

мой, лежащей на поверхности уровня потока φ^* . Если асимптотически (при $r \rightarrow \infty$) уравнение переноса для сферически симметричных задач переходит в одномерное уравнение для плоской геометрии (с оговоренным выше отсчетом угла θ), то в цилиндрически симметричных задачах этого нет.

Чтобы цилиндрический случай укладывался в одну схему с плоским и сферическим и асимптотически (при $\rho \rightarrow \infty$) переходил в вышеупомянутый плоский вариант, в настоящей работе предлагается угол θ в системе Q для цилиндрической геометрии отсчитывать от нормали к координатной поверхности $\rho = \text{const}$, а азимутальный угол ψ отсчитывать от оси z .

В уравнении переноса можно ограничиться обсуждением лишь слагаемого $\Omega \nabla \varphi$, ибо только его представление в конкретной координатной системе наталкивается на технические трудности.

В самом общем случае, когда нейтронный поток φ зависит от всех трех пространственных координат ρ , ω , z в L , имеем

$$\Omega \nabla \varphi = \mu \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \sqrt{1 - \mu^2} \left(\cos \psi \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\sin \psi}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} + \frac{\sin \psi}{\rho} \left[(1 - \mu^2) \sin \psi \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} - \mu \cos \psi \frac{\partial \varphi}{\partial \psi} \right] \right),$$

где $\mu = \cos \theta$.

Если нейтронный поток $\varphi(\mathbf{r}, \Omega, \dots)$ представить в виде разложения по сферическим функциям (см. приведенную литературу)

$$\varphi(\mathbf{r}, \Omega, \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{2n+1}{1 + \delta_{m0}} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \times$$

$$\times (A_{nm} \cos m\psi + B_{nm} \sin m\psi) P_n^{(m)}(\mu);$$

то система уравнений для коэффициентов A_{nm} и B_{nm} получается из следующих соотношений:

$$\int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 d\mu (L\varphi - q) \cos m\psi P_n^{(m)}(\mu) = 0; \quad (1)$$

$(n=0, 1, \dots; m=0, 1, \dots, n);$

$$\int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 d\mu (L\varphi - q) \sin m\psi P_n^{(m)}(\mu) = 0; \quad (2)$$

$(n=1, 2, \dots; m=1, 2, \dots, n),$

где $L\varphi - q = 0$ — операторная запись уравнения переноса.

Слагаемому $\Omega \nabla \varphi$ уравнения $L\varphi - q = 0$ будет отвечать в уравнении (1) следующая комбинация:

$$\begin{aligned} & (n-m+1) \left(2 \frac{\partial A_{n+1,m}}{\partial \rho} + \frac{n+2}{\rho} A_{n+1,m} \right) + \\ & + (n+m) \left(2 \frac{\partial A_{n-1,m}}{\partial \rho} - \frac{n-1}{\rho} A_{n-1,m} \right) + \\ & + (n+m-1)(n+m) \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial B_{n-1,m-1}}{\partial \omega} + \frac{\partial A_{n-1,m-1}}{\partial z} \right) + \\ & + \frac{1}{\rho} \frac{\partial B_{n-1,m+1}}{\partial \omega} - \frac{\partial A_{n-1,m+1}}{\partial z} - (n-m+1) \times \\ & \times (n-m+2) \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial B_{n+1,m-1}}{\partial \omega} + \frac{\partial A_{n+1,m-1}}{\partial z} \right) - \\ & - \frac{1}{\rho} \frac{\partial B_{n+1,m+1}}{\partial \omega} + \frac{\partial A_{n+1,m+1}}{\partial z} + \frac{(n+m)(n-m+1)}{2\rho} \times \\ & \times [(n-m+2)(n-m+3) A_{n+1,m-2} - (n+m-2) \times \\ & \times (n+m-1) A_{n-1,m-2}] + \frac{1}{2\rho} (A_{n+1,m+2} - A_{n-1,m+2}), \quad (3) \end{aligned}$$

где $A_{\alpha\beta}$ и $B_{\alpha\beta}$ нужно полагать равными нулю при $\alpha < \beta$, а при $\beta < 0$ пользоваться тождествами

$$A_{\alpha, -\beta} \equiv (-1)^\beta \frac{(\alpha - \beta)!}{(\alpha + \beta)!} A_{\alpha\beta},$$

$$B_{\alpha, -\beta} \equiv (-1)^{\beta+1} \frac{(\alpha - \beta)!}{(\alpha + \beta)!} B_{\alpha\beta}.$$

Чтобы записать аналогичную комбинацию для уравнения (2), следует в формуле (3) символы A и B поменять местами и перед всеми производными по ω изменить знак на противоположный.

В заключение отметим следующее обстоятельство. Несмотря на то что слагаемое $\Omega \nabla \varphi$ уравнения переноса в новых координатах выглядит несколько сложнее, чем в старых, представление этого слагаемого по методу сферических гармоник (в частности, в конечном P_N -приближении) в новых координатах конструктивнее, чем в старых.

Поступило в Редакцию 7/V 1974 г.

Механизм замещения уранинита вторичными минералами

СИДОРЕНКО Г. А., ДУБИНЧУК В. Т., КОПЧЕНОВА Е. В.

УДК 549.514.87

Широко известно, что при окислении (или самоокислении) уранинита образуются гидратированные минералы типа гидронастурана, ургита, сменяющиеся кристаллическими гидроокислами, силикатами, фосфатами или арсенатами в зависимости от физико-химических условий. Минералы типа ургита или гидроокислы нередко образуют псевдоморфозы, наследующие формы кристаллов уранинита или колломорфных выде-

* Смелов В. В. Лекции по теории переноса нейтронов. М., Атомиздат, 1973.

лений настурана. Игольчатые кристаллики силикатов уранила — уранофана, болтвудита, казолита, как правило, нарастают на выделениях первичного минерала без какого-либо наследования «материнской» кристаллической структуры окислов. Привлечение к исследованию высокоразрешающей электронной микроскопии позволяет получить новую информацию о процессе вторичного минералообразования.

Изменение уранинита связано прежде всего с окислением U^{4+} до U^{6+} , что по данным рентгенографии ведет к сокращению размера элементарной ячейки минерала,

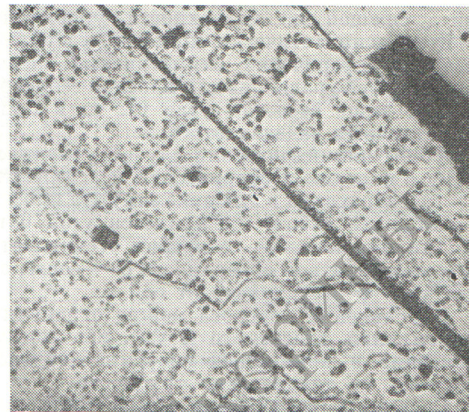
так как ионный радиус $U^{4+} = 0,97$, а $U^{6+} = 0,80$ [1], к диспергации минерала и даже, по мнению Макарова и др. [2], к структурным изменениям. Последние выражаются в снижении симметрии элементарной ячейки до примитивной вследствие смещения ионов кислорода к U^{6+} (уранильная группа) и в образовании новых фаз, аналогичных синтетическим: $UO_2 - U_4O_9 - U_3O_7 - U_2O_5 - U_3O_8$. Если возможность смещения ионов кислорода к более высокозарядному иону U^{6+} и, следовательно, локальное снижение симметрии не вызывает возражений, то образование естественных аналогов перечисленных фаз сомнительно уже потому, что они никогда не были встречены в природе. Возможная причина — высокая степень дисперсности новообразованных промежуточных окислов урана.

Для ответа на этот вопрос и изучения характера изменения уранинита при естественном окислении было предпринято электронно-микроскопическое исследование природного образования, описанного ранее как ненадежит и являющегося, по существу, смесью продуктов изменения уранинита. Минералогическое исследование устанавливает постепенное изменение уранинита: минерал становится просвечивающим, замещается полупрозрачным агрегатом сургучно-красного или желтого цвета при прогрессирующей трещиноватости. Показатель светопреломления в более светлых участках $1,62-1,68$; в отраженном свете минерал серый, отражательная способность менее 12% .

Электронно-микроскопическое исследование объекта проведено путем изучения на микроскопах УЭМВ-100К и Тесла BS-513 обычных реплик и изучения реплик с извлечением, сопровождавшегося микродифракционной диагностикой фаз. На рис. 1 показан характер изменения монокристаллов уранинита, которое начинается с коррозии поверхности граней и оплывания ребер и углов кристаллов. Микродифракция с извлеченных на реплику частиц обнаруживает диспергацию окисла, сопровождающую его окисление: первоначально «монокристалльные» (точечные) микродифракционные картины сменяются «порошковыми» (кольцевыми), рефлексы их расширяются до полного исчезновения, свидетельствуя об аморфизации вещества как о предельной степени диспергации. Дифракционные картины с изменяющегося уранинита на всех стадиях, вплоть до аморфного состояния, отвечают кубической структуре типа $CaF_2 - UO_2$. Параметры элементарной ячейки окис-



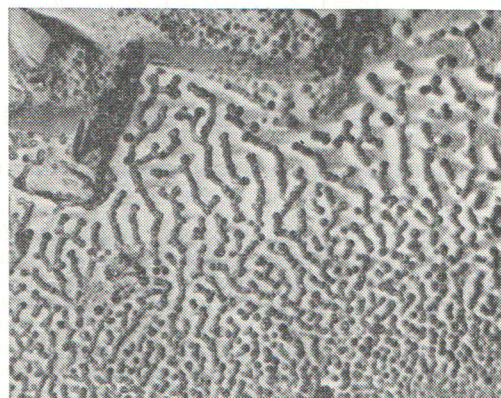
Р и с. 1. Электронно-микроскопический снимок уранинита ($\times 14\ 000$).



Р и с. 2. Реплика грани куба уранинита с развивающимися на ней глобулами гидроокислов урана ($\times 24\ 000$).

ной фазы в этом процессе изменяются от $5,43$ до $5,38 \pm \pm 0,03 \text{ \AA}$, отражая уменьшение соотношения U^{4+}/U^{6+} , что позволяет в различной степени измененные уранинты сопоставлять по валовому составу с окислами синтетическими. Однако кристаллическая структура окисла по своему типу не меняется, что указывает на ее «прочность» и способность выдерживать значительные колебания состава. Наблюдаемые факты позволяют утверждать, что вплоть до полной аморфизации единственной естественной формой существования окисла урана является кубическая, свойственная ураниниту.

Электронная микроскопия позволяет обнаружить на грани куба уранинита развитие новообразований (рис. 2—4), что можно было бы связать с раскристаллизацией аморфизованной части окисла. Однако закономерности в ориентировке кристаллов новых фаз вынуждают подойти к этому вопросу иначе. Так, на рис. 4, а, представляющем реплику грани куба уранинита, наблюдается по меньшей мере два типа образований — призматические кристаллы и глобулы. Микродифракция с кристаллитов позволяет диагностировать их как силикат уранила типа болтвудита [3]: на рис. 4, б точечные отражения соответствуют ураниниту, диффуз-



Р и с. 3. То же с «конденсированными» глобулами гидроокислов ($\times 24\ 000$).

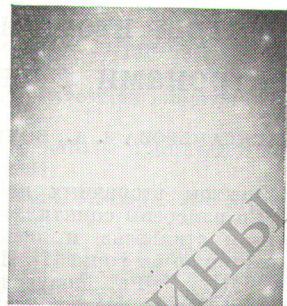
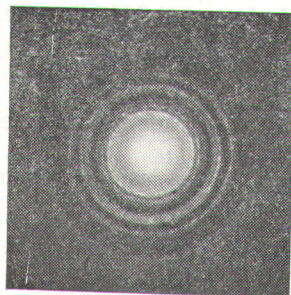
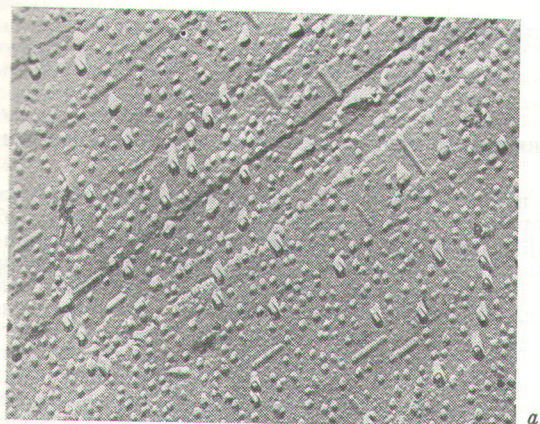


Рис. 4. Реплика грани куба уранинита с развивающимися по ней вторичными минералами:

а — выделения призматических кристаллитов силиката уранила и глобуль гидроокислов уранила ($\times 24,000$); б — микродифракция с извлеченного на реплику кристаллита; в — микродифракция с извлеченной на реплику глобули.

ные — силикату, в то время как глобули дают микродифракцию гидроокислов уранила (рис. 4, в) — псевдогексагональные сетки с довольно размытыми рефлексам. Кристаллики силиката уранила расположены закономерно: под углом 45° к ребру куба, что позволяет считать их ориентировку связанной с гранью октаэдра уранинита. На рис. 5 представлена плоская сетка расположения ионов урана в структуре уранинита в плоскости октаэдра. В сетке выделяются цепочки -U-U-U-, аналогичные по своей метрике наблюдаемой в силикатах. Элементарная сетка, построенная по параметрам болтвудита, соответствующим $6,85 \times 6,65 \text{ \AA}^*$, однозначно вписывается в плоскость октаэдра уранинита, наследуя элементы уранинитовой структуры, а не аморфного продукта ее разрушения и проявляя элементы эпитаксии силикатов уранила с уранинитом. На образование силиката идет половина ионов урана, поэтому оно должно сопровождаться выносом элемента и переотложением его в другой форме. На рисунках видно, что силикат образует тонкие удлиненные кристаллиты, расположенные на грани куба в двух взаимно перпендикулярных направлениях и огибающие грань октаэдра, а также более уплощенные кристаллиты, торцовые части которых выступают над плоскостью грани куба, образуя с ней некоторый угол. Эти кристаллиты как бы лежат на грани октаэдра, секущей грань куба.

Плоская сетка октаэдра представляет возможность и для наследования ее гидроксидами уранила; грань куба такой возможности не создает, и, вероятно, следствием этого является глобулярное выделение гидроокислов уранила на поверхности грани куба уранинита. Выделения силиката и глобуль гидроокисла определяются размерами в доли микрона и поэтому не могут быть обнаружены при изучении с помощью оптического микроскопа.

В зависимости от конкретных физико-химических условий наблюдается развитие по ураниниту или только гидроокислов урана, или одновременно и силикатов и гидроокислов. С помощью электронного микроскопа можно проследить первый процесс, т. е. ход развития только гидроокислов. На рис. 2—3 можно наблюдать слияние отмеченных выше единичных глобуль в дендритовидные скопления, далее оформляющиеся в относительно крупные кристаллы гидроокислов уранила.

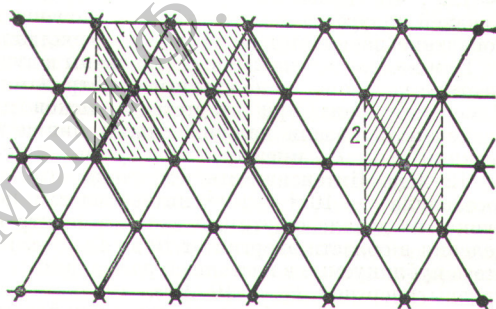


Рис. 5. Плоская сетка октаэдра уранинита. Двойной линией прослежена цепочка -U-U-U-, аналогичная по метрике силикату (1), и плоская ячейка гидроокисла (2) уранила.

Предельно высокая степень дисперсности новообразованных минералов не позволяет их наблюдать визуально и тем более учитывать при анализе состава уранинита. Следовательно, при химическом анализе такого уранинита в его составе будут обнаружены кремнезем, щелочные металлы, свинец и пр., фактически относящиеся к вторичным минералам. В результате ураниниту будет приписана неверная формула. Такой химический анализ даст весьма приближенное представление о составе минерала в его «сегодняшнем» состоянии. Только применение методов с достаточно высокой разрешающей способностью обеспечивает выявление неоднородности таких относительно нестойких минеральных объектов, какими являются природные окислы урана, позволяет проследить ход их изменения и выявить новообразованные минералы. Вместе с тем такого рода исследование уранинита позволяет с полной ответственностью говорить, что процесс его изменения не имеет ничего общего с процессом метамиктизации и является типичным процессом окисления, сопровождающегося разрушением (диспергацией) минерала и ведущего к формированию вторичных фаз.

Поступило в Редакцию 16/V 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahrens L. Geochim. et cosmochim. acta, 1952, v. 2, p. 459.
2. Макаров Е. С. и др. «Геохимия», 1960, № 3, с. 193.
3. Honea R. Amer. Mineral., 1961, v. 46, N 1, p. 12.

* По данным Д. П. Шашкина.