит), а в числе урановых — наиболее труднорастворимые соединения  $U^{VI}$ . Как было описано в главе II, растворимость трехоксида (гидроокись) урана и уранатов натрия в воде при повышенных температурах не превышает первых сотых долей грамма в 1 л урана. Правда, растворимость указанных соединений может увеличиваться за счет комплексобразования, например в карбонатной среде. Однако даже в этом случае  $UO_3$  и уранаты выпадали бы в осадок в результате разрушения комплексов, вызванного различными причинами.

Перейдем к вопросу о возможной роли комплексных соединений шестивалентного урана в процессах переноса и отложения урана гидротермальными растворами. Прежде всего следует отметить, что растворимость даже самых труднорастворимых соединений  $U^{VI}$  достаточно велика, чтобы обусловить воз-

возможность переноса значительных количеств урана от его источника до места отложения. С другой стороны, растворимость этих соединений превышает те концентрации урана, в которых он находился в гидротермальных растворах. Поэтому нет никакой необходимости привлекать высокую растворимость комплексных соединений для объяснения миграции урана в эндогенных условиях.

Как отмечалось в главе IV, образование комплексов  $U^{VI}$  приводит к понижению концентрации в растворе свободных ионов  $UO_2^{2+}$  и, следовательно, к понижению окислительно-восстановительного потенциала. Восстановить в этих условиях  $U^{VI}$ , по крайней мере при комнатной температуре, труднее, чем в отсутствие комплексообразователей. На этом основана точка зрения о решающей роли комплексных соединений шестивалентного урана в процессах переноса и отложения урана гидротермальными растворами [18, 17]. Предполагается, что до тех пор, пока  $U^{VI}$  был связан в комплексы, он мог переноситься растворами вместе с восстановителями или соприкасаться с минералами, содержащими восстановители без восстановления урана. Основное значение при этом придается уранилкарбонатам щелочных металлов. Восстановление  $U^{VI}$  и образование настурана могло происходить лишь после разрушения комплексных соединений. Последнее вызывалось падением давления  $CO_2$ , понижением концентрации ионов  $CO_3^{2-}$  в растворе, изменением его pH и повышением температуры.

В связи с этими представлениями прежде всего необходимо отметить следующее. При высоких концентрациях  $Na_2CO_3$  и давлениях  $CO_2$  образование уранилкарбонатных комплексов возможно лишь при температурах порядка  $300^\circ C$  и менее, а при умеренных концентрациях и давлениях — при температурах ниже  $200^\circ C$  (см. главу II). Возможность выноса урана из магматического очага при столь низких температурах полностью, видимо, исключить нельзя. Поэтому нельзя отрицать возможность существования комплексов на всем расстоянии от источника урана до места его отложения. Если комплексообразование действительно препятствовало восстановлению  $U^{VI}$ , последний мог переноситься вместе с восстановителями до тех пор, пока не происходило разрушение комплексов.

Опытные данные показывают, однако, что само по себе комплексообразование в карбонатных растворах совсем не исключает возможность восстановления  $U^{VI}$  при повышенных температурах. При  $120-140^\circ C$  в условиях, в которых не происходит выпадения урана в осадок в результате разрушения уранилкарбонатных комплексов, он восстанавливается как ионами  $S^{2-}$ , так и ионами  $Fe^{2+}$ . Это свидетельствует о том, что понижение окислительно-восстановительного потенциала может приводить к восстановлению урана даже в том случае, если прочие усло-

вия благоприятны для существования комплексов. При этом давление  $\text{CO}_2$ , рН раствора, концентрация ионов  $\text{CO}_3$ , температура, т. е. факторы, вызывающие их разрушение, могут оставаться неизменными.

С другой стороны, вполне возможно, что чем более благоприятны условия для существования комплексов, тем выше равновесная концентрация шестивалентного урана, который остается в растворе после восстановления. Тогда при падении давления  $\text{CO}_2$ , например в присутствии восстановителя, некоторая часть урана действительно выпадает в осадок вследствие понижения этой концентрации. Опытные данные, характеризующие количественную сторону процесса, отсутствуют, но, по-видимому, здесь должна наблюдаться такая же картина, как и при восстановлении  $\text{U}^{\text{VI}}$  элементарной серой в кислой среде.

Если считать разрушение комплексов необходимым условием для восстановления  $\text{U}^{\text{VI}}$ , как это делается в работах [18, 17], то трудно объяснить литологический контроль уранового оруденения породами, обогащенными восстановителями. Взаимодействие растворов с породами действительно может вызывать понижение давления  $\text{CO}_2$  и т. д. и тем самым приводить к разрушению комплексов. Однако эти процессы не связаны с присутствием или содержанием в породах восстановителей. Разрушение комплексов вследствие этих причин может не произойти в породах, даже очень богатых восстановителями, и иметь место в породах, которые их совсем лишены. В последнем случае объяснение переноса урана с помощью комплексов вообще теряет смысл, так как уран должен мигрировать, не будучи связанным в комплексы до тех пор, пока растворы не достигнут пород, содержащих восстановители.

Как известно, в ряде гидротермальных месторождений урана настуран не только тесно ассоциирует с сульфидами в пространстве, но и отлагается с ними практически одновременно [5, 137, 138]. Последнее же свидетельствует о переносе одними и теми же порциями гидротермальных растворов урана и сульфидной серы. При повышенных температурах сера в низших степенях окисления энергично восстанавливает  $\text{U}^{\text{VI}}$  как в кислой, так и в нейтральной среде, в случае избытка серы по отношению к урану, и при ее недостатке. На этом основано предположение, что в присутствии серы в низших степенях окисления, т. е. в восстановительной обстановке,  $\text{U}^{\text{VI}}$  не мог находиться в растворе в заметных концентрациях. Последние были обусловлены присутствием урана в гидротермальных растворах в четырехвалентном состоянии [32]. Отсюда же следуют попытки объяснить одновременный перенос восстановителей и шестивалентного урана комплексобразованием [17]. Однако в настоящее время установлено, что при температурах ниже  $360^\circ\text{C}$  равновесные концентрации урана, в которых он остается в жидкой фазе после восстановления, обусловлены присутствием его в

растворе главным образом в шестивалентной форме. Эти данные получены для сульфатных растворов, в которых отсутствуют столь эффективные комплексообразователи для  $U^{VI}$ , как, например, карбонаты щелочных металлов.

