

В. И. ЛУДИКОВ, Г. А. СИДОРЕНКО, И. Г. ЖИЛЬЦОВА,
А. А. ВАЛУЕВА

К ВОПРОСУ О КАЗОЛИТЕ

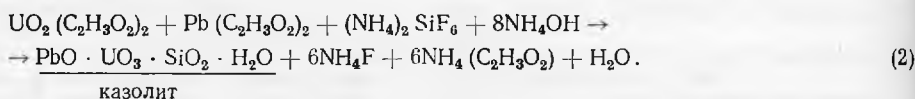
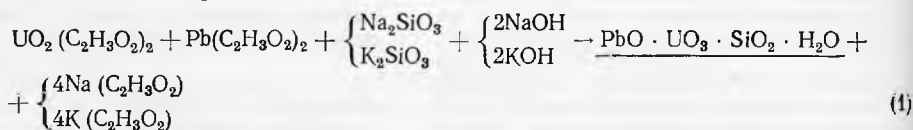
Казолит — единственный известный в природе свинцовый силикат уранила — $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$ впервые описан Скупом (Schoep, 1921), как минерал зоны окисления месторождения Казоло (Катанга, Конго), где он ассоциирует с торбернитом, кюритом и девиндитом. В дальнейшем казолит был обнаружен на многих месторождениях Франции (Branche A. O., 1961), Канады (Hogarth, 1951), описан как один из вторичных минералов, слагающих гуммит — своеобразное гидроокисно-силикатное гипергенное образование, создаваемое при постепенном замещении первичных урановых минералов (Frondel, 1958).

Синтез казолита осуществлен более двух десятилетий назад Грюнером (Gruner, 1952) при нагревании в стальных бомбах раствора нитрата уранила с борсиликатным стеклом и свинцом до 200° в атмосфере H_2S . В последующих опытах Грюнера (Gruner, 1953) казолит был получен при 180° , причем кремний извлекался из стеклянных контейнеров, в которых проводился эксперимент.

При всей несхожести условий этих синтезов с природными они доказали возможность искусственного получения минерала аналогичного казолиту по составу и свойствам.

Итак, единственным пробелом в изучении казолита можно считать отсутствие низкотемпературных синтезов этого типично гипергенного минерала. Результаты подобного рода исследований, которые открыли некоторые ранее неизвестные свойства казолита, и послужили основанием для написания настоящей статьи.

Синтез казолита проводился при осаждении щелочами смеси растворов, содержащих уранил, свинец и кремний, в стандартных условиях по схематическим реакциям:



Применение ацетатных соединений давало возможность осуществлять синтез в наиболее вероятных для природных условий близнейтральных средах, которые в естественной обстановке могут реализоваться и при другом анионном составе раствора за счет его большого разбавления.

Таблица 1
Условия синтеза казолита

Номер образца	Исходный раствор					Син. твердая фаза	
	щелочные реагенты	порядок приливания	pH	продолжительность прогрева	Pb : U : Si	Pb : U : Si	фазовое состояние
<i>Казолит-I</i>							
C-1	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,95	7	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	казолит-I
C-2a	»	»	6,00	10		»	»
C-3a	»	»	5,95			»	»
C-4a	»	$\begin{cases} \text{U, Pb} \\ \text{Si, OH} \end{cases}$	6,10			»	»
C-5a	»	U, Si, Pb, OH	5,90	7	2 : 1 : 1	»	»
C-6a	»	»	5,95	10		»	»
C-7a	$\begin{cases} (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \\ \text{NH}_4\text{OH} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{U, Pb,} \\ \text{Si, OH} \end{cases}$	7,20	7	1 : 1 : 1	»	»
C-8a	»	U, Si, Pb, OH	8,52	10		»	»
<i>Казолит-II</i>							
C-9a	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,30	10	1 : 2 : 1	0,8 : 1 : 0,8	казолит-II
C-10a	»	»	5,28		2 : 2 : 1		»
C-11a	Na_2SiO_3	U, Si Pb	5,30		1 : 1 : 1		
<i>Казолит-III</i>							
C-12a	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,30	7	1 : 2 : 1	0,8 : 1 : 0,8	казолит-III
C-13a	»	»	5,25		2 : 2 : 1		»
C-14a	Na_2SiO_3	U, Si, Pb	5,25		1 : 1 : 1		»

Изменение щелочной составляющей реакции позволило выяснить возможность образования казолита в присутствии разных щелочных катионов и при различных pH раствора.

При постановке синтезов менялся порядок приливания растворов и соотношение исходных реагентов, что определяло влияние избытка или недостатка одного из элементов, входящих в состав казолита, в момент его образования.

Получение идентичных результатов при трехкратном повторении первого синтеза доказало его воспроизводимость.

В результате синтезов образовывался аморфный гель, который начинал слабо раскристаллизовываться, обретая структуру казолита, после выстаивания в течение 1—2 лет. Для компенсации этого времени был использован прогрев высушенного осадка с водой в запаянных стеклянных ампулах при $t^\circ = 200^\circ$ в течение 7—10 дней.

Принципиальное отличие от ранее описанных в литературе синтезов состоит во времени воздействия температурного фактора. Если по Грюнеру, казолит формировался при повышенной температуре, то в проводившихся нами синтезах термальному воздействию подвергался уже сформировавшийся аморфный осадок, по химическому составу аналогичный природному минералу, т. е. температурный фактор играл роль только ускорителя естественного процесса раскристаллизации кремневого геля.

Рентгенографическое изучение серии синтетических образцов, полученных в результате вариаций условий, после прогрева (табл. 1) позволило выявить структурные различия этих образований, условно

Таблица 2
Значения межплоскостных расстояний казолита

Казолит (эталон)		Синтетический казолит					
d/n	J	I группа		II группа		III группа	
		d/n	J	d/n	J	d/n	J
		7,421	2				
		7,229	2				
		6,026	3	6,192	6	6,226	8
		5,217	1			4,757	1
				4,475		4,511	4
				4,306	3	4,306	2
—	—			4,149	4	—	—
4,14	5	4,165	6	4,061	3		
		4,075	3	3,767	2		
3,83	2	3,869	3	3,648	6	—	—
				3,472	10	3,659	5
3,50	6	3,504	7	3,323	4	3,472	10
3,32	3	3,332	4			3,323	4
		3,221	7	3,195	10	3,195	9
3,19	10	3,186		3,101	5	3,101	3
—	—	—	—				
		3,069	2				
3,03	6	3,045	9	3,037	5	3,037	3
2,866	10	2,895	10	2,898	10	2,880	6
2,696	2	2,740	2	2,703	4	2,703	4
—	—	—	—	2,558	3	2,558	4
2,433	2	2,444	3	2,479	4	2,484	6
2,375	2	2,345	4	2,354	2	—	—
2,158	6	2,171	9	2,167	5	2,163	2
2,092	1	2,087	3	2,084	7	2,030	10
2,045	2ш	2,057	4			2,007	2
1,950	5	1,952	6	1,955	5	1,970	3
1,909	2	1,911	3	1,926	6	1,923	6
1,860	5	1,870	6	1,893	6	1,883	6
1,823	3ш	1,818	2	1,810	2		
—	—	—	—	1,793	4	1,788	5
1,728	10	1,734	9	1,737	8	1,732	6
1,668	8	1,672	8	1,670	4	1,676	3
		1,652	4	1,656	4	1,652	2
		—	—	1,628	3	1,628	3
		1,591	4			1,595	3
		1,575	2	1,572	1		
1,559	1	1,563	2	1,565	3	—	—
1,522	1	1,528	2				
1,497	2	1,495	3	1,497	6	1,497	7
1,452	6	1,456	6	1,455	6	1,449	2
				1,416	2		
1,391	1	1,394	3	1,376	1	1,385	1
1,364	6	1,364	4	1,364	3	1,351	3
1,321	6	1,324	6	1,346	3	1,332	3
				1,326	3	1,324	4
		1,315	2			1,317	2
1,300	4	1,298	4	1,296	2ш	1,297	2
						1,283	1
—	—	1,262	3	1,269	2	1,271	2
						1,261	1

Таблица 2 (окончание)

Казолит (эталон)		Синтетический казолит					
		I группа		II группа		III группа	
<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>
1,243	3	1,246	4	1,246	2		
1 228	2ш	1,235	3	1,234	3	1,232	3
		1,223	3	1,225	3	1,224	4
1,179	5	1,178	6	1,177	2		
				1,166	2	1,164	3
1,146	6	1,154	6	1,148	1		
1,110	3	1,112	4	1,114	3	1,111	2
		1,101	2	1,103	5	1,100	4
1,084	4	1,037	5	1,086	5	1,035	3
		1,078	3				
		1,069	2	1,069	4		
				1,061	2		
1,050	2ш			1,052	4		
1,035	2ш	1,037	3ш				
		1,019	3ш				
1,004	3ш	1,006	4ш	1,006	5ш		

названных казолит I, казолит II, казолит III, и разделить их на три группы, члены которых характеризуются:

Казолит I — стандартными структурными параметрами казолита;

Казолит II — несколько измененной структурой казолита;

Казолит III — значительно измененной структурой казолита.

Структуры казолита II и III являются производными по казолиту I, причем для последнего можно говорить лишь о сходстве со стандартным казолитом, что видно из табл. 2, в которой приведены значения

Рис. 1. ИК-спектры поглощения

природного:

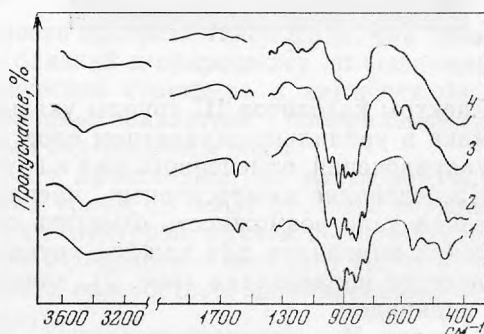
1 — казолита, обр. 1/66;

синтетического:

2 — казолита I, обр. С-1а;

3 — казолита II, обр. С-10а;

4 — казолита III, обр. С-13а



межплоскостных расстояний синтетических образцов всех трех групп в сопоставлении с эталонным казолитом.

По ИК-спектрам поглощения синтетические казолиты также можно разделить на те же 3 группы (рис. 1). Спектры казолитов I группы наиболее близки спектрам природных образцов, причем для синтетических характерна даже более высокая степень упорядоченности в структуре. Узкие полосы поглощения с четкими максимумами свидетельствуют о строгой позиции молекулярной воды в решетке.

Для казолитов II группы наблюдается уменьшение интенсивности и размытость полос, обусловленных колебаниями $[\text{SiO}_4]$ группировок, что отражает нарушения в силикатных тетраэдрах слоя из-за недостатка кремнезема. Взаимосвязано с этим положение молекул воды в структуре, которое отлично от их позиций в казолитах I группы.

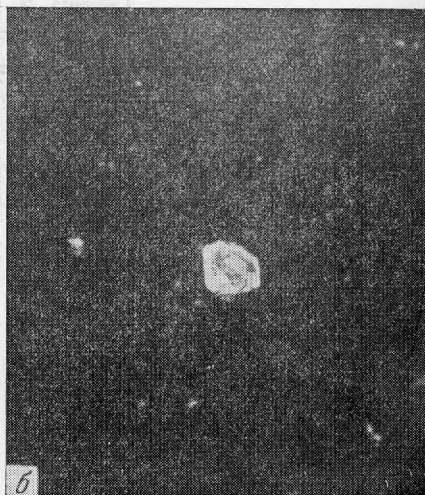


Рис. 2. Кристалл казолита I в иммерсионном препарате. Увел. 320

а — без анализатора,
б — николи скрещены

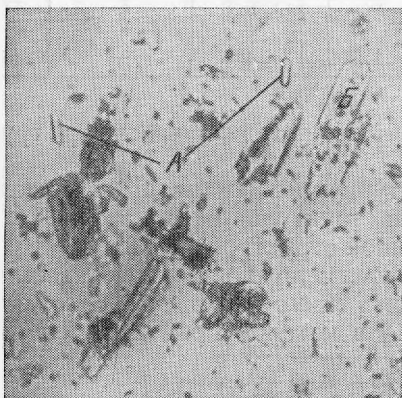


Рис. 3. Короткие иглы казолита—I (А) среди таблитчатых образований казолита — III (Б). Увел. 400, без анализатора

Спектры казолитов III группы указывают на дальнейшее нарушение порядка в уранильно-силикатном слое в целом, т. е. развитие процесса разупорядочения, отмеченного уже в группе II.

Исследование иммерсионных препаратов прогретых синтетических образцов дало возможность отметить следующие особенности кристаллических индивидов для каждой группы: казолит I — единичные призматические образования (рис. 2), значительное преобладание игольчатых индивидов.

Казолит II — удлиненные тонкие пластинки и короткоигольчатые индивиды.

Казолит III — многочисленные изометрические призмы, редкие короткоигольчатые индивиды (рис. 3).

Сравнительная характеристика этих синтетических разновидностей и природных казолитов, взятых с разных месторождений, приведена в табл. 3. Выборочные пересчитанные анализы всех трех синтетических разновидностей в сравнении с теоретическим составом казолита сведены в таблице 4.

Обсуждение результатов. Сопоставление всех приведенных данных показывает, что при нормальных условиях из растворов, содержащих U (VI), Pb и Si легко образуется аморфный осадок, который после длительного выстаивания или прогрева превращается в казолит с совершенной или модифицированной структурой.

Таблица 3

Сравнительная характеристика синтезированных и природных казолитов

Свойства	Природный		Синтезированный		
	обр. 1/66 (Казахстан)	обр. 6897а (Вост. Сибирь)	I группа	II группа	III группа
Характер выделений	игольчатые кристаллы	игольчатые кристаллы	призматические и игольчатые кристаллы	удлиненные тонкие пластинки	изометричные призмы
Размер, мм	0,1—0,3	0,5—1	0,01—0,03	0,01—0,03	0,3—0,5
Цвет	ярко-оранжевый	оранжево-желтый	желтый	желтый	оранжево-желтый
Блеск	смолистый	смолистый	—	—	смолистый
Люминесценция в у/ф лучах	отсутствует				
Плеохроизм	не плеохроирует	не плеохроирует	по N_p желтый по N_m бледно-желтый	по N_p бесцветный по N_m желтый	по N_p светло-желтый по N_m желтый
Оптический знак	положительный	положительный	положительный и отрицательный	отрицательный	отрицательный
Знак удлинения	положительный и отрицательный	положительный и отрицательный	положительный и отрицательный	положительный	положительный
n_q	—	—	—	—	—
n_m	1,925	1,925	1,904	>2,1	>2,1
n_p	1,855	1,876	1,734—1,743	2,1	2,1
Характер угасания	косое (15—21°)	косое (~9°)	прямое и косое (15°)	прямое	косое (5—10°)

Формирование аморфного осадка, имеющего состав со стехиометрией казолита, обнаруживается при широких вариациях условий: изменение состава и порядка приливания растворов, стехиометрическое соотношение исходных компонентов и избыток свинца, интервал рН от 5,90 до 8,52.

Независимо от продолжительности прогрева такой фазы, она превращается в синтетический казолит, близкий к природному по физическим, оптическим свойствам, кристаллической структуре и химическому составу. Некоторое понижение величины показателя преломления (n_p) может быть объяснено повышенным содержанием воды.

Если осаждение аморфного геля происходило из растворов, с рН ниже 5,30 или содержащих избыток урана, то после прогрева образовывался казолит с модифицированной структурой, причем после 10-дневного прогрева — казолита II, а после 7-дневного — казолита III, т. е. увеличение продолжительности прогрева способствует формированию фазы структурно более близкой к казолиту.

Образование кристаллических разновидностей, с производной по казолиту структурой сопровождается и изменением их кристаллического облика. Так, если казолит I представлен в основном короткоигольчатыми индивидами размером до 0,01—0,03 мм, то казолит III состоит преимущественно из таблитчатых кристаллов, достигающих размера 0,3—0,5 мм.

Как известно (Наупен, 1963), кристаллическая структура казолита построена уранил-силикатными слоями состава $(UO_2SiO_4)^{2-}$, заряд которых компенсирует межслоевой катион Pb^{2+} . В слое — непрерывная вязь координационных полиэдров урана — пентагональных дипирамид, образующих бесконечные цепочки, связанные между собой в слой одичными ортокремнекислородными тетраэдрами (SiO_4) . Принимая при расчете формулы минерала содержание (UO_2) в формульной единице,

Таблица 4
Химический анализ синтетического казолита

Компо- ненты	Теоретический состав			Казолит						Казолит II						Казолит III					
				обр. С-1*			обр. С-1а**			обр. С-10			обр. С-10а			обр. С-13			обр. С-13а		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PbO	37,54	1680	1,00	37,70	1690	0,99	37,81	1700	0,99	34,02	1520	0,80	34,30	1530	0,80	34,21	1530	0,80	34,40	1540	0,80
UO ₃	49,26	1700	1,00	49,00	1710	1,00	49,16	1720	1	54,20	1900	1	55,02	1920	1	54,41	1900	1	54,58	1920	1
SiO ₂	10,17	1700	1,00	10,02	1700	0,99	10,13	16,90	0,98	9,00	1500	0,79	9,20	1530	0,80	9,12	1520	0,80	9,21	1540	0,80
H ₂ O ⁻				1,33			0,80			1,20			0,80			1,02			0,60		
H ₂ O ⁺	3,03	1680	1,00	2,80	2290	1,36	2,07	1590	0,93	2,21	1900	1,00	1,60	1330	0,69	1,92	1630	0,86	1,42	1120	0,58
Na ₂ O				0,13			нет			0,20			нет			0,12			нет		
Сумма	100,00			100,98			99,97			100,83			100,92			100,80			100,21		
Формула	I			II			III			IV			V			VI			VII		
	I — Pb (UO ₂) SiO ₄			H ₂ O			III — Pb (UO ₂) SiO ₄ 0,9H ₂ O			IV			V — Pb _{0,8} · UO ₂ · (SiO ₄) _{0,80} · 3H ₂ O			VI			VII — Pb _{0,8} · UO ₂ · (SiO ₄) _{0,80} · 2H ₂ O		
	II — Pb (UO ₂) SiO ₄			1,4H ₂ O			IV — Pb _{0,8} · UO ₂ · (SiO ₄) _{0,80} · 6H ₂ O														

* До прогрева.

** После прогрева.

1 — вес. %, 2 — молек. количество, 3 — молек. отношение; Аналитик А. Ф. Сгибнева.

равным 1, выявляется определенный дефицит кремния, который может быть замещен на $(OH)_4$, причем ИК-спектры обнаруживают нарушение порядка именно в «силикатной области» спектра, однако не устанавливая в минерале (OH) -групп, что может быть связано с низким содержанием гидроксила. Дефицит кремния ведет к снижению заряда уранил-анионного слоя и, следовательно, к уменьшению содержания компенсирующего его межслоевого катиона, что и отражают кристаллохимические формулы синтетического казолита. Дефицит кремния и свинца ведет к изменению характера связей между слоями, строения самого слоя, межатомных расстояний. Следствием является модификация кристаллической структуры казолита, ранее считавшейся весьма стабильной, что может являться следствием изменения физико-химических условий формирования минерала.

ЛИТЕРАТУРА

- Branch G., Chervet J., Guillemin C.* Nouvelles especes uraniferes francaises.— Soc. Fr. Mineral, Bull., 1951, 74.
- Fron del C.* Systematic mineralogy of uranium and thorium.— Geol. Surv. Bull., USA, 1958, 1064.
- Gruner J. W.* New data of syntheses of uranium minerals.— U. S. Atomic energy Comm. 1952, RMO-983.
- Gruner J. W.* Syntheses of uranium minerals at room and elevated temperatures.— Amer. Miner., 1953, 38.
- Hogarth D. D.* Studies of radioactive compounds, II, Meta-zeunerite, uranophane kasolite, and cuproskłodowskite in Canada — Am. Mineral., 1951, 36.
- Huynen A. M., Piret Meunier J., Van Meerssche M.* Structure de la kasolite.— Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique, 1963, 5-е ser., 49.
- Schoep A.* Sur la kasolite, nouveau minéral radioactif Acad.— Sci. Paris Comptes rendus, 1921, 173.