

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ВАНАДАТОВ УРАНИЛА

Ванадаты уранила (карнотит, тюямунит, уванит, франсвеллит и др.) — одна из распространенных групп минералов шестивалентного урана, привлекали внимание исследователей с конца прошлого столетия. Впервые обнаруженные в зоне окисления урано-ванадиевых месторождений, где они образуют достаточно крупные скопления, ванадаты уранила только в последние годы стали известны как основные рудные минералы уникальных по своим запасам месторождений в "калькретах", не связанных с первичной урановой минерализацией (Йиллири, Западная Австралия, Намибия и др.).

Это вновь повысило интерес исследователей к ванадатам уранила и заставило обратиться к изучению этой группы минералов для выявления возможности формирования из значительных рудных скоплений в гипергенных условиях.

В задачу настоящего исследования входило выяснение физико-химических параметров процесса образования наиболее распространенных природных уранилванадатов (карнотит, тюямунит) и получение при низких температурах их синтетических аналогов.

Среди методов экспериментальной минералогии низкотемпературный синтез зарекомендовал себя как оптимальный способ получения минералов в приближенных к природным лабораторных условиях, которые дают возможность синтезировать их в достаточном для исследования количестве, чистыми от примесей, с заданным составом и свойствами, что достигается вариациями физико-химических параметров эксперимента.

Как показал анализ публикаций об искусственном получении ванадатов уранила, синтезы, как правило, проводились из расплавов с целью выделения крупных минеральных индивидов, пригодных для кристаллохимических исследований.

Первая такая попытка была предпринята еще в 1887 г., когда французскому химику М.А. Карно, в честь которого и назван минерал, удалось синтезировать неизвестный в природе аммонийный аналог карнотита. Г. Кеннери и В. Пестелли в 1924 г. синтезировали безводный карнотит и его натриевый аналог при сплавлении солей урана с соответствующими щелочными ванадатами [1]. В том же году В.Гиллебранд получил карнотит, замещая кальций в тюямуните калием в растворе калий—ртутного иодита [2].

Первые кристаллохимические исследования карнотита относятся в 1949 г., когда И. Сандберг и Л. Силлен синтезировали минерал при сплавлении смеси карбоната калия, пятиоксида ванадия и ураната аммония с избытком карбоната калия [3]. В следующем году появилась публикация К. Мурата с соавторами, которые по данным рентгеновских исследований разделили разнокатионные низкотемпературные синтезированные уранилванадаты на две структурные группы, причем методика синтеза авторами приведена не была [4]. Синтезы карнотита из расплавов и изучение его структуры методами монокристалльной съемки и порошковой дифракции описаны в работах Г.Донней и И. Донней [5, 6].

Наиболее обширные сведения о получении искусственного карнотита и детальном изучении его свойств можно найти в работе П.Б. Бартона (1958 г.), который обобщил весь ранее накопленный материал и предложил свои варианты синтеза минерала [7]. Поскольку автор ставил перед собой задачу получить хорошо раскристаллизованный карнотит, он практически сразу отказался от прямого осаждения минерала из водных растворов и остановился на способе получения

Таблица 1  
Условия синтеза уранилванадатов

Анализ	Исходный раствор				Синтетическая твердая фаза (рентгеноструктурный анализ)
	Катион (соединения)	Соотношение компонентов	Порядок приливания растворов	pH	
Серия I					
1	КОН	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН}$ (удален. $\text{NH}_3$ ) + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2	Карнотит
1-1		"		7	Карнотит
2	КОН	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	7	Карнотит
2а		"		7	Карнотит
3	КОН $\text{CaCl}_2$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{КОН} + \text{CaCl}_2 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2	Карнотит
4	—	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,5	Уванит
4а	—	—		7	Карнотит
5	$\text{NH}_4\text{OH}$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$	5	Карнотит
6	$\text{CaCl}_2$	Стехиометрия	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	2,5	Карнотит + уванит
6а		"		7	Карнотит
6-1		"		2,5	Карнотит
Серия II					
7	КОН	Двойной недостаток КОН	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{КОН}$	1	Уванит
8	КОН	Двойной избыток КОН	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{КОН}$	10	Карнотит
9	$\text{CaO}$ (суспензия)	Стехиометрия	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O}$	10	Уранованадат (слабо раскрист.)
9-1	$\text{CaO}$ (суспензия)	Стехиометрия	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O}$	10	Уранованадат (слабо раскрист.)
10	$\text{CaO}$ (суспензия)	"	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{HNO}_3) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO} / \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	7	Уранованадат (слабо раскрист.)
10-1	$\text{CaO}$ (суспензия)	"		7	Тюямунит

Примечание. 1. Индекс "а" относится к N образца после прогрева в автоклаве при  $t^\circ = 120^\circ$ , индекс "1" — на водяной бане при  $t^\circ = 90^\circ$ .

2. Стехиометрия — количество, соответствующее стехиометрическому соотношению компонентов в реакции образования ванадатов уранила.

карнотита путем кристаллизации его из расплавленных флюсов  $\text{MVO}_3$ , содержащих добавки нитрата, ацетата или трехоксида урана.

В отличие от вышеописанных синтезов из расплавов, нами имитировался природный процесс формирования ванадатов уранила из растворов, содержащих уран и ванадий в наиболее окисленном состоянии, что позволило избежать окислительно-восстановительных реакций, которые значительно осложняют процесс и приводят к формированию многофазных систем.

Сущность примененного способа получения уранилванадатов состояла в образовании минералов разного катионного состава при взаимодействии растворов шестивалентного урана, пятивалентного ванадия, солей, окислов, гидроокислов щелочных элементов или кальция при нормальных условиях.

Отдельные порции полученных таким образом осадков прогревались в маточном растворе на водяной бане ( $t^\circ = 90^\circ$ ) или с дистиллированной водой в запаянных ампулах при  $t^\circ = 120^\circ$ . Температурный фактор использовался для ускорения процесса раскристаллизации дисперсных новообразований, формирующихся при нормальных условиях. При этом термальное воздействие оказывалось на уже сформиро-

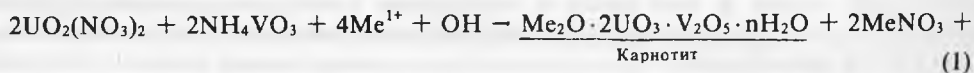
Таблица 2

## Значение межплоскостных расстояний карнотита

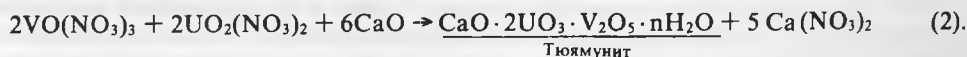
К-карнотит						NH <sub>4</sub> -карнотит			
Стандартный образец (ICPDS 11—338)			синт. обр. 2а			Станд. обр. (ICPDS 1—297)		синтет. обр. 6—1а	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
	6,46	40	110	6,69	65	—	—	6,63	35
	6,36	100	001	6,44	80	6,61	100	6,52	40
	5,06	40	200	5,08	5	—	—	5,08	5
	4,22	60	020	4,21	25	4,19	60	4,192	18
	3,653	80	021	3,516	23	3,534	60	3,54	17
				3,315	6				
	3,207	80		3,239	15	3,22	40	3,239	17
	3,14	60	002	3,203	15	3,132	60	3,131	33
			310	3,152	33				
			311	3,110	35	3,115	60		
				2,992	3				
112	2,075	40	112	2,705	6			2,721	5
311	2,600	20	311	2,603	6			2,679	7
331	2,544	60	331	2,547	15			2,588	8
302	2,453	20		2,210	2			2,569	10
330	2,156	20	330	2,159	10			2,152	10
003	2,140	40	212	2,025	10				
212	2,031	20		1,988	8			2,030	8
				1,979	6				
				1,955	6				
				1,940	15			1,961	9
				1,931	12			1,942	10
				1,903	10				
				1,772	5				
				1,674	10			1,672	6

вавшийся минерал, тогда как при высокотемпературном синтезе, широко описанном в литературе, образование минерала происходило в твердой фазе в условиях повышенной температуры.

Расчет исходного количества компонентов проводился по схематическим реакциям:



где Me — K, NH<sub>4</sub> или



Условия и результаты синтезов уранилванадатов приведены в табл. 1.

После фильтрования, промывания водой и высушивания на воздухе новообразованных твердых фаз проводилась их диагностика с помощью комплекса различных методов.

Оптические исследования показали, что полученный при синтезах карнотит представлен светло-желтыми скорлуповидными землистыми непрозрачными зернами размером 0,1—0,01 мм. Под микроскопом наблюдаются овальные

Таблица 3  
Химический анализ уранилванадатов

Компонент	Карнотит					
	Природный обр.			Синтетический		
	75/79p			обр. 2а		
	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.
UO <sub>3</sub>	64,65	225	2	57,91	214	2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,20	116	1,03	21,53	119	1,10
K <sub>2</sub> O	9,28	98	0,87	10,76	114	1,06
Na <sub>2</sub> O	1,28	21	0,19			
CaO	0,36	6,4	0,06			
H <sub>2</sub> O	2,49	138	1,23	6,71	376	3,42
CO <sub>2</sub>				2,10	48	0,45
NH <sub>3</sub>				1,0	36	0,34
Σ	99,26			100,01		
Формула	K <sub>1,8</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>1,03</sub> ·1,23H <sub>2</sub> O			K <sub>2,1</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>1,1</sub> ·3,4H <sub>2</sub> O		

Примечание. Ввиду малого количества материала анализ сделан на основные компоненты.

светло-желтые фрагменты, погасание прямое, цвета интерференции бледно-серые. Показатели преломления  $N_g = 1,955$ ,  $N_p = 1,915$ .

Синтетический тюямунит представлен землистой желтой массой, размеры отдельных агрегатов 0,1—0,01 мм, минерал вступает в реакцию с иммерсионной жидкостью  $N = 1,900$ .

Рентгеновский анализ доказал идентичность полученных при низкотемпературном синтезе ванадатов уранила — калиевого и аммонийного карнотита (табл. 2) и тюямунита (рис.) с природными и стандартными образцами.

Химический анализ подтвердил аналогию синтетических ванадатов уранила с природными минералами (табл. 3).

Синтезы уранилванадатов из растворов показали, что карнотит очень легко образуется при нормальных условиях. Он формируется и сохраняет свою конструкцию в широком диапазоне кислотно-щелочных и температурных условий. Осаждение минерала происходит из кислых (син. 1), нейтральных (син. 2) и щелочных (син. 8) растворов (рН от 2 до 10), а его кристаллическая структура и химический состав, в том числе и содержание кристаллизационной воды, не изменяются после прогрева в дистиллированной воде (син. 1а, 2а) маточном растворе (син. 1—1) и даже без них.

При наличии в минералообразующем растворе калия, независимо от присутствия других катионов ( $\text{NH}_4^+$ , Ca), всегда осаждается калиевый карнотит (син. 1, 2, 3).

Когда в момент формирования карнотита в растворе нет наиболее характерного для него иона калия ( $r_i = 1,33\text{Å}$ ), но есть близкий ему по размеру ион аммония ( $r_i = 1,43\text{Å}$ ), происходит образование  $\text{NH}_4$ -карнотита (син. 4, 5), который так же, как его калиевый аналог, осаждается в широком интервале рН (от 2,5 до 7) и проявляет высокую термическую устойчивость в воде (син. 4а, 6а), в минералообразующем растворе (син. 6—1) и вне его до  $t^\circ = 120^\circ$ , сохраняя в своем составе кристаллизационную воду.