Таким образом,  $U^{VI}$  может находиться в растворах вместе с восстановителями в отсутствие комплексообразователей. Несмотря на то что такие данные имеются только для кислой среды, они представляют значительный интерес, так как указывают на принципиальную возможность одновременного переноса заметных количеств  $U^{VI}$  и восстановителей гидротермальными растворами. Как показывают результаты экспериментов, изменение рН раствора приводит к смещению равновесия между  $U^{VI}$  и  $U^{IV}$  в жидкой фазе. Последнее в свою очередь может вызывать понижение равновесной концентрации  $U^{VI}$  в растворе, т. е. осаждение настурана. Таким путем из растворов, содержащих уран и, например, сульфидную серу, могло происходить отложение настурана и сульфидов. Если же тяжелые металлы, способные выпадать в осадок в виде сульфидов, в растворе отсутствовали, образовывались мономинеральные прожилки и гнезда настурана. Сера при этом не фиксировалась в осадке, а выносилась растворами в виде легкорастворимых соединений. Все эти процессы могли протекать вне зависимости от содержания восстановителей в минералах вмещающих пород и ранее отложенных минералах рудных жил. Они объясняют образование рудных тел в породах, которые не отличаются повышенными содержаниями восстановителей по сравнению с окружающими породами.

Из допущения, что обстановка в магматическом очаге была восстановительной, а уран переносился гидротермальными растворами вместе с восстановителями, следует, что вынос значительных количеств урана из магматического очага мог происходить лишь при относительно невысоких температурах. В присутствии серы и ее соединений, в которые она входит в низших степенях окисления, эти температуры, по-видимому, не превышали 350—400°C. Кроме того, имеющиеся данные не позволяют предполагать, что гидротермальные растворы при движении от источника до места отложения урана претерпевали сильное охлаждение (на сотни градусов). Равновесные концентрации  $U^{VI}$  в присутствии восстановителя увеличиваются (в закрытой системе) с понижением температуры. Поэтому та концентрация, в которой  $U^{VI}$  находится в равновесии с  $U^{IV}$  при данных условиях, при более низкой температуре окажется меньше равновесной. Восстановить уран при этом тем труднее, чем ниже температура. Иными словами, чем больше температура гидротермального раствора отличается от той, при которой произошло его отделение от магматического очага, тем при более низких значениях окислительно-восстановительного потенциала будет

происходить восстановление  $U^{VI}$  при данной его концентрации в растворе.

Привнос восстановителей гидротермальными растворами вместе с ураном из глубоких горизонтов земной коры — условие, совсем не обязательное для отложения первичных минералов урана. Независимо от того, присутствовали восстановители в растворах изначально или нет, решающую роль в осаждении урана могли играть восстановители в минералах вмещающих пород и рудных жил. Опытные данные подтверждают возможность восстановления  $U^{VI}$  в широком диапазоне условий компонентами природных минералов и горных пород: двухвалентным железом, серой и мышьяком в низших степенях окисления, органическим веществом. При температурах 150—200°C восстановление урана протекает с заметной скоростью даже при взаимодействии раствора с наиболее труднорастворимыми минералами. Если учесть большую продолжительность природных процессов, то следует допустить возможность восстановления и осаждения урана и при более низких температурах.

На восстановление  $U^{VI}$  компонентами минералов боковых пород и рудных жил указывают многочисленные факты, наблюдаемые на гидротермальных урановых месторождениях. К их числу относятся прежде всего литологический контроль уранового оруденения, отчетливо проявленный во многих рудных районах [13, 3, 139, 140, 141]. К наиболее благоприятным для локализации уранового оруденения, помимо пород, обогащенных органическим веществом, относятся железо-магнезиальные породы: амфиболиты, хлоритовые, роговообманковые и биотитовые сланцы, скарнированные породы со значительным содержанием железистых минералов. Восстановителем в них служило двухвалентное железо, роль которого возрастает с повышением содержания кальция и магния. В породах, которые в неизменном виде не содержали восстановителей, нередко наблюдаются дорудные изменения, которые сопровождалась привносом в них двухвалентного железа или сульфидной серы. Чаще всего это хлоритизация и пиритизация.

В некоторых случаях концентрация урана в породах, обогащенных восстановителями, обусловлена не только химическими, но и физико-механическими свойствами этих пород. Например, на месторождении Шварцвальдер (США) рудовмещающие породы отличаются не только повышенным содержанием двухвалентного железа, но и физическими свойствами. С этим связано изменение элементов залегания в них жил по сравнению с окружающими породами. Кроме того, при переходе в последние жилы превращаются в трещины с притертыми стенками, тогда как в рудовмещающих породах происходило интенсивное дробление и брекчирование [142, 139].

Породы, обогащенные двухвалентными железом, кальцием и магнием, а также породы, обогащенные органическим веще-



ством, нередко оказываются средой, благоприятной для локализации руд и ряда других металлов [143—145]. Так, А. Г. Бетехтин отмечает: «Благоприятное влияние на отложение руд во многих случаях оказывают боковые породы, состоящие из железомagneзимальных силикатов или кальцийсодержащих минералов. К числу таких пород относятся, например, диабазы, амфиболиты, хлорито-эпидотовые сланцы и др.» [143]. Перечисленные породы, по-видимому, химически наиболее активны, что подтверждается наблюдениями. На упоминавшемся месторождении Шварцвальдер породы, благоприятные для оруденения, легче других подвергаются поверхностному выветриванию. На месторождениях батолита Боулдер (США) в гранодиоритах, вмещающих оруденение, вблизи рудных жил в первую очередь изменяется роговая обманка [127]. Породы, обогащенные темноцветными, вызывают, очевидно, большие по сравнению с другими породами изменения рН гидротермальных растворов и концентрации в них компонентов. Последнее же может приводить к понижению не только окислительно-восстановительного потенциала системы, но и растворимости того или иного минерала, который вследствие этого будет выпадать в осадок.

