

ТОРИЙ

ЕГО СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ,
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ



Г. Е. КАПЛАН, Т. А. УСПЕНСКАЯ, Ю. И. ЗАРЕМБО,
И. В. ЧИРКОВ

ТОРИЙ, ЕГО СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ, ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

Москва 1960

ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрые темпы совершенствования технологии получения тория и его соединений и все более широкое использование этого металла в промышленных энергетических реакторах, а также в других областях техники вызывают настоятельную потребность в полной, критически составленной сводке данных о тории, публикуемых во все возрастающем количестве в периодической технической литературе последних лет.

Настоящий обзор является первой попыткой обобщения обширного материала по торию, опубликованного в отечественной и иностранной литературе за последние 15—20 лет. В обзоре изложены основные черты геохимии и минералогии тория и современное состояние сырьевой базы тория за рубежом. Описаны физико-химические, коррозионные, радиоактивные свойства тория, области его применения, процессы производства металлического тория, как технического, так и высокой чистоты, и его основных соединений и сплавов; даны краткие сведения по аналитической химии тория.

В обзоре не освещены проблемы, связанные со схемами топливных циклов для U^{233} , а также свойства облученного тория и процессы его переработки. Этим проблемам посвящена обширная литература, заслуживающая специального рассмотрения в отдельном издании. Данные по механической обработке тория и свойствам его сплавов также изложены более кратко, чем другие разделы обзора.

Глава II написана И. В. Чирковым, остальные главы написаны Г. Е. Капланом, Ю. И. Зарембо и Т. А. Успенской совместно. Общая редакция выполнена Г. Е. Капланом.

Глава I

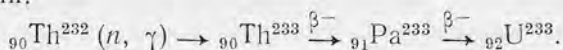
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МАСШТАБЫ ПРОИЗВОДСТВА ТОРИЯ

Торий был открыт в 1828 г. шведским химиком Берцелиусом в минерале, который позднее назвали торитом. Русские ученые проявили большой интерес к этому открытию; почти во всех курсах химии и минералогии, выпущенных в России в первой половине XIX в., были описаны минералы и соединения тория. Д. И. Менделеев, Л. А. Орлов, Л. В. Писаржевский и другие ученые сделали серьезный вклад в химию тория и сопутствующих ему редкоземельных элементов.

С начала XX в. было напечатано значительное число работ по химии и технологии тория и редких земель. В последнее время в связи с применением тория для производства ядерной энергии внимание к нему резко возросло. Об этом свидетельствуют доклады по химии, технологии и металлургии тория, представленные советскими и иностранными учеными на Первую и Вторую международные конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве в 1955 и 1958 гг., а также статьи и обзоры, появляющиеся в последнее время в периодической литературе.

Торий, являясь потенциальным источником получения вторичного ядерного горючего (U^{233}), позволяет осуществлять расширенное воспроизводство последнего и пополнять запасы делящихся материалов. В ближайшем будущем он может играть большую роль в области мирного использования атомной энергии.

Природный торий, состоящий практически из одного долгоживущего изотопа Th^{232} , под действием нейтронов превращается в изотоп урана U^{233} , который, подобно U^{235} и Pu^{239} , служит ядерным горючим. Процесс протекает по следующей основной ядерной реакции:



Нейтроны, необходимые для осуществления приведенной выше реакции, образуются при расщеплении специально введенного

ядерного горючего. Достоинства тория как реакторного материала заключаются в том, что он имеет высокую температуру плавления, не испытывает фазовых превращений до 1400°C , обладает кубической решеткой, устойчивой при облучении [1]. Высокое значение коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов для U^{233} по сравнению с U^{235} и Pu^{239} обеспечивает высокую степень использования тепловых нейтронов в ядерных реакторах. Основным недостатком металлического тория является необходимость добавления к нему обогащенного делящегося вещества (U^{235} , Pu^{239}) при осуществлении основной ядерной реакции. Широкое применение тория в атомной технике будет зависеть в дальнейшем главным образом от размеров производства и стоимости конкурирующего с ним урана.

В реакторах обычно используется металлический торий, некоторые его сплавы и интерметаллические соединения или двуокись тория.

В Советском Союзе сооружается экспериментальная атомная электростанция для проверки эффективности цикла $\text{Th} - \text{U}^{233}$ на тепловых нейтронах. В гомогенном реакторе этой электростанции ядерное горючее (U^{233}) будет использовано в виде порошка, взвешенного в тяжелой воде [2].

В США проектируется, строится, а также испытывается несколько типов ядерных реакторов, рассчитанных на использование тория, — CETR, SGR, HRT, LMFR, SRE и др. [1, 3]. Предполагают, что стоимость электроэнергии, производимой ядерными реакторами, потребляющими торий, будет ниже стоимости энергии, получаемой в урановом цикле [4].

В США сооружается атомная электростанция (CETR) тепловой мощностью 500 000 кв, в зоне воспроизводства которой будут использоваться таблетки из окислов урана и тория, заключенные в оболочку из циркалия [3, 5—7]. Для реактора SRE разработана технология изготовления тепловыделяющих элементов из сплава уран — торий. Следует также упомянуть об экспериментальном реакторе-размножителе (LMFR) с полной тепловой мощностью 500 000 кв, в активной зоне которого используется U^{233} , растворенный в расплавленном висмуте, а в зоне воспроизводства — интерметаллическое соединение тория Th_3Bi_5 , взвешенное в расплавленном висмуте [8].

Аргоннской национальной лабораторией проведены испытания экспериментального реактора Boгах-IV, в котором ядерным горючим служили керамические таблетки из двуокисей урана и тория: Эти таблетки устойчивы по отношению к высокой температуре и коррозии [9, 10]. Такая система, использующая также и в Англии [8, 11], является, очевидно, перспективной, так как обеспечивает высокий теплосъем и низкую стоимость ядерного горючего.

В Англии проектируется реактор с газовым охлаждением (азот или гелий), с тепловыделяющими элементами из карбидов

урана и тория, с графитовой оболочкой. Намечено повышение температуры тепловыделяющих элементов на оболочке до 800—900° С, при этом средняя температура ядерного горючего должна достигать 1000° С [12].

В ФРГ для высокотемпературного газового реактора также разработан проект тепловыделяющего элемента, представляющего собой шар из графита, внутренняя полость которого заполнена карбидом тория [13].

Данные о производстве тория в капиталистических странах широко не публикуются, однако известно, что недавно пущен новый завод по производству двуокиси тория и солей редких земель в шт. Мэриленд (США), перерабатывающий 15—20 *т* монацита в сутки [14]. Завод по производству тория близ Балтимора (США) может перерабатывать ежедневно от 15 до 25 *т* монацитового песка.

Проектируется крупный завод по переработке торитовых руд в шт. Колорадо (США) производительностью около 500 *т* сырья в сутки [15]. В январе 1957 г. вступили в строй предприятия по производству тория в Чаттануга (шт. Теннесси). Компания «Хэви Минералс» приступила к изготовлению тория и его двуокиси для реакторов-размножителей КАЭ США и для атомных электростанций [16]. По данным КАЭ США, поставки ториевых солей за год (с июня 1957 г. по июнь 1958 г.) составили 400 *т* в пересчете на металл.

Удвоена производственная мощность завода фирмы «Индиан Реа Эрс» в Альвайсе (Индия), вырабатывающего торий из монацита (производительность 3000 *т* монацита в год); в августе 1955 г. начал выпускать продукцию урано-ториевый завод в Тромбее (Индия); к настоящему времени его производительность возросла в пять раз и составляет около 1000 *т* нитрата тория в год¹. Во Франции намечалось в 1957 г. произвести 300 *т* нитрата тория, необходимого для атомной промышленности [17]. Известен также завод в Бразилии, перерабатывающий с 1949 г. около 3000 *т* монацита в год.

В 1959 г. в Канаде пущен в эксплуатацию завод по получению нитрата тория экстракционным методом из отходов производства урана. Мощность завода 150 *т* в год.

Кроме атомной энергетики, торий и его соединения находят все большее применение в различных отраслях современной техники. Еще недавно двуокись тория использовали только как материал для изготовления газонакалильных сеток; в настоящее время ее добавляют к вольфраму при производстве нитей ламп накаливания для замедления рекристаллизации. Добавка 0,8—1,0% ThO₂ к чистому вольфраму стабилизирует его структуру, при этом нити для электроламп накаливания получают повышенной

¹ «Атом Индастри», январь, 1957, стр. 3.

вибропрочности. Добавка 1,5% ThO_2 повышает температуру рекристаллизации вольфрама с 1200 до 2000° С [4].

Металлический торий (в сочетании с никелем, кобальтом, платиной), двуокись тория и некоторые другие соединения тория с успехом применяются в качестве составных частей катализаторов, используемых при получении жидкого топлива из угля, при окислении аммиака до азотной кислоты, двуокиси серы — в трехокись, а также в органическом синтезе (гидрирование и дегидрирование углеводородов, получение изобутилового спирта, бутадиена из спирта и др.). Аэрогели двуокиси тория применяются при получении в промышленном масштабе алифатических кетонов с высоким молекулярным весом.

Благодаря тому, что двуокись тория химически инертна, плавится при высокой температуре ($3220 \pm 16^\circ \text{C}$) и имеет низкую упругость диссоциации, ее можно использовать при производстве огнеупорных изделий. Наиболее перспективно применение изделий из ThO_2 в вакууме и окислительной атмосфере. Сравнительно высокий коэффициент термического расширения и малая теплопроводность двуокиси тория обуславливают относительно невысокую механическую стойкость изделий при изменении температуры.

Возможно применение двуокиси тория и в качестве элемента сопротивления в высокотемпературных электропечах (до 2000° С); известны элементы сопротивления, состоящие из 95% ThO_2 и 5% Y_2O_3 либо La_2O_3 , или из 85% ThO_2 и 15% CeO_2 [4].

Торий используется в качестве легирующей добавки при получении некоторых видов сплавов. Будучи добавлен в небольших количествах, он придает металлам повышенную прочность. При этом улучшаются свойства железа, никеля, кобальта, меди, алюминия и даже таких металлов, как серебро, золото, платина, вольфрам, молибден и тантал. При увеличении содержания тория образуются хрупкие интерметаллические соединения. Недавно установлено, что торий может заменять редкоземельные металлы («мишметалл») в качестве легирующей добавки в магниево-цинковых и магниево-цинково-циркониевых сплавах.

За последние годы в США значительно увеличилось потребление тория для производства многокомпонентных магниевых сплавов, которые обладают исключительно высокими значениями предела текучести и высокой стойкостью как при нормальных, так и при повышенных температурах, что позволяет применять их для ответственных отливок деталей компрессоров реактивных двигателей [4, 18].

Эти сплавы благодаря своему небольшому весу, значительной прочности, высокой температуре плавления и хорошей пластичности широко применяются в авиационной промышленности и строительстве управляемых снарядов [19—21].

Торий применяется в производстве нагревательных сплавов на основе хрома, никеля и железа; добавка тория повышает жаро-

прочность и срок службы этих сплавов. Торий может служить раскислителем в сплавах молибдена.

Металлический торий вследствие высокой электронной эмиссии и сравнительно малой работы выхода электронов используется как электродный материал для газоразрядных и некоторых других типов ламп. Лампы с ториевыми электродами имеют низкий начальный потенциал, однородную рабочую характеристику и большой срок службы [22]. В электровакуумной технике для некоторых типов магнетронов применяются ториевоокисные катоды, работающие при температурах 1400—1800° С. Электроды из торированного вольфрама обладают меньшей работой выхода электронов и большей эффективностью по сравнению с чистым вольфрамом [4]. Исследуется также возможность использования для катодов керметов (смеси двуокиси тория с металлами или их карбидами); одна из удачных смесей содержит вольфрам, карбид вольфрама (W_2C) и двуокись тория [4].

Торий применяют также в фотоэлектронных лампах, используемых для измерений в ультрафиолетовой части спектра. Торий и его двуокись добавляют (от 1 до 2% ThO_2) к вольфрамовым электродам для дуговой сварки в инертной атмосфере. Добавка тория обеспечивает образование пластичных швов при дуговой сварке молибдена. При дуговой плавке с вольфрамовым электродом применяют сердечники из двуокиси тория, снижающие напряжение и улучшающие устойчивость дуги [4]. Области применения тория и его соединений далеко не исчерпываются приведенными примерами.

Следует учесть также большое промышленное значение редкоземельных элементов и их соединений, которые получают попутно при извлечении тория из монацита в количестве 60—75% от их общего производства. В последние годы добыча редкоземельного сырья резко возросла, промышленность начала использовать, кроме монацита, новые виды сырья (бастнезит, эвксенит и др.), что значительно расширило масштабы производства редкоземельных химических продуктов [23].

Дальнейшее развитие научно-исследовательских работ и усовершенствование технологии производства тория и его соединений еще более расширят масштабы использования как тория, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н а у а w a r a R. R. Thorium-Uranium Fuel Elements for SRE. Доклад № 785 (США), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
2. К а з а ч к о в с к и й О. Д. Крупнопромышленный эксперимент Советского Союза для выбора наиболее экономичных типов энергетических реакторов. В сб.: «Неисчерпаемый». М., Атомиздат, 1959.
3. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958.
4. Metal Progr., 71, No. 2, 97 (1957).

5. Nucl. Power Plants. Mechanical Eng., 79 (3), 233 (1957).
 6. Nucleonics, 15, No. 4, 20 (1957).
 7. B r o w e r R. F. Nuclear Power Reactor in Indian-Points. Доклад № 1885 (США), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 8. Financial Times, 15. 1. 57, 1. 7. 57. Electrical Times, 130 (3397) 931—934 (1956).
 9. Appl. Atomics, No. 84, 12 (1957).
 10. Х а р р е р Дж. и др. Рассмотрение характеристик кипящих реакторов EBWR и Ворах. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 4. Ядерные реакторы и ядерная энергетика. М., Атомиздат, 1959.
 11. Appl. Atomics, No. 96, 9 (1957).
 12. S h e p h e r d L. R. The possibilities of achieving high temperatures in a gas cooled reactor. Доклад № 314 (Великобритания), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 13. S c h u l t e n R. The Pebble - Bed High - Temperature Reactor for 15MW (electr.). Доклад № 1054 (ФРГ), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 14. Chem. and Engng News, 34, No. 28, 3338 (1956).
 15. Mining Mag., XCIV, No. 3, 153 (1956).
 16. Chem. Ind., 9, No. 1, 24 (1957).
 17. Nucl. Power, 1, No. 8, 314 (1956).
 18. Z. Metallkunde, 48, No. 3, 142, (1957).
 19. Light Metals, 20, No. 227, 58, (1957).
 20. Iron Age, 178, No. 11, 98 (1956).
 21. Engng and Mining J., 158, No. 2, 101 (1957).
 22. H a m p e l C. A., Rare Metals Handbook, N. Y., 1954.
 23. Редкоземельные металлы. Сб. статей под редакцией Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
-

Глава II

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ТОРИЯ

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ ТОРИЯ

Особенности геохимии и минералогии тория и урана впервые были изучены в 1924—1934 гг. В. И. Вернадским [1]. По распространенности в природе торий занимает примерно 35-е место среди всех других элементов; в земной коре его только в полтора раза меньше, чем такого обычного металла, как свинец, и значительно больше, чем сурьмы, висмута, ртути, молибдена или серебра. Среднее весовое содержание (кларк) тория для земной коры еще недостаточно точно установлено, разными авторами оно определяется от 0,8 до $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ [2]; по К. Фронделю [3], среднее содержание тория в верхней части земной коры составляет около $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ (12 г/т). Этот же кларк определил Л. В. Комлев еще в 1950 г.

Так же как редкие земли, цирконий и уран, торий ярко литофильный элемент, концентрирующийся преимущественно в верхних, гранитных частях литосферы. Кислые изверженные породы содержат в среднем $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ тория, тогда как в основных породах его только $0,3 \cdot 10^{-3}\%$, то есть в шесть раз меньше [2]. Тория в земной коре в среднем в 3—3,5 раза больше, чем урана (кларк урана, по данным различных авторов, составляет $2,6—4,0 \cdot 10^{-4}\%$). Известны петрографические провинции повышенноториеносные, так же как и повышенноураноносные. Содержание тория в некоторых изверженных породах достигает 0,02—0,03%.

Отношение тория к урану в разных интрузиях и различных породах колеблется в широких пределах: от величин, близких к нулю, до 20 и иногда выше [1, 4, 5]. Однако отношение тория к урану для одной и той же породы определенной интрузии повсюду почти постоянное [5]. Разница устанавливается лишь для разных интрузивных фаций. В некоторых жильных гранитоидах, резко обогащенных торием (до 0,1%), отношение тория к урану может повышаться до 70 [6]. Подобно урану, для тория характерно накопление его в остаточных расплавах.

В горных породах — гранитах, сиенитах, гнейсах, мигматитах — торий находится как в рассеянном состоянии, так и в торийсодержащих акцессорных минералах: монаците, ортите, цирконе, торите, апатите, пирохлоре, сфене, ксенотиме, ториианите и др. В одних горных породах преобладающая часть тория заключена в акцессорных минералах, в других, наоборот, большая его часть рассеяна в породообразующих минералах и, возможно, подобно урану, также в так называемых межзерновых пространствах. Основными концентраторами тория в наиболее распространенных породах — гранитах и гранитогнейсах — являются, по видимому, монацит (монацит и циркон) для одних интрузий и ортит — для других. Некоторые граниты и сиениты обогащены торием, ксенотимом [7] или пирохлором. Торийанит встречается редко [8, 9]. Апатит, сфен и частью циркон обычно содержат мало тория — сотые и первые десятые доли процента.

Содержание тория и урана и, как следствие этого, их отношение в акцессорных минералах изменяется в весьма широких пределах, приближаясь к 0,4—1 в цирконах, к 1—2 в сфенах и апатитах и достигая 60—100 и выше в некоторых монацитах [6] и ортитах. Значительные колебания в содержании тория и урана и в отношениях между ними в акцессорных минералах позволяют предполагать, что во время кристаллизации магмы равновесия между этими двумя радиоактивными элементами не было [10].

Общее количество торийсодержащих акцессорных минералов в изверженных и метаморфических породах, как правило, весьма незначительно, обычно меньше 0,1—0,2% [11, 12], и эти породы сами по себе не представляют промышленного интереса. Но недавно опубликованы данные об урано-ториевом месторождении необычного типа на Аляске, происхождение которого предположительно связывается с местной концентрацией акцессорных ториевых минералов — ураноторита и урансодержащего ториианита в щелочном граните [13].

В продуктах последних стадий магматического процесса, особенно в пегматоидных и крупнозернистых, преимущественно в калиевых биотитовых гранитах, богатых летучими компонентами и кремнеземом, отмечаются повышенные концентрации тория и главного торийсодержащего акцессорного минерала — монацита. Среднее содержание монацита, извлекаемого при промывке дробленых проб, для отдельных гранитных массивов достигает 100—200 г/т и иногда 2 кг/т (0,2%) на небольших участках [4, 5, 11]. Монацитоносные нормальные граниты в отличие от аналогичных немонацитоносных характеризуются (по С. Д. Попову) повышенным содержанием кремнезема, преобладанием калия над натрием, меньшим количеством магния и кальция; обычно это биотитовые граниты, не содержащие роговой обманки, ортита и сфена.

Для монацитоносных и торитоносных гранитов характерно (по Л. В. Комлеву) более высокое содержание тория, чем средний

кларк тория в гранитах, и высокое отношение тория к урану, достигающее 10 и иногда более. Наиболее монацитоносными оказываются апикальные (вблизи кровли) и краевые части интрузий. Высокое содержание монацита установлено также в некоторых гибридных гранитах и мигматитах [4, 6, 11].

В нефелинсиенитовых интрузиях, богатых натрием, торий нередко содержится в повышенных количествах, а иногда накапливается в породообразующих минералах: редкоземельном титано-ниобате — лопарите [14] и цирконосиликате — эвдиалите [15]¹.

Гранитные и сиенитовые пегматиты часто более обогащены торием, чем соответствующие материнские граниты и сиениты, а также отличаются большим разнообразием минеральных видов и повышенной концентрацией ториевых, урано-ториевых и торий-содержащих минералов, особенно ниобо-тантало-титанатов [1, 14, 16]. Нефелинсиенитовые пегматиты также бывают обогащены торием, концентрирующимся, например, в ловчоррите и лопарите. Карбонатиты с редкометальной — редкоземельной и ниобиевой — минерализацией нередко имеют относительно высокое содержание тория, концентрирующегося в пирокхлоре, монаците, бастнезите, торите, ториаците и некоторых других минералах [11, 17].

Поведение тория в пневматолитах и гидротермах изучено еще недостаточно, но совершенно очевидно, что прежние представления [1] о неучастии тория в пневматолито-гидротермальных и гидротермальных процессах опровергаются многочисленными фактическими данными, полученными в послевоенные годы. При некоторых благоприятных условиях, скорее всего в щелочной (карбонатной, фторокарбонатной) среде, торий может мигрировать из магматического очага, вероятно, в виде комплексных соединений и образовывать гидротермальные жильные и контактово-метасоматические рудные концентрации, в состав которых входят торит (ферриторит), монацит, бастнезит (паризит), иногда ториацит и другие торийсодержащие рудные минералы. Большинство этих рудопроявлений генетически и пространственно связано с щелочными сиенитовыми и гранитными интрузиями.

Если в магматическом цикле в интрузивных породах, а также в пегматитах, карбонатитах и щелочных метасоматитах и скарнах торий мигрирует вместе с ураном и часто входит в состав одних и тех же минералов, что и уран, то в обычных гидротермальных условиях в связи с кислыми интрузиями эти элементы ведут себя геохимически различно; в настуране торий практически отсутствует [1, 11, 19—22]. Замечено, что в высокотемпературных —

¹ В связи с опубликованием данных по Юго-Западной Гренландии [15], В. В. Щербина [18] замечает, что сложившееся ранее представление о значительном преобладании тория над ураном в нефелиновых сиенитах — неправильно. Это преобладание справедливо не для самих пород, а только для радиоактивных минералов нефелиновых сиенитов. Породы же содержат в себе большое количество рассеянного урана.

пегматитовых, метасоматических и гипотермальных — месторождениях торий и уран нередко встречаются в одних и тех же минералах, а в низкотемпературных гидротермальных образованиях они появляются лишь в разных минералах одного и того же месторождения или только в разных месторождениях [9].