Образование  $\text{NH}_4$ -карнотита может происходить из аммонийных растворов и в присутствии других катионов, например, кальция (син. 6). Таким образом, только калий имеет преимущественную возможность образования калиевой разновидности карнотита из аммонийных растворов.

Карнотит			Тюямунит					
Синтетический			Природный обр.			Синтетический		
обр. 6—1а			134тм			обр. 10—1		
вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.	вес. %	молек. к-ва	молек. отн.
57,65	213	2	56,68	197	2	43,26	160	2
21,87	120	1,30	20,44	112	1,13	12,80	70	0,875
			0,59	6,2	0,06			
			0,95	15	0,15			
2,39	43		4,40	78,5	0,8	14,90	266	0,90
11,62	645	6,08	11,67	648	6,6	19,90	1105	13,8
1,82	41					8,72	198	
4,12	242	2,28						
99,47			94,73*			99,58		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2,3</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>1,1</sub> ·6,1H <sub>2</sub> O			Ca <sub>0,8</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>1,13</sub> ·6,6H <sub>2</sub> O			Ca <sub>0,9</sub> (UO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>0,9</sub> ·13,8H <sub>2</sub> O		

Что касается кальциевого уранилванадата — тюямунита, то он образуется только в очень специфических условиях. Его не удалось синтезировать ни из кислых, ни из щелочных сред даже в тех случаях, когда кальций был единственным катионом минералообразующего раствора (син. 9). При этом вместо тюямунита в осадке выявляется очень слабо раскристаллизованный (высокодисперсный) ванадат уранила, который не изменяется и после прогрева (син. 9—1).

Аналогичный высокодисперсный уранилванадат был получен и из нейтральных растворов (син. 10), но после 60-часового прогрева на водяной бане он перекристаллизовался в тюямунит (син. 10—1).

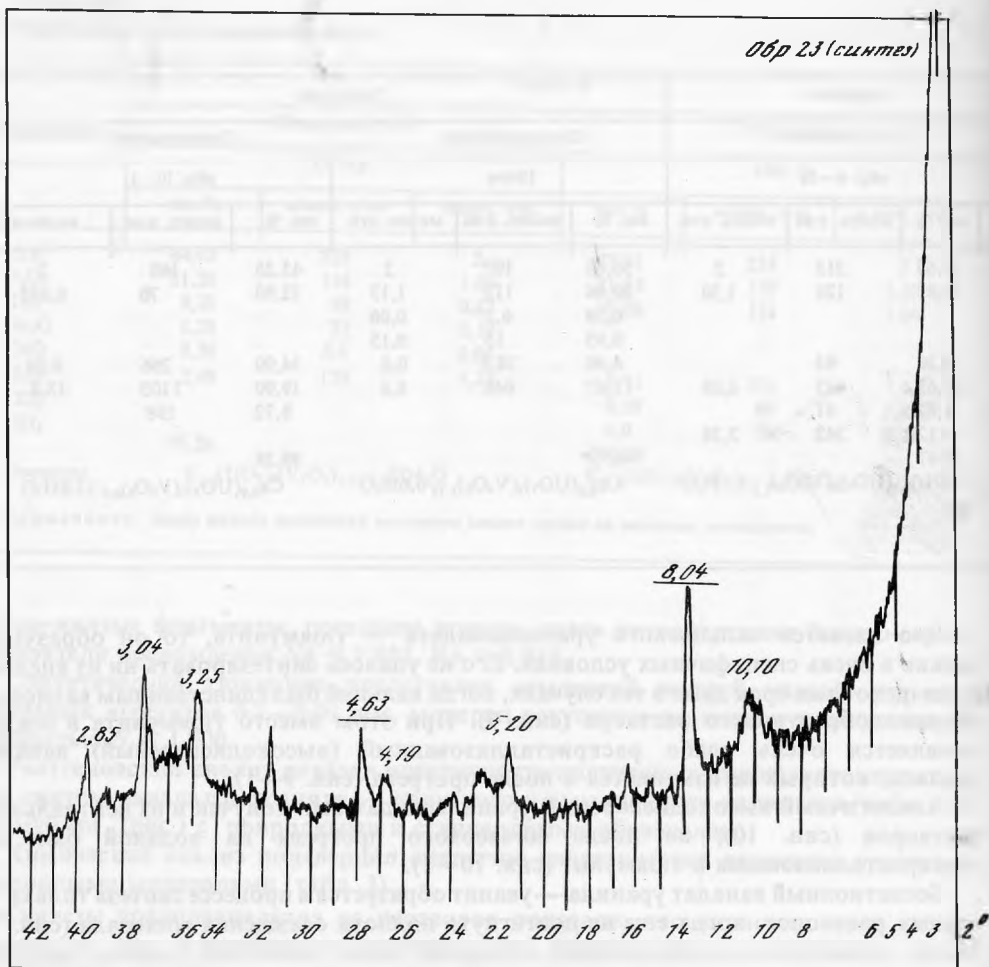
Бескатионный ванадат уранила — уванит образуется в процессе синтеза только из кислых растворов, когда еще не достигнута полнота осаждения минерала (син. 7). Малая вероятность таких условий в природе делает понятной редкость находок уванита, который скорее всего является промежуточной метастабильной фазой, образующейся в процессе формирования других стабильных ванадатов уранила, что наблюдалось в лабораторных условиях при замещении последнего карнотитом после прогрева.

Полученные результаты синтезов ванадатов уранила показывают, что карнотит образуется в самых разнообразных кислотнощелочных условиях (рН от 2 до 10), тогда как формирование тюямунита ограничено чрезвычайно локальными параметрами процесса (рН~7).

Вероятнее всего, именно это обстоятельство является причиной того, что карнотит распространен в природе не менее широко, чем тюямунит, хотя калий в природных водах довольно редок, а кальций распространен повсеместно.

Если обратиться к кристаллохимическим особенностям этих минералов, то становится очевидной прямая взаимосвязь между их кристаллической структурой и характером условия образования.

Черты сходства карнотита и тюямунита позволили отнести их к одной кристаллохимической группе, объединяющей ванадаты уранила с отношением  $UO_2 : VO_4 = 1:1$ . Основой структуры обоих минералов являются стабильные уранилванадатные слои состава  $\{(UO_2)_2(V_2O_8)\}_n^{2n-}$  с соизмеримыми линейными метриками ( $a \times b$ ), что определяет структурное родство карнотита и тюямунита.



Дифрактограмма синтетического тьямунита с метастьямунитом, обр. 10-1 (подчеркнуты отражения тьямунита)

Однако, эти минералы принадлежат к двум разным подгруппам, различающимися ролью и местом межслоевых катионов-двухвалентных для подгруппы тьямунита и одновалентных для подгруппы карнотита. Положение катионов между слоями в минералах первой подгруппы строго фиксировано, и они координированы молекулами воды, роль которых очень велика, так что обезвоживание приводит к разрушению минерала. С этим, вероятно, связана экспериментально установленная термическая неустойчивость тьямунита даже в водных растворах при температуре выше  $100^{\circ}$ . Такая кристаллическая постройка обеспечивает достаточно прочную связь между уранил-ванадатными слоями.

Одновалентный катион в подгруппе карнотита имеет координационное число 11, близкое к обычному для слюд (12), поэтому связи слабы, проявляется склонность к переменной и непрочной гидратации, изменение которой не сказывается на структуре минерала. Это отражается термической стабильностью карнотита в водной среде и без нее, четко прослеживающейся в процессе синтеза минерала.

В ранее проводившихся авторами экспериментальных исследованиях [8] была доказана главенствующая роль кислотно-щелочной обстановки среди прочих

физико-химических факторов, контролирующих процесс формирования гипергенных урановых минералов.

В тех случаях, когда речь шла о слоистых минералах уранила (силикаты, урановые слюдки), основной кристаллической структуры которых являются уранил-анионные соли, не менее важным фактором оказался анионный состав минералообразующего раствора.

Уранованадаты в этом плане не являются исключением. Несмотря на своеобразие строения уранил-ванадатных слоев со спаренными пирамидами ванадия, что отличает их от урановых слюдок (фосфатных и арсенатных), ванадаты уранила являются типичными слоистыми урановыми минералами.

Поэтому определяющими физико-химическими параметрами процесса их образования являются рН (что четко прослеживается в процессе синтезов) и анионный состав раствора, от которого зависит состав уранил-анионных слоев.

К моменту раскристаллизации ванадатов уранила его комплексная анионная составляющая начинает формировать определенный уранил-ванадатный слой в соответствии с благоприятствующей его построению кислотно-щелочной обстановкой.

Катион, присутствующий в растворе в достаточном для минералообразования количестве, заполняет собой межслоевое пространство и связывает слои между собой, завершая конституционное построение минерала.

Синтезы карнотита со всей очевидностью показали, что для уранилванадатной кристаллической постройки наиболее приемлемым оказывается крупный катион калия, место которого в его отсутствие успешно может занять аммоний (маловероятный в природных условиях).

При этом создается кристаллическая постройка, не связанная с определенным содержанием молекул воды, которые не должны увеличивать и без того большой эффективный радиус катиона, что расширяет возможности образования минералов с такой кристаллической структурой и находит свое отражение в широком распространении карнотита.

Если в растворе обнаруживается дефицит наиболее свойственного данной кристаллической структуре катиона калия, что вакансии в межслоевом пространстве заполняется другими катионами, чаще всего кальцием с образованием тьюамунита. Строго определенное количество молекул воды и их фиксированность в структуре ограничивают возможные условия образования минерала, для формирования которого, вероятно, нужна медленная раскристаллизация в строго определенных условиях нейтральных сред, способных обеспечить вхождение в структуру тьюамунита необходимого количества молекул кристаллизационной воды. Так что широкая распространенность тьюамунита в природе связана практически только с постоянным участием кальция в формировании гипергенных урановых минералов.

Приведенные факты еще раз доказывают, что для ванадатов уранила наиболее характерным является крупный катион калия, и только в его отсутствие могут формироваться минералы с другими катионами, по преимуществу с кальцием, эффективный радиус которого увеличивается за счет молекул воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Cannari Q., Pestelli V.* La sintesi della carnotite gazz. — *Chim. Italiana*, 54, 641—656, 1924.
2. *Hillebrand W.F.* Carnotite and tyuamunite and their ores in Colorado and Utah. — *Amer. J. Sci.*, 5-th ser., 1924, vol. 8.
3. *Sundberg I., Sillen J.O.* On the crystal structure of (synthetic anhydrous carnotite). — *Arkiv Kemi, Suerige*, 1949, N 1.
4. *Murata K.J., Cisney E.A., Stieff J.R., Zworykin E.V.* Hydration and base exchange properties of carnotite, tyuamunite and related compound. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1950, vol. 61, N 12.
5. *Donnay Q., Donnay J.Q.H.* Tyuamunite, carnotite a sengierite. — *Amer. Miner.*, 1954, vol. 39, N 3/4.
6. *Donnay Q., Donnay J.Q.H.* Contribution to the crystallography of uranium minerals. — *U.S. Geol. Survey. Trace Elements*, 1955.
7. *Barton P.B.* Synthesis and properties of carnotite and its analogues. — *Amer. Miner.*, 1958, vol. 43, N 9/10.
8. *Жильцова И.Г., Тарханова Г.А.* Физико-химические условия совместного осаждения гипергенных минералов урана. — В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Душанбе, 1975.