Как известно, на урановых месторождениях вблизи рудных тел и выделений настурана широко развито покраснение вмещающих пород и жильных минералов, которое служит важным поисковым признаком [14, 140]. В ряде случаев наблюдается четкая пространственная приуроченность покраснения к выделениям первичных минералов урана и их скоплениям. Вместе с тем часто покраснение фиксируется около безрудных жил и нарушений. Детальное исследование покраснения жильных карбонатов, проведенное недавно Дымковым и Бродиным [146], показало, что в большинстве своем окислы железа, придающие жильным минералам красную окраску, являются дорудными. На ряде месторождений установлено, что гематизация вмещающих пород по времени своего образования также предшествовала осаждению из растворов первичных урановых минералов. В подобных случаях образование окислов железа могло происходить в результате окисления  $Fe^{2+}$  гидротермальными растворами, характеризующимися высоким окислительно-восстановительным потенциалом, или вследствие отложения гематита гидротермальными растворами, содержащими железо, при изменении физико-химических условий.

Относительно происхождения окислов железа, генетически связанных с настураном, имеются две точки зрения. Предполагается, что образование их было связано с радиационно-химическими процессами, которые стимулировались длительным излучением настурана [147, 146]. Согласно другой точке зрения окислы железа образовались вследствие окислительно-восстановительной реакции между  $U^{VI}$  и  $Fe^{II}$ . В настоящее время данных недостаточно для того, чтобы считать единственно справедливой

ту или иную концепцию. Однако экспериментальные данные полностью подтверждают возможность образования окислов железа в результате окисления  $Fe^{II}$  в реакции с  $U^{VI}$ . Можно предполагать, что  $U^{VI}$  переносился гидротермальными растворами не только вместе с серой, но и с двухвалентным железом. Смещение равновесия между  $U^{VI}$  и  $Fe^{II}$ , которое вызывалось изменением условий, приводило к выпадению в осадок  $UO_2$  и  $Fe_2O_3$ . Тонкодисперсные окислы трехвалентного железа могли образовываться и в результате окисления ураном двухвалентного железа минералов. Результаты экспериментов показывают, что осаждение  $UO_2$  вследствие окислительно-восстановительной реакции происходит непосредственно на минерале-осадителе. Вместе с тем окислы железа обычно наблюдаются как в смеси с окислами урана на поверхности осадителя, так и на стенках ампул. Это наводит на мысль о большей миграционной способности  $Fe^{III}$  по сравнению с  $U^{IV}$ , которой, возможно, и объясняется рассеяние окислов железа во вмещающих породах вокруг рудных жил. Для окончательного решения вопроса о механизме процесса данных пока недостаточно.

Количество настурана в рудных жилах нередко увеличивается в местах пересечения ими ранних сульфидных жил. Иногда наблюдается приуроченность настурана к выделениям ранних сульфидов в тех же жилах. Подобные случаи можно объяснить восстановительным действием сульфидов по отношению к  $U^{VI}$ , который привносился гидротермальными растворами. Присутствие в последних восстановителей, которые вместе с ураном привносились из глубины, не имело значения при осаждении урана сульфидами. Взаимодействие с ними растворов в любом случае должно было приводить к понижению окислительно-восстановительного потенциала.

Известны случаи переотложения сульфидов вблизи места отложения настурана. Ранее они считались лишним доводом в пользу представления о переносе урана гидротермальными растворами в четырехвалентном состоянии [32]. В настоящее время получены данные, свидетельствующие о возможности переотложения сульфидов гидротермальными растворами, содержащими  $U^{VI}$ . Очень любопытно, что процесс протекает в отсутствие восстановителей, привнесенных извне вместе с ураном. Таким образом, при взаимодействии урансодержащего раствора с сульфидом часть сульфидной серы, предварительно переходящей, видимо, в раствор, расходуетя на восстановление  $U^{VI}$ , а часть идет на образование регенерированного сульфида.

В отношении температуры отложения окислов урана при формировании месторождений полученные опытные данные позволяют добавить очень немного к имеющимся представлениям. Наиболее интересен в этом отношении верхний температурный предел образования гидратированного настурана. Установлено, что при температуре  $300^{\circ}C$  из растворов сразу осаждается без-

водный настуран. При более низких температурах в осадок выпадают гидратированные настураны, которые впоследствии теряют воду с образованием «трещин усыхания». Наличие последних в большинстве природных настуранов свидетельствует о том, что их образование произошло при температурах ниже  $300^{\circ}\text{C}$ . Вместе с тем отсутствие трещин дегидратации в природных настуранах едва ли может служить однозначным показателем более высокой температуры образования. Можно предполагать, что при определенных условиях вода в настуране может полностью или частично сохраняться очень длительные периоды времени. Сохранению воды, очевидно, способствовало бы более или менее быстрое понижение температуры среды, в которой находился настуран после отложения из раствора. Кроме того, чем выше температура образования настурана, тем меньше в нем содержание воды и тем прочнее она удерживается.

В связи с рассмотрением вопроса о температуре образования окислов урана следует отметить, что температура практически не влияет на морфологию выделений  $\text{UO}_2$ . Лишь при низких температурах (ниже  $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$ ) последняя в какой-то мере определяется температурой. В целом же образование как настурана, так и уранинита происходит в интервале  $100\text{--}350^{\circ}\text{C}$ .

По имеющимся данным образование коффинита происходит в области температур  $200\text{--}360^{\circ}\text{C}$  [29]. Однако эти цифры требуют экспериментальной проверки в широком диапазоне условий.

Как было показано выше, для отложения настурана в общем случае благоприятна слабокислая, нейтральная и щелочная среда, тогда как образование уранинита происходит только в кислой среде. Эта закономерность нарушается при резком пересыщении растворов и быстром выпадении в осадок значительных количеств  $\text{UO}_2$ . В этих условиях в кислой среде образуется настуран. В геологической литературе нередко отмечается, что выпадение в осадок минералов происходило именно в условиях резкого пересыщения растворов. В частности, предполагается, что последнее приводило к осаждению гелей двуокиси урана, в результате старения которых имело место образование настурана с его колломорфной структурой. Для решения вопроса о щелочности-кислотности среды, в которой происходило образование настурана в природной обстановке, необходимо более подробно рассмотреть эти представления.