На примере некоторых гранитов и их производных установлено резкое различие в поведении тория и урана при переходе от магматической к постмагматической стадии процесса, перераспределение радиоактивных элементов по мере перехода от пегматитов к гидротермальным метасоматическим и жильным образованиям — уменьшение содержания тория и накопление урана [6]. Характерно, что промышленные концентрации тория и урана в гидротермальных жилах редко встречаются совместно. Некоторые авторы объясняют это тем, что уран в окислительных условиях гидротерм меняет свою валентность ($U^{+4} \rightarrow U^{+6}$), и соединения его становятся легкорастворимыми, в то время как соединения четырехвалентного тория, не изменяющего свою валентность, остаются труднорастворимыми [1, 5]. Однако в некоторых грейзенах и гидротермальных образованиях, генетически связанных с щелочными (калиевыми) гранитными и сиенитовыми интрузиями, уран иногда сопутствует торию, хотя и находится в подчиненных количествах.

При выветривании изверженных и метаморфических пород поверхностные воды выносят из них радиоактивные элементы в растворенном виде и в обломочных продуктах разрушения. Пути и формы миграции тория и урана при этом резко расходятся. Торий в основном удерживается в кристаллических решетках химически стабильных торийсодержащих минералов, разрушающихся главным образом физически, и поэтому обладает малой миграционной способностью, тогда как уран, переходящий в шестивалентную форму, приобретает высокую степень подвижности в связи с легкой растворимостью. Торий практически не доходит до океана, его кларк в морской воде составляет только $4 \cdot 10^{-8} \%$, то есть в пять раз меньше кларка урана, равного $2 \cdot 10^{-7} \%$, а отношение тория к урану составляет, таким образом, лишь 0,2 [23].

Образующиеся в коре выветривания за счет гранитов, гнейсов, мигматитов, сиенитов и пегматитов обломочные устойчивые к выветриванию минералы тория легко затем механически переносятся водными потоками — возникают механические ореолы рассеяния — и в соответствии с общими процессами осадконакопления подвергаются гравитационной (гранулометрической и минералогической) дифференциации. При благоприятных условиях они аккумулируются в виде россыпей монацита и, реже, других торийсодержащих минералов. Россыпи возникают непосредственно за счет продуктов выветривания изверженных и метаморфических пород или путем последующих перемылов более древних осадков, содержащих минералы тория.

Однако несомненно, что какая-то часть тория мигрирует не только вместе с обломочными продуктами выветривания, но и в виде истинных и коллоидных растворов, а также в сорбированном состоянии. Подтверждение этому, в частности, можно видеть в повышенных (до $4 \cdot 10^{-5}\%$) содержаниях тория в рудничных водах полиметаллических с оловом месторождений, в которых присутствует эндогенная ториевая минерализация в виде ферритита и монацита [19].

В. В. Щербина [24] изучал миграционную способность тория и урана и причины их разделения в зоне гипергенеза. По результатам его исследований растворимость урановых соединений выше растворимости ториевых соединений; торий гидролизует, выпадая в осадок из более кислых растворов, чем уран. Растворимые карбонатные комплексы урана значительно устойчивее в растворах, чем ториевые. Хотя формы переноса тория в зоне гипергенеза менее изучены, чем для урана, все же установлено, что большое значение имеет перенос тория в виде легкорастворимых комплексных соединений с органическими кислотами; большое число таких комплексов известно. При некоторых благоприятных условиях возможен перенос тория в виде легкорастворимых двойных карбонатов состава $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Сравнительно легко образуются, например при выветривании гранитоидов, золи $\text{Th}(\text{OH})_4$. В противоположность урану гидроокись тория несет положительный коллоидный заряд, что может способствовать селективной сорбции и осаждению тория. Однако миграционные возможности гидроокиси тория ограничиваются тем, что, энергично поглощая из воздуха углекислоту, она превращается в труднорастворимый карбонат. В. В. Щербина приходит к выводу, что торий обладает меньшей миграционной способностью по сравнению с ураном; он переносится на более близкое расстояние от первоначального источника, чем уран.

Имеющиеся в литературе сведения о распределении тория в осадочных породах довольно скудны [2, 5, 9, 25, 26]. Среднее содержание тория в осадочной оболочке земли оценивается примерно в $1,1 \cdot 10^{-3}\%$. Эта величина относится в основном к преобладающему ($\sim 85\%$) типу осадочных пород — глинистым сланцам. Содержание тория в песчаниках и особенно в известняках в несколько раз ниже. Главная масса тория рассеивается в тонкодисперсных и коллоидальных частицах — в глинах (глинистых сланцах), в которых промышленные концентрации тория отсутствуют, тогда как в грубообломочных породах — песках (песчаниках), гравелитах и конгломератах, характеризующихся в общем низкими кларками, торий накапливается локально, образуя россыпные месторождения.

Известные промышленные концентрации тория в осадочном цикле связаны только с россыпями. Однако повышенное содержание редких земель, установленное недавно в ураноносных фосфоритах [9, 27], а также в некоторых других явно хемогенных

осадках, позволяет предполагать, исходя из геохимической близости редких земель к торию, что торий может накапливаться и не в обломочных (хемогенных и других) осадках. Это косвенно вытекает и из исследований В. В. Щербины [24].

Поведение тория при метаморфизме почти совсем не изучено. Можно лишь отметить высокую стойкость к метаморфическим изменениям основного торийсодержащего минерала — монацита, обломочные зерна которого сохраняются в протерозойских гнейсах, кварцитах и метаморфизованных конгломератах.

К настоящему времени известно около 120 ториевых и торийсодержащих минералов, относящихся исключительно к кислородным соединениям, главным образом к силикатам, окислам простым и сложным (ниобо-танталаты, титанаты, титано-ниобо-танталаты), фосфатам и карбонатам (фторокарбонатам). Сульфидов, селенидов, фторидов, ванадатов, вольфрамов и других аналогичных соединений торий не образует. Известны два углеводородных (органических) торийсодержащих минерала: тухолит и карбуран. Преобладающее большинство торийсодержащих минералов относится к числу редких. Более 40 минеральных видов являются соединениями тория или содержат его в качестве одного из главных компонентов. Около 100 минералов содержат до 1% и более окиси тория [3, 9, 20—22].

Подсчитано, что число торийсодержащих минералов (включая разновидности), которые содержат до 0,1% ThO_2 и выше, приближается к 160. Почти все они имеют в своем составе редкие земли и около 100 из них являются в той или иной мере урансодержащими. 40 минералов могут содержать более 7% и 25 — от 2 до 7% ThO_2 .

Во всех природных соединениях торий является четырехвалентным катионом. Координационное число тория в природных кислородных соединениях обычно равно восьми.

Характерна постоянная парагенетическая и изоморфная связь тория (радиус иона равен $1,10 \text{ \AA}$) с редкоземельными элементами (радиусы ионов от $1,22$ до $0,99 \text{ \AA}$), особенно с элементами цериевой группы (радиус трехвалентного иона лантана равен $1,22 \text{ \AA}$, церия — $1,18 \text{ \AA}$, самария — $1,13 \text{ \AA}$), и четырехвалентным ураном (радиус иона $1,05 \text{ \AA}$). Вероятно торий, подобно урану, находится во многих минералах и породах также в рассеянном неизоморфном или «эндокриптном» состоянии [1, 14, 28]. Минералы тория ассоциируют с минералами редких земель, урана, циркония и гафния, титана, ниобия, тантала, железа, кальция, олова и некоторых других элементов.

К важнейшим минералам тория, имеющим в настоящее время промышленное значение, относятся монацит, торит и ториянит. В Индии в последнее время некоторое значение приобрел черилит. В США с 1956 г. торий извлекается как побочный продукт также из эвксенита (Y, Ce, Ca, U, Th) $(\text{Ti, Nb, Ta})_2\text{O}_6$. В послед-

ние годы, кроме того, приобретают значение многие другие торий-содержащие минералы, из которых торий, по-видимому, может рентабельно извлекаться. Такими минералами являются: пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)_2(\text{Nb}, \text{Ti} \dots)_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$; браннерит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}, \text{Y})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$; циртолит $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий Th и U; бастнезит $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$; паризит $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ и родственные им карбонаты; лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca} \dots)(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$; ксенотим YPO_4 ; фторапатит $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$, содержащий редкие земли и торий; эшинит $(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$; самарскит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$; фергюсонит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$; уранинит $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot m\text{UO}_3 \cdot n\text{PbO}$; ортит (алланит) $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Th})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})$; иттриалит $(\text{Y}, \text{Th}, \text{U}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_7$; ловчоррит $(\text{Ca}, \text{Na})_6(\text{Ti}, \text{Ce})_3[\text{SiO}_4]_4(\text{F}, \text{OH})_4$; эвдиалит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_6\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})?$; бетафит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Y}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}?$; ниобистый перовскит CaTiO_3 , содержащий Nb, Ce и Th; тухолит — углеводородное соединение с Th и U; гадолинит $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$; давидит $(\text{Fe}, \text{Ce}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr})_3(\text{O}, \text{OH})_7$, содержащий торий.

Из перечисленных минералов торий может извлекаться попутно с другими металлами [4, 9, 11, 19, 29—32]. Всего, таким образом, насчитывается более 20 минералов, уже имеющих промышленное значение на торий или могущих стать таковыми в ближайшем будущем по мере совершенствования технологии переработки комплексных торийсодержащих руд.

Монацит — в основном $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \dots, \text{Th}, \dots)\text{PO}_4$ — содержит 2,5—12% (до 28%), чаще 3,5—10% ThO_2 и от сотых долей до 1% (редко больше) UO_2 . Обычно уран в монаците находится в пределах 0,1—0,4%. Наиболее богатый торием монацит с 28,2% ThO_2 был найден в Ратнапуре на Цейлоне. Обращает на себя внимание эмпирическая закономерность — монациты из карбонатитовых месторождений бедны торием. Встречаются, хотя и редко, также практически бесториевые (например, в Боливии) и безурановые монациты.

Причины столь значительных колебаний в количествах тория и урана в монацитах пока не выяснены. Нельзя считать обоснованным и вывод Е. И. Семенова [28] о том, что ураном обогащены только те разновидности монацита, которые содержат повышенные количества тория. Известны монациты, относительно богатые торием и бедные ураном, и наоборот. Взаимозависимость между торием и ураном в монацитах, по всей вероятности, более сложная и определяется различными геохимическими условиями образования монацитов в месторождениях разных генетических типов или близких типов, но в различных провинциях. Наиболее распространенные в природе монациты, первично образовавшиеся из гранитной магмы, обычно содержат в 10—60 раз больше тория, чем урана. Уран, очевидно, изоморфно замещает в монаците торий и редкоземельные элементы преимущественно иттриевой группы.

Содержание в монаците суммы трехокисей редкоземельных элементов (главным образом Ce, La, Nd) достигает 74%, а обычно 55—68%; в том числе присутствуют элементы иттриевой группы и иттрий чаще в количестве 1—3%, иногда 4—5%, редко 5—8%. В последние годы найдены некоторые различия, а также определенные закономерности в соотношениях отдельных элементов редких земель в монацитах разного происхождения [31, 33]. Пятиокись фосфора содержится в монаците в пределах 18,4—31,5%.

Для некоторых разновидностей монацита, содержащих SiO_2 (до 6%), а также CaO и SO_3 и являющихся примером гетеровалентного изоморфизма как между катионами, так и между анионами, А. Г. Бетехтин [20] предложил химическую формулу монацита в виде $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Ca}) (\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4)$. Однако в большинстве случаев опубликованные в литературе химические анализы не дают оснований для расчета подобной формулы монацита. Лишь в монацитах некоторых месторождений наблюдается постоянство атомных отношений $\text{Th} : \text{Si} \approx 1 : 1$ (впервые установила в 1922 г. И. Д. Борнеман-Старынкевич). Но в монацитах многих других месторождений атомные отношения $\text{Th} : \text{Si}$ совсем иные, и часто торий значительно преобладает над кремнием. Прежние представления о том, что торий в монаците присутствует в виде механически примешанного торита или другого ториевого соединения, не подтверждаются исследованиями последних лет [3]. Вероятнее всего, торий входит в кристаллическую решетку монацита, изоморфно замещая церий и другие редкоземельные элементы преимущественно цериевой группы. А. Е. Ферсман [14] указывал, что замещение трехвалентных катионов четырехвалентными энергетически выгодно и вызывает соответствующее изменение в анионной части или перегруппировку катионов для компенсации зарядов. Вполне вероятно и парное изоморфное замещение: $\text{Th}^{+4}\text{Si}^{+4} \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}\text{P}^{+5}$ [9].

В незначительных количествах в монаците встречаются также примеси Fe, Al, Ti, Zr, Mg, Mn, Be, Sn и других элементов¹. Аномальный случай присутствия около 5,5% $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ зафиксирован в монаците из Новой Зеландии [9]. Некоторые исследователи заметили в монацитах тончайшие включения циркона, рутила, ильменита, кремнезема (опала). Почти всегда в монаците присутствует радиогенный свинец, количество которого зависит от абсолютного возраста минерала и от соотношения содержаний тория и урана.

Монацит относится к моноклинной сингонии; твердость его 5—5,5; хрупкий; удельный вес 4,9—5,5. Цвет чаще всего от светло-желтого до красно-бурого, но встречаются разности почти бесцветные, белые и темноокрашенные — зеленоватые, коричневые и даже черные. Блеск монацита обычно жирный (смолистый);

¹ Однако в некоторых случаях нельзя быть уверенным, что анализировал монацит, не загрязненный мелкими включениями других минералов.

минерал умеренно парамагнитен. Последнее свойство широко используется в обогащательной практике при электромагнитной сепарации для отделения монацита от других тяжелых минералов — более магнитных (ильменит, гранат и др.) и практически немагнитных (циркон, рутил, силлиманит и др.). Очевидно, что монациты с большим содержанием тяжелых радиоактивных элементов — тория и урана — должны обладать и несколько большим удельным весом по сравнению с монацитами, обедненными этими элементами. В прямой зависимости от количества тория и урана находится и радиоактивность минерала. На этом свойстве основаны современные радиометрические методы анализа рудных (шлиховых) проб, содержащих монацит, и каротаж буровых скважин.

Встречается монацит как обычный акцессорный минерал многих гранитов, гнейсов и мигматитов всех геологических возрастов. Он присутствует, в частности, во всех оловосодержащих гранитах, особенно в гранитах Африки, Юго-Восточной Азии, Западной Европы и Австралии [11]. Акцессорный монацит бывает распространен также в сиенитах, кварцевых монзонитах, гранит-аплитах и гранодиоритах [9]. Монацит характерен для высокотемпературных гранитных пегматитов и многих карбонатитов, он присутствует в пневматолито-гидротермальных и различных гидротермальных жилах (в том числе в жилах альпийского типа), генетически связанных с гранитными и сиенитовыми интрузиями, и широко распространен в россыпях различных генетических типов.

Промышленное значение раньше имели только монацитсодержащие россыпи, но в последние годы в Южной Африке разрабатывается также богатое жильное месторождение монацита. В небольших количествах как побочный продукт монацит извлекается при обогащении некоторых молибденовых и литневых руд [30].

Ч е р а л и т (или шералит) открыт в 1952 г. в Индии и имеет пока небольшое промышленное значение. Индийские и некоторые другие геологи рассматривают чералит как разновидность монацита, богатую торием и ураном. Он содержит 19—33% ThO_2 и 4—6% UO_2 [11, 34]. Однако К. Фрондель [3] и Э. Хейнрих [9], основываясь также на данных других авторов, изучавших чералит, считают его самостоятельным минералом. Химическая формула минерала, по К. Фронделю, $(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$. Э. Хейнрих характеризует чералит как силикофосфат типа ABO_4 , где $A = \text{Th}, \text{TR}^* (\text{Ce}, \text{La}, \text{меньше Pr, Nd, Y}), \text{Ca}$ и U и в небольшом количестве $\text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Pb}$ и H_2O ; $B = \text{P}$ и подчиненно Si . Чералит рассматривается как промежуточный член ряда ThSiO_4 (торит — хюттонит) — CePO_4 (монацит) — $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (известно только синтетическое соединение); относится к моноклинной сингонии; удельный вес 5,3—5,4; твердость 5. Минерал изоструктурен

* TR — 14 редкоземельных элементов группы лантаноидов и иттрий.

с монацитом и хюттонитом ThSiO_4 (моноклинная полиморфная разновидность торита).

Чералит найден в каолинизированном пегматите в Каттакутци, в 37 км от Травандрума (Траванкур, Индия), в ассоциации с шерлом, хрозобериллом, цирконом, дымчатым кварцем и монацитом, а также в боковых породах — каолинизированных гранитогнейсах [9]. Присутствует чералит в прибрежно-морских (в том числе разрабатываемых) россыпях Траванкура и извлекается вместе с монацитом [11, 34].

Торит ThSiO_4 содержит до 77% (обычно меньше) ThO_2 , уран, железо и редкие земли. В небольших количествах в торите присутствуют Ca, Mg, Pb, P, Ta, Ti, Zr, Al, Sn. Встречаются различные разновидности торита: ураноторит, содержащий от 5 до 20% урана; ферриторит — железистая разновидность; оранжит — гидратизированный торит; гидроторит $\text{ThSiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; торогуммит — примерно состава $\text{Th}_2\text{U}(\text{SiO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К. Фрондель [3] указывает, что не менее 14 минералов, описанных в старой литературе как различные минеральные виды, являются торитом или его разновидностью — торогуммитом. В прибрежных песках Новой Зеландии найден хюттонит [3, 9].

Торит — минерал тетрагональной сингонии, метамиктный. Твердость 4,5—5,5; удельный вес 4—6,7 (в зависимости от степени гидратации). Цвет от оранжево-желтого (оранжит) до черного.

По Ч. Дэвидсону [11], торит является частым акцессорным минералом пегматитов, гранитов и мигматитов «всего Африканского континента и других мест». Присутствует он, в частности, и в оловоносных и колумбитсодержащих гранитах (Нигерия). Содержат торит щелочные (калиевые), например в Норвегии, и нефелиновые сиениты [9]. Акцессорный торит встречается в гранитоидах Центрального Тянь-Шаня [35], Аляски. Некоторые карбонатиты, контактово-метасоматические образования, гидротермальные жилы и россыпи различных типов содержат торит.

Торит в промышленных концентрациях встречается в пневматолито-гидротермальных и гидротермальных, главным образом жильных, месторождениях, генетически связанных с щелочными (калиевыми) изверженными породами, а также как попутный компонент в некоторых россыпях, в частности, оловянных — аллювиальных и элювиальных. В ближайшие годы промышленное значение на торий может приобрести ураноторит (наряду с другими торий- и урансодержащими минералами) при разработке ураноносных конгломератов Блайнд-Ривер (Канада). В настоящее время торит добывают только из аллювиальных и элювиальных россыпей и некоторых жильных месторождений. Небольшие количества торита были получены еще полвека назад и в более поздние годы из пегматитов Южной Норвегии.

Торианит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ содержит 45—93% ThO_2 . Изоморфен с уранинитом. Собственно торианит характеризуется

отношением $\text{ThO}_2 : \text{UO}_2$ от 5 до 20 [36]. К разновидностям торьянита относятся ураноторьянит, содержащий до 50% UO_2 , и алданит — 15—20% UO_2 ($\text{ThO}_2 : \text{UO}_2$ от 5 до 6). Клевеит (нивенит) и бреггерит — разновидности уранинита, в которых ThO_2 присутствует в количестве от 3 до 14%. В торьяните и его разновидностях помимо тория и урана присутствуют редкоземельные элементы (до 8—13%) и в основном радиогенный свинец (до 13%). Кроме того, встречаются примеси Fe, Zr и в очень небольших количествах Ca, Mg, Mn и Hf. На Мадагаскаре обнаружен аморфный (криптокристаллический) торьянит, сходный с настураном [11]. Подмечено, что урансодержащий торьянит (ураноторьянит) менее устойчив к выветриванию ($\text{U}^{+4} \rightarrow \text{U}^{+6}$), чем торьянит, относительно мало содержащий в своем составе урана [9].

Торьянит принадлежит к кубической сингонии; твердость 6—7,5; хрупкий; удельный вес 8,0—9,7; цвет от темно-серого до коричнево-черного и черного; блеск полуметаллический смолистый.

Торьянит встречается в пегматитах, связанных с гранитами и сиенитами, иногда в карбонатитах, в скарноподобных образованиях и россыпях [9, 11]. В качестве акцессорного минерала торьянит обнаружен в граните Мафур в Конго [9]. Добывается торьянит из скарнов (Мадагаскар) и в весьма небольших количествах из пегматитов и некоторых аллювиальных, элювиальных и морских россыпей (Цейлон, Мадагаскар).

ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОРЯ

Несмотря на относительно высокое содержание тория в литосфере, известные к настоящему времени ториевые месторождения ограничиваются сравнительно небольшим кругом геологических образований, значительно меньшим, чем, например, для урана. Это объясняется как геохимическими свойствами, в частности, особенностями миграции тория, так и, вероятно, еще сравнительно малой изученностью торьеносности многих территорий в различных странах и недостаточной разработанностью поисковых и оценочных критериев на месторождения тория.

До недавнего времени были известны только современные прибрежно-морские и аллювиальные россыпи монацита и торийсодержащие гранитные пегматиты [29]. За последние 6—12 лет в результате широких поисковых и разведочных работ, проведенных во многих странах, положение существенно изменилось: найдено много новых ториевых и торийсодержащих комплексных месторождений, в том числе месторождений новых типов [4, 5, 9, 11, 12, 13, 15, 19, 27, 37—39 и др.]. Однако большинство этих месторождений или рудопроявлений еще не эксплуатируется и может пока рассматриваться только как потенциальные источники тория.

Вследствие малой изученности дать вполне разработанную генетическую классификацию типов месторождений тория пока не представляется возможным. Классификация месторождений

тория, предложенная В. Н. Котляром и Б. В. Кристалным [37], не является, на наш взгляд, удачной и включает ряд типов, которые по существу требуют дальнейшего подразделения.

По имеющимся в настоящее время данным можно выделить следующие девять генетических групп месторождений и рудопроявлений тория.

I. Эндогенные

1. Магматические (собственномагматические).
2. Мигматитовые.
3. Пегматитовые.
4. Карбонатитовые.
5. Пневматолито-гидротермальные и гидротермальные.

II. Экзогенные (россыпи)

Четвертичные (главным образом современные), третичные и мезозойские:

6. Элювиальные (остаточные).
7. Аллювиальные.
8. Прибрежно-морские (и дельтовые).

Древние (докембрийские):

9. Ископаемые, по-видимому, прибрежно-морские и дельтовые, метаморфизованные.

В каждой из выделенных групп может быть несколько типов месторождений и рудопроявлений. Ниже дается краткая характеристика отдельных наиболее важных месторождений и рудопроявлений или рудных районов в качестве примеров типов месторождений и рудопроявлений тория по перечисленным выше генетическим группам.

