

И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Г.А. СИДОРЕНКО, С.А. ПЕРЛИНА,
Г.А. ТАРХАНОВА, И.С. НАУМОВА, А.А. ВАЛУЕВА

О НАТРИЕВЫХ СИЛИКАТАХ УРАНИЛА

Щелочные силикаты уранила были обнаружены и изучены значительно позже, чем наиболее широко распространенные в природе кальциевые разновидности – уранофан и β-уранотил. Уже выявленные и индивидуализированные они продолжают считаться весьма редкими природными образованиями. Однако эти представления связаны с тем, что силикаты уранила очень близки не только морфологически, но и по своим оптическим характеристикам и, как правило, встречаются в тесном сростании друг с другом. Последние два десятилетия показали: щелочные силикаты уранила весьма часто встречаются в природных условиях и представлены минералами двух кристаллохимических групп [6, 7] – болтвудитом из I группы силикатов уранила, в составе слоя которых отношение $UO_2:SiO_4 = 1:1$, и викситом из III группы, где минералы имеют в своем составе молярное количество SiO_2 , преобладающее над UO_3 , т.е. $UO_2:SiO_4 < 1$.

Интересно отметить, что первыми были обнаружены калиевые разновидности этих минералов: болтвудит $K_2[UO_2(SiO_3OH)] \cdot H_2O$ [14] и виксит $K_2[(UO_2)_2(Si_2O_5)_3]4H_2O$ [16]. Позже выявлены минералы, как правило, смешанного калий-натриевого катионного состава [3, 8, 10, 11, 15] практически всегда с преобладанием калиевой составляющей. Натриевые разновидности болтвудита и виксита были получены только в результате синтеза и названы натриевым болтвудитом [15] и натриевым аналогом виксита [16]. В природе чисто натриевые разновидности не были установлены, и даже названный натриевым болтвудитом минерал [9, 11] имеет состав, представляемый формулой $Na_{0,7}K_{0,3}(UO_2)(SiO_3OH) \cdot 2H_2O$, и определенно модифицированную "болтвудитовую" кристаллическую структуру.

Это тем более неожиданно, что среднее содержание натрия в подземных водах сферы гипергенеза 45,5 мг/л [12], тогда как калия – 4,5 мг/л, так что в моляльных концент-

Т а б л и ц а 1

Химический анализ виксита

Компоненты	Na-аналог (синтетический)							
	Обр. 1			Обр. 2			[16]	
	мас.%	мол. кол-во	мол. отн.	мас.%	мол. кол-во	мол. отн.	мас.%	мол. отн.
UO_3	51,30	1800	2,0	52,70	1850	2,1	52,0	2
SiO_2	31,80	5300	6,0	30,60	5150	5,9	33,9	6,2
Na_2O	5,41	875	1	5,48	883	1	7,2	1,25
K_2O								
CaO								
H_2O^+	11,80	6600	7,5	11,60	6400	7,3	6,2	4,9
H_2O^-							1,9	
Сумма	100,31			100,38			101,2	
Формула	$Na_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 7,5H_2O$			$Na_2(UO_2)_{2,1}(Si_2O_5)_3 \cdot 7,3H_2O$			$Na_{2,5}(UO_2)_2(Si_2O_5)_{3,1} \cdot 4,9H_2O$	

рациях натрия преобладает над калием в 16,8 раза, для грунтовых вод аридного пояса превышение еще более значительное — 19,8 раза, а в океанической воде — 45,5 раза.

Вероятно, объяснение преобладания калиевых природных минералов следует искать как в физико-химических условиях образования, так и в кристаллохимических особенностях щелочных силикатов уранила, причем необходимую информацию могут дать синтетические аналоги природных минералов, состав которых регламентируется заданным соотношением компонентов в исходном растворе.

В результате синтезов, описанных в литературе [15, 16], были получены натриевые аналоги болтвудита и вискита, однако их порошкограммы оказались очень слабыми, что при наблюдении небольшого числа рефлексов позволило названным исследователям говорить об идентичности натриевой и калиевой разностей, несмотря на большое отличие радиусов ионов Na^+ и K^+ ($R_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $R_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$), отчасти это может быть связано с высокой степенью дисперсности синтетических образований и несовершенством их кристаллической структуры. Все это побудило авторов настоящей работы провести новые синтезы.

Болтвудит различного катионного состава был получен авторами по несколько видоизмененной методике Хонеа путем осаждения твердой фазы при последовательном приливании к сантимольному раствору ацетата уранила стехиометрических количеств растворов соответствующих щелочных силикатов и едких щелочей при 22°C с последующим прогреванием полученного осадка с водой в запаянных стеклянных ампулах при 200°C [4].