Резкое пересыщение гидротермальных растворов тем или иным компонентом могло вызываться рядом причин, важнейшие из которых следующие: 1) смешение растворов существенно различного состава; 2) взаимодействие растворов с минералами, особенно хорошо растворимыми при данных условиях; 3) резкое падение давления в трещине в результате тектонических подвижек. Значение каждого из этих процессов при формировании рудных залежей должно было быть различным. Смешение

растворов разного состава, очевидно, могло приводить к образованию крупных рудных тел. Трудно, однако, допустить, что этот процесс играл решающую роль в формировании всех или большинства рудных месторождений. Видимо, он мог протекать длительное время лишь в какой-то специфической обстановке, например в близповерхностных условиях. Еще в большей степени это относится ко второму случаю, так как подавляющее большинство рудных, жильных и порообразующих минералов не только характеризуется низкой растворимостью в водных растворах, которые по своему составу могли бы отвечать природным гидротермам, но и растворяется в них достаточно медленно. Вместе с тем падение давления — явление, безусловно, очень широко распространенное и имевшее место при формировании едва ли не всех жильных месторождений. Резкое падение давления в трещине, целиком или частично заполненной раствором, в первый момент может вызвать бурное выделение газов, до того растворенных в жидкой фазе, а также испарение самого растворителя. Таким путем мог сильно меняться состав раствора, что приводило к выпадению в осадок растворенных в нем компонентов. Надо, однако, учитывать, что концентрация урана в гидротермальных растворах не превышала сотых или тысячных долей грамма в 1 л. Кроме того, изменение рН и состава растворов вследствие падения давления в большинстве случаев могло приводить лишь к частичному осаждению урана из той порции раствора, которая заполняла в данный момент трещину. По этим причинам трудно представить, чтобы резкое падение давления даже при условии многократного его повторения могло приводить к накоплению значительных количеств рудного минерала. Действительно, предположим, что трещинная полость размером  $1 \times 1 \times 0,1$  м заполнена раствором, концентрация урана в котором составляет 0,005 г/л. Допустим, далее, что в результате падения давления происходит выпадение в осадок настурана, вследствие чего концентрация урана в растворе понижается до 0,002 г/л, т. е. в 2,5 раза. Сколько же раз должно произойти падение давления  $\text{CO}_2$  для того, чтобы на стенках указанной трещины образовался сплошной слой настурана суммарной мощностью 1 мм? Оказывается, более 20 000 раз\*. При этом после каждого падения давления должна происходить полная смена раствора в трещине.

Очевидно, что отложение основных масс рудных минералов в трещинах было следствием не каких-либо кратковременных актов, а длительных процессов, обусловленных медленным просачиванием растворов по трещинам и их взаимодействием с окружающими минералами. Безусловно, осаждение того или иного компонента могло быть обусловлено и другими причинами, например понижением температуры или того же давления,

\* Удельный вес настурана принят равным  $7 \text{ г/см}^3$ .

которое приводило к увеличению скорости движения растворов во всей трещинной системе и к нарушению равновесия, если оно до этого установилось между раствором и минералами. Однако в подобных случаях резкое пересыщение растворов могло быть только исключением, а не правилом.

Таким образом, при образовании значительных концентраций первичных урановых минералов основную роль играли, по-видимому, процессы сравнительно медленного их отложения из растворов, для которых справедлива схема, приведенная на рис. 39. Отсюда следует, что при формировании большинства жильных месторождений величина рН среды, в которой происходило выпадение урана в осадок, была не ниже 4—5. Как известно, уранинит в жильных месторождениях встречается сравнительно редко. Примером таких месторождений может служить месторождение Шинколобве, на котором уранинит находится в специфической минеральной ассоциации [148]. При оценке рН гидротермальных растворов следует учитывать возможность быстрого повышения рН в результате взаимодействия их с карбонатными породами или ранее отложенными жильными карбонатами. При этом морфология выделений  $UO_2$ , выпадающей в осадок, может определяться величиной рН раствора в тонком слое около карбонатного минерала. В этих случаях вероятно осаждение настурана, хотя на всем протяжении от источника растворы могли иметь кислую реакцию.

В заключение еще раз кратко остановимся на вопросе о роли коллоидов при образовании настурана. Типичные колломорфные структуры настурана и наличие в нем «трещин усыхания» послужило основанием для представлений о широком участии коллоидных растворов в процессах формирования урановорудных жил. Предполагается, что настуран представляет собой продукт коагуляции коллоидных частиц и раскристаллизации гелей. В связи с этим при обсуждении условий формирования настурана обычно говорят о коагуляции и флокуляции коллоидных частиц, о затвердевании и дегидратации геля, о сгустках геля и т. д. [149, 150]. Однако, как показывают результаты многочисленных опытов, гидратированные настураны, потеря воды которыми приводит к образованию «трещин усыхания», не имеют ничего общего с гелями, характеризующимися «более или менее жидкостной консистенцией» [151]. Это плотные, твердые осадки, имеющие четко выраженное колломорфное строение и кристаллическую структуру  $UO_2$ . Указанные свойства характерны для свежесажденного настурана, т. е. формирование его колломорфной структуры происходит непосредственно при выделении урана из раствора. Как уже неоднократно отмечалось, последнее может протекать с очень малой скоростью, которая не позволяет допустить возможность существенного пересыщения растворов четырехвалентным ураном. В результате образуются плотные корки, сложенные колломорфными агрегатами. Потеря воды не

вызывает изменений в строении осадков (за исключением образования трещин). Повышение резкости линий  $UO_2$  на рентгенограммах настуранов, длительное время нагретых при температуре их образования, свидетельствует о дальнейшей их раскристаллизации. Последнее, однако, может протекать не только в коагулятах, но и в тонкокristаллических осадках, образовавшихся из истинных растворов.