1. Магматические месторождения. Месторождения и рудопроявления тория этой группы слабо изучены. Они представлены в Нигерии в районе плато Джос массивами торит- и колумбит-содержащих гранитов¹ (разрабатывающихся на ниобий) и массивами альбит-рибекитовых щелочных гранитов с торитом, пироксеном (содержащим 3,3% ThO_2) и монацитом. Для торит-колумбитовых гранитов характерно постоянство отношения между торитом и колумбитом [11]. В альбит-рибекитовых гранитах в среднем содержится 0,03% ThO_2 , 0,012% U_3O_8 и 0,33% Nb_2O_5 [4, 11].

В ряде стран встречаются массивы пегматоидных и гибридных гранитов и щелочных сиенитов, обогащенных монацитом, торитом и пироксеном, которые, так же как и щелочные граниты Нигерии, содержат в среднем сотые доли процента тория. Все эти массивы нигде в настоящее время на торий не разрабатываются,

¹ Добыча колумбита в Нигерии составляет около 95% производства этого минерала в капиталистических странах. На отдельных участках содержание колумбита в гранитах достигает 4—5 кг/м³ [27, 39].

но рассматриваются некоторыми авторами как практически неограниченные потенциальные источники весьма бедного ториевого и уранового сырья. Небольшие разработки монацита из гранито-гнейсов и мигматитов велись еще в конце прошлого столетия в Северной Каролине (США), но были прекращены вследствие явной нерентабельности. Породы содержали монацит в среднем около 2 кг/т [29].

К типично магматическим относятся известные рудопроявления лопаритсодержащих нефелиновых сиенитов и щелочных габброидов (луавритов, уртитов, ийолитов, малиньитов и др.) в виде пластообразных стратифицированных интрузивных залежей, содержащих титан, ниобий, редкоземельные элементы, тантал и торий. Образование их связывается с кристаллизационной дифференциацией щелочной магмы [14, 27, 29, 39]. В лопарите содержится 0,5—0,6% окиси тория [20]. Однако переработка таких руд сопряжена с известными технологическими трудностями.

Урано-ториевые магматические рудопроявления, связанные также с нефелинсиенитовой ультращелочной интрузией, недавно изучены в Юго-Западной Гренландии [15]. Нефелиновые сиениты (в основном луавриты) массива отличаются повышенными содержаниями урана, в среднем 0,01—0,02%, и тория — в три-четыре раза больше, чем урана. Главным носителем радиоактивных элементов является пороодообразующий минерал эвдиалит. В нескольких местах в массиве луавритов обнаружена локальная относительно более высокая концентрация урана и тория, составляющая для некоторых из этих участков в среднем соответственно 0,036—0,057% и 0,054—0,192%. В отдельных пробах содержание урана достигает 0,23%, а тория — 0,6%. В зонах перекристаллизации с замещением эвдиалита встречается стинструпин (силикат сложного состава, содержащий 2—7% тория), монацит и желтовато-зеленый ториианитоподобный минерал. Оценки промышленного значения данных рудопроявлений не приводятся. Эксплуатационные работы не проводились.

Необычного типа урано-ториевое месторождение Росс-Адамс на Аляске [13] является, по-видимому, собственномагматическим, переходным к постмагматическому. Месторождение локализовано в небольшом штоке щелочного гранита верхнемелового или третичного возраста. Рудное тело несколько наклонно, неправильной веретенообразной формы, размером до 100 м в длину и 12 м в ширину, рассечено несколькими сбросами. Ураноторит и уран-содержащий ториианит являются главными рудными минералами и сопровождаются гематитом, кальцитом, флюоритом, пиритом и галенитом. Рудные урано-ториевые минералы находятся в виде вкрапленников непосредственно в щелочном граните, а также в тонких прожилках. Средняя часть рудного тела, сложенная богатыми рудами (более 0,5% U_3O_8), окружена зоной мощностью до 6 м, содержащей менее 0,5% U_3O_8 . В большей части месторождения торий только несколько преобладает над ураном, а в южной

части рудного тела отношение тория к урану достигает 7 : 1. Месторождение разрабатывается открытыми работами — карьером; с июля 1957 г. по январь 1958 г. было добыто около 15 000 m^1 руды, содержащей 0,8% U_3O_8 . О содержании тория в добытой руде данные не приводятся. Вероятно, в ежегодно добываемой руде содержится 200—300 m окиси тория.

2. Мигматитовые месторождения. Эти месторождения и рудопроявления тория, связанные с гранитными и пегматитовыми инъекциями, во многих отношениях сходны с пегматитами, но могут иметь значительно больший масштаб [11]. При возникновении мигматитов ² (по А. Н. Заварицкому) процессы собственномагматические сливаются с процессами метаморфизма. Но, связывая привнос рудного вещества с инъекцией магматического расплава, богатого летучими компонентами, месторождения тория в мигматитах правильнее будет отнести к эндогенным, а не к метаморфогенным, к которым их относят В. Н. Котляр и Б. В. Кристальный [37]. В некоторых случаях пегматитовые и мигматитовые (пирометасоматические) образования имеют взаимные переходы, а в других — различие между ними становится спорным [9].

Мигматитовые месторождения и рудопроявления распространены преимущественно на архейских щитах Индии, Канаде (Саскачеван), Бразилии, Западной Африке, в США (Северная Каролина) и в ряде других районов мира, но нигде в настоящее время не разрабатываются. Близки по условиям образования к мигматитам и некоторые рудопроявления, залегающие в биотитовых сланцах — лептитях. Главным торийсодержащим минералом в этой группе месторождений является монацит, но иногда присутствует и ураноторит; в некоторых мигматитах торий частично концентрируется также в апатите.

Наиболее богатое и, вероятно, крупное по запасам месторождение монацитсодержащих мигматитов найдено в южной части шт. Траванкур-Кочин в Индии. Мигматиты здесь содержат (по результатам анализов нескольких проб богатой руды) до 18% монацита; в монаците 10,7% ThO_2 [4, 11]. Ч. Дэвидсон считает, что, если потребность в тории возрастет, это месторождение может успешно конкурировать даже с известными траванкурскими прибрежно-морскими монацитсодержащими комплексными россыпями.

Вторым интересным примером рудопроявлений этой группы являются торий- и урансодержащие мигматиты и тесно связанные с ними пегматиты на севере провинции Саскачеван в Канаде [40]. Одно из наиболее богатых торием рудопроявлений близ оз. Аппер-Пик представляет собой пологопадающую радиоактивную зону

¹ Американские и английские данные по всей работе приводятся в коротких тоннах (1 m = 907 кг).

² Мигматитами обычно называют сложные породы, возникшие вследствие инъекции магмы при активной роли летучих компонентов в уже существовавшие, чаще метаморфические, породы (гнейсы и другие). Мигматиты характеризуются полосчатой текстурой.

в архейских гнейсах, мощностью от 2 до 6 м; прослеженная выработка длина зоны превышает 45 м. Зона состоит из тонкозернистой (мигматитовой) и грубозернистой (пегматитовой) кварц-полевошпатово-биотитовой породы. Наиболее оруденелые участки содержат много биотита, монацита и апатита. Эти минералы концентрируются главным образом в тонких прослойках и прожилках, мощностью 2—3 мм. Монацит содержится в два раза больше, чем апатита. Анализы двух проб из радиоактивной зоны дали следующие результаты: 0,35 и 2,60% ThO_2 ; 0,01 и 0,04% U_3O_8 ; 2,8 и 18,3% P_2O_5 соответственно.

На границе Южной Родезии и Южно-Африканского Союза обнаружены мигматиты, обогащенные торитом, ортитом и эвксенитом. В Капской провинции Южно-Африканского Союза в инъекционных гранито-гнейсах и мигматитах ортит, сопровождаемый небольшими количествами монацита и циркона, найден в количествах, пригодных для эксплуатации [7]. В Сьерра-Леоне много мигматитов, обогащенных монацитом с высоким содержанием тория [9].

3. Пегматитовые месторождения. Гранитные торий- и урансодержащие пегматиты (II и отчасти I и III типы по А. Е. Ферсману) весьма многочисленны, они распространены на всех континентах, но чаще всего образуют небольшие рудные тела или являются непромышленными из-за низкого содержания радиоактивных минералов. Разрабатываются на уран и торий лишь в редких случаях в весьма малых масштабах и главным образом попутно, при добыче из пегматитов полевого шпата, кварца и слюды. Основными торий- и урансодержащими минералами пегматитов являются монацит, уранинит, ураноторианит, ураноторит, ортит, эвксенит — поликраз, давидит, браннерит, фергюсонит, самарскит, гадолинит, бетафит, циртолит, карбуран [9, 11, 14, 16].

Наиболее известны пегматитовые поля Норвегии, Бразилии, Мадагаскара, Цейлона, Швеции, Канады, США, Гренландии, Индии. В первых пяти, по-видимому, было добыто в прежние годы относительно большее количество торийсодержащих руд. Однако в каждом из названных пегматитовых полей вряд ли было получено руды более нескольких десятков тонн в пересчете на торий.

Среди пегматитовых месторождений мира особое место занимают в настоящее время крупные по разведанным запасам и довольно богатые ураном и торием пегматитовые месторождения района Банкрофт на юго-востоке провинции Онтарио в Канаде [41—45]. Основными радиоактивными минералами этих пегматитов являются уранинит, местами переходящий в торианит, и ураноторит, ассоциирующие с цирконом, ортитом, магнетитом, сфеном, апатитом, молибденитом и некоторыми другими минералами. Жильными минералами являются: микроклин — пертит, натриевый плагиоклаз, кварц, кальцит, флюорит, пироксен и роговая обманка. Кальцит и флюорит в некоторых, особенно наиболее

обогащенных торием и ураном пегматитах, накапливаются в значительных количествах. Вследствие этого данные пегматиты можно называть кальцит-флюоритовыми. Во всех месторождениях района торий встречается в тех же минералах, что и уран, хотя в одних месторождениях он преобладает, в других — уступает урану. Рудные тела обычно имеют столбообразную форму, прослеживаются на большую глубину и отличаются крупными размерами. Большинство их, включая все главные месторождения, залегает в породах кровли гранитных массивов — парагнейсах и метаморфических породах, богатых известью. Абсолютный возраст оруденения равен примерно 1000 млн лет.

Все промышленные месторождения района Банкрофт относятся к типу гранитных пегматитов, но с более или менее сильно развитыми процессами замещения вплоть до образования скарнов и с ассимиляцией вмещающих пород. Влияние вмещающих пород выразилось, в частности, в образовании ряда не свойственных гранитным пегматитам минералов. Очевидно, имело место и наложение гидротермальной минерализации. Проявлен литологический и структурный контроль оруденения. Некоторые канадские геологи относят эти пегматиты к «низкотемпературным», характеризующимся обилием горячих растворов, другие [43] подчеркивают проявление процессов ультраметаморфизма, третьи [9] называют их сиенитовыми пегматитами, переходными к гранитным, а В. С. Домарев [41] считает их даже вообще не пегматитами, а гидротермальными образованиями. Однако нам представляется, что по комплексу признаков урано-ториевые пегматиты района Банкрофт правильнее классифицировать как гранитные пегматиты линии скрещения (по А. Е. Ферсману), имея в виду активное влияние вмещающих пород на процессы рудообразования.

Месторождения Банкрофт в последние годы успешно эксплуатируются в основном на уран; действуют четыре рудника, дающие более 4000 *т* руды в сутки. Руда месторождений комплексная, содержит уран (в среднем 0,1 %), торий (0,025—0,2 %), цирконий, редкие земли и ниобий. Полагают, что в некоторых месторождениях, которые в настоящее время на уран не разрабатываются, содержится значительно больше тория. Разведанные запасы урано-ториевой руды составляют около 11 млн *т*. К 1963 г. предполагается отработать 7 млн *т* руды. По последним сообщениям [46], в рудах рудника Бикрофт, одного из основных в районе, на одну часть U_3O_8 содержится от одной до двух частей ThO_2 . В 1958 г. в течение четырех месяцев на небольшой фабрике производилось опытное извлечение тория.

Сиенитовые пегматиты связаны обычно с массивами щелочных (кальевых) сиенитов и являются по минеральному составу переходными между гранитными и нефелинсиенитовыми пегматитами. Э. Хейнрих [9] приводит примеры сиенитовых торийсодержащих пегматитов, приуроченных к необычной ассо-

циации интрузий — нефелинсиенитовой с гранитной. Торийсодержащие минералы в них представлены главным образом пирохлором, эшинитом, чевкинитом, цирконом, циртолитом и торитом; иногда присутствует ксенотим [9, 14, 27, 39].

Пегматиты эти мало распространены и менее изучены, чем гранитные. Значительные месторождения типа сиенитовых пегматитов не известны. Рудопроявления с радиоактивной минерализацией отмечаются в Норвегии, Канаде, США.

Нефелинсиенитовые пегматиты развиты в ряде районов (Южная Гренландия, Канада, Норвегия (Лангезунд-фиорд) и др.) в связи с интрузиями щелочных нефелиновых сиенитов и других щелочных пород, богатых натрием; иногда они имеют довольно обильную ториевую и редкоземельную (существенно цериевая группа) минерализацию в виде пирохлора, торита, эшинита, циркона, сфена, лопарита, ловчоррита, ортита, ксенотима, кнопита (Са, Се) (Ti, Fe) O₃, торийсодержащего апатита и других минералов [9, 14, 39]. Однако как ториевые месторождения они слабо изучены.

4. Карбонатитовые месторождения. Комплексные редкометалльные карбонатитовые месторождения, по мнению ряда исследователей, скорее всего являются метасоматическими образованиями, генетически связанными с щелочными — ультраосновными интрузиями (нефелиновыми пироксенитами). Карбонатиты состоят на 80—90% из карбонатов кальция, магния и железа, они разнообразны по редкометальной минерализации, составу вмещающих пород, по форме (трубообразные тела, дайки, метасоматические залежи) и размерам рудных тел, достигающих иногда на выходах нескольких квадратных километров. В последние годы они приобрели крупное промышленное значение главным образом как источники добычи ниобия и редкоземельных элементов; некоторые из карбонатитов эксплуатируются на апатит и вермикулит.

Минералами, содержащими торий, являются пирохлор (0,1—4,5% ThO₂), монацит (обычно относительно бедный торием), ураноторианит, бастнезит и паризит (некоторые разновидности), торит и др. Торий присутствует в рудах обычно в сотых и иногда в десятых долях процента (редко больше) и может извлекаться попутно; урана содержится значительно меньше, чем тория. Запасы руд часто оцениваются в миллионах и десятках миллионов, а иногда и в первых сотнях миллионов тонн [4, 11, 17, 27]. Но в связи с трудностями технологии переработки карбонатитовых руд торий из них еще не извлекается. Месторождения этой группы могут рассматриваться пока лишь как поистине огромный потенциальный резерв сырьевых ресурсов тория в комплексных рудах.

Месторождения и рудопроявления карбонатитов широко распространены в странах Центральной и Восточной Африки (Уганда, Кения, Танганьика, Ньясаленд, Северная и Южная Родезия),

в Нигерии, Южной Африке, Бразилии, США, Канаде, Норвегии, Швеции, ФРГ.

Наиболее крупными представителями типа редкоземельных карбонатитов с бастнезитом, монацитом ($1-3\% \text{ ThO}_2$) и торитом являются месторождения в районе Маунтин-Пасс в Калифорнии. Бастнезит здесь содержится в пределах $5-15\%$ (местами выше 60%); прогнозные геологические запасы руд оцениваются в 90 млн *t* (около 4 млн *t* в пересчете на сумму окисей редких земель). Торий в рудах месторождений этого района присутствует в количестве $0,01-0,55\%$, местами до 6% [5, 9, 11, 47]. В наиболее крупном месторождении Сульфид-Куин содержание окиси тория варьирует в пределах $0,01-0,16\%$ (местами более 2%); содержание окиси урана нигде не превышает $0,02\%$ [9]. Небольшая часть запасов характеризуется средним содержанием окиси тория в 1% . Месторождения разрабатываются на редкие земли; одновременно извлекаются барит, флюорит и целестин. Ежегодно добывается более 10 000 *t* бастнезита [48]. О попутном извлечении тория сообщений нет.

Примером крупного месторождения пироклорсодержащего карбонатита служит недавно открытое в Кении месторождение Мрима, руды которого содержат $0,7-2,7\%$ пироклора (в последнем до $3\% \text{ ThO}_2$). Кроме пироклора, присутствует монацит, содержащий всего $0,4-1\% \text{ ThO}_2$. Запасы руд только верхней части месторождения (коры выветривания) оцениваются в 42 млн *t* [9, 11]. В другом подобном месторождении пироклорсодержащего карбонатита, залегающего в коренных породах, — в руднике Мбейя в Танганьике, — содержание окиси тория в пироклоре колеблется в пределах $0,2-2,5\%$, в среднем предполагается не менее 1% . Крупные месторождения пироклорсодержащих карбонатитов известны также на острове Чилва (Ньясаленд) и в Сукулу (Уганда). Запасы пироклора в карбонатитах Уганды оцениваются в 85 тыс. *t* при содержании в нем $0,37-2,86\% \text{ ThO}_2$ [9]. Карбонатитовая руда Северной Родезии содержит $0,1\%$ окиси тория.

Весьма интересный по комплексной редкометальной минерализации карбонатит с ураноторианитом ($16\% \text{ UO}_2$ и $60\% \text{ ThO}_2$), сульфидами меди и бадделентом (ZrO_2) известен в Палабора (Северный Трансвааль) [4, 7, 11]. Трубообразное вертикально падающее тело карбонатита состоит из доломитизированного кальцита и окружено концентрическими зонами ультраосновных или основных и щелочных пород, контактирующих с вмещающими карбонатитовый комплекс архейскими гранитами. Ураноторианит представлен эвгедральными мелкими ($\sim 0,3$ мм) кристалликами, неравномерно рассеянными главным образом в кальците, и ассоциирует с магнетитом, гумитом (силикат магния), апатитом, флогопитом, биотитом, бадделентом и сульфидами меди. Карбонатит разведан на глубину более 200 м, но одна скважина подсекла рудное тело на глубине около 600 м.

Запасы руды подсчитаны на глубину 300 м и составляют 300 млн *т* при среднем содержании в руде окиси тория только в 0,023%. Однако разведкой установлено, что в более обогащенной ураноторианитом центральной части рудного тела и особенно в карбонатитовой брекчии среднее содержание окиси тория выше и составляет около 0,05%, а запасы руды — 50—60 млн *т*. Пересчет общих запасов на окись тория дает около 70 тыс. *т*, и в обогащенной центральной части рудного тела — 25 тыс. *т*. Месторождение не разрабатывается, но оценивается Д. Пайком [7] как потенциальный попутный источник получения тория при возможной эксплуатации его на медь.

Весьма крупные и богатые месторождения торийсодержащих комплексных пироксеновых руд, вероятно, карбонатитового типа (трубообразные тела), найдены в 1954 г. в шт. Минас Жераэс в Бразилии [49]. В месторождении у Баррейро де Аракс (бассейн р. Паранаиба) разведанные на глубину первых 45 м запасы руды, содержащей примерно 5% пироксена, составляют 186 млн *т*, или более 9 млн. *т* пироксена. Приводится следующий состав пироксена: 54% Nb_2O_5 , 16% CaO , 9% ThO_2 (!? — И. Ч.), 6% $[\text{Ce}_2\text{O}_3]$, 6% MnO_2 , 5% FeO , 2% ZrO_2 , 2% TiO_2 , 0,9% MgO и 0,22% окиси урана. Запасы пятиокиси ниобия оцениваются в 4 млн *т*, окиси тория — 130 тыс. *т*, окисей редких земель — 60—90 тыс. *т* и окиси урана — 60 тыс. *т*¹. Другие, по-видимому, подобного же типа месторождения ниобия, тория и урана в Пилюс и Тапира (муниципалитет Сакраменто) в том же штате являются еще более значительными и богатыми пироксеном. Запасы руды, содержащей приблизительно 10% пироксена, составляют 200 млн *т*. Данные по содержанию и запасам тория не приводятся.

5. Пневматолито-гидротермальные и гидротермальные месторождения. Жильные и контактово-метасоматические пневматолито-гидротермальные и гидротермальные месторождения и рудопроявления тория в последние годы найдены в ряде районов мира. Они весьма различны по типам минерализации и геологической обстановке. Очевидно, среди них встречаются и низкотемпературные образования [9]. Большинство их пространственно и генетически связано с сиенитовыми и гранитными щелочными интрузиями. Главными торийсодержащими рудными минералами жильных месторождений являются торит или его разновидности и монацит; местами встречается ксенотим. Основные жильные минералы: карбонаты, кварц, барит, реже, флюорит. Торийсодержащие минералы обычно ассоциируют с окислами железа, нередко с апатитом,

¹ Соотношение цифр запасов по металлам не пропорционально указанному содержанию их в пироксене, что может быть связано с иным средним составом пироксена и наличием других рудных минералов. Простой расчет показывает, что в пироксене в среднем должно содержаться не более 1,5% ThO_2 и в руде в среднем только 0,07% ThO_2 .

сульфидами железа, меди, свинца [4, 5, 9, 11, 37]. Ферриторит, торит, монацит и ксенотим встречаются иногда в грейзенах и жилах вместе с полиметаллами и оловом [19].

В США (штаты Колорадо, Айдахо, Монтана, Калифорния и др.) известно несколько сотен главным образом карбонатных, баритовых и кварцевых жил и минерализованных зон с торитом. Характерно присутствие в жилах больших или меньших количеств окислов железа и нередко также сульфидов меди и железа и флюорита. Отдельные месторождения, например в районе Паудерхорн (Колорадо), являются довольно крупными по размерам и содержат в среднем около 0,5—1% окиси тория, местами до 4—6,6%.

Но большинство жил характеризуется более бедным оруденением, порядка 0,1—0,2% и менее окиси тория [4, 5, 11]. Р. Людвиг [50] предполагает, что обрабатываться будут месторождения, в рудах которых содержится 1% ThO_2 и больше. В связи с проектированием и строительством крупного завода изучается технология экономичной переработки колорадских торитовых руд. На некоторых месторождениях проводилась опытная отработка, добыты первые сотни тонн руды [50, 51]. По последним сообщениям, в 1958 г. начата промышленная добыча торитовых руд из месторождений Колорадо [52]. Промышленные запасы тория в жильных месторождениях торита в США, по оценке Р. Найнингера [53], составляют 10 000 т.

Уникальным по типу и весьма высокой концентрации монацита и тория является месторождение Стинкампскрааль в 80 км севернее Ванринсдорпа в Южно-Африканском Союзе, открытое в 1949 г. [7, 11, 51]. Месторождение относится к высокотемпературному гидротермальному типу (с наложением низкотемпературной минерализации) и представлено жилой, залегающей в гидротермально измененных архейских гранитогнейсах в крутопадающей зоне скалывания. Длина жилы 300 м, мощность на выходах немного более 4 м; на глубине около 30 м жила раздувается до 10-м мощности. На глубину (по падению) жила прослежена до 130 м и скважина не вышла из руды. Жильная порода состоит из тонкозернистого (средний размер зерен минералов около 0,5 мм) агрегата монацита и апатита, ассоциирующих с цирконом, магнетитом, кварцем, пиритом и халькопиритом. Оба фосфата и циркон выделились раньше минералов железа и меди.