Среди полученных синтетических K, Na и Na-K силикатов рентгенографически были установлены две структурные разновидности болтвудита, отвечающие фазам различного катионного состава — натриевой $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$ и калиевой $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ или натрий-калиевой $(\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7})_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$, идентифицирующиеся с двумя аналогичными разновидностями природных болтвудитов. Причем даже при значительном избытке натрия в исходном растворе (до четырехкратного) в синтетическом минерале всегда наблюдается преобладание калия над натрием, а чисто натриевая разность формируется только из растворов, не содержащих калия.

К-вискит (природный) [16]		Na-K-вискит (природный)							
		[8]				[3]			
		475/1		475/2		обр. 1		обр. 2	
мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.
52,0	2	51,56	2	50,48	2	51,54	2	54,98	2
34,0	6,2	34,33	6,2	33,49	6,3	32,57	6	30,70	5,5
0,7	1	1,44	1	1,49	1	2,05	1	2,29	1
5,6		4,91		4,43		5,22		5,54	
10		0,92		0,94		2,03		0,03	
5,6	4,2	6,64	4	9,26	5,8	6,59	4,2	6,49	4,4
1,1									
100,0		99,80		100,09		100,00		100,00	
$\text{K}_2\text{O}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}) \cdot (\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}) \cdot (\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{0,6}\text{Na}_{0,4})_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{0,6}\text{Na}_{0,4})_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$	

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния и метрики элементарных ячеек природного и синтетических вискитов (дифрактометр ДРОН-3, FeK α)

Природный К-На-вискит				Обр. 1		Обр. 2	
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>l</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
020	8,94	8,944	45	9,065	72	9,00	43
001	7,09	7,113	100	7,10	39	7,08	82
				6,56	8	6,68	23
021	5,55	5,567	35	5,63	28	5,60	46
111	4,84	4,835	5	4,93	22	4,80	25
130	4,35	4,564	5	4,58	83	4,60	71
040	4,46	4,472	10				
131	3,83	3,841	10	3,89	39	3,85	43
002,200	3,54	3,557	100	3,52	100	3,54	100
022	3,304	3,305	40	3,29	22	3,30	17
150,201	3,186	3,194	10	3,18	94	3,17	78
221,060	2,983	2,991	25	2,99	42	2,995	60
				2,93	55	2,93	100
151	2,909	2,914	20				
132	2,799	2,805	5	2,80	20	2,80	14
042		2,784		2,75	16	2,76	28
				2,58	14	2,53	14ш
170	2,400	2,404	5	2,405	28	2,413	28
003	2,368	2,371	50			2,391	18
				2,309	19	2,309	21
023,062	2,288	2,294	15	2,281	13	2,281	14
171	2,279	2,278	10	2,254	14		
080	2,234	2,236	20			2,225	11
330	2,194	2,198	5	2,188	19	2,192	21
081	2,134	2,133	10				
133	2,101	2,104	5			2,119	21
331		2,100		2,103	9	2,091	22
172	1,992	1,992	5				
350,203	1,970	1,972	5	1,970	19	1,967	14
312	1,961	1,957	5				
223,262	1,923	1,925	5				
153,351	1,900	1,904	10	1,904	19	1,900	53
082,282	1,894	1,893	10				
332	1,867	1,870	5	1,877	9	1,877	21
281	1,825	1,828	5			1,833	10
0.10.1	1,788	1,789	15			1,792	10
004,400	1,777	1,775	55			1,774	11
						1,758	12
024	1,744	1,744	10				
420,370	1,737	1,739	10	1,735	17		
						1,713	10
173,192	1,687	1,688	10	1,691	9	1,687	11
134,044	1,655	1,657	5			1,649	10
083	1,627	1,627	5				
0.10.2	1,597	1,598	5			1,603	12
2.10.1	1,556	1,558	5			1,559	13
064	1,528	1,527	5				
0.12.1	1,459	1,459	5	1,465	10		
174	1,430	1,430	5				
005	1,423	1,423	5	1,425	5		

Т а б л и ц а 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
025	1,403	1,405	5ш				
530	1,376	1,380	5ш				
443	1,351	1,354	5ш				
1.13.1	1,328	1,327	5				
354	1,320	1,321	5ш				
225	1,307	1,306	5				
155	1,299	1,300	5ш				
$a = 7,081 \pm 0,002$				$a = 7,091 \pm 0,002$		$a = 7,097 \pm 0,002$	
$b = 17,891 \pm 0,006$				$b = 17,943 \pm 0,006$		$b = 17,881 \pm 0,006$	
$c = 7,099 \pm 0,002$				$c = 7,116 \pm 0,003$		$c = 7,100 \pm 0,003$	

Выделенные рентгенографически разновидности болтвудита, как подтвердили данные ИК-спектроскопии, относятся к одному структурному типу, но различаются параметрами элементарной ячейки и, как следствие, набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений на их порошкограммах. ИК-спектры поглощения, кроме того, свидетельствуют об индивидуальном характере воды для соединений разного катионного состава.

Полученные данные показывают, таким образом, несомненное влияние щелочного катиона на кристаллохимическую характеристику болтвудита.

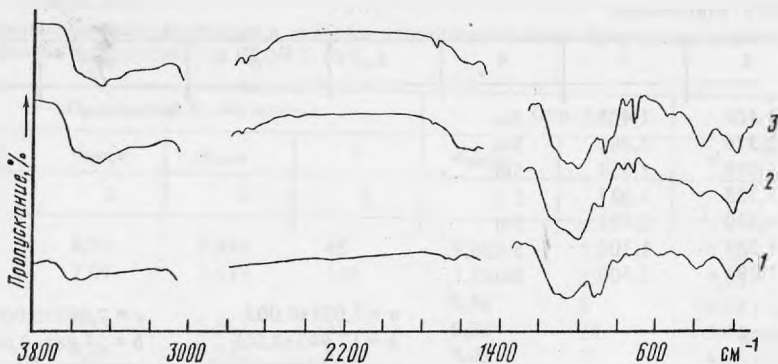
С целью проверки существования подобных явлений для минералов группы вискита была предпринята попытка синтеза не обнаруженного в природе натриевого аналога. Методика, описанная в литературе [16], заключалась в нагревании в запаянных стеклянных трубках щелочного уранового раствора при 150 °С. Это типичный случай гидротермального синтеза с заимствованием кремнезема из стекла. Нами был избран другой путь получения урановой фазы при осаждении из 0,4 М раствора нитрата уранила 0,8 М раствором силиката натрия с последующим прогреванием полученной суспензии в запаянных стеклянных ампулах в течение 3 дней при 130 °С. Основное отличие предложенной методики состоит в том, что прогреванию подвергается уже сформировавшаяся при нормальных условиях твердая фаза, а температурный фактор используется только для ускорения естественного процесса старения кремниевого геля.

Рентгенографическое исследование синтетических новообразований, сформировавшихся при стехиометрии (обр. 1) и избытке NaOH (обр. 2), показало, что они имеют структуру вискита.

Химический анализ синтезированных твердых фаз (табл. 1) установил состав, соответствующий формуле Na-вискита $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 7,3-7,5\text{H}_2\text{O}$ с повышенным по сравнению с теоретическим (4H₂O) содержанием воды [2]. Подобная закономерность уже отмечалась для синтетических разнокатионных болтвудитов, когда в составе Na-разности было обнаружено большее количество воды (5H₂O), промежуточное в K-Na-разности (3,6H₂O), и наименьшее – в K-болтвудите (2,4 H₂O).

В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний полученных образцов синтетического Na-вискита и природного K-Na-вискита [1].

По ИК-спектрам поглощения этих синтетических Na-соединений в сравнении с K-Na-вискитом наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения воды и смещение и изменение соотношения интенсивностей полос в области поглощения уранильных и силикатных группировок (см. рисунок). Последнее свидетельствует о преобразованиях молекулярных связей в пределах однотипной решетки, вызванных различным катионным составом соединений, что связано с особенностями изоморфно входящих катионов. Однако изменения эти менее значительны, чем ранее отмеченные для болтвудитов: если в случае Na- и K-болтвудитов имеет место гомеотипия их кристалличес-



ИК-спектры поглощения природных и синтетических викситов

1 – природный К–Na-виксит; 2 – синтетический виксит, обр. 1; 3 – синтетический виксит, обр. 2.

ких структур, то Na- и K-викситы изоструктурны, т.е. различие преобразований обусловлено различием мотивов кристаллических построек болтвудита и виксита.

Структура болтвудита относится к типу уранофановой, построенной уранил-силикатными слоями, связанными между собой межслоевыми катионами; смена катиона ведет к изменению межслоевых связей, координации этого катиона, участию в построении слоя уранильных катионов и молекул воды, поэтому замена K на Na значимо влияет на структуру болтвудита. В структуре виксита щелочные катионы размещены в каналах каркасной силикатной постройки, что имеет своим следствием менее ощутимые структурные изменения для Na–K-разностей. Более того, с переходом к урсилитам эта структура терпима и к широкому спектру изоморфных примесей. В то же время структура болтвудита более стабильна при крупном межслоевом катионе, т.е. калии, замена которого на Na требует повышения количества молекул воды для стабилизации кристаллической постройки при сохранении "болтвудитового" подтипа структуры, что и наблюдается по ИК-спектрам, тогда как натрий явно выступает в роли ее дестабилизатора.

Природные наблюдения и лабораторные исследования убедительно показывают, что основным фактором, обуславливающим ход процесса формирования зоны окисления, является изменение кислотно-щелочной обстановки. Анализируя экспериментальные данные по изучению зависимости растворимости силикатов уранила от pH раствора и результаты синтезов [5, 13], можно заключить, что этот фактор существенно влияет на формирование определенной кристаллической структуры и образование того или иного типа уранил-силикатного мотива кристаллической постройки силикатов уранила; однако очевидно, что не эти физико-химические условия определяют катионный состав силикатов уранила. На основе имеющихся данных можно представить себе следующий ход процесса формирования силикатов уранила из минералообразующего раствора.

К моменту раскристаллизации минерала его комплексная анионная составляющая начинает формировать определенный уранил-силикатный мотив в соответствии с благоприятствующей его построению кислотно-щелочной обстановкой.

Один или несколько катионов, присутствующих в растворе в достаточном для минералообразования количестве, заполняют собой межслоевое пространство и связывают слои между собой в болтвудите или структурные каналы в виксите [1], завершая конституционное построение силикатов уранила. Причем предпочтительны крупные катионы и среди них как наиболее широко распространенный – калий.

Если же в растворе обнаруживается дефицит наиболее свойственных данной структуре катионов, то вакансия в межслоевом пространстве замещается другим катионом или их смесью. В случае, если последние обладают меньшим ионным радиусом, он компенсируется дополнительными молекулами воды, что имеет место в рассматриваемых случаях образования натриевого болтвудита и натриевого аналога виксита.

Таким образом, можно считать, что практическое отсутствие среди природных щелочных силикатов уранила типа болтвудита и вискита натриевых разновидностей связано с кристаллохимическими особенностями этих минералов, выражающимися в предпочтительности для создания таких кристаллических построек крупных катионов, в основном калия. Только при недостатке его в минералообразующем растворе образуются смешанокатионные разновидности минералов с компенсацией недостающей величины ионного радиуса за счет дополнительных молекул воды. Для образования чисто натриевой разновидности необходимо, вероятно, полное отсутствие калия в гипергенном процессе формирования щелочных силикатов уранила, что маловероятно в природных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин С.В., Сидоренко Г.А. Кристаллическая структура вискита $(K_{0,62}Na_{0,38})_2(UO_2)_2[Si_5O_{13}] \cdot 3H_2O$ // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1132.
2. Бонштедт-Куплетская Э.М. Новые минералы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1961. Т. ХС, вып. 1. С. 110.
3. Еременко Г.К., Ильменев Е.С., Азими Н.А. Находка минералов группы вискита в Афганистане // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 5. С. 1191–1193.
4. Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А., Карпова Л.Н., Тарханова Г.А., Валуева А.А. О двух структурных разновидностях болтвудита // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976. Вып. 25. С. 35–41.
5. Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А., Тарханова Г.А. Экспериментальная минералогия уранила и ее практическое значение // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии. М., 1985. С. 210–212.
6. Сидоренко Г.А., Мороз И.Х., Жильцова И.Г. К кристаллохимии силикатов уранила // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Т. 104. Вып. 5. С. 559–567.
7. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
8. Тарханова Г.А., Сидоренко Г.А., Мороз И.Х. Первая в СССР находка минерала группы вискита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Т. 104, вып. 5. С. 598–603.
9. Черников А.А., Шашкин Д.П. Натриевый болтвудит. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 1. С. 195–197.
10. Черников А.А., Сидоренко Г.А., Валуева А.А. Новые данные о минералах уранила группы урсилита-уискита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. Т. 106. вып. 5. С. 553–564.
11. Черников А.А., Сидоренко Г.А. Новые данные по некоторым минеральным видам и условиям образования силикатов уранила // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978. Вып. 27. С. 147–160.
12. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 281 с.
13. Шмаривич Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В., Шугина Г.А. Роль изменений pH среды в формировании первичного слюдкового уранового оруденения // Сов. геология. 1982. № 2. С. 33.
14. Frondel C., Ito J. Boltwoodite a new uranium silicate mineral // Science. 1956. Vol. 124. P. 931.
15. Honea R.M. New data on boltwoodite an alkali uranyl silicate // Amer. Miner. 1961. Vol. 46, N 1. P. 12–25.
16. Outerbridge W.F., Staatz M.H., Meyrowitz R.U., Pommer A.M. Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas range Juab County, Utah // Ibid. 1960. Vol. 45, N 1/2. P. 39–59.