Вопрос о механизме образования коллоидных выделений природного настурана недавно рассматривался Ю. М. Дымковым [152], который пришел к выводу, что кристаллизация настурана происходила из истинных растворов в моменты резкого пересыщения. Экспериментальные данные показывают, что последнее не является условием, необходимым для образования настурана. Тем не менее нельзя полностью исключать возможности образования коллоидных частиц двуокиси урана в моменты, предшествующие образованию настурана. Однако вследствие быстрой кристаллизации двуокиси урана стадия существования геля при этом практически отсутствовала.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Константинов М. М., Куликова Е. Я. Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960.
2. Хейрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
4. Мак-Келви В., Эверхарт Д., Гаррельс Р. Происхождение урановых месторождений. В сб. «Проблемы рудных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 426.
5. Тишкин А. И. и др. Парагенетические ассоциации гидротермальных урановых минералов в урановых месторождениях Советского Союза. В кн. «Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. (Женева, 1958)». Доклады советских ученых. Т. III. — Ядерное горючее и реактивные металлы. М., Атомиздат, 1959, стр. 101.
6. Дымков Ю. М. Урановая минерализация рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
7. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
8. Сиборг Г., Кац Дж. Актиниды. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
9. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
10. Шевченко В. Б., Судариков Б. Н. Технология урана. М., Госатомиздат, 1961, стр. 52.
11. Галкин Н. П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961.
12. Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
13. Адамс Д., Стьюарт Ф. Влияние вмещающих пород на образование руд некоторых месторождений урановой смолки в каньоне Голден Гейт, округ Джефферсон, штат Колорадо. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955)». Т. 6 — Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 332.
14. Керр П. Околорудные изменения боковых пород как критерии при поисках месторождений урана. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955)». Т. 6 — Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 795.
15. Whitfield J. M., Rogers J. J., Adams J. The relationship between the petrology and the thorium and uranium contents of some granitic rocks. *Geochim. et cosmochim. acta*, **17**, 3/4, 248 (1959).
16. Adams J., Osmond J., Rogers. *Geochemistry of uranium and thorium*. «Physics and Chemistry of Earth», vol. 3, London—N. Y. — Paris, 1959, p. 298.

17. Наумов Г. В. Некоторые физико-химические особенности поведения урана в гидротермальных растворах. «Геохимия», № 2, 115 (1961).
18. Наумов Г. В. К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах. «Геохимия», № 1, 6 (1959).
19. Robinson S. C. Mineralogy of uranium deposits, Goldfields, Saskatchewan. Geol. Survey Canada Bull., 31 (1955).
20. Рехарский В. И. К вопросу о закономерностях распределения молибдена и урана в минерализованных зонах. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», № 8, 20 (1959).
21. Рехарский В. И. О поведении урановой смолки при воздействии фторсодержащих гидротермальных растворов. «Геол. рудн. месторожд.», № 1, 92 (1960).
22. Бетехтин А. Г. О поведении радиоактивных элементов при процессах образования эндогенных месторождений. «Геол. рудн. месторожд.», № 1, (1959).
23. Барсуков В. Л., Наумов Г. В. Некоторые замечания по поводу статьи А. Г. Бетехтина «О поведении радиоактивных элементов при процессах образования эндогенных месторождений». «Геол. рудн. месторожд.», № 6, 121 (1959).
24. Щербина В. В., Щербяков Д. И. Химия и геохимические особенности урана. В кн. «Геология, поиски и разведка месторождений урана». Ч. 1. М., Госгеолтехиздат, 1955.
25. Наумов Г. В. Синтез и разложение настурана в карбонатной среде. Труды VI совещания по эксперимент. минерал. и петрогр. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 88.
26. Наумов Г. В., Миронова О. Ф. Окислительно-восстановительное равновесие в системе уран — железо в карбонатной среде и его значение в геохимии. «Геохимия», № 3, 241 (1960).
27. Наумов Г. В., Тобелко К. И. Некоторые опыты по искусственному синтезу настурана. «Геохимия», № 4, (1956).
28. Miller L. The chemical environment of pitchblende. Econ. Geol., 53, 5, 521 (1958).
29. Fuchs L. H., Hoekstra H. R. The preparation and properties of uranium (IV) silicate. Amer. Mineralogist., 44, 9—10, 1057—63 (1959).
30. Ботвинкин О. К., Тарасов В. В. Исследование характера разрушения некоторых составов стекол при температуре 310° и давлении 100 ат. Вес. науч.-исслед. ин-т стекла. Научно-технический информ. бюллетень № 3, 1954, стр. 8.
31. Прянишников В. П. Трубопроводы и аппаратура из кварцевого стекла. «Хим. промышленность», № 1, 45 (1954).
32. Рафальский Р. П. Экспериментальные исследования условий переноса и отложения урана гидротермальными растворами. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Доклады советских ученых. Т. 3 — Ядерное горючее и реакторные металлы. М., Атомиздат, 1959, стр. 32.
33. Рафальский Р. П., Власов А. Д. О растворимости уранинита в водных растворах при повышенных температурах и давлениях. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963.
34. Краткий справочник химика. М.—Л., Госхимиздат, 1951, стр. 352.
35. Ellis A. J. The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. Amer. J. Sci., 257, 217 (1959).
36. Tuttl O. F., England J. L. Preliminary report of the System SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Bull. Geol. Soc. America, 66, 1, 149 (1955).
37. White J. F., Corwin I. F. Synthesis and origin of chalcedony. Amer. Mineralogist., 46, 1—2, 112 (1961).
38. Carr R. M., Fyfe W. S. Some observations on the crystallization of amorphous silica. Amer. Mineralogist., 43, 9—10, 908 (1958).
39. Corwin J. F. et al. The mechanism of the hydrothermal transformation of silica glass to quartz under isothermal conditions. J. Amer. Chem. Soc., 75, 16, 3933 (1953).



40. Yalman R. G., Corwin J. F. Hydrothermal reactions under supercritical conditions. 3. The effect of pH on the crystallization of silicon dioxide. *J. Phys. Chem.*, **61**, 10, 1432 (1957).
41. Corwin J. F. et al. The formation and growth of quartz in sodium fluoride solutions under isothermal conditions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 7, 1581 (1953).
42. Mosebach R. Die Löslichkeit der gefallten Kieselsäure und des Kieselglases in Wasser bei höheren Temperaturen und Drücken. *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, **89**, 1, 1 (1956).
43. Corwin J. F., Swinnerton. The growth of quartz in alkali halide solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 8, 3953 (1951).
44. Kennedy G. C. A portion of the system silica-water. *Econ. Geol.*, **45**, 7, 629 (1950).
45. Mory G. W., Fournier R. O., Rowe J. J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300° C. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, **26**, 1029 (1962).
46. Fournier R. O., Rowe J. J. The solubility of cristobalite along the three-phase curve, gas plus liquid plus cristobalite. *Amer. Mineralogist.*, **47**, 7-8, 897 (1962).
47. Kennedy G. C. The hydrothermal solubility of silica. *Econ. Geol.*, **39**, 1, 25 (1944).
48. Мозебах Р. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия. В сб. «Термодинамика геохимических процессов». М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 35.
49. Mosebach R. Thermodynamic behavior of quartz and other forms of silica in pure water at elevated temperatures and pressures with conclusions on their mechanism of solutions. *J. Geol.*, **65**, 4, 347 (1957).
50. Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K. The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, **58**, 6, 453 (1954).
51. Greenberg S. A., Price E. W. The solubility of silica in solutions of electrolytes. *J. Phys. Chem.*, **61**, 11, 1539 (1957).
52. Elmer T. H., Nordberg M. E. Solubility of silica in nitric acid solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 12, 517 (1958).
53. Okamoto G., Okura T., Goto K. Properties of silica in water. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, **12**, 123 (1957).
54. Lovering T. G. The origin of jasperoid in limestone. *Econ. Geol.*, **57**, 6, 681 (1962).
55. Krauskopf K. B. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, **10**, 1-2, 1 (1956).
56. Roy C. J. Silica in natural waters. *Amer. J. Sci.*, **243**, 393 (1945).
57. White D. E., Brannock W. W., Murata K. I. Silica in hot-spring waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, **10**, 1-2, 27 (1956).
58. Брусилковский С. А. Исследование условий осаждения гидрооксида уранила из низкотемпературных водных растворов. Труды ИГЕМ АН СССР. Вып. 42, 1960.
59. Secoy C. H. The system uranyl sulfate-water. *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 10, 3450-52 (1948); **72**, 8, 3343-45 (1950).
60. Marshall W. L., Gill J. S., Secoy C. H. Phase equilibria of uranium trioxide and aqueous hydrofluoric acid in stoichiometric concentrations. *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 17, 4279 (1954).
61. Gayer K. H., Leider H. The solubility of uranium trioxide,  $UO_3 \cdot H_2O$ , in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6, 1448 (1955).
62. Ricci J., Loprest F. Phase relations in the system sodium oxide - uranium trioxide-water at 50 and 75°C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 8, 2119 (1955).
63. Marshall W. L. Simplified high temperature sampling and use of pH for solubility determinations. System uranium trioxide-sulfuric acid-water. *Analyt. Chem.*, **27**, 12, 1923 (1955).

64. Miller P. D., Pray H. A., Munger H. P. The preparation of uranyl carbonate and measurement of its solubility. *Nucl. Sci. Abstrs.*, **4**, 75 (1950).
65. Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е., Хьюгинс Дж. Химия карбонатных соединений урана. Теория и применение. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 8. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 38.
66. Bachelet M., Chaylan E., Douis M., Goulette J. Preparation et proprietes des uranylcarbonates. 3 note: uranylcarbonates alcalines. *Bull. Soc. chim. France*, **2**, 173 (1954).
67. Chambionnat A. Preparation et proprietes des uranyl-tricarbonates de calcium et de magnesium. *Compt. rend.*, **251**, 21, 2377 (1960).
68. Bachelet M., Cheylan E., Douis M., Goulette J. Preparation et proprietes des uranyl-carbonates 2-e note: uranylcarbonates alcaline-terreux. *Bull. Soc. chim. France*, 5-6, 565 (1952).
69. Они же. Preparation et proprietes des uranyl-carbonates de sodium. *Bull. Soc. chim. France*, **1** (1952).
70. Печурова Н. И., Ипполитова Е. А., Ковба Л. М. Исследование состава осажденных уранатов натрия. В сб. «Исследования в области химии урана». Изд. МГУ, 1961, стр. 86.
71. Ипполитова Е. А., Печурова Н. И. Исследование процесса взаимодействия уранилнитрата с гидроксидами щелочных элементов. В сб. «Исследования в области химии урана». Изд. МГУ, 1961, стр. 76.
72. Maly J., Vesely V. A contribution to sodium polyuranate chemistry. *J. inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 1/2, 119-128, 1958.
73. Wamser C. A., Belle J., Bernsohn E., Williamson B. The constitution of the uranates of sodium. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4, 1020 (1952).
74. Печурова Н. И., Ипполитова Е. А., Ковба Л. М. Изучение процесса гидролиза нормальных уранатов щелочных элементов. В сб. «Исследования в области химии урана». Изд. МГУ, 1961, стр. 93.
75. Douglass R. M. Tetrasodium uranyl tricarbonate,  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ . *Analyt. Chem.*, **28**, 10 (1956).
76. Domange L., Wohlhuter M. *Compt. rend.* **228**, 1591-92 (1949).
77. Aloy M. J. *Bull. Soc. chim. Paris*, **21**, 3 (1899).
78. Степанов М. А., Галкин Н. П. Производство растворимости гидроксида четырехвалентного урана. «Атомная энергия», **9**, 4282 (1960).
79. Галкин Н. П., Майоров А. А., Верятин У. Д. Технология переработки концентратов урана. М., Атомиздат, 1960.
80. Смольная Т. А., Прибытков П. В., Назаренко Н. Г. Изучение некоторых свойств натриевого пентакарбоната урана IV. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат 1963.
81. Gayer K.H., Leider H. The solubility of uranium IV hydroxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C. *Canad. J. Chem.*, **55**, 1, 5 (1957).
82. Мори Г. У. Растворимость твердых веществ в газах. В сб. «Проблемы эндогенных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 97.
83. Рафальский Р. П., Власов А. Д., Никольская И. В. О возможности одновременного переноса U и S гидротермальными растворами по экспериментальным данным. «Докл. АН, СССР», **151**, 2 (1963).
84. Mullin. *Krystallization*. London, Butterworths, 1961.
85. Ольшанский Я. И., Иваненко В. В. Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. Тр. ИГЕМ АН СССР. Вып. 16, 1958.
86. Ольшанский Я. И., Иваненко В. В., Хромов А. В. О растворимости сернистого серебра в водных растворах, насыщенных сероводородом «Докл. АН СССР», **124**, 2, 410 (1959).

- Vucotic S. Contribution a l'etude de la solubilité de la galene, de la blende et de chalcopryrite dans l'eau en presence d'hydrogene sulfure entre 50 et 200°C Bull. Bureau rech. geol. et minières, 3, 11—27 (1961). Цитируется по РЖ Геология, ИВ 398, 1962.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
- Попова Т. Н. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы  $U^{VI} - U^{IV}$  от кислотности и анионного состава природных вод. Бюлл. научно-техн. информ. Мин. геологии и охр. недр СССР. М., Госгеолтехиздат, 1962, стр. 24.
- Несмеянова Г. М. О влиянии природы окислителя на переход урана в раствор. «Атомная энергия», 11, 5456 (1961).
- Betts R. H. Kinetics of the oxidation of uranium IV by iron (III) in aqueous solutions of perchloric acid. Canad. J. Chem., 33, 12, 1780 (1955).
- Крюков П. А., Авсеевич Г. П. О гидролизе и окислительно-восстановительном потенциале системы ферри—ферро. Тр. Лен. отд. Всес. ин-та удобрений и агротехники. Вып. 17, 1933.
- Лаптева О. Н. О зависимости окислительно-восстановительного потенциала раствора, содержащего ферри-ферроионы, от значения рН. ЖПХ, 31, 8, 1210 (1958).
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Родден К., Уорф Дж. Уран. В кн. «Аналитическая химия урана и тория». М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 29.
- Kohlschutter V. Über das uranroth. Annalen der Chemie, 314, 311 (1901).
- Рафальский Р. П., Власов А. Д., Кудинова К. Ф. Синтез  $UO_2$  восстановлением шестивалентного урана элементарной серой в гидротермальных условиях. «Атомная энергия», 13, 2 (1962).
- Макаров Е. С., Липова И. М., Долманова И. Ф., Меликьян А. А. Кристаллическое строение уранинитов и настуранов. «Геохимия», № 3, 193 (1960).
- Сидоренко Г. А. Рентгенографическое изучение природных окислов урана. «Геохимия», № 1, 22—38, (1958).
- Рафальский Р. П., Кандыкин Ю. М. Некоторые экспериментальные данные по кристаллизации двуокиси урана в гидротермальных условиях. «Геол. рудн. месторожд.», № 1, 98 (1960).
- Croft W. G. An X-ray study of uraninite. Ann. N. Y. Acad. Sci., 62, Art. 20, 449 (1956).
- «Handbook of Chemistry and Physics», 1621 (1955—56).
- Pryor A. The kinetics of the disproportionation of sodium thiosulfate to sodium sulfide and sulfate. J. Amer. Chem. Soc., 82, 18, 4794 (1960).
- Ипатьев В. Н., Муромцев Б. Н. Die Einwirkung des Wasserstoffs aus Metallnitrate. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 63, 160 (1930).
- Forward F. A., Halpern J., Peters E. Studies of the carbonate leaching of uranium ores. Can. Min. Met. Bull., 46, 498, 634. (1953).
- Warren I.H., Forward F. A. Hydrometallurgical production of uranium dioxide for reactor fuel elements. Can. Min. Met. Bull., 54, 594, 743 (1961).
- Wiles D. R. Rate control on the hydrometallurgical preparation of uranium dioxide. Can. J. Chem. Eng., 37, 4, 153 (1959).
- Gruner J. Action of crude oils on uranyl solutions. Bull. Geol. Soc. Am., 69, 12, 2, 1575 (1958).
- Власов В. Г., Козлов В. А. Взаимодействие окиси урана с твердым углеродом. ЖПХ, 33, 4, 760 (1960).

110. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. Экспериментальное изучение условий отложения окислов урана из гидротермальных растворов. «Геол. рудн. месторожд.», № 6, 47 (1962).
111. Рафальский Р. П. О действии гидротермальных сульфидных растворов на арсениды кобальта и никеля. «Геохимия», № 7, 67 (1956).
112. Сидоров Г. П., Рафальский Р. П. Гидротермальный синтез уранинита. В сб. «Вопросы геологии урана». М., Атомиздат, 1957.
113. Хемли Дж. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложением руд. В сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 490.
114. Anderson G. M. The solubility of PbS in H<sub>2</sub>S-water solution. *Econ. Geol.*, **57**, 5, 809 (1962).
115. Ichicuni M. Sur la dissolution des mineraux sulfures en divers milieux. 2. Dissolution de la pyrite et de la chalcoppyrite. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 8, 1052 (1960).
116. Stokes H. N. Experiments on the action of various solutions on pyrite and marcasite. *Econ. Geol.*, **2**, 1, 14 (1907).
117. Holser W. T., Schneer C. J. Hydrothermal magnetite. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **72**, 3, 369 (1961).
118. Seidell. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. N.Y., v. 1, 523 (1940).
119. Сендеров Э. Э. Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. В сб. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 76.
120. Несмеянова Г. М., Чернушевич Н. К. Исследование поведения минералов, сопутствующих урану, в процессе кислотного выщелачивания руд. «Атомная энергия», **9**, 2, 137 (1960).
121. Nishichara G. S. The rate of reduction of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment. *Econ. Geol.*, **9**, 8, 743 (1914).
122. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. Экспериментальное изучение условий восстановления и осаждения урана минералами. «Атомная энергия», **7**, 4, 333 (1959).
123. О системе уран-кислород. «Атомная энергия», **4**, 2, 215 (1958).
124. Brooker E. J., Nuffield E. W. Studies of radioactive compounds: 5. Pitchblende from Lake Athabaska, Canada. *Amer. Miner.*, **37**, 5-6, 363 (1952).
125. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
126. Глаголев Н. А. О находке урансодержащих кристобалита и тридимита в известняках. «Докл. АН СССР», **143**, 6, 1421 (1962).
127. Wright H. D., Bliober. Primary mineralization of uranium-bearing "siliceous reef" veins in the Boulder batholith, Montana. *Econ. Geol.*, **55**, 1, 56-72, 2, 363 (1960).
128. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», № 1, 6-52 (1956).
129. Ларсен Е., Фер Ж., Готтфрид Д., Смит. Уран в магматической дифференциации. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955)». Т. — Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 284.
130. Туровский С. Д. К геохимии урана и тория. Распределение радиоактивных элементов в изверженных породах Северной Киргизии. «Геохимия», № 2, 166 (1957).
131. Таусон Л. В., Злобин Б. И., Леонова Л. Л. Распределение урана и тория в гранитоидном комплексе Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). «Геохимия», № 7, 11 (1956).