Содержание монацита в руде (жильной породе) колеблется в пределах 20—75%; монацита в жиле больше, чем апатита. Среднее содержание окиси тория в монаците равно 8%. Среднее содержание окиси тория в руде варьирует в пределах 3—6% [7]. Одновременно с торием в руде присутствует около 5% меди, что еще более увеличивает промышленную ценность месторождения. Халькопирит, пирит и другие сульфиды извлекаются как попутные компоненты.

Разведанные запасы монацитовой руды месторождения составляют 250 000 т [7], что в пересчете на окись тория дает более

10 000 *т*. Найденные в районе Ванринсдорпа другие, аналогичные по типу, жильные месторождения монацита имеют значительно меньшие размеры и запасы руд. Месторождение Стинкампскрааль с 1953 г. интенсивно разрабатывается англо-американской компанией и является, вероятно, единственным в Южно-Африканском Союзе, где добываются руды тория и редких земель. К концу 1956 г. из месторождения было добыто 16 360 *т* чистого монацита [7]. Ежегодно добывается, по-видимому, около 8000 *т* монацитового концентрата, содержащего 55% суммы окисей редких земель и тория, экспортируемого в основном в США и относительно немного в Англию [11, 37, 51, 54]¹.

Ториевое убогое оруденение скарнового (контактово-метасоматического) типа недавно установлено в крупном урановом месторождении Мэри Кетлин в Квинсленде (Австралия). Типичной рудой здесь является ортитсодержащий гранат-диопсидовый скарн. Ортит имеет незначительную радиоактивность. Главными урановыми минералами служат уранинит, настуран и давидит; присутствуют также сульфиды и ряд редкоземельных минералов [9]. В каких минералах присутствует торий, точно не указывается, но отмечается, что выдерживается постоянство отношения $U : Th = 5 : 1$ [56]. Запасы руды оцениваются в 6,6 млн *т* при среднем содержании U_3O_8 0,143 % [57] или, по другим данным [58], более 2,5 млн *т* при среднем содержании U_3O_8 0,20 %. Более ранние сообщения о высоком содержании окиси урана в рудах Мэри Кетлин (0,5—0,6%), по-видимому, относились лишь к отдельным участкам. Следовательно, среднее содержание тория в этом месторождении составляет только 0,03—0,04%, а потенциальные запасы — более 2000 *т*. Месторождение в 1958 г. начали эксплуатировать; суточная производительность предприятия более 1100 *т* руды. Торий, очевидно, не извлекается.

Близкие по типу к скарновым месторождения ураноторианита в ассоциации с флогопитом, приуроченные главным образом к парапироксенитам, залегающим в кристаллических архейских сланцах, были открыты в 1953 г. в южной части о. Мадагаскар, близ Форт-Дофин [51, 59—61]. Они представлены несколькими сотнями небольших залежей, запасы руд в каждой из которых исчисляются цифрами от нескольких сотен до более 150 000 *т*, при среднем содержании ураноторианита от 0,1 до 0,6%. Французы с 1954 г. разрабатывают несколько месторождений карьерами. Ценность руд в настоящее время в основном определяется содержанием урана, а не тория. Мадагаскарский ураноторианит содержит примерно 60—70% тория и 10—20% урана. При эксплуатации применяется дробление руд и последующее гравитационное

¹ В статистическом справочнике [55] указывается, что в 1955 г. в Южно-Африканском Союзе было добыто 12 000 *т* монацита. Можно предполагать, что эта цифра относится к данному месторождению. Но она не подтверждается другими источниками.

обогащение. Кондиционными считаются концентраты с 10% урана [61].

Полученные богатые ураноторианитом концентраты содержат в среднем 60% тория и 12% урана. Они перерабатываются во Франции на заводе в Буше. Если в 1954 г. было вывезено только 20 *t* ураноторианита, то в последующие годы из мадагаскарского ураноторианита на этом заводе ежегодно получалось от 250 до 300 *t* тория в виде нитрата тория и 50—60 *t* урана [62]. Разведанные промышленные запасы ураноторианита (только для открытых работ) незначительны; полагают, что к 1963 г. они будут полностью отработаны [63]. Однако перспективные запасы руд (в том числе для подземных работ) оцениваются как весьма значительные. В настоящее время считается, что рентабельной может быть только добыча открытым способом.

Своеобразное по типу, по-видимому, гидротермальное ураноториевое месторождение Рекспар недавно открыто и разрабатывается в южной части Британской Колумбии и Канаде [44]. Минерализация в виде ураноторита и настурана приурочена к брекчированной части подошвы пластообразной пологозалегающей залежи трахита. Мощность каждого из двух примерно одинаковых по размерам рудных тел, составляющих месторождение, в среднем 17—20 *m*. Общие запасы руды оцениваются в 1,7 млн *t* при среднем содержании 0,1% U_3O_8 и 0,1% ThO_2 . Производительность рудника 750 *t* руды в сутки.

Отечественные эндогенные месторождения торийсодержащих руд относятся к весьма необычному пневматолито-гидротермальному грейзеновому типу и отличаются сложной многоэтапной минерализацией [19]. Ферриторит, торит, монацит (в том числе богатый иттриевыми редкими землями) и ксенотим ассоциируют с касситеритом, сфалеритом, галенитом и пиритом. Рудная минерализация приурочена на одном из месторождений к мелкозернистым кварц-мусковит-флюоритовым грейzenам с турмалином и редким топазом. Грейзены развиты вдоль зон дробления в штоке гранофира (первично сиенит) варисского возраста. На другом участке среди хлоритизированных сланцев минералы тория распространены в линзах пирит-галенит-сфалеритовых руд, содержащих также магнетит, гематит, касситерит, халькопирит, реже молибденит и шеелит. Жильные минералы представлены кварцем, черным иттрийсодержащим флюоритом, серицитом, хлоритом, ортоклазом, биотитом, карбонатами. В месторождениях отмечаются паризит, в том числе богатый иттриевыми редкими землями иттропаризит, малакон и ряд других минералов.

6. Элювиальные (остаточные) россыпи. Обычно они связаны с латеритной и каолиновой корой выветривания в основном мезокайнозойского возраста, образовавшейся на мигматитах, карбонатитах, пегматитах, гранитах и сиенитах (а также за счет оловорудных жил), обогащенных монацитом, пирохлором, торитом, ториианитом или другими торийсодержащими минералами. Наряду

с собственно элювием во многих случаях какую-то роль в образовании россыпей, очевидно, играет и делювий ториеносных пород. Россыпи данного типа известны в ряде районов мира, но эксплуатация их на торий производится лишь в весьма малых масштабах; попутно при разработке коренных месторождений добываются иногда торинанит, торит и монацит (Мадагаскар, Малайя, Нигерия, Южная Африка, Индонезия, Цейлон). Так, например, на Мадагаскаре рентабельно отрабатываются элювиальные (равно как и аллювиальные) россыпи при содержании ураноторинанита, не превышающем 0,1—0,15% [61].

Некоторые латериты Южной Индии и Сьерра Леоне, образовавшиеся главным образом за счет мигматитов, содержат монацит в количестве около 9 кг/м³. Ч. Дэвидсон [11] считает это при современных ценах на монацитовый концентрат нижним промышленным пределом для «латеритизированных» гранитов. В странах Восточной и Центральной Африки остаточные продукты выветривания, покрывающие карбонатиты, часто очень богаты пироксеном. На массивах колумбит-и торитсодержащих гранитов Нигерии образуются элювиальные россыпи, обогащенные торитом и колумбитом.

7. Аллювиальные, в основном долинные (иногда террасовые), россыпи. Образуются за счет элювиальных и делювиальных продуктов выветривания гранитов, гнейсов, мигматитов и пегматитов, редко — за счет монацитоносных осадочных пород. Эти россыпи широко распространены на всех континентах, но разрабатываются лишь немногие из них, преимущественно крупные. Рудными (шлиховыми) торийсодержащими минералами являются главным образом монацит, реже торит, эвксенит, торинанит и некоторые другие. Аллювиальные россыпи характеризуются песками и гравиями, как правило, с относительно невысокими по сравнению с песками морских россыпей концентрациями монацита и других торийсодержащих минералов. Содержания монацита обычно измеряются только сотнями граммов или первыми килограммами на кубометр породы. Лишь в редких случаях, например в Бразилии, встречаются небольшие, но очень богатые монацитом россыпи (разрабатываются вручную).

В последние годы весьма видное место в производстве монацита в капиталистических странах заняли аллювиальные россыпи США, расположенные главным образом в округе Валли, в центральной части шт. Айдахо, где монацит, эвксенит и торит вместе с сопутствующими минералами — ильменитом, магнетитом, цирконом, колумбитом, гранатом, сфеном и золотом — извлекаются драгами [4, 5, 11, 51, 64, 65]. Видимо, несколько меньшую роль в добыче монацита играют аллювиальные россыпи Северной и Южной Каролины, Нью-Мексико, Вайоминга, Джорджии, Калифорнии и некоторых других штатов.

В 1953 г. из россыпей Айдахо было добыто 2500 т монацитового концентрата и к 1956 г. планировалось довести добычу примерно

до 25 000 *t* в год, причем это должно было еще не полностью покрыть общую потребность США в редкоземельно-ториевом сырье [66, 67]. По другим данным [68], все россыпи США в 1953 г. дали 3000 *t* монацита и к 1956 г. предполагалось увеличить добычу в семь раз. Однако И. Франклин и Д. Эйго [51] упоминают о снижении в 1954 г. объема разработок россыпей в Айдахо в связи с импортом более дешевого бразильского и южноафриканского монацита. Но в более позднем сообщении [69] по существу подтверждается резкое увеличение добычи монацита из аллювиальных россыпей, так как указывается, что два завода ежегодно перерабатывают 10 000 *t* монацита и что это составляет 50% производимого в США монацита. В 1958 г. происходило дальнейшее развитие горных работ в Айдахо [52]. Учитывая, однако, значительные количества импортируемого в США монацита и ориентировочные данные о производственных мощностях американских заводов по производству редких земель и тория [30], правильнее будет предположить, что собственная ежегодная добыча монацита в США из аллювиальных россыпей, вероятно, еще не достигла 25 000 *t*, как предполагалось, но составляет все же не менее 12 000—15 000 *t* в год.

Содержание монацита в россыпях Айдахо колеблется от 200—300 г/м³ до первых килограммов на кубический метр песков (иногда выше) при переменных количествах других полезных компонентов. Мощности отдельных россыпей достигают 10 м и более, общий запас песков оценивается примерно в 160 млн м³ [9]. В разрабатываемых россыпях района Каскейд в среднем содержится 0,9 кг/м³ монацита при 24 кг/м³ ильменита. Эвксенит в некоторых россыпях Айдахо присутствует в количестве до 0,6 кг/м³, ураноторит — до 0,3 кг/м³ [4, 64]. Монацит россыпей этого штата отличается весьма малым содержанием окиси тория — всего 1,6—3,2% [9].

Аллювиальные россыпи Северной и Южной Каролины содержат около 0,1% (~ 1,5—2,0 кг/м³) монацита. В некоторых россыпях отмечаются заметные количества ксенотима. Сообщалось, что в Северной и Южной Каролине в 1957 г. попутно с монацитом было добыто несколько тонн ксенотима.

Недавно в шт. Вайоминг, близ г. Дубойс, найдено и подготавливается к дражной обработке новое крупное аллювиальное месторождение монацита с запасами в несколько миллионов тонн песков. По качеству руд это месторождение может оказаться самым лучшим в США россыпным месторождением; содержание монацита в нем предварительно оценивается¹ в 12—25 кг/м³. Более поздних сообщений об этом богатом монацитом аллювиальном месторождении не появлялось.

Весьма интересным по комплексу полезных минералов является аллювиальное россыпное месторождение Бер-Валли в Айдахо [65].

¹ «Майнинг рекорд», 8 авг. 1957 г., стр. 2.

Содержание тяжелых минералов в песках месторождения выражается в среднем следующими цифрами¹ (в г/м³):

Эвксенит (содержит 2,5—5% ThO ₂ и 2—16% U ₃ O ₈)	545
Монацит	265
Колумбит—танталит	100
Циркон	25
Ильменит	15 000
Магнетит	3 700
Гранат	6 900
Сумма	26 535

В небольших количествах присутствуют также фергусонит, браннерит, ксенотим и ильменорутил. Коренными источниками всех перечисленных минералов в россыпи в основном явились гранитные пегматиты и вмещающие их кварцевые монциты батолита Айдахо мелового возраста. Россыпь обрабатывается с 1955 г. драгами, в сутки добывается 150—200 *т* концентрата. Сообщается, что при современном уровне добычи предприятие обеспечено запасами на 30 лет. В пересчете на запасы эвксенита и монацита это примерно составит 30 000 и 15 000 *т*, а на годовую добычу — ориентировочно 1000 и 500 *т* соответственно. Месторождение Бер-Валли поставляет около 99% всей, в целом весьма небольшой, продукции тантала и ниобия (в виде эвксенита), получаемой внутри США.

Долинные речные россыпи с достаточно большими запасами песков считаются в США пригодными к дражной разработке, если в них содержится монацита не менее 1,5 кг/м³. Если присутствуют золото, колумбит, эвксенит, ильменит, рутил, циркон или другие полезные компоненты в количествах, представляющих промышленный интерес при комплексной добыче, то предельное содержание монацита может быть соответственно ниже. Монацит иногда попутно извлекается даже при содержании его в песках в 180—200 г/м³ [4, 11, 64].

Содержание окиси тория в монацитах американских месторождений изменяется обычно в пределах от 2,5 до 7,8% (встречаются монациты, содержащие только 1,6% ThO₂); содержание U₃O₈ — от 0,18 до 0,98% [5]. Общие промышленные запасы тория в монацитовых россыпях США оцениваются приблизительно в 40 000 *т* [53].

Более богатые аллювиальные россыпи найдены в Бразилии (Рио-Гранди-де-Норти и др.), некоторые из них содержат 0,25—1,5% (~ 4—30 кг/м³) монацита. Иногда в бразильских россыпях присутствуют торит, фергусонит, ксенотим, золото и алмаз [19, 29, 71]. Однако при наличии богатых прибрежно-морских комплексных россыпей бразильские речные россыпи пользуются меньшим вниманием и разрабатываются лишь наиболее богатые

¹ Использованы пересчеты из работы М. М. Константинова и Е. Я. Куликовой [70].

из них. Разведанные запасы монацита в богатых аллювиальных россыпях, пригодных к ручной разработке, составляют 150 000 *t*, или 13 400 *t* в пересчете на окись тория [37].

В Малайе, Нигерии, Индонезии, Боливии, Бирме, Таиланде и некоторых других странах аллювиальные и элювиальные касситеритовые россыпи содержат также ториевые минералы, главным образом монацит и торит, но извлекаются они в небольших количествах и не из всех россыпей. В Малайе через оловообогащительные заводы ежегодно проходит около 100—200 *t* окиси тория [11]. Торий заключен в основном в монаците, который извлекается из россыпей не полностью и перерабатывается на заводах лишь частично [51]. В россыпях Нигерии, расположенных главным образом на плоскогорье Джос, необогащенная оловянная руда содержит в среднем 0,4% ThO_2 ; извлекается только около 75 *t* окиси тория в год, а большая часть тория идет в отвалы; опробованные отвалы хвостов (около 30 000 *t* породы) содержат в среднем 0,7% ThO_2 [11, 72]. Торит (56% ThO_2) имеет в Нигерии относительно большее значение для попутного извлечения тория, чем монацит, содержащий 6,5% ThO_2 ; местами присутствует самарскит.

Аллювиальные россыпи Индонезии, расположенные главным образом на островах у восточного берега Суматры, попутно с касситеритом дают ежегодно около 300 *t* монацита, содержащего только 3,4% окиси тория [11, 37]. Россыпи образовались за счет разрушения юрских порфировидных биотитовых гранитов и связанных с ними пегматитов. Месторождения обрабатываются драгами; монацит является побочным продуктом, стоимость добычи которого включается в стоимость добычи олова [12].

Исследованиями Ч. Дэвидсона установлено, что в каждой оловянной россыпи мира содержится то или иное количество монацита. Монацит, часто сопровождаемый торитом, эвксенитом, самарскитом и цирконом, присутствует также во многих золотых россыпях; содержание его иногда значительно, но крупных и одновременно богатых монацитом россыпных месторождений золота не известно [11]. Золотоносные россыпи, содержащие монацит и другие минералы тория, распространены, в частности, в Конго, Сьерра Леоне, Северной Родезии, Колумбии, США [9].

Два года назад в Индии, в штатах Бихар и Западная Бенгалия, найдены новые, вероятно, крупнейшие в мире весьма интересного типа, аллювиальные россыпные месторождения монацита [73—76]. Месторождения приурочены к обширному пенеплену на северо-востоке Индийского щита и располагаются почти непрерывным маломощным покровом на площади, измеряемой несколькими сотнями квадратных километров.

Подстилают россыпи архейские ортогнейсы, инъекционные гнейсы и кристаллические сланцы, пронизанные аплиты-пегматитами. В подстилающих коренных породах, являющихся непосредственными источниками сноса, в качестве аксессуаров

присутствуют монацит, ильменит, колумбит-танталит и другие рудные минералы.

Месторождения представляют собой редкий и своеобразный тип аллювиальных россыпей, характеризующихся грубозернистыми песками, обогащенными монацитом, колумбитом, ильменитом, цирконом и рутилом. Мощность продуктивного пласта песков от 0,9 до 3,0 м в среднем 1,2 м. Продуктивные отложения выходят на дневную поверхность или залегают под маломощным почвенным слоем. По форме эти россыпи напоминают дельтовые отложения. Образование их индийские геологи [76] связывают с отложениями медленно текущих рек с малым уклоном русла, меандрировавших на пенепленизированной поверхности коренных пород, обогащенных монацитом и другими тяжелыми минералами. Однако потоки эти были достаточно многоводными и выносили глинистые и легкие песчаные частицы — кварц, полевые шпаты, слюды и т. д. Эти древние, предположительно нижнечетвертичного возраста аллювиальные россыпи прорезаются современными речными долинами, в меандрах которых в песках также нередко содержатся промышленные концентрации рудных минералов. Но основные запасы руды заключены в древнем аллювии.

В результате радиометрической съемки и разведки оконтурены участки песков высокого качества, содержащие от 4 до 10%, в среднем 4,3%, суммы тяжелых рудных минералов, при среднем содержании монацита — 1%; колумбита — 0,2%, ильменита — 1,1%, циркона — 0,4% и рутила — 0,2%. Участки песков среднего качества характеризуются содержанием 2—4%, в среднем 2,2%, суммы тяжелых рудных минералов, в том числе в среднем: монацита — 0,45%, колумбита — 0,11%, ильменита — 0,46%, циркона — 0,04% и рутила — 0,2%. Участки с более низким содержанием рудных минералов считаются непромышленными.

Подсчет запасов по всей площади распространения россыпей еще не закончен. Однако в одном из районов вычислено, что на одну квадратную милю ($\sim 2,5 \text{ км}^2$) приходится в среднем 34 800 т монацита в песках высокого качества, 15 660 т в песках среднего качества и соответствующие количества других минералов при средней мощности пласта песков 0,9 м [76]. Ранее опубликованные [73—75] общие прогнозные оценки запасов монацита в 3 300 000 т, по-видимому, уже близки или даже ниже цифр разведанных к 1958 г. запасов, если учесть разведанные площади.

Монацит содержит около 10% ThO_2 и 0,3% U_3O_8 , что составляет в пересчете на запасы (прогнозная оценка) более 300 000 т окиси тория и около 10 000 т окиси урана.

8. Прибрежно-морские (и дельтовые) россыпи. Предварительно их можно подразделить на три генетических типа: прибрежно-морские четвертичные, дельтовые (современные) и прибрежно-морские погребенные (третичные и мезозойские).

Прибрежно-морские береговые монацитсодержащие россыпи четвертичного возраста (главным образом современные)

являются наиболее важным промышленным типом мировых месторождений тория; в них сосредоточены сотни тысяч тонн запасов этого металла (миллионы тонн монацита). Прибрежно-морские россыпи образуются при некоторых благоприятных условиях в результате размыва коры выветривания монацитоносных гранитов, гнейсов, мигматитов и пегматитов или при размыве образованных ранее осадочных пород, содержащих монацит. Эти россыпи отличаются часто весьма высоким содержанием монацита (другие, менее стойкие торийсодержащие минералы практического значения почти не имеют) и, как правило, являются комплексными, одновременно обогащенными ильменитом, цирконом, рутилом, магнетитом, силлиманитом и другими нужными промышленности минералами при переменных отношениях между ними.

Рудный шликс (концентрат) чаще всего приурочен к хорошо отсортированным и отмытым прибрежным пляжевым пескам. Наряду с береговыми россыпями, там, где преобладают ветры определенного направления, образуются эоловые дюнные россыпи, обычно более бедные тяжелыми минералами, но часто также пригодные для разработки. Шлиховые минералы концентрируются, кроме того, в устьях рек, перегороженных намытыми морем барами. Кроме современных, образующихся в настоящее время россыпей, имеются прибрежно-морские пляжевые и дюнные четвертичного возраста россыпи, которые расположены большей частью близ современных, погребены под более молодыми осадками и отличаются от современных обычно большими мощностями, но часто относительно более бедным содержанием тяжелых минералов.

Для прибрежно-морских россыпей четвертичного возраста типичны весьма малые мощности прослоев, обогащенных рудными шлиховыми минералами, от нескольких миллиметров до нескольких десятков сантиметров и почти нигде не превышающие 1—1,5 м; они переслаиваются с бедными и практически безрудными песками. Россыпи располагаются с перерывами в узкой прибрежной полосе на протяжении десятков и сотен километров океанических и морских побережий [4, 5, 11, 19, 29, 34, 51, 61, 71, 77, 78].

Месторождения монацита прибрежно-морского типа известны на южном и восточном побережьях Индии, на восточных побережьях Бразилии, Австралии и Флориды (США), на западном и северо-восточном берегах Цейлона, в Индонезии, Бирме, в Южной Корее и КНДР, в КНР (на о. Тайване и на Шаньдунском полуострове), в Японии, на побережье Уругвая, на острове Тасмания, на Фолклендских островах, в ряде стран побережья Африки, на Мадагаскаре, в Испании, Италии и в других местах. В некоторых из названных районов найдены только бедные монацитом россыпи, зато в других — много богатейших комплексных россыпей, позволяющих получать дешевый монацитовый концентрат практически в любых количествах.

