

Энергия α -частицы и тритона при реакции $\text{Li}^6+n \rightarrow \text{He}^4+\text{T}^3+4,78 \text{ Мэв}$ в зависимости от энергии нейтрона

$E_n, \text{ Мэв}$. .	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	10	14
$E_{\alpha}, \text{ Мэв}$. .	2,05	1,95	1,68	1,63	1,61	1,6	1,68	1,93	2,28	2,88
$E_T, \text{ Мэв}$. .	2,73	3,33	4,1	4,65	5,17	5,7	6,1	8,85	12,5	15,9

почти в два раза; в этом случае наблюдается заметное отклонение от линейного закона (см. рис. 3). Линейный участок кривой светового выхода хорошо описывается выражением

$$V(E) = K(E - 4,78 + Q_{\beta}), \quad (4)$$

где E и Q_{β} выражены в мегаэлектронвольтах; K — коэффициент пропорциональности. Значения Q_{β} , определенные из этого выражения, для кристаллов 2 и 3

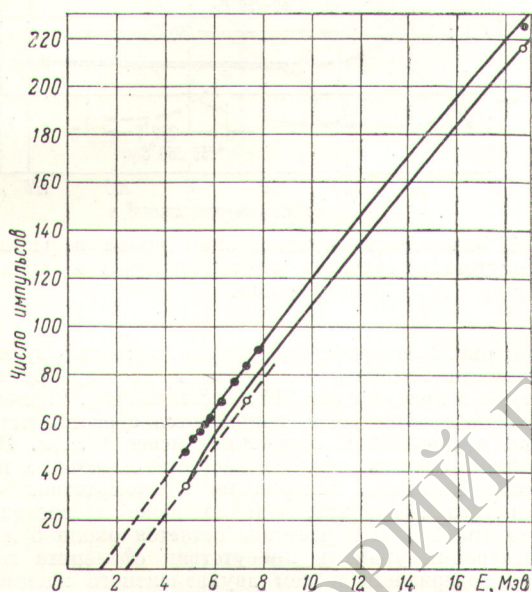


Рис. 3. Зависимость максимального светового выхода $V(E)$ от полной энергии E , выделяемой в кристалле: \circ, \bullet — экспериментальные точки для кристаллов 2 и 3 соответственно; — — — — расчетная кривая [формула (2)]; - - - - - линейная интерполяция [формула (1)].

равны $2,5 \pm 3$ и $3,6 \pm 0,2 \text{ Мэв}$ соответственно и хорошо согласуются со значениями, найденными ранее по энергии β -частиц.

Максимальный световой выход приближенно можно рассчитать по формуле

$$V(E) = K(E - E_{\alpha 0} - E_{T0}). \quad (2)$$

Здесь $E = E_{\alpha} + E_T$, где E_{α} и E_T — энергия α -частицы и тритона; $E_{\alpha 0}$ и E_{T0} — энергия α -частицы и тритона, теряемая в кристалле без высвечивания.

Расчет производится в предположении, что при $Q_{\beta} \leq 2,73 \text{ Мэв}$ сцинтилляциями от α -частиц можно пренебречь, а световой выход кристалла для тритонов подчиняется линейному закону $V(E_T) = K(E_T - E_{T0})$, где $E_{T0} = 2,73 - Q_{\beta}$; при $Q_{\beta} > 2,73 \text{ Мэв}$ световой выход для α -частиц $V(E_{\alpha}) = K(1 - C)E_{\alpha}$, для тритонов $V(E_T) = KE_T$, где $C = \frac{4,78 - Q_{\beta}}{2,05}$ (Q_{β} выражена в мегаэлектронвольтах). Как видно из рис. 3, при этих предположениях расчет хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, значительный разброс амплитуд от моноэнергетических быстрых нейтронов, а также отклонения от линейного закона светового выхода кристалла $\text{LiJ}(\text{Eu})$ обусловлены малым световым выходом кристалла для α -частиц. Кристаллы с $Q_{\beta} \geq 3,5 \text{ Мэв}$ могут использоваться для спектрометрии быстрых нейтронов при наличии их предвартительной калибровки на моноэнергетических нейтронах. Кристаллы с $Q_{\beta} \leq 2,5 \text{ Мэв}$ непригодны для спектрометрии быстрых нейтронов.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Пановой, Н. И. Кузину и А. А. Самахову за изготовление кристаллов.

Поступило в Редакцию 15/II 1964 г.
В окончательной редакции 7/V 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Murray. Nucl. Instrum., 2, 237 (1958).
2. K. Nicholson, I. Snelling. Brit. J. Appl. Phys., 6, 104 (1955).
3. В. В. Матвеев и др. «Приборы и техника эксперимента», № 4, 46 (1963).
4. T. Ophel. Nucl. Instrum., 3, 45 (1958).

УДК 550.41

Некоторые данные о равновесии в системах $\text{MeS}(\text{MeS}_2) - \text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах и давлениях

В. С. Осипов, Р. П. Рафальский

В рудных жилах многих гидротермальных урановых месторождений минералы урана тесно ассоциируют с сульфидами тяжелых металлов. Нередко наблю-

дается приуроченность настурана к выделениям более ранних сульфидов, а также локализация уранового оруденения в породах, обогащенных сульфидами. Эти

факты позволяют предполагать, что сульфиды могли играть заметную роль в процессах осаждения урана из гидротермальных растворов, в связи с чем интересно экспериментальное изучение равновесий в системах $MeS - UO_3^{2+} - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях.

Условия и продукты восстановления шестивалентного урана некоторыми рудными минералами, в частности пиритом и галенитом, качественно изучались ранее [1]. Было установлено, что восстановление может проходить в широком интервале температур как в кислой, так и нейтральной средах. При этом в кислой среде в осадок выпадают кристаллические двуокись и закись-окись урана. Данных, характеризующих количественную сторону процесса, получено не было.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментов, выполненных с целью определения равновесных концентраций урана в присутствии сульфидов при температурах 200—360° С. В кварцевую ампулу диаметром 8 мм помещали 0,25 см³ природного сульфида, измельченного до $-0,6 + 0,4$ мм и очищенного от включений посторонних минералов в тяжелых жидкостях и под бинокулярной лупой. После наполнения ампулы раствором UO_2SO_4 концентрации 10 г/л U ($f = 0,5$) и удаления из нее воздуха форвакуумным насосом ампулу отпаивали. Несколько ампул помещали в автоклав, который выдерживали при заданной температуре. Температура измерялась с точностью $\pm 7^\circ$ С хромель-копелевой терморпарой и потенциометром ЭПД-12.

Время, необходимое для достижения равновесия, определяли специальными опытами, проведенными с пиритом и галенитом. Было установлено, что в присутствии шрита равновесие при 200° С устанавливается менее чем за 25 ч. Выдержка в течение 50 и 95 ч при этой температуре не изменила концентрацию урана в растворе в пределах ошибок эксперимента. Равновесие при температуре 360° С, при которой время нагревания колеблется от 11 до 48 ч, достигается менее чем за 11 ч. С увеличением количества пирита в ампуле и изменением размера его зерен концентрация урана в растворе при 360° С не меняется.

В опытах с галенитом равновесие при 250° С было достигнуто с двух сторон — «сверху» и «снизу». Уже кратковременная выдержка при этой температуре после предварительного нагревания при 360° С повышает концентрацию урана в растворе до величины, получаемой прямым осаждением при 250° С (рис. 1). Последующее повышение температуры до 360° С вновь вызывает выпадение урана в осадок. Результаты этих опытов доказывают, что величины концентраций, полученные для 250 и 360° С, соответствуют равновесным и свидетельствуют об обратимости реакций в данной системе.

Поскольку опыты по выяснению влияния времени проводились только с пиритом и галенитом, в экспериментах с другими минералами время выдержки при заданной температуре было принято с большим «запасом»: 120, 146, 78, 54 ч для 200, 250, 300 и 360° С соответственно. В конце опыта автоклава с ампулами быстро охлаждались в холодной воде, ампулы вскрывали и фильтрованием отделяли жидкую фазу от твердой. Возможность заметного изменения концентраций урана в растворе, находящегося в равновесии с осадком при температуре опыта, при этих операциях считалась исключенной, так как растворение кристаллических UO_2 и U_3O_8 проходит достаточно медленно. Это было установлено ранее в экспериментах по восстановлению урана элементарной серой.

Концентрацию урана в растворе определяли люминесцентным методом. При этом использовали способ добавок и разбавления [2, 3], в который авторами были внесены некоторые коррективы. Интенсивность люминесценции перлов NaF измеряли на люминесцентном микрофотометре системы В. Ф. Григорьева. Среднее значение концентрации урана в каждой пробе выводили из 6—30 частных определений. Относительная ошибка анализа не превышала $\pm 10\%$.

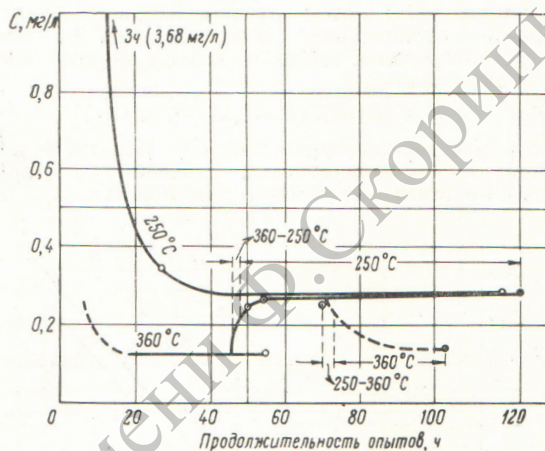


Рис. 1. Зависимость концентрации урана в растворе в присутствии галенита от температуры и времени нагревания.

На рис. 2, а приведены данные, характеризующие зависимости концентрации урана в растворе от температуры в присутствии PbS , ZnS и $CuFeS_2$. Равновесные концентрации урана понижаются с ростом температуры и при 350° С составляют менее 1 мг/л. Наименьшие количества урана в растворе остаются в присутствии галенита, наибольшие в присутствии безжелезистого сфалерита. Однако даже в последнем случае при 200° С в растворе остается около 5 мг/л. Концентрация урана в присутствии сфалерита зависит от содержания в нем двухвалентного железа.

Зависимость от температуры равновесных концентраций урана в системах, содержащих FeS_2 и MoS_2 , существенно иная (см. рис. 2, б). При температурах 200—250° С эти концентрации на два-три порядка выше, чем в присутствии остальных сульфидов. Однако с ростом температуры концентрации урана в растворе резко падают и при 360° С составляют 0,3—1 мг/л.

Выпадение урана в осадок при взаимодействии раствора с безжелезистыми сульфидами обусловлено восстановлением уранил-иона сульфидной серой. Если сульфид содержит двухвалентное железо, последнее также служит восстановителем урана. Об этом свидетельствуют результаты опытов, проведенных по описанной методике, с магнетитом, в присутствии которого концентрация урана при 200—300° С понижается до 1—0,1 мг/л. Очевидно, что равновесные концентрации урана в растворе при данной температуре зависят как от состава жидкой фазы, так и от состава и свойств минералов — восстановителей урана. Нами были рассчитаны энергии кристаллических решеток PbS , ZnS , FeS_2 и MoS_2 , которые оказались равными соответственно 684,3; 833,9; 1201,4 и 1667,8 ккал/моль. При расчете была использована формула А. Ф. Капустинского [4]

для определения энергии координационных решеток:

$$U = 287,2 \frac{nW_a W_K}{r_a + r_K} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_K} \right)$$

Расстояние между ионами металла и серы заимствованы из справочника «Минералы» (т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960); величина $r_a + r_K$ для PbS составляет 2,97 Å, для ZnS — 2,35 Å, для FeS₂ — 2,26 Å, для MoS₂ — 2,35 Å. Полученные величины показывают, что для разрушения связей между ионами в кристаллической решетке галенита требуется наименьшее, а в кристаллической решетке молибденита — наибольшее количество энергии. Пирит и сфалерит занимают промежуточное положение. В целом результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, на основании которых сульфиды можно расположить в тот же ряд, что и по величинам энергий кристаллических решеток. Представляет интерес отсутствие видимой зависимости величин равновесных концентраций урана в растворе от содержания серы в сульфиде. Действительно, в присутствии галенита, в котором содержание сульфидной серы, служащей единственным восстановителем U (VI), наименьшее по сравнению с другими сульфидами, из раствора выпадают наибольшие количества урана. Расчетное содержание серы в молибдените составляет 40%, т. е. оно больше, чем в сфалерите и халькопирите. Однако в присутствии последних равновесные концентрации урана значительно ниже, чем в присутствии молибденита.

Температурная зависимость концентрации урана в растворе в присутствии сульфидов аналогична полученной при восстановлении U (VI) элементарной серой в тех же условиях [5]. В последнем случае было установлено, что концентрации U (IV) в жидкой фазе, определяющиеся растворимостью кристаллической UO₂, составляют приблизительно 0,02 мг/л. Большая часть урана находится в растворе в шестивалентной форме, причем понижение общей концентрации урана с ростом температуры обусловлено более полным восстановлением U (VI) и уменьшением отношения U (VI): U (IV). Сходный характер кривых, полученных при восстановлении урана серой и сульфидами, позволяет сделать вывод, что и в присутствии последних уран находится в растворе преимущественно в шестивалентном состоянии.

Поступило в Редакцию 4/V 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Рафальский. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
2. G. Price, R. Ferretti, S. Schwartz. *Analyt. Chem.*, 25, 2 (1953).
3. В. Ф. Григорьев, В. Ф. Лукьянов, Е. П. Дудерова. «Ж. анал. хим.», XV, 184 (1960).
4. А. Ф. Капустинский. «Ж. общ. хим.», XIII, 497 (1943).
5. Р. П. Рафальский, А. Д. Власов, И. В. Никольская. «Докл. АН СССР», 151, (1963).

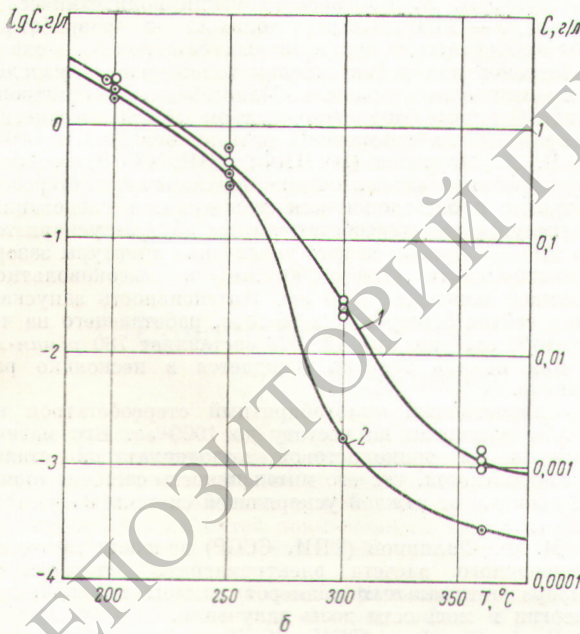
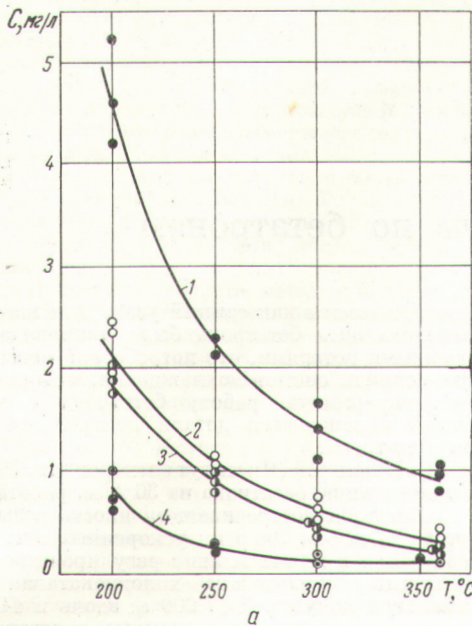


Рис. 2. Зависимость концентрации урана в растворе в присутствии сульфидов от температуры:
а: 1—ZnS (0,4% Fe); 2—Zn (Fe) S (12,6% Fe); 3—CuFeS₂; 4—PbS;
б: 1—MoS₂; 2—FeS₂.