132. Адамс Д. Содержание урана и тория в вулканических породах. Сб. «Ядерная геология», М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 122.
133. Larsen E. S., Gottfried D. Uranium and thorium in selected suits of igneous rocks. *Am. J. Sci.*, **258A**, 151 (1960).
134. Смыслов А. А. Радиоактивные элементы в изверженных породах Северного Казахстана. «Геохимия», № 3, 197 (1958).
135. Леонова Л. Л., Таусон Л. В. Распределение урана по минералам каледонских гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тинь-Шань). «Геохимия», № 7, 650 (1958).
136. Таусон Л. В. К геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). «Геохимия», № 3, 9 (1956).
137. Sims P. K. Paragenesis and structure of pitchblende-bearing veins. Central City district, Gilpin County, Colorado, *Econ. Geol.*, **51**, 8, 739 (1956).
138. Wright H. D. Mineralogy of a uraninite deposit at Caribou, Colorado, *Econ. Geol.*, **49**, 2, 129 (1954).
139. Sims O. K. Uranium deposits in the Fronte Range. *Mines. Mag.*, **46**, 77 (1956).
140. Robinson S. C. The occurrence of uranium in the lake Athabasca region. *Can. Min. Met. Bull.*, **45**, 480, 204 (1952).
141. Пельмский Г. А. О влиянии вмещающих пород на процессы рудоотложения в гидротермальных месторождениях урана. «Геол. руд. месторожд.», № 6 (1959).
142. Bird A. Uranium deposits in Golden Gate Canyon and Ralston Creack area. *Mines mag.*, **47**, 3, 91 (1957).
143. Бетехин А. Г. Роль вмещающей среды в процессах эндогенного рудообразования. «Зап. ВМО», **86**, 2, (1957), стр. 191.
144. Пэк А. В. Случай ясно выраженной зависимости степени оруденения от литологического состава вмещающих пород. В сб. «Академику Д. С. Белинскому к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности». М., Изд-во АН СССР, 1946.
145. Сергеев Н. Г., Тащнина М. В. О возможной роли углито-кремнистых сланцев в локализации полиметаллических месторождений Алтая. «Докл. АН СССР», **92**, 3, 649 (1953).
146. Дымков Ю. М., Бродин В. В. К вопросу о покраснении минералов в ураноносных жилах. «Атомная энергия», **10**, 4, 35 (1961).
147. Баранов Э. О природе покраснения вмещающих пород гидротермальных месторождений урана. «Атомная энергия», **5**, 6 (1958).
148. Деррикс, Вас. Месторождение урана Шинколовбе. В кн. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. — Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 111.
149. Бетехин А. Г. О замечаниях В. Л. Барсукова и Г. Б. Наумова. «Геол. руд. месторожд.», № 6, 124 (1959).
150. Соболева М. В., Пудовкина П. А. Минералы урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
151. Чухров Ф. В. Кольцоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 197.
152. Дымков Ю. М. Признаки кристаллизационного роста выделений настурана. «Зап. ВМО», **89**, 6 (1960), стр. 652.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

		3
Предисловие		5
Введение		9
Глава I.	<b>Методика работы. Изменение кварцевого стекла и его растворимость в воде и водных растворах</b>	18
Глава II.	<b>Шестивалентный уран в водных растворах</b>	—
	Литературные данные	21
	Результаты опытного изучения устойчивости $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	31
	Выводы	33
Глава III.	<b>Четырехвалентный уран в водных растворах</b>	37
Глава IV.	<b>Восстановление шестивалентного урана</b>	40
	Восстановление $\text{U}^{\text{VI}}$ двухвалентным железом	46
	Восстановление $\text{U}^{\text{VI}}$ серой и ее соединениями	61
	Восстановление $\text{U}^{\text{VI}}$ другими восстановителями	63
	Выводы	65
Глава V.	<b>Восстановление и осаждение урана минералами</b>	—
	Методика работы	67
	Характеристика минералов-осадителей	72
	Условия проведения опытов. Продукты взаимодействия урансодержащих растворов с минералами	87
	Описание продуктов восстановления $\text{U}^{\text{VI}}$ и кремнезема	112
	Скорость восстановления и осаждения урана минералами	119
Глава VI.	<b>Условия образования первичных минералов урана (по экспериментальным данным)</b>	119
Глава VII.	<b>Об условиях переноса и отложения урана гидротермальными растворами</b>	128
	Литература	141

Роман Парфеньевич Рафальский

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД

Редактор А. Н. Варганова

Обложка художника Ю. К. Мосеева

Техн. редактор Н. А. Власова

Корректор В. В. Новикова

Сдано в набор 21/VI 1963 г.

Подписано в печ. 16/XI 1963 г.

Бумага 60×90/16.

Физич. печ. л. 9,25.

Уч.-изд. л. 9,46

Заказ изд. 965.

Тираж 1700 экз.

Т-14838

Цена 47 коп.

Госатомиздат, Москва, Центр, ул. Кирова, 18.

Типография изд-ва «Московская правда». Зак. 2889.