Прибрежно-морские россыпи монацита описывались в литературе еще с конца прошлого столетия, но много нового стало

известно лишь в последнее время. Новые данные опубликованы, например, о прибрежно-морских пляжевых и дюнных россыпях южного и юго-восточного побережья Мадагаскара [61, 79]. Запасы монацита в этих россыпях оцениваются в 30 000 *t* при 40 000 *t* запасов циркона и 700 000 *t* ильменита. Среднее содержание суммы тяжелых рудных минералов в песках невысокое (1—1,5%); монацит содержится в среднем, по-видимому, только в количестве 0,04—0,06%, местами достигая 0,8—2%. В монаците 6—9% окиси тория. Некоторые из россыпей уже разрабатываются.

Индия и Бразилия — две наиболее крупные и давно известные мировые провинции монацитосодержащих прибрежно-морских россыпных месторождений. До 1913 г. первое место в мировом производстве монацита занимала Бразилия, позднее, примерно до 1946 г., главным поставщиком этого минерала на мировой рынок стала Индия. Однако в отдельные годы как до 1946 г., так и после, в Бразилии добывалось больше монацита, чем в Индии. В последние несколько лет роль Индии и Бразилии в производстве монацита в основном выравнилась, но обе эти страны уступили первенство в добыче США и Южно-Африканскому Союзу.

Данные о суммарных разведанных запасах монацита в россыпях Индии и Бразилии, приводимые разными авторами, несколько противоречивы [9, 11, 34, 37, 51, 71, 73, 80]. Наиболее близкими к истине представляются нам цифры разведанных запасов монацита в 2,5 млн *t* (более 200 тыс. *t* ThO₂) для Индии и более 1 млн *t* (~ 60 тыс. *t* ThO₂) для Бразилии. Запасы монацита детально разведанных 16 россыпных месторождений Траванкура (на юго-западном побережье Индии) подсчитаны в сумме 1,4 млн *t* при 52 млн *t* запасов ильменита. Разведанные запасы монацита только в наиболее богатых бразильских россыпях, содержащих в песках 13—43% суммы тяжелых рудных минералов, в том числе 3,5% монацита, составляют более 160 тыс. *t*.

В Бразилии, по данным О. Леонардоса [37, 71], добывается ежегодно около 3000 *t* монацита. В одном из главных эксплуатирующихся месторождений Комаксатиба в Байя за весь период его разработки было получено 25 000 *t* монацита, содержащего 5—6% окиси тория [9]. Однако следует учесть, что монацит бразильских россыпей потребляется как внутри страны (завод перерабатывает 3000 *t* в год), так и экспортируется в США по правительственным контрактам [51]. Поэтому в действительности масштабы добычи могут быть значительно больше 3000 *t/год*. Правда, Ф. Катберт [12] утверждает, что с 1957 г. импорт в США бразильского монацита резко сократился.

Не менее 3000 *t* в год монацита добывается и в Индии [11, 37, 74]¹. Индия является, кроме того, единственной страной в мире, где добывается из россыпей чералит, хотя, вероятно, в небольших количествах. Монацит и чералит потребляются главным образом

¹ См. также «Атом Индастри», январь 1957 стр. 3.

индийской промышленностью; экспорт монацита с 1948 г. запрещен правительством Индии, однако небольшие партии монацита из Индии поступают на мировой рынок (по правительственным контрактам).

Промышленное значение других районов мира, где развиты прибрежно-морские россыпи, невелико. В Южной Корее, например, в 1953 г. было добыто 760 *т* монацита [81], близкие этой цифре количества были также получены в 1954 и 1955 гг. Из бедных россыпей Флориды добывается ежегодно более 1000 *т* монацита (попутно при разработке россыпей на ильменит, рутил и циркон). Австралия, где прибрежно-морские россыпи в крупных масштабах разрабатываются в основном на циркон и рутил, дает только 200—250 *т* монацита в год [82].

Небольшая добыча монацита, по-видимому, ведется в настоящее время из прибрежных россыпей Цейлона, Индонезии, Нигерии, Мадагаскара, Южной Африки (россыпи Натала) и некоторых других.

Индийские россыпи сосредоточены на юге страны, в штате Траванкур-Кочин (Карала) и на восточном побережье, в штатах Мадрас, Андхра и Орисса. Образовались эти россыпи непосредственно за счет коры выветривания архейских гранитов (в частности, гиперстеновая разновидность — чарнокит), пегматитов, мигматитов и различных гнейсов или за счет размывавшихся третичных отложений, залегающих на архейских породах. Россыпи Траванкура и Мадраса содержат от 0,5 до 2,0% ($\sim 8\text{--}40 \text{ кг/м}^3$) монацита [34], в среднем, вероятно, в пределах 0,5—1,0% ($\sim 8\text{--}20 \text{ кг/м}^3$). На участках, примыкающих к устьям рек или проливам лагун, содержание монацита повышается до 3—5% ($\sim 50\text{--}100 \text{ кг/м}^3$) и, редко, выше [11, 77]. В ранний период разработки индийских россыпей содержание монацита в песках на отдельных небольших участках достигало 50% и даже больше [29]. В разведанных месторождениях Траванкура среднее содержание монацита в песках колеблется от 0,06 до 7,05%; среднее содержание монацита на всю разведанную площадь, равную 7,9 км^2 , составляет 0,75%, а ильменита — 40%. Мощность разведанных продуктивных песков варьирует в пределах 0,41—8,25 *м* (в среднем — 7,6 *м*).

Другие месторождения Траванкура еще находятся в стадии изучения и разведки [77]. Эксплуатируются пока только два месторождения Траванкура: Нииндакара-Каяакулам и Манавалакурричи, приуроченные к барам. Отрабатываются наиболее богатые участки россыпей, естественно обогащаемые во время летних муссонов. При сравнительно небольших объемах добычи происходит постоянное естественное возобновление погашаемых ежегодно запасов, так как на выработанных участках после штормовых сезонов, примерно через два-три года вновь образуются богатые россыпи [38, 78]. Аналогичный процесс возобновления отрабатываемых запасов происходит и в других россыпях современных океанических побережий, например на Мадагаскаре [61].

Доминирующим минералом индийских россыпей является ильменит (до 80% состава всех тяжелых минералов); за ним, в убывающем порядке, следуют: циркон (~6%), силлиманит, рутил и монацит. Все перечисленные минералы извлекаются. Преобладают мелкие зерна монацита, размером 0,1—0,15 мм. Отношение ильменита к монациту колеблется в пределах от 20 : 1 до 100 : 1.

В индийских россыпях на различных участках побережья, в частности, в россыпях восточного побережья (шт. Андхра) наблюдаются большие различия в распределении минеральных ассоциаций, в том числе и сезонные; содержание монацита колеблется в пределах 0,14—8,0% [78].

Содержание окиси тория в индийском монаците высокое — 8,0—10,5%; окись урана (U_3O_8) присутствует в количестве 0,2—0,46%. Значительного увеличения общей оценки запасов тория и урана в монацитсодержащих россыпях побережья Индии за счет местных, по-видимому, небольших скоплений чералита не ожидается [34].

Россыпи побережья Бразилии (штаты Минас Жераэс, Байя, Эспирито Санто, Рио-де-Жанейро и др.), протягивающиеся с перерывами в общем на 1600 км, относительно богаче монацитом, чем в Индии; в них содержится в среднем от 2 до 5% (~35—100 кг/м³) монацита. В отдельных россыпях содержание монацита достигает 20%, а в прежние годы на некоторых участках встречались прослой с 80% монацита. В настоящее время разрабатываются только россыпи, содержащие более 1% монацита. Общее количество тяжелых рудных минералов в песках составляет обычно 20—40% (иногда до 75%); ильменита в 10—15 раз больше, чем монацита; циркона — 20—30% от общего количества тяжелых рудных минералов; рутила обычно мало. Так же как в Индии, здесь наблюдаются значительные различия в распределении минеральных ассоциаций; встречаются россыпи, в которых монацит является преобладающим тяжелым минералом. Однако как титанорудные бразильские россыпные месторождения оцениваются значительно ниже индийских и австралийских [38].

Прибрежные россыпи Бразилии образовались главным образом в результате размыва третичных монацитоносных отложений. По содержанию тория бразильский монацит значительно беднее индийского, в нем содержится 5—6% окиси тория [11, 71]. Это обстоятельство неблагоприятно влияло в прошлом на конкурентоспособность бразильского монацита на мировом рынке.

Дельтовые современные россыпи по условиям образования весьма близки к прибрежно-морским пляжевым россыпям и пространственно с ними смыкаются. Генетически они являются переходными между собственно прибрежно-морскими и аллювиальными россыпями равнинных рек.

Наиболее ярким и почти единственным примером промышленных месторождений этого типа являются крупные комплексные

монацитсодержащие россыпи в дельте р. Нил в ОАР [83]. Россыпи распространены на обширных равнинных пространствах дельты Нила на протяжении 250 км побережья Средиземного моря. Наиболее богатые участки расположены близ современного устья Нила. Изучено и разведано пока только одно месторождение — Розетта, расположенное примерно в 70 км восточнее Александрии на одном из западных рукавов дельты. Черные пески месторождения, представляющие собой естественные шлихи, состоят в среднем на 80% из тяжелых рудных минералов. Они залегают в виде тонких (десятки сантиметров) прослоев и состоят из ильменита (55%), магнетита (15—20%), циркона (7—8%), граната (4—6%), рутила (1,5%) и монацита (0,5—1%). Нерудные минералы представлены пироксеном, амфиболом и кварцем. Характерна высокая степень отсортированности рудных песков, состоящих в основном из тонких фракций ($-0,15 + 0,07$ мм).

Общие возможные запасы песков месторождения Розетта, которые могут быть экономично отработаны (при содержании более 5% суммы тяжелых рудных минералов в песках), оцениваются в 25 млн *т*. В них содержится примерно 200 000 *т* монацита. Однако перспективы района, бесспорно, значительно больше. Египетский монацит содержит 5% окиси тория и 0,3% окиси урана. Отработка черных песков месторождения производится пока только в зоне прибоя; попутно с другими рудными минералами ежегодно извлекается $\sim 200\text{--}300$ *т* монацита. Примерно такое же количество монацита легко могут дать другие богатые участки, если на них будут организованы работы по добыче.

Прибрежно-морские третичные и мезозойские, обычно погребенные под более молодыми отложениями, комплексные россыпи стали разведываться и изучаться лишь в самые последние годы. По своему генезису эти россыпи в основных чертах не отличаются от современных прибрежно-морских, хотя некоторые из них, по-видимому, образовались в несколько более глубокой зоне моря под влиянием прибрежных течений. Концентрация тяжелых рудных минералов (ильменита, рутила, циркона, монацита и других) приурочена к хорошо отсортированным, отмытым от глинистых частиц, разностям песков. Основным торийсодержащим минералом третичных, так же как и современных, россыпей является монацит. Характерна мелкозернистость как самих песков (преобладающий размер зерен 0,1—0,2 мм), так и содержащихся в них рудных минералов (размер зерен 0,05—0,12 мм и иногда мельче). Однако среди мезозойских монацитсодержащих россыпей встречаются и такие, в которых рудоносный пласт представлен крупнозернистыми песками, галечниками и слабо сцементированными песчаниками.

Погребенные россыпи залегают непосредственно на размытой пенепленизированной поверхности докембрийских или более молодых кристаллических пород, содержащих рудные минералы в качестве аксессуаров, или же подстилаются пластами непродук-

тивных осадочных пород. Размеры месторождений, мощности рудоносных песков, равно как и покрывающих пустых пород, а также содержание в песках рудных минералов варьируют в широких пределах. Большое промышленное значение и перспективность третичных и мезозойских россыпей на титан, цирконий и другие редкие металлы не вызывает сомнений. Монацитоносные третичные отложения распространены во многих странах мира.

Примером высокой концентрации тяжелых рудных минералов могут служить третичные монацитоносные комплексные россыпи на Мадрасском побережье в Индии, где сумма этих минералов в рудоносных песках достигает 60% [77]. Третичные россыпи расположены в непосредственной близости от современных пляжевых россыпей.

9. Ископаемые древние метаморфизованные россыпи. Такие торийсодержащие, по-видимому, прибрежно-морские и дельтовые и, может быть, других типов, россыпи известны в Канаде, США, Бразилии, Южной Африке, Австралии. К ним относятся по преимуществу дислоцированные докембрийские и нижнепалеозойские (кембрийские) конгломераты и песчаники (кварциты), состоящие из кварцевой гальки и песка (частично аркозы), сцементированных в основном сульфидами железа (пирит, пирротин), серицито-хлоритовой массой и кремнеземом. Некоторые из конгломератов и песчаников золотоносны и ураноносны, но бедны торием (золоторудно-урановые месторождения Витватерсранд), другие характеризуются ториевой минерализацией: содержат монацит, торийсодержащий уранинит, браннерит, торит и некоторые другие минералы тория.

Среди исследователей еще нет единого мнения о генезисе месторождений этого типа, но обломочный характер основных торийсодержащих (равно как и урансодержащих) минералов установлен в последнее время определенно, поэтому отнесение этих месторождений к типу ископаемых метаморфизованных (скорее всего прибрежно-морских или дельтовых) россыпей, вероятно, наиболее правильно. Многие факты убедительно свидетельствуют в пользу россыпного, а не гидротермального происхождения конгломератовых руд [84, 85]. Процессы метаморфизма скорее всего не играли существенной роли в перераспределении рудного вещества, и неравномерность его концентрации в рудных конгломератах вполне объяснима различиями в условиях привноса, гравитационной сортировки и отложения материала россыпей как в пространстве (в плане), так и во времени (в разрезе).

Крупнейшие в мире и лучше изученные торийсодержащие месторождения этого типа находятся в районе Блайнд-Ривер в Онтарио (Канада). Месторождения являются комплексными урано-ториевыми. По запасам урана они стоят на первом месте в мире. Пласты рудоносных кварцево-галечных конгломератов и кварцитов прослежены по простиранию более чем на 130 км и разведаны скважинами на глубину нескольких сот метров

(до 1000 и более). Мощность рудных пластов $\sim 3,5$ м (до 10 м) [4, 9, 11, 41, 84, 86]. По последним официальным данным, промышленные запасы конгломератовых руд района оцениваются в 355,7 млн *t* [87]. В 24-м полугодовом отчете КАЭ США (январь — июнь 1958 г.) промышленные запасы руд района Блайнд-Ривер в пересчете на U_3O_8 определялись в 380 000 *t*. Потенциальные запасы руд оцениваются А. Гопкинсом [44] в 500 млн *t*.

Основные радиоактивные минералы конгломератовых руд — браннерит, уранинит, монацит, ураноторит (и торогуммит) и тухолит — рассеяны в виде мелких зерен в цементе конгломератов. Характерно, что уранинит содержит значительные количества тория и редких земель, суммарное количество которых превышает 8%, а, согласно Э. Хейнричу [9], все анализировавшиеся образцы уранинита содержали от 6 до 10% тория. В небольших количествах в конгломератах присутствуют циркон, циртолит, рутил, магнетит, шеелит, кобальтин и золото. Золота содержится в среднем только около 1 г/*m*. Отношение количества гальки к основной массе (цементу) конгломератов в среднем равно 65 : 35. Содержание пирита или пирротина в руде колеблется в пределах 3—15% (в среднем около 5%).

Торий связан главным образом с браннеритом, монацитом, уранинитом, ураноторитом и тухолитом. Браннерит — наиболее распространенный рудный минерал. Однако в некоторых местах преобладает уранинит, в других — монацит. Отношение тория к урану в конгломератах в разных слоях (в разрезе) весьма различно и колеблется от 0,1 : 1 до 5 : 1. Эти колебания объясняются гравитационным разделением более тяжелых урановых (уранинит) и относительно более легких, преимущественно ториевых (монацит), минералов, происходившим при образовании россыпей. Различное отношение тория к урану, обусловленное разными отношениями между рудными минералами, наблюдается не только в разных слоях, но и на различных участках одного и того же слоя (в плане) [84]. Содержание в рудах окиси урана, по данным различных авторов, хорошо выдерживается на больших площадях и колеблется в пределах 0,08—0,16%, в среднем 0,10—0,11%; содержание окиси тория примерно в два раза меньше, то есть порядка 0,04—0,08% (местами больше), в среднем $\sim 0,05\%$ [4, 11, 41, 44, 51, 74, 86, 88].

Конгломераты Блайнд-Ривер с конца 1955 г. в крупных масштабах и нарастающими темпами разрабатываются на уран; торий до 1958 г. не извлекался. Однако район месторождений многими авторами рассматривается одновременно и как крупнейший потенциальный источник получения тория. Разведанные промышленные запасы этого металла (в пересчете на окись тория), по-видимому, составляют около 190 000 *t* — 50% от запасов урана (380 000 *t*). Уже при достигнутом к 1958 г. уровне добычи урановых руд можно было бы ежегодно попутно извлекать более 3500 *t* окиси тория. После постройки всех 11 запроектированных обога-

тельных фабрик и доведения добычи руды до 34 000 *t* в сутки и ежегодной добычи окиси урана до уровня 10 000 *t*, осуществленного к концу 1958 г. [70], производство окиси тория могло бы достигнуть уже в 1959 г. огромной цифры в 4—5 тыс. *t* в год [44, 74].

В последние годы изучалась возможность экономичного попутного извлечения тория из хвостов гидрометаллургической переработки на уран руд Блайнд-Ривер, и, очевидно, при увеличении спроса промышленности на торий, он будет попутно извлекаться в больших количествах [75, 89]. По последним сообщениям [30, 52, 58, 87, 90], на базе отходов урановых обогатительных фабрик в районе Блайнд-Ривер строился первый в Канаде полностью автоматизированный завод (стоимостью 1,5 млн долл.) по производству сульфата и окиси тория. Наряду с торием, очевидно, будут попутно извлекаться и редкие земли [30, 52]. В начале 1959 г. этот завод должен был вступить в строй и к июлю 1959 г. достигнуть годовой производительности 100—200 *t* солей тория.

Примером кембрийских слабометаморфизованных россыпей, имеющих большое потенциальное значение как возможный источник добычи монацита, служат россыпи бассейна р. Литл-Биг-Хорн в шт. Вайоминг [5, 9, 37]. Монацитоносные базальные конгломераты состоят из хорошо окатанной кварцевой гальки, сцементированной песчаником, и залегают на размытой поверхности докембрийских гранитов. Рудоносный пласт имеет мощность до 2,4 м и прослеживается на очень большом протяжении. Содержание монацита в конгломератах колеблется от 0,32 до 1,2%.

Кратко рассмотренные выше типы коренных и россыпных месторождений тория, очевидно, не исчерпывают всех возможных форм концентраций этого металла в природе. Промышленные содержания монацита и других минералов тория могут быть и в россыпях иных типов¹.

Весьма интересны в этом отношении пролювиальные россыпи конусов выноса типа шлейфов подножий (четвертичного возраста), которые встречаются в ряде районов в зоне предгорий; но они слабо изучены и не всеми рассматриваются как самостоятельный тип. Образуются пролювиальные россыпи при благоприятной специфической тектонической, геоморфологической, климатической и гидрологической обстановке и при наличии соответствующих источников сноса тяжелых рудных минералов. Закономерности образования таких россыпей были в свое время в общих чертах подмечены Ю. А. Билибиным. Однако опубли-

¹ По вопросу о типах россыпей различных полезных ископаемых и об условиях их образования в последние годы опубликованы статьи И. С. Рожкова («Разведка и охрана недр», № 4, 1955, стр. 9—16) и В. И. Пятнова («Разведка и охрана недр», № 5, 1956, стр. 6—16). Условия образования современных прибрежно-морских россыпей на восточном побережье Индии изучены К. Махадеваном [78]. Характеристика титансодержащих комплексных россыпей дана И. И. Малышевым [38].

ликованных данных о торийсодержащих (монацитовых) пролювиальных россыпях нет. Можно лишь отметить, что эти россыпи в отличие от аллювиальных характеризуются значительными мощностями, измеряемыми часто десятками метров, относительно небольшой длиной (первые километры), нередко приближающейся к длине шириной (отдельные конуса выноса) и в среднем довольно равномерным распределением в россыпях рудных минералов. Материал россыпей отличается малой сортированностью и незначительной окатанностью.

Аллювиальные долинные россыпи в шт. Айдахо по ряду признаков являются, на наш взгляд, переходными к пролювиальным конусам выноса. Они располагаются в зоне предгорий, и отложение монацита и других тяжелых минералов в них обусловлено резкой сменой бурного течения ручьев и рек на спокойное, при выходе их из узких каньонов горной зоны в пологие или широкие долины предгорья [12].

Монацитсодержащие россыпи озёрного типа небольших размеров известны в Канаде [29], Индии и в некоторых других районах. В горных районах в связи с деятельностью ледников образуются иногда россыпи флювиогляциального типа, однако пока известны только россыпи, в которых содержание полезных минералов — монацита и циркона — по современным кондициям ниже промышленного минимума.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ТОРИЯ ЗА РУБЕЖОМ, ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

По современному состоянию сырьевой базы тория опубликовано значительно меньше данных, чем по ресурсам урана. Это объясняется прежде всего значительно меньшим вниманием к поискам и разведке месторождений тория по сравнению с месторождениями урана и относительно малым пока потреблением тория промышленностью. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что за последние 5—6 лет найдено и разведано довольно много крупных месторождений торийсодержащих руд, в результате чего минерально-сырьевые ресурсы тория в мире в целом резко возросли, более разнообразными стали типы промышленных и потенциально промышленных месторождений.

Промышленные разведанные запасы тория в капиталистических странах Дж. Джонсон [45] (по новым данным, приближенно, без расшифровки по странам и типам) оценивает примерно в 500 тыс. *т*, а Р. Найнингер [53] только указывает, что промышленные запасы тория, вероятно, вдвое меньше запасов урана. Но недавно опубликована [91, 92] более высокая оценка мировых запасов окиси тория, которые характеризуются цифрой в 850 тыс. *т*. По странам эти запасы (в тысячах тонн окиси тория) распределяются следующим образом: Индия — 300, Канада — 210,

Бразилия — 200, Австралия — 50, США — 50, Южная Африка — 15, Западная Африка — 15, Ньясаленд — 10.

Поскольку в литературе отсутствуют современные сведения, в табл. 1 нами приводятся данные (в первом приближении) не только о разведанных, но и о перспективных (потенциальных) запасах руд тория с расшифровкой по типам месторождений. Из-за недостатка имеющихся данных запасы руд месторождений магматических, мигматитовых и элювиальных типов в табл. 1 не приводятся. Не полны сведения по Австралии. Итоговые данные разведанных запасов довольно близки к указанной выше английской оценке по странам [91, 92].

Общегеологические разведанные и перспективные мировые (как здесь, так и в дальнейшем без СССР и других социалистических стран) запасы только россыпного монацита прибрежно-морских и аллювиальных месторождений в настоящее время ориентировочно можно оценить в 13 млн *т*, или более 1,1 млн *т* в пересчете на окись тория. Вместе же с разведанными и перспективными запасами тория в древних конгломератовых рудах Канады, в жильных торитовых и монацитовых месторождениях и с условно включенными сюда же лишь частично учтенными запасами тория в карбонатитах (технология переработки этих руд на торий пока не разработана) общие мировые разведанные и потенциальные запасы ториевых руд в пересчете на окись тория, по-видимому, превышают в настоящее время 2 млн *т*.

Разведанные промышленные (без перспективных) запасы окиси тория в монацитовых прибрежно-морских и аллювиальных россыпях составляют 667 тыс. *т* (более 8 млн *т* монацита), в ураноториевых конгломератах заключено 190 тыс. *т* и 37 тыс. *т* в пегматитах Банкрофт, скарнах Мадагаскара, торитовых жилах США и Канады и в жильном месторождении монацита в Южной Африке. Разведанные запасы окиси тория в рудах, технологически освоенных ториевой и редкоземельно-ториевой промышленностью, суммарно оцениваются в настоящее время в 894 тыс. *т*, или в пересчете на металлический торий более 750 тыс. *т*. Это, по-видимому, составляет уже около 75% от разведанных запасов урана, превышающих, по последним данным, 1 млн *т* [91—93].

Возможности дальнейшего увеличения запасов тория в монацитовых (частично торитовых, эвксенитовых, торианитовых и других) рудах россыпных месторождений, особенно третичных и мезозойских, бесспорно велики. Огромны, по-видимому, потенциальные возможности ископаемых древних метаморфизованных россыпей — урано-ториеносных конгломератов и кварцитов типа Блайнд-Ривер. Урано-ториевые конгломераты и кварциты (песчаники), очевидно, имеют потенциально большие перспективы на торий, чем даже на уран, так как вероятность накопления в древних россыпях более устойчивых к выветриванию и более распространенных в источниках сноса торийсодержащих минералов, таких как монацит, безусловно больше, чем собственно урановых

Таблица I
Примерное распределение разведанных и перспективных (прогнозных) запасов тортовых руд в капиталистических странах
(в тысячах тонн окиси тория)

Классы месторождений	Генетические группы (типы) месторождений и характеристика руд	Разведанные или перспективные запасы	Индия	Бразилия	Канада	США	Южно-Африканский Союз	Малайя	Австралия	ОАР (Египет)	Прочие страны Азии, Африки и Европы	Всего
Экзотические	Пегматиты — ураноторит, монацит	Разведанные	—	—	11	1*	—	—	—	—	1	13
	Карбонаты — пирохлор, монацит, торит и др.	Перспективные	—	130	10	18	25	—	—	—	2	12
	Скарновые — ураноторит и др.	Перспективные	—	250	—	70	45	—	—	—	250	198
	Гидротермальные монацитовые (жильные)	Разведанные	—	—	—	—	10	2	2	—	—	615
	Гидротермальные торитовые (жильные)	Перспективные	—	—	—	10	2	—	—	—	—	12
Экзотические	Итого:	Разведанные	—	130	13	29	35	2	—	—	26	235
	Аллювиальные — монацит, реже торит, эвксенит и др.	Перспективные	—	250	10	80	47	10	2	—	252	651
	Прибрежно-морские монацитовые	Разведанные	300	13	—	39	—	—	—	—	20	372
	Ископаемые метаморфизованные — браннерит, монацит, уранинит, торит и др.	Перспективные	100	25	—	20	2	—	—	—	100	247
		Разведанные	200	60	—	1	4	2	7	10**	15	295
Экзотические	Итого:	Разведанные	—	40	190	—	4	4	10	20**	50	228
		Перспективные	—	—	60	—	—	—	—	—	—	190
		Разведанные	500	73	190	40	—	2	7	10	35	887
		Перспективные	200	65	60	20	6	4	10	20	150	535
	ВСЕГО в рудах разных типов	Разведанные	500	203	203	69	35	4	7	10	61	1092
		Перспективные	200	315	70	100	53	14	12	20	402	1186

* Магматические, переходные к постмагматическим.

** Дельтовые.

(уранинит). Потенциальные ресурсы торийсодержащих комплексных руд в месторождениях карбонатитовых типов поистине огромны. Использование этих руд на торий зависит главным образом от разработки рентабельной технологии. Большие перспективы могут иметь также некоторые мигматитовые (монацитовые), пневматолито-гидротермальные и гидротермальные (монацитовые, торитовые и др.), а также скарнового типа (торианитовые и др.) месторождения, характеризующиеся иногда высокими концентрациями тория и наличием других нужных промышленности металлов. Интересны также урано-ториевые пегматиты своеобразного типа, известные пока только в районе Банкрофт.

Рассматривая распределение ториевых месторождений по странам, нетрудно видеть, что во многих случаях это большие рудные районы или ториеносные металлогенические провинции, еще пока мало изученные. Они, вероятно, имеют крупные потенциальные запасы руд и большие возможности для открытия новых коренных ториевых или торийсодержащих комплексных месторождений названных типов, а также россыпей рассмотренных выше генетических типов. В отдельных случаях промышленный интерес могут представить бедные ториевые, но с весьма крупными запасами, месторождения магматических типов (содержат торит, пирохлор, монацит, эвдиалит и другие минералы тория).

Официальные сводные данные о добыче руд тория в послевоенные годы не публикуются, и оценки современного мирового производства этого металла, даваемые разными авторами, не полны и порой противоречивы. Несомненно, однако, что производство монацитового концентрата — основного источника получения тория и редкоземельных металлов — за последние годы сильно возросло. В период с 1913 по 1943 г. монацита добывалось в среднем немного более 2000 *t* в год [29], в том числе в 1930—1939 гг. ежегодная добыча составляла в среднем 4500 *t* [48]. В довоенные, военные и первые послевоенные годы монацита добывалось от 3000 до 7000 *t* в год. Но уже с 1952 г. ежегодное производство его стало быстро расти и к 1955—1956 гг. достигло, по оценке Б. И. Когана [30, 48], 32 000 *t*¹. Еще выше — 40 000 *t* в год — оценивают мировое производство монацита Р. Маккей [54], В. Н. Котляр и Б. В. Кристальный [37].

Сопоставляя многочисленные опубликованные данные, можно прийти к выводу, что приведенная выше оценка Б. И. Когана наиболее близка к действительности. В последние три-четыре года производство монацитовых концентратов составляло, очевидно, 30 000—35 000 *t* в год. Добыча монацита за последние 7—10 лет возросла по крайней мере в 6—7 раз, и, видимо, тенденция к дальнейшему увеличению масштабов добычи этих руд сохраняется, так как вводятся в эксплуатацию новые месторождения,

¹ Пересчет на монацитовый концентрат, содержащий 60% суммы окислов редких земель, включая добычу бастнезита в Калифорнии.

вступают в строй новые обогатительные фабрики и заводы по переработке монацитовых руд.

Если до 1950 г. почти единственным источником получения тория был монацит, добываемый из прибрежно-морских россыпей (~99%), то в дальнейшем торий начал извлекаться из монацита аллювиальных россыпей и жильного месторождения. Вместе с ростом добычи монацитовых руд тенденцией последнего времени является все большее вытеснение монацита немонацитовыми рудами коренных месторождений. В число промышленных вошел ряд месторождений ториянита и торита; из россыпей в небольших количествах стали извлекаться эвксенит, торит, ксенотим, чералит и некоторые другие торийсодержащие минералы.

Наиболее важными открытиями последнего времени, существенно изменившими промышленное значение различных типов месторождений, являются открытия и промышленное освоение жильного монацитового месторождения Стинкампскрааль в Южной Африке, скарновых ураноторианитовых месторождений на Мадагаскаре, урано-ториевых пегматитов района Банкрофт, торитовых жильных месторождений Колорадо и производство тория из конгломератовых руд Блайнд-Ривер.

Уровень современного производства ториевых руд, одновременно являющихся редкоземельными и урановыми рудами, с подразделением по странам и типам руд, приведен в табл. 2. В табл. 2 включены все основные эксплуатирующиеся месторождения торийсодержащих руд, в том числе условно включены также те разрабатываемые месторождения, о комплексных торийсодержащих рудах которых нет данных по извлечению тория, но известно, что содержание его, вероятно, будет удовлетворять современным промышленным требованиям. В табл. 2 руды подразделяются на технологически освоенные, в большинстве перерабатываемые на ториевых и редкоземельных заводах, и на руды, извлекаемые из недр, но прямые указания на извлечение тория из которых отсутствуют, то есть руды, являющиеся только потенциальными источниками получения тория или реальными сырьевыми источниками, но не учтенными в качестве таковых.

Как видно из табл. 2, монацитовый концентрат, получаемый из различных россыпей и южноафриканского жильного месторождения, остается пока главнейшей рудой тория. Вероятно в настоящее время 80—85% производства тория базируется на монаците. Монацит одновременно является основным (60—75% мирового производства) источником получения редкоземельных металлов цериевой группы; из монацита извлекается также некоторое количество индивидуальных редкоземельных металлов иттриевой группы и небольшое количество урана; возможно попутное извлечение и фосфора.

Производство тория из немонацитовых (торитовых) руд начал недавно в Колорадо [52, 90]. Особенно большое значение приобретает попутное производство тория из руд Блайнд-Ривер

Т а б л и ц а 2

Уровень современного производства ториевых руд в капиталистических странах (орентировочные данные)

Страны, районы, месторождения	Генетический тип (группа) месторождения	Тип руды, торийсодержащие минералы	Ежегодная добыча концентрата (руды), т	Содержание ThO_2 , %	Добыча концентрата или руды в пересчете на ThO_2 , т	Примечание
					Технологически освоенные руды — торий в основном извлекается	
США, Аляска, Росс-Адамс	Магматический (пегматитовый)	Ураноторит и ураноторианит	(30000)	~0,8	—	Нет данных об извлечении тория из руды
Канада, Банкрофт	Гранитные пегматиты	Уранинит, торианит, ураноторит	(Более 1,2 млн)	~0,1	—	В 1958 г. производилось опытное извлечение тория из руды
Мадагаскар, Форт-Дофин	Контактово-метасоматический (скарпный)	Ураноторианит	~500	60,0	250—300	Концентрат перерабатывается во Франции
Канада, Британская Колумбия, Рекспар	Гидротермальный — брекчированные трахиты	Ураноторит	(~220 000)	0,1	—	Нет данных об извлечении из руды тория
Южно-Африканский Союз, Ванринсдорп, Стинкискрааль	Гидротермальный, жильный	Монацит	~8000	8,0	640	Концентрат перерабатывается главным образом в США
США, Колорадо и др.	То же	Торит, торогуммит	Нет сведений	—	—	Промышленная добыча организована с 1958 г.
Итого					890—940	1620—1720
США, Айдахо, Сев. и Южн. Каролина, Вайоминг, Нью-Мексико, Джорджия	Аллювиальный долинный	Монацит, ториевый эвксенит, ториевый ксенотим	12 000—000	1,6—7,8	400—750	—

Экзотические (россыпные)

Концентраты перерабатываются и частично складываются внутри страны

Класс месторождений	Страны, районы, месторождения	Генетический тип (группа) месторождения	Тип руды, торийсодержащие минералы	Ежегодная добыча концентрата (руды), т	Содержание ThO_2 , %	Добыча концентрата или руды в пересчете на ThO_2 , т		Примечание
						технологически освоенные руды — торий в основном извлекается	технологически не освоенные руды или руды, не перерабатываемые на торий	
Экзотермические (россыпные)	Малайя, Индонезия, Бирма, Цейлон, Таиланд, Конго и др.	Аллювиальный долинный и элювиальный — оловоносные и другие россыпи	Монацит Торит	2000—3000	3,4—9,0 56,0	200—300	—	В основном попутная добыча из оловянных руд
	ОАР, Египет, Розетта	Дельтовый (прибрежно-морской)	Монацит	200—300	5,0	~10	—	—
	Индия, Траванкур	Прибрежно-морской, пляжевый	Монацит, чералит (мало)	3000	8,0—10,5	250—300	—	Концентрат перерабатывается внутри страны
	Бразилия, Баия, Минас-Жераз, Рио-де-Жанейро, Экспирито-Санто	Прибрежно-морской, пляжевый и долинный	Монацит	~ 3000	5,0—6,0	150—180	—	Концентрат перерабатывается внутри страны и частично экспортируется в США
	Индонезия, Цейлон, Австралия, Южная Корея, Таиланд, Бирма, Нигерия, Япония, Южно-Африканский Союз, Мадагаскар, Китай (Флоренда), Испания, Италия	Прибрежно-морской, пляжевый и долинный	Монацит	2000—4000	3,2—10,0	110—220	—	По некоторым странам нет данных об экспорте или переработке монацитового концентрата на торий
	Итого			22200—28300		1120—1760		
	Канада, Онтарио, Блайнд-Ривер	Ископаемые докембрийские метаморфизованные россыпи (конгломераты)	Браннерит, уранит, монацит, ураноторит и тухолит	(Более 10 млн.)	~0,05	100—200	4000—5000	Только начало попутного извлечения тория из отходов уранового производства
						2110—2900	5620—6720	
	Всего							

Дж. Джонсон [45] предполагает, что себестоимость получения тория здесь будет одной из самых низких в мире. Вообще попутное извлечение тория из урановых руд, даже при относительно невысоком его содержании, вполне рентабельно, так как расходы, связанные с добычей, обогащением и дроблением руд, относятся целиком на уран или соответственно уменьшаются. В связи с этим серьезное промышленное значение как источники тория могут приобрести также месторождения пегматитовых урано-ториевых руд в районе Банкрофт, месторождения на Аляске и в Британской Колумбии (см. табл. 2). Б. В. Невский [94] предполагает, что в комплексных промышленных по урану рудах промышленным лимитом на торий является содержание его в 0,05—0,1%. Успешное освоение на торий руд Блайнд-Ривер, содержащих только 0,05% ThO_2 , показывает, что, вероятно, этот лимит для крупных месторождений может быть даже несколько понижен.

В литературе нет указаний на извлечение тория из пирохлоровых и бастнезитовых руд карбонатитовых месторождений, разрабатываемых на ниобий и редкие земли (в табл. 2 они не вошли). Нет сведений и о переработке на торий комплексных торийсодержащих руд ряда других месторождений.

Наиболее промышленно важными типами эксплуатирующихся месторождений тория в настоящее время являются, таким образом, прибрежно-морские (Индия, Бразилия и некоторые другие страны) и аллювиальные (особенно в США) россыпи монацита, богатое торием (монацитом) месторождение в Южной Африке и ископаемые метаморфизованные россыпи — древние урано-ториевые конгломераты Блайнд-Ривера. Большое промышленное значение могут приобрести жильные торитовые месторождения США, пегматиты Банкрофт и, вероятно, некоторые другие эксплуатирующиеся урано-ториевые месторождения. Интенсивно разрабатываются на уран и торий также ураноторианитовые месторождения Мадагаскара, но разведанные (для открытых работ) запасы руд в них невелики.

Преобладающая часть современной продукции ториевых (равно как и редкоземельных) руд потребляется или идет на создание стратегических резервов в США. США не только добывают внутри страны значительное количество монацита, но и импортируют его из Южной Африки и Бразилии. Относительно меньше потребляют ториевые руды Франция, Индия, Бразилия, Канада. Последняя имеет огромные резервы для быстрого развития производства тория. Некоторое количество ториевых руд и солей тория импортируют Англия, ФРГ и некоторые другие европейские страны.

Эксплуатирующиеся в США аллювиальные россыпи характеризуются по сравнению с прибрежно-морскими россыпями Бразилии и Индии значительно более низкими содержаниями монацита, но в последние годы в общем балансе мировой добычи они играют, видимо, весьма значительную роль (см. табл. 2). Это обусловлено не столько промышленной ценностью разрабатываемых

американских месторождений, сколько временными политическими и конъюнктурными факторами.

Мировая практика, за исключением упомянутых выше примеров использования руд нескольких месторождений, не имеет пока опыта переработки и сравнительной экономической оценки торий-содержащих комплексных руд многих открытых в последние годы коренных месторождений. Практически не определились и условия для руд этих месторождений. Поэтому разработка новых экономически выгодных способов (технологических схем) извлечения тория из бедных комплексных руд коренных месторождений, по-видимому, будет иметь решающее значение в возможном более широком промышленном использовании этих весьма разнообразных по петрографическому и минералогическому составу руд, содержащих наряду с торием уран, редкие земли цериевой и иттриевой групп, ниобий, тантал, титан, цирконий, золото и другие металлы.

Вследствие простоты отработки россыпей ториево-редкоземельная горнорудная промышленность ориентируется в данное время главным образом на монацитовые руды, технология переработки которых хорошо освоена и постоянно совершенствуется.

В связи с резко возросшим в последние годы промышленным потреблением редкоземельных металлов, особенно в качестве легирующих добавок в стали, в сплавах и в полирующих составах, торий нередко рассматривается уже не как главный компонент, а как побочный продукт при переработке монацитовых концентратов на редкие земли и торий. Вследствие этого и в связи с ограниченным пока потреблением тория атомной промышленностью добыча руд тория, по утверждению Р. Найнингера [53], в настоящее время почти полностью зависит от производства сопутствующих металлов и превышает текущие потребности промышленности в тории.

Мировая добыча ториевых руд всех типов в пересчете на окись тория (см. табл. 2) примерно в 15—20 раз меньше современной добычи окиси урана, которая составила в 1958 г. около 35 000 *т* [92], а в 1959 г. — ориентировочно 43 000 *т* [70]. Не все добытые из недр ториевые руды перерабатываются на металлический торий и его соединения. Часть монацитового концентрата складывается в непереработанном виде. Поскольку официальные данные о производстве и закупках тория до последнего времени не публиковались, трудно дать вполне обоснованную современную оценку производства этого металла. Литературные данные противоречивы. Однако ориентировочную оценку на основании критического сопоставления этих данных получить все же можно.

Мировое производство металлического тория за три предвоенных года в среднем составляло 320 *т* в год [29]; в 1945 г. суммарно было получено, вероятно, около 500 *т* тория [19]. Этой же цифрой характеризовалось производство тория за 1956 г.

[74], хотя Ч. Дэвидсон [11] оценивал его в 1955 г. примерно в 1000 *t* в год. На 400—500 *t* ежегодного мирового производства тория указывается и в ряде обзоров и статей 1958 г. и даже 1959 г., но без какого-либо обоснования и расшифровки по странам. Эти данные следует считать явно заниженными. Недавно опубликованная [91, 92] английская оценка производства тория в 700 *t* уже несколько более близка к действительности.

Современное мировое ежегодное производство тория (и его солей и окиси) складывается из следующих данных: в Индии на заводе в Альвайе производится 250—300 *t* окиси тория, не менее 150 *t* окиси тория дает Бразилия, 250—300 *t* нитрата тория получается во Франции на заводе в Буше, более 200 *t* окиси тория извлекается попутно из оловянных руд в Малайе, Нигерии и Индонезии, от 100 до 200 *t* солей тория дает с 1959 г. новый завод в Блайнд-Ривер и, наконец, недавно комиссия по атомной энергии США официально объявила, что ею в 1958 г. было закуплено 400 *t* тория. Кроме того, десятки тонн тория используются в США в неатомных отраслях промышленности. Очевидно, имеется в виду торий, полученный на нескольких действующих американских заводах. Таким образом, современное ежегодное производство тория, его солей и окиси в пересчете на металл может быть оценено в 1200—1400 *t*. Из сопоставления с итогом табл. 2 следует, что, вероятно, от 600 до 1000 *t* тория каждый год остается в добытых рудах в непереработанном виде либо резервируется в полупродуктах.

В довоенные годы США импортировали монацитовый концентрат из Индии и Бразилии по цене 50—75 долл. за тонну [29, 48], а в последние годы, до 1958 г. включительно, на американском рынке он оценивался, в зависимости от содержания окисей тория и редких земель (от 55 до 68% суммы окисей), в 260—440 долл. за тонну или 45—50 долл. за тоннопроцент тория [11, 48, 51]. По несколько более поздним данным [12, 30, 32], монацитовый концентрат оценивали в 300—485 долл. за тонну. Такое значительное повышение цен на монацитовый концентрат вызвано было, вероятно, увеличением промышленного использования редкоземельных металлов, ториевого сырья и тория, а также сокращением экспорта монацита Бразилией и особенно Индией и усиленной разработкой американцами своих значительно более бедных торийсодержащими минералами аллювиальных россыпей. Высокие цены на ториевые руды искусственно поддерживались правительством США в течение ряда лет [90].

Торитовый концентрат (10% ThO₂) стоил в США в 1955 г. 2000 долл. за тонну [51], то есть примерно в 5—7 раз дороже монацитового.

Металлический торий, пригодный для использования в ядерных реакторах (~99,97% чистоты), продавался в последнее время Американской комиссией по атомной энергии по цене 43 долл. за 1 кг, то есть стоил примерно столько же, сколько и чистый

металлический уран (необогащенный U^{235}). Американское правительство финансирует все капитальные работы, связанные с развитием добычи и переработки ториевых руд, на таких же льготных для предпринимателей условиях, как и по урановым рудам. Правда, из-за ограниченности рынков сбыта тория новые контракты между правительством и предпринимателями не заключаются уже с 1955 г., и гарантированные на несколько лет вперед цены на торий и его руды, подобно ценам на уран, в США не установлены [11, 47, 50, 51]. Но цена на U^{233} (получаемый в реакторах из Th^{232}) даже несколько выше цены на U^{235} и гарантируется до 1963 г. [95].

Английское правительство еще в 1949 г. установило очень низкую цену на монацитовый концентрат — 50 ф. ст. (140 долл.) за тонну — и гарантировало ее до 1959 г. Однако фактическая рыночная цена монацитового концентрата в Англии в последние годы составляла 90 ф. ст. (более 250 долл.) за тонну [37, 51, 54] и, следовательно, приближалась к ценам американского рынка.

В конце 1958 г. произошло резкое падение цен на редкоземельно-ториевое сырье в связи с производством весьма дешевых ториевых продуктов на новом заводе в Канаде и ограниченностью рынков сбыта тория [90]. Искусственно поддерживавшиеся в США на высоком уровне цены на монацитовый концентрат снизились в два-три раза; в конце 1958 г. он продавался уже по 112 долл. (40 ф. ст.) за тонну, или 20 долл. за тоннопроцент окиси тория в концентрате. Цены на торитовый концентрат снизились в пять раз. В конце 1958 г. 1 т 10%-ного концентрата стоила 385 долл. Но цены на металлический торий и его соединения остались прежними [52, 90].

Падение цен на монацитовый концентрат, по мнению некоторых иностранных авторов, должно привести к значительному увеличению потребления различными отраслями промышленности редкоземельных металлов, цены на которые, естественно, также должны снизиться. Прогнозы зарубежных авторов по дальнейшему развитию собственно ториевой промышленности противоречивы.

Приведенные данные о месторождениях тория и ториевых рудах свидетельствуют о том, что, несмотря на ограниченный спрос промышленности на торий, в послевоенные годы произошел значительный прогресс в геологических работах по выявлению и расширению минерально-сырьевых ресурсов этого радиоактивного металла и резко возросла добыча ториевых, главным образом монацитовых, руд, являющихся одновременно основным источником получения редкоземельных металлов. Созданы огромные резервные разведанные запасы руд тория в месторождениях различных генетических типов и разного промышленного значения, превышающие современный еще относительно невысокий уровень добычи этих руд в сотни раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. Очерки геохимии (очерк 6-й). Избранные сочинения, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 224—295.
2. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», № 1, 6—52 (1956).
3. Фрондель К. Минералогия тория. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 662—673.
4. Керр П. Ф. Месторождения урана и тория. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Геология атомных сырьевых материалов. М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 119—219.
5. Твенхофел В. С. и Бак К. Л. Геология месторождений тория в Соединенных Штатах Америки. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Геология атомных сырьевых материалов. М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 307—320.
6. Филиппов М. С., Комлев Л. В. Уран и торий в гранитоидах Среднего Приднепровья. «Геохимия», № 5, 437—448 (1959).
7. Pike D. R. Thorium and rare-earth bearing minerals in the Union of South Africa. Доклад № 1107 (Южно-Африканский Союз), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
8. Туровский С. Д. О находке ториянита в Северной Киргизии. «Зап. Всесоюз. мин. о-ва». Сер. 2, ч. 87, вып. 3, 369—370 (1958).
9. Heinrich E. Wm. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. N. Y., Toronto, Lond., 1958.
10. Hurley P. M., Fairbairn H. W. Abundance and distribution of uranium and thorium in zircon, sphene, apatite, epidote and monazite in granitic rocks. Trans. Amer. Geophys. Union, 38, No. 6, 939—944 (1957).
11. Davidson Ch. F. The economic geology of thorium. Mining Mag., 94, No. 4, 197—208 (1956).
12. Cuthbert F. L. Thorium production technology. USA, Massachusetts, 1958.
13. Мак-Кеветт Е. Геология уран-ториевого месторождения Росс-Адамс на Аляске. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 367—376.
14. Ферсман А. Е. Геохимия. Л., Госхимиздат, т. II, 1934; т. IV, 1939.
15. Бондам Дж., Сёренсен Х. Ураноносные нефелиновые сиениты и родственные им породы области Иллимаусак, района Юлианехоб (Юго-Западная Гренландия). Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8—Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 289—297.
16. Heinrich E. Wm. Radioactive pegmatite deposits. Canad. Mining J., 77, No. 4, 69—72, 100 (1956).
17. Гинзбург А. И., Нечаева Е. А., Лавренев Ю. Б., Пожарика Л. К. Геология месторождений редких элементов. Вып. 1, Редкометальные карбонаты. ВИМС, М., Госгеолтехиздат, 1958.
18. Щербина В. В. Вопросы геохимии на II Женевской международной конференции по мирному использованию атомной энергии. «Геохимия», № 8, 757—759 (1958).
19. Магакьян И. Г. Рудные месторождения (гл. «Торий»). М., Госгеолтехиздат, 1955.
20. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолтехиздат, 1950.
21. Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
22. Zeschke G. Prospektion von Uran- und Thoriumerzen, Stuttgart, 1956.

23. Виноградов А. П. Примечания редактора к I тому Избранных сочинений В. И. Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 361—367.
24. Щербина В. В. Поведение урана и тория в условиях сульфатно-карбонатной и фосфатной сред зоны гипергенеза. «Геохимия», № 6, 493—507 (1957).
25. Баранов В. И., Ронов А. Б., Кунашова К. Г. К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы. «Геохимия», № 3, 3—8 (1956).
26. Rapchata K., Sachata G. Geochemistry. Chicago, 1950.
27. Гинзбург А. И. Генетические типы месторождений редких элементов. «Разведка и охрана недр», № 6, 1—12 (1957).
28. Семенов Е. И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель. «Геохимия», № 7, 626—637 (1957).
29. Либман Э. П. Требования промышленности к качеству минерального сырья (справочник для геологов). Вып. 51, Редкие земли. М.—Л. Госгеолтехиздат, 1948.
30. Коган Б. И. Новые тенденции в промышленности редких земель за рубежом. «Промышленно-экономическая газета», № 109, 12 сент. 1958 г.
31. Герасимовский В. И. Геохимия редкоземельных элементов. В сб.: «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 29—41.
32. Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е. Современное состояние потребления редкоземельных металлов и их соединений. Вступительная статья в сб.: «Редкоземельные металлы». М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 5—19.
33. Семенов Е. И., Баринский Р. Л. «Геохимия», № 4, 316—333 (1958); Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. «Геохимия», № 2, 36—56 (1956); Murata K. et al. Geochim. et Cosmochim. Acta, 4, No. 6, 292—300 (1953); *ibid.*, 11, No. 3, 141—161 (1957).
34. Wadia D. N. India's mineral potentiality for atomic energy. Sci. and Engng, 9, No. 4, 86—92 (1956); Sci. and Culture, 21, No. 10, 561—565 (1956).
35. Леонова Л. Л., Таусон Л. В. Распределение урана по минералам каледонских гранитов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). «Геохимия», № 7, 650—659 (1958).
36. Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956.
37. Котляр В. Н., Кристальный Б. В. Месторождения тория в капиталистических странах. М., Госгеолтехиздат, 1958.
38. Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. М., Геосгеолтехиздат, 1957.
39. Власов К. А. Основные генетические типы редкометалльных месторождений и факторы их образования. «Изв. АН СССР, серия геол.», № 12, 13—32 (1957).
40. Maudsley J. B. The radioactive pegmatites of Saskatchewan. Доклад № 225 (Канада), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
41. Домарев В. С. Геология урановых месторождений капиталистических стран. М., Госгеолтехиздат, 1956.
42. Bateman I. D. Recent uranium development in Ontario. Econ. Geol., 50, No. 4, 361—372 (1955).
43. Robinson S. C., Hewitt D. F. Uranium deposits of Bancroft region, Ontario. Доклад № 224 (Канада), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
44. Hopkins A. Uranium deposits in Canada. Mining and Quarry Engng, 24, No. 5, 254—264 (1958).
45. Джонсон Дж. Запасы ядерного сырья для атомной энергетики. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8—Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 192—197.
46. Appl. Atomics, No. 185, 11 (1959).
47. Olson J. C., Shawe D. R., Pray L. C. and Scharp W. N. Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino country, California, US Geol. Surv. Profess. Paper, 261, 1954.

48. К о г а н Б. И. Промышленность редких элементов за рубежом. «Химическая наука и промышленность», 1, № 5, 564—571 (1956).
49. Mining J., 248, No. 6356, 749 (1957).
50. L u d v i g R. I. Thorium—its economic prospects. Mines Mag., 46, No. 3, 55—57 (1956).
51. F r a n k l i n I. W., E i g o D. P. Thorium. Engng and Mining J., 156, No. 11, 75—81 (1955).
52. Engng and Mining J., 160, No. 2, 101—102 (1959).
53. Н а й н и н г е р Р. Геологическое распределение атомного сырья. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 184—191.
54. М а с к а у R. A. Radioactive minerals. Mining J., Annual Rev., may 1955, pp. 55, 57.
55. «Редкие металлы капиталистических стран». Статистический справочник. М., Госплан СССР, Главинипроект, Центр. ин-т информации цветной металлургии, 1958.
56. M a t h e s o n R. S. and S e a r l R. A. Mary Kahtleen uranium deposits, Mount Isa Cloncurry district, Queensland, Australia. Econ. Geol., 51, No. 6, 528—540, (1956).
57. К о н с т а н т и н о в М. М. Изменения в структуре сырьевой базы урана капиталистических стран. «Атомная энергия», 5, вып. 66, 668 (1958).
58. К о н с т а н т и н о в М. М. Добыча урановых руд в Австралии. «Атомная энергия», 5, вып. 5, 583 (1958).
59. Р у б о М. Урановые месторождения Франции и ее владений. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Геология атомных сырьевых материалов. М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 270—283.
60. G r i n d r o d J. Uranium in France. Mining J., 248, No. 6356, 752—753 (1957).
61. Л е н о б л ь А., Г а н г л о ф А. Современное состояние поисков урана и тория во Французском Союзе. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 241—254.
62. M a b i l e J. Developpement de L'industrie miniere de l'uranium en France et dans l'Union Francaise. Доклад № 1247 (Франция), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
63. Nuclear Energy Engineer, 12, No. 124, 302 (1958).
64. М э к к и н Д. и Ш м и д т Д. Урансодержащие и торийсодержащие минералы в россыпных месторождениях Айдахо. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Т. 6. Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 685—691.
65. Mining World, 20, No. 1, 38—43, 62 (1958).
66. Mining Congr. J., 40, No. 3, 32—33 (1954).
67. Mining Engng, 6, No. 3, 267 (1954).
68. Commerce Industr. and Mining Rev., 19, No. 12, 3 (1955).
69. Chem. and Engng News, 34, No. 6, 552 (1956).
70. К о н с т а н т и н о в М. М., К у л и к о в а Е. Я. Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960.
71. L e o n a r d o s O. H. Monazita no Brasil. Engenharia miner'e metalurgia, 22, No. 127, 25—28 (1955).
72. Mining World and Engng Record, 174, No. 4512, 116 (1958).
73. New Scientist, 2, No. 43, 32 (1957).
74. Atomwirtschaft, 1, No. 7/8, 261—262 (1957).
75. Mining World, 19 No. 9, 89, 91, 97 (1957).
76. Ш и р к е В., Ч а т т е р д ж и Б. Монацитовые пески Бихара и Западной Бенгалии. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 313—318.

77. Махадеван В., Нараяндас Г., Нагараджарао Н. Разведка и оценка прибрежных россылей вдоль береговой зоны Индии. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 319—323.
 78. M a c h a d e v a n С. Black sand concentrates along the East Coast of India. Доклад № 1952 (Индия), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 79. Бюл. научно-техн. информ. М., Госгеолтехиздат, № 4 (16), 121 (1958).
 80. Котляр В. Н., Кабанова Е. С., Кристальныи Б. В. О состоянии сырьевой базы урана в капиталистических странах и методике поисковых работ на уран. М., Изд-во АН СССР, 1956.
 81. Mining World, 16, No. 13, 44—46 (1954).
 82. Бюл. научно-техн. информ. М., Госгеолтехиздат, № 5 (10), 76 (1957).
 83. A study of the EGYPTION monazite-bearing black sands. Доклад № 1486 (ОАР), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 84. R o s c o e S. M., S t e a s y H. R. On the geology and radioactive deposits of Blind River region. Доклад № 222 (Канада), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 85. Константинов М. М. Новые данные о генезисе ураноносных конгломератов. «Атомная энергия», 5, вып. 2, 200—201 (1958).
 86. J o u b i n F. R. Algom uranium deposits. West. Miner and Oil Rev., 29, No. 2, 30—33 (1956).
 87. Mining J., 251, No. 6427, 442 (1958).
 88. Canad. Mining and Metallurg. Bull., 51, No. 557, 548—556 (1958).
 89. Mining Mag., 98, No. 2, 67 (1958).
 90. Mining J., Annual Rev., may 1959, p. 52.
 91. Applied Atomics, No. 187, 21 (1959).
 92. Mining Mag., 100, No. 5, 258—259, 290 (1959).
 93. Mining J., 251, No. 6427, 442 (1958).
 94. Невский Б. В. Комплексное использование урановых руд. «Атомная энергия», 6, вып. 1, 5—13 (1959).
 95. Atomwirtschaft, 1, No. 12, 429 (1957).
-

Глава III

СВОЙСТВА ТОРИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

В литературе приводятся различные значения физических и химических констант тория. Данные более поздних работ содержат меньше погрешностей, так как эти работы проведены с достаточно чистыми образцами металла. Величины, приводимые в этой главе, взяты из наиболее достоверных источников, имеющихся в настоящее время.

Наиболее важные физические и химические константы тория следующие:

Атомный номер	90
Атомный вес	232,05
Атомный объем при 25° С, см ³ /г·атом	19,84
Атомный диаметр, Å	3,59
Координационное число	8 и 12
Электронная конфигурация для газообразных атомов тория [2]	6d ² 7S ² или 5f 6d 6S ²
Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, барн [1]	7,57
Плотность, г/см ³ : вычисленная по рентгенографическим данным	11,72
металла, полученного кальциетермическим методом	11,5—11,63
металла, очищенного методом термической диссоциации йодида и переплавленного в дуге	11,66
Температура плавления, °С [2]	1750
Температура кипения, °С [2]	3500—4200
Теплота плавления ккал/моль	4,6
Теплота испарения, ккал/моль	130—177
Молярная теплоемкость, кал/моль × град:	
при 20,0° С	6,50
» 99,3° С	6,59
» 198,7° С	6,61

Энтропия, <i>кал/моль·град</i> при 25° С [3]	13,6 ± 0,8
Теплопроводность, <i>кал/см·</i> <i>сек·град</i> : при 20° С	0,090
» 100° С	0,090
» 400° С	0,100
» 600° С	0,106
Коэффициент линейного тер- мического расширения (× 10 ⁻⁶), на 1° С [1] от 30 до 100° С	11,5
» 30 » 500° С	11,9
» 30 » 1000° С	12,5
Удельное электрическое со- противление, <i>мком·см</i> [1] металла, полученного кальциетермическим методом	18
металла, полученного методом термической диссоциации йодида	13—14
Торий парамагнитен, вос- приимчивость массы при 20° С в системе CGS [2]	—0,57·10 ⁻⁶
Коэффициент Холла, <i>см³/кулон</i>	8,8·10 ⁻⁵
Работа выхода электронов, <i>эв</i>	3,39
Электрохимический эквива- лент, <i>мг/кулон</i>	0,60135
Электрохимический потен- циал пары Th/Th ⁴⁺ при нормальных условиях, <i>в</i> [4]	—1,90
Напряжение разложения чистого расплавленного TCl ₄ (E _{ThCl₄}), <i>в</i>	(2,772 ± 5,61·10 ⁻⁴ м) ± 0,0013
Термоэлектродвижущая сила тория в паре с платиной, <i>мв</i> : при 100° С	0,13
» 500° С	0,53
» 900° С	—0,87
» 1300° С	—5,42
Лучеиспускающая способ- ность тория: при длине волны 6670 Å при 1000— 1700° С (твердый)	0,38
при длине волны 6500 Å выше температу- ры плавления (жидкий)	0,40
Кристаллическая структура: гранецентрированная куб- ическая до 1400°С, период решетки при 25° С, Å	a = 5,086 ± 0,0005]
Объемноцентрированная куб- ическая выше 1400° С, период решетки при 1450° С, Å	a = 4,11 ± 0,01

Некоторые соображения по приведенным выше данным сводятся к следующему.

Кристаллическая структура. Определения Бургерса, ван Лимпа, Нейбургера, Д'Айа, Бензигера, Бори, Струманиса и Джемса [1, 2, 5, 6] дают среднее значение периода решетки 5,086 Å. Исследуя кристаллическую решетку тория (99,8%) с помощью рентгеноструктурного анализа при высокой температуре, Чийотти [7] установил переход кристаллической структуры из гранецентрированной кубической (α -форма) в объемноцентрированную кубическую при $1400 \pm 25^\circ \text{C}$. Стабильная выше этой температуры β -форма тория имеет период решетки $a = 4,11 \pm 0,01 \text{ Å}$ при 1450°C .

Плотность. Теоретическая плотность тория, рассчитанная на основании среднего значения периода решетки 5,086 Å, равна $11,72 \text{ г/см}^3$. Для переплавленного тория плотность колеблется от 11,5 до $11,6 \text{ г/см}^3$ [1, 3, 8]. Торий, полученный методом термической диссоциации его йодида и переплавленный в дуговой печи, имеет плотность, приближающуюся к теоретической, — $11,66 \text{ г/см}^3$; плотность этого же металла после прокатки возрастает до $11,75 \text{ г/см}^3$.

Теплопроводность. В работе [3] приводятся значения теплопроводности тория, полученные Маршем и Килером для температур от 25 до 650°C , а также данные по термодиффузии тория, определенные Сидлесом и Даниельсоном.

Электрические и магнитные свойства. Известно, что электрическое сопротивление тория в значительной степени зависит от присутствия в нем примесей. Поэтому опубликованные в литературе значения удельного электрического сопротивления тория при комнатной температуре отличаются друг от друга. Наиболее типичные значения находятся в пределах от 18 до $25 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Эймская национальная лаборатория (США) получила для чистого тория значение удельного электрического сопротивления, равное $13\text{—}14 \text{ мком} \cdot \text{см}$ [1]. Советские исследователи приводят значение удельного электрического сопротивления, равное $18\text{—}20 \text{ мком} \cdot \text{см}$ [8]. Для тория, полученного диссоциацией его йодида, температурный коэффициент удельного электрического сопротивления составляет $3,96 \cdot 10^{-3}$ на 1°C [3].

Зависимость электрического сопротивления от давления Бриджмен [9] определяет следующим образом:

$$\text{при } 30^\circ \text{C} \quad \frac{\Delta R}{R_0} = -2,787 \cdot 10^{-6} p + 1,89 \cdot 10^{-11} p^2,$$

$$\text{при } 75^\circ \text{C} \quad \frac{\Delta R}{R_0} = -2,966 \cdot 10^{-6} p + 2,18 \cdot 10^{-11} p^2,$$

где R — сопротивление, p — давление, кг/см^2 .

При низких температурах ($1,3\text{—}1,7^\circ \text{K}$) торий обладает сверхпроводимостью. Это явление изучалось Мейсснером [10, 11], де Хаазом и ван Алфеном [12], Шенбергом [13] и Доунтом [14]. Температура перехода находится между $1,4$ и $1,3^\circ \text{K}$.

Оуэн [15] установил, что торий парамагнитен. Магнитная восприимчивость, приведенная выше, была измерена Клеммом [16] в 1939 г. Работа выхода электронов определялась многими исследователями [17—19] измерением термоионной эмиссии и фотоэлектрическим методом. Выше приводилось среднее значение работы выхода электронов.

Температура плавления. В литературе опубликованы различные значения температуры плавления металлического тория; расхождение значений объясняется тем, что в распоряжении исследователей находился торий различной степени чистоты. Кроме того, как показали Вильгельм и Чиотти [20], при температуре плавления торий проявляет тенденцию к поглощению кислорода и азота с образованием на поверхности металла тугоплавкого слоя, мешающего определению истинной температуры плавления. При изучении влияния на температуру плавления тория материала тигля были получены значения от 1653 до 1782° С в тиглях из окиси бериллия и от 1569 до 1653° С в тиглях из двуокиси тория [21]. В наиболее поздних работах [1, 3, 8, 20] получены значения температуры плавления от 1695 до 1780° С, то есть правильное значение ее для чистого тория находится близко к 1750° С, хотя металл при плавке в тиглях с донным розливом не может быть вылит в изложницы при температурах ниже 1800° С.

Упругость пара, теплота испарения, теплота плавления и температура кипения. Наблюдения ряда исследователей показывают, что торий имеет исключительно низкую теплоту плавления. Данные о ее величине, имеющиеся в литературе, сильно расходятся и, по-видимому, не являются достаточно надежными. Значения, полученные различными исследователями для упругости пара, теплоты испарения и температуры кипения также крайне неопределенны [19, 21, 22].

Теплоемкость. Гриффел и Скокдопол [23] измерили теплоемкость тория в интервале температур от 18 до 300° К. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными других исследователей [1, 3]. Значения теплоемкости тория при температурах выше комнатной, приведенные в работе [3], определялись Спеддингом, Нильсоном и др. Результаты удовлетворительно согласуются с величинами, полученными экстраполяцией данных Гриффела. Зависимость удельной теплоемкости тория от температуры определяется уравнением [24]:

$$C_p = 0,03437 + 0,198156 \cdot 10^{-5}t + 0,43152 \cdot 10^{-8}t^2 + \\ + 0,452056 \cdot 10^{-11}t^3 \text{ кал/г} \cdot \text{град.}$$

Электрохимические свойства. М. В. Смирнов с сотрудниками (4) изучали некоторые вопросы термодинамики фторидно-хлоридных расплавов, содержащих торий и щелочные металлы: калий, натрий и литий. Авторы установили, что металлический торий

почти полностью восстанавливает в расплавленных солевых смесях ионы Th^{4+} в ионы Th^{2+} .

Стандартный потенциал тория в расплавах, содержащих эквивалентную смесь $\text{KCl} + \text{NaCl}$ и ThCl_4 , составляет относительно хлорного электрода сравнения:

$$\text{для } \text{Th}^{4+} E_{\text{Th}/\text{Th}^{4+}}^0 = (-2,568 + 4,74 \cdot 10^{-4}T) \text{ в},$$

$$\text{для } \text{Th}^{2+} E_{\text{Th}/\text{Th}^{2+}}^0 = (-3,191 + 10,43 \cdot 10^{-4}T) \text{ в},$$

окислительно-восстановительный потенциал тория

$$E_{\text{Th}^{2+}/\text{Th}^{4+}}^0 = (-1,945 - 0,95 \cdot 10^{-4}T) \text{ в},$$

константа равновесия реакции $\text{Th}^{4+} (\text{расплав}) + \text{Th} \rightleftharpoons 2\text{Th}^{2+} (\text{расплав})$

$$\log K = \frac{12560,48}{T} - 11,47177.$$

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

На механические свойства тория сильно влияет даже незначительное количество примесей; этим объясняются колебания свойств в зависимости от чистоты металла. Нужно также учитывать, что механические свойства зависят от предшествующей механической и термической обработки.

Торий обладает хорошими пластическими свойствами; он легко поддается деформации в холодном состоянии, особенно в условиях равномерного всестороннего сжатия; нагретый металл мягок и пластичен, и его можно обрабатывать, применяя стандартные приемы металлообработки с некоторыми специальными предосторожностями (защитная атмосфера, специальные смазки, оболочка и др.).

По своим механическим свойствам торий напоминает мягкую сталь, легко поддается выдавливанию, ковке, прокатке, волочению и обработке резанием.

Наиболее характерны следующие константы упругости тория [1, 3, 8]:

Модуль продольной упругости, кг/мм ²	7380
Модуль сдвига, кг/мм ²	3248
Коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона)	0,265

Прочность и пластичность. Как уже упоминалось, прочность и пластичность ториевых образцов значительно изменяются в зависимости от чистоты тория и технологии его получения.

Предел прочности на растяжение тория, полученного металлургическим восстановлением фторида тория, при комнатной температуре колеблется от 15,5 до 28,0 кг/мм²; предел текучести (при остаточном удлинении 0,2%) при комнатной температуре примерно на 7 кг/мм² меньше предела прочности [3]. Точка начала текучести для тория выражена слабо.

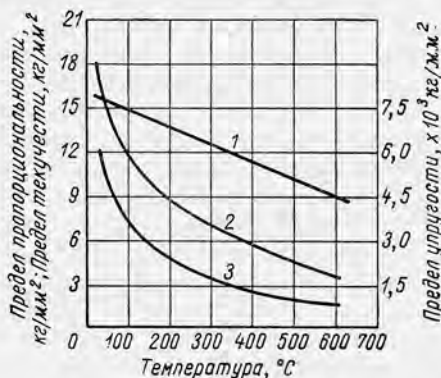


Рис. 1. Зависимость механических свойств при растяжении от температуры литого тория, полученного методом восстановления:

1 — предел упругости; 2 — предел текучести; 3 — предел пропорциональности.

Прочность тория быстро падает при повышении температуры. На рис. 1 показана зависимость механических свойств от температуры при растяжении литого тория, полученного методом восстановления [11]. При повышенных температурах наиболее низкое значение предела текучести соответствует литому торю и самое высокое — холоднокатаному. При испытании на сжатие торий ведет себя почти также, как и при испытании на разрыв.

В табл. 3 приведены типичные механические свойства при испытании на растяжение тория, полученного различными методами [1] и содержащего ряд примесей.

Грейнджер [25] приводит следующие механические свойства образцов тория, полученных йодидным методом и восстановлением двуокиси тория кальцием:

	Йодидный	Восстановленный кальцием
Предел текучести (при остаточном удлинении 0,2%), кг/мм ² . . .	7,87	11,8—20,5
Предел прочности, кг/мм ² . . .	14,2	20,5—28,3
Относительное удлинение, % . .	45	40—50
Относительное сужение, % . . .	60	60
Твердость по Виккерсу	45	100

Советские исследователи изучали механические свойства компактного тория, полученного металлургическим методом из кальциетермического и электролитического порошков [8]. В табл. 4 приведены свойства спеченных, калибр ванных и отожженных образцов.

Присутствие небольших количеств примесей, особенно углерода, может сильно повысить предел прочности и снизить пластичность тория. Так, предел текучести возрастает примерно в два раза при увеличении содержания углерода с 0,02 до 0,08% [3, 25]

Типичные механические свойства тория при растяжении (испытания проводились при комнатной температуре)

Способ получения металла	Содержание примесей, %								Скорость деформации, %/мин	Режим предшествующей обработки металла	Предел пропорциональности, кг/мм ²	Предел текучести, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное сужение, %	Относительное удлинение, %
	O	H	N	C	Al	Si	Be	Fe	Ni	Cr					
Восстановлением фторидов тория	0,15	<0,01	<0,01	0,07	0,015	0,011	0,022	0,025—0,035	0,01	0,02	а *	13,8	18,0	21,9	73
Методом порошковой металлургии	0,15	—	—	0,043	0,016	0,01	Следы	0,02	0,01	<0,01	б *	—	—	20,0	6,9
Диссоциации йодида тория	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,01—0,1	<0,01	—	0,0135	<0,01	<0,01	в *	12,9	—	16,0	95
															—

* а — Прокатан и прокатан в горячую до диаметра 31,7 мм; прокатан в холодную до диаметра 20,6 мм; отожжен в течение 1 ч при 800° С; стандартный образец диаметром 12,8 мм.

б — Отожжен в течение 0,5 ч при 750° С; стандартный образец диаметром 12,8 мм.

в — Переплавлен в дуге, прокатан в холодную; образец для испытания выточен диаметром 9,5 мм; отожжен в течение 0,5 ч при 750° С.

Механические свойства спеченных, калиброванных и отожженных образцов тория

Исходный порошок	Температура спекания, °С	Характеристика образца	Плотность, г/см ³	Предел текучести, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Твердость НВ, кг/мм ²
Электролитический	1100	Спеченный »	11,30	7,8	14,7	28,0	50,0
			11,35	8,0	15,2	30,0	53,0
	1100 1300	Калиброванный и отожженный То же	11,59 11,62	8,0 8,3	16,6 16,6	35,0 43,0	53,0 51,3
Кальциетермический	1100	Спеченный	10,77	11,0	17,6	10,3	69,0
			11,51	13,5	21,7	20,0	70,0
	1300	То же	11,55	13,6	22,1	17,4	70,0

Если углерод заметно повышает прочность металла, то увеличение содержания кислорода и азота незначительно влияет на механические свойства при растяжении переплавленного в дуге тория, полученного методом термической диссоциации йодида (рис. 2) [1].

В Эймской и Ок-Риджской национальных лабораториях и институте имени Бэттла (США) изучалось влияние добавок некоторых металлов на механические свойства тория. Было установлено, что добавка некоторых металлов, как, например, алюминия, бериллия, молибдена, ниобия, титана, урана, ванадия, заметно изменяет механические свойства тория. Так, алюминий, добавленный к торию в количестве менее 0,2 вес. %, повышает прочность тория, но незначительно влияет на его текучесть и твердость; увеличение содержания алюминия до 0,6 вес. % придает торию заметную хрупкость. Добавка 0,1 вес. % бериллия несколько улучшает механические свойства тория, но введение бериллия в количестве более 0,2 вес. % делает торий хрупким. Добавка урана увеличивает прочность и твердость тория и уменьшает его пластичность [2].

Ударная вязкость, усталость и ползучесть. Ударная вязкость стандартных образцов литого тория по Шарпи изменяется от 0,21 до 1,45 кгм/см² и зависит от содержания в металле примесей, особенно углерода [1]. С увеличением содержания углерода в тории его ударная вязкость уменьшается; при увеличении температуры до 500° С ударная вязкость металла повышается. Меерсон с сотрудниками [8] установили, что для компактного тория, полученного

металлокерамическим методом, ударная вязкость колеблется от 1,14 до 1,35 кгм/см². Предел усталости литых образцов тория при комнатной температуре находится в интервале от 8,44 до 10,50 кг/мм² при 5·10⁸ циклах.

О ползучести тория опубликовано относительно мало работ. Установлено, что при комнатной температуре образцы, подвергнутые напряжению, равному 80% от временного сопротивления, имеют вначале высокую скорость ползучести, которая со временем снижается и может быть сведена к нулю.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

Коррозионные свойства тория изучались преимущественно в связи с его использованием в ядерной технике [1—3, 25]. Было установлено, что скорость окисления тория на воздухе при температурах 250—350° С подчиняется параболическому закону, а при температурах 350—450° С — линейному; энергии активации соответственно равны 31 и 22 ккал/моль. На воздухе скорость образования окалины заметно увеличивается при температуре 800—900° С. В токе аргона при 800° С торий корродирует в 6—8 раз медленнее, чем в токе воздуха.

Получасовая выдержка ториевых образцов при 800° С в токе различных газов дает следующее увеличение веса образцов, г/см² [1]:

В воздухе	6,0
В азоте из баллонов	4,4
В очищенном азоте	2,0
В аргоне из баллонов	1,0
В очищенном аргоне	0,75

На рис. 3 показана зависимость коррозии тория, полученного методом восстановления, от продолжительности его нагревания на воздухе при различных температурах [1]. В кипящей дистиллированной воде торий покрывается слоем окиси и увеличивается в весе, причем величина прироста веса зависит от способа приготовления и обработки металла. Установлено, что изменение веса колеблется от +0,03 до —0,006 мг/см²·r [1].

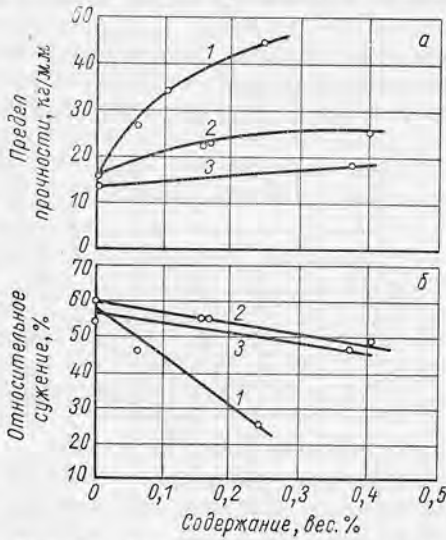


Рис. 2. Влияние углерода, кислорода и азота на предел прочности (а) и относительное сужение (б) при растяжении йодидного тория. Образцы отожжены в течение 2 ч при 850° С:
1 — углерод; 2 — азот; 3 — кислород.

При изучении взаимодействия металлического тория и паров воды при температурах от 200 до 600° С и давлениях пара от 25 до 100 мм рт. ст. было установлено [3], что в результате реакции образуются двуокись тория и водород, а также гидрат тория в качестве продукта побочной реакции. Исследование кинетики реакции показало, что водород, образующийся в процессе реакции, диффундирует в металл в различных количествах в зависимости от температуры и давления паров воды. Среднее значение

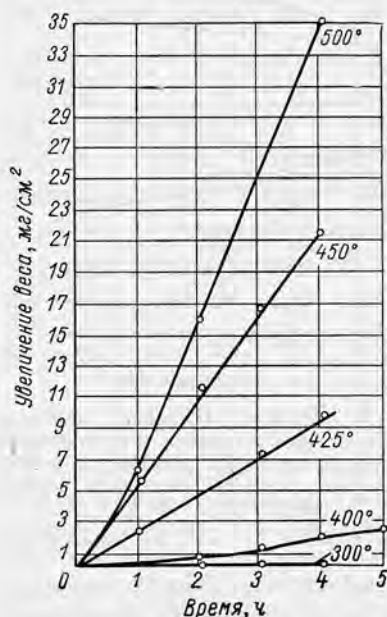


Рис. 3. Коррозия тория на воздухе при различных температурах (°С).

энергии активации найдено равным $6,44 \pm 0,75$ ккал/моль. В воде торий частично разрушается даже при 150° С, а при 300° С процесс разрушения происходит весьма быстро.

Плавиновая кислота не действует на металлический торий вследствие образования защитной фторидной пленки. Концентрированная серная кислота, так же как и соляная, при комнатной температуре действует на торий весьма медленно; при нагревании торий быстро растворяется в соляной кислоте и в разбавленной серной. Азотная кислота только при продолжительном нагревании в незначительной степени реагирует с металлическим торием. Царская водка растворяет торий с бурной реакцией. Растворы едких щелочей на торий не действуют. Реагируя с водородом, торий при относительно низких температурах разрушается.

Изучение влияния легирующих добавок к торию на его сопротивление коррозии показало, что большинство элементов, которые добавлялись к торю, оказывают вредное действие или очень незначительно улучшают коррозионную стойкость тория в воде при высокой температуре. Следует лишь отметить, что сплавы тория с цирконием (более 10 вес. % Zr) или с титаном показывают довольно хорошую коррозионную стойкость в воде при температуре до 100° С. Сплавы тория с кремнием и с железом ведут себя аналогично чистому торю. Добавление бериллия от 0,4 до 1% ухудшает коррозионные свойства тория. Однако некоторые авторы считают, что введение бериллия улучшает коррозионную стойкость тория [2]. Сплавы, содержащие 2—6 вес. % ниобия и 0,3—1,24 вес. % углерода, менее устойчивы к коррозии, чем чистый торий.

В эвтектическом сплаве натрия и калия при температуре 600°C торий обладает высокой стойкостью. При той же температуре литий незначительно разъедает торий, а галлий разрушает его полностью. Чистый висмут при 900°C в течение часа сильно разъедает торий.

Для защиты тория от коррозии в обычных условиях разработаны методы гальванического покрытия его алюминием, цинком, хромом, железом, никелем, медью, свинцом и другими металлами. Перед покрытием поверхность тория подвергается шлифовке и анодному травлению в 10%-ном растворе соляной кислоты и затем химическому травлению в 10%-ной серной кислоте при комнатной температуре.

Для защиты от коррозии при использовании тория в ядерных реакторах разработаны методы его покрытия преимущественно алюминием или цирконием, или же сплавами последнего. Покрытие тория алюминием является трудной задачей вследствие значительного различия свойств этих металлов, тогда как близость свойств циркония и тория делает цирконий наилучшим материалом для защиты тория и сплавов тория с ураном.

В противоположность урану стержни из тория и его сплавов с ураном не изменяют своих размеров и сохраняют механические свойства под влиянием даже весьма интенсивного излучения, имеющего место в ядерных реакторах.

РАДИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ [26, 27]

Торий — природный радиоактивный элемент — родоначальник радиоактивного семейства, названного его именем. Как известно, массовые числа членов радиоактивных семейств меняются практически только при α -распаде, причем на четыре единицы. Так как массовые числа членов этого ряда делятся на четыре без остатка, массовое число любого члена семейства тория выражается формулой $4n$.

В табл. 5 приведена схема радиоактивных превращений в ряду тория. Как видно из табл. 5, ряд заканчивается устойчивым членом ThD, представляющим собою изотоп свинца ($_{82}\text{Pb}^{208}$). В табл. 6 приведены количества радиоактивных веществ ториевого ряда, находящиеся в радиоактивном равновесии. Одним из важных членов семейства тория является мезоторий (MsThI) — изотоп радия с периодом полураспада $T = 6,7$ года, применяющийся в технике для активации светящихся составов.

В семействе образуется газообразный продукт распада — торон Tn ($_{86}\text{Em}^{220}$), изотоп радона.

Природный торий состоит практически из одного изотопа $_{90}\text{Th}^{232}$ с периодом полураспада $T = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет, если не считать находящегося с ним в равновесии изотопа тория — радиотория RaTh ($_{90}\text{Th}^{238}$) с периодом полураспада $T = 1,9$ года, концентрация которого в природном тории при радиоактивном равновесии по отношению к торью составляет всего $1,37 \cdot 10^{-8}\%$.

Семейство тория

IV	Fh	90	Th^{232} (торий) $T = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет	Th^{228} (радиоторий RaTh) $T = 1,90$ года
III	Ac	89	α Ac^{228} (мезоторий II MsTh II) $T = 6,13$ ч	β ↗ α
II	Ra	88	β ↗ Ra^{228} (мезоторий I MsTh I) $T = 6,7$ года	α Ra^{224} (торий X Th X) $T = 3,64$ дня
I	Fr	87	β ↗ Fr^{224} (франций)	α
0	Em	86	Em^{220} (торон Tn) $T = 54,5$ сек	
VII	At	85	α	At^{216} (астатин) $T = 3 \cdot 10^{-4}$ сек
VI	Po	84	β ↗ Po^{216} (торий A ThA) $T = 0,158$ сек	β ↗ Po^{212} (торий C' Th C') $T = 3 \cdot 10^{-7}$ сек
V	Bi	83	α $(\sim 100 \%)$	β ↗ Bi^{212} (торий C ThC) $T = 60,5$ мин
IV	Pb	82	β ↗ Pb^{212} (торий B Th B) $T = 10,6$ ч	α $(33,7 \%)$ Pb^{208} (свинец Th D)
III	Tl	81	β ↗ Tl^{208} (торий C'' Th C'') $T = 3,1$ мин	

Таблица 6

**Количества радиоактивных веществ ториевого семейства
в радиоактивном равновесии (по весу)**

Наименование	Период полураспада T , сек	На 1 г Th, г	Энергия, Мэв
Th	$4,38 \cdot 10^{17}$	1,0	$\alpha = 3,98$
Ms Th I (изотоп Ra)	$2,11 \cdot 10^8$	$4,81 \cdot 10^{-10}$	$\beta = 0,053$
Ms Th II (изотоп Ac)	$2,21 \cdot 10^4$	$5,05 \cdot 10^{-14}$	$\beta = 1,6$
Ra Th (изотоп Th)	$5,99 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$\gamma = 0,914$
ThX (изотоп Ra)	$3,14 \cdot 10^5$	$7,17 \cdot 10^{-13}$	$\alpha = 5,42$
Tn (изотоп Rn)	54,5	$1,24 \cdot 10^{-16}$	$\gamma = 0,085$
Th A (изотоп Po)	0,158	$3,61 \cdot 10^{-19}$	$\alpha = 5,681$
Th B (изотоп Pb)	$3,82 \cdot 10^4$	$8,72 \cdot 10^{-14}$	$\alpha = 6,278$
At (астатин)	$3 \cdot 10^{-4}$	$6,85 \cdot 10^{-22}$	$\gamma = 0,226$
Th C (изотоп Bi)	$3,63 \cdot 10^3$	$8,29 \cdot 10^{-15}$	$\alpha = 6,771$
			$\beta = 0,36$
			$\gamma = 0,24$
Th C' (66,3%) (изотоп Po)	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,51 \cdot 10^{-25}$	$\alpha = 6,047$
Th C'' (33,7%) (изотоп Tl)	186	$1,43 \cdot 10^{-16}$	$\gamma = 0,04$
			$\beta = 2,26$
			$\alpha = 8,776$
			$\beta = 1,82$
			$\gamma = 2,62$

Таблица 7

Искусственные изотопы тория

Массовое число	Период полураспада T	Метод получения	Характер излучения (энергия, Мэв)	Конечный продукт
235	< 10 мин	Распад U^{239}	β^-	Ra^{235}
233	23,6 мин	Захват нейтронов Th^{232}	$\beta = 1,23$ $\gamma = 0,098172$	Ra^{233}
229	$7 \cdot 10^3$ лет	Член ряда неп- туния, α -распад U^{233}	$\alpha = 5,02$ (10%), 4,94 (20%), 4,85 (70%)	Ra^{225}
226	30,9 мин	α -распад U^{230}	$\alpha = 6,31$ (78%), 6,19 (22%)	Ra^{222}
225	7,8 мин	В циклотроне при облучении Th^{232} ионами гелия	Электронный захват (10%), $\alpha = 6,57$ (90%)	Ra^{221} Ac^{225}
224	~ 1 сек	α -распад U^{228}	$\alpha = 7,13$	Ra^{220}
223	$\sim 0,1$ сек	α -распад U^{227}	$\alpha = 7,55$	Ra^{219}

Природные изотопы тория

Наименование изотопа	Символ	Семейство	Период полураспада T	Характер излучения (энергия, Мэв)	Следующий член семейства
Торий	${}_{90}\text{Th}^{232}$	Тория	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет	$\alpha = 3,98$ $\gamma = 0,055$ e^-	Ra^{228}
Радиоторий	$\text{Ra Th},$ ${}_{90}\text{Th}^{228}$	Тория	1,89 года	$\alpha = 5,420$ (75%), 5,335 (25%) $\gamma = 0,085$ e^-	Ra^{224}
Уран X_1	$\text{UX}_1, {}_{90}\text{Th}^{234}$	Урана	24,1 суток	$\beta^- = 0,192$ (56%), 0,104 (44%) $\gamma = 0,090$	Pa^{234}
Ионий	$\text{Io}, {}_{90}\text{Th}^{230}$	Урана	$8,1 \cdot 10^4$ лет	$\alpha = 4,68; 4,61$ 4,47; 4,43 $\gamma = 0,068 -$ —0,225 e^-	Ra^{226}
Уран Y	$\text{UY}, {}_{90}\text{Th}^{231}$	Актино- урана	25,6 ч	$\beta = 0,302$ 0,216 0,044 $\gamma - 9$ значений энергий e^-	Pa^{231}
Радио- актиний	$\text{Ra Ac}, {}_{90}\text{Th}^{227}$	Актино- урана	18,6 суток	$\alpha = 6,030 -$ —5,651 $\gamma = 0,050 -$ 0,300	Ra^{223}

Кроме основного природного изотопа тория ${}_{90}\text{Th}^{232}$ и радиотория, известно еще четыре природных изотопа тория, являющихся членами семейств урана и актино-урана. В табл. 8 приведены некоторые данные о природных изотопах тория.

Кроме того, известны семь искусственных изотопов тория, характеристика которых приведена в табл. 7. Как видно из табл. 7, все искусственные изотопы тория являются короткоживущими, за исключением изотопа ${}_{90}\text{Th}^{229}$, имеющего период распада $T = 7 \cdot 10^3$ лет и принадлежащего к искусственному радиоактивному ряду нептуния.

Химическая токсичность тория не является, по-видимому, высокой, в то время как воздействие на организм радиоактивного излучения главным образом высокоактивных короткоживущих членов ряда тория весьма значительно.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Раньше торий относили ко второй подгруппе IV группы периодической системы элементов, считая его аналогом титана, циркония и гафния. Новейшие исследования физических и химических свойств тория позволили высказать мнение о местоположении тория в периодической системе в качестве первого члена группы актиноидов с порядковым номером 90 [27—31]. Это мнение подтверждается существенным отличием химических свойств тория и элементов подгруппы титана, нахождением тория в природе вместе с ураном и редкоземельными элементами, близостью химических свойств тория и редких земель, а также урана, протактиния, нептуния, плутония и америция.

Сходство свойств соединений тория и редкоземельных элементов объясняется близостью величин их атомных и ионных радиусов. Величины ионных радиусов тория и трехвалентных элементов редких земель находятся в пределах от 0,99 до 1,22 Å. Валентные электроны тория расположены на двух последних орбитах. Большие размеры атома и иона тория обуславливают свойства многих его соединений. Так, например, гидроокись тория обладает только основными свойствами и не является амфотерной. В своих соединениях торий, как считалось до 1949 г., четырехвалентен, однако рядом работ, опубликованных в последние годы, доказано существование двух- и трехвалентных соединений тория [27—29, 32—37].

Химия тория осложняется склонностью солей тория к гидролизу в водных растворах и способностью к образованию комплексных ионов. Существуют различные мнения о ходе гидролиза и характере продуктов гидролиза. Многие исследователи считают, что при гидролизе солей тория образуются комплексные ионы типа $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ либо $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$. Ряд авторов указывает, что основным продуктом гидролиза являются многоядерные комплексы, содержащие два или более атомов тория, связанных кислородом по типу $\text{Th}[(\text{OH})_3 \cdot \text{Th}]_n^{n+4}$.

Известен ряд комплексных соединений тория с ионами Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , HSO_4^- и многими другими. Особое значение для аналитической химии тория имеют клешневидные комплексные соединения тория, образующиеся при взаимодействии ионов тория с аминополикарбоновыми кислотами (комплексоны) или их солями (трилоны). Клешневидные комплексные соединения торий образует также с 8-оксихинолином, купфероном, кетонами и другими соединениями.

Ниже приводятся основные свойства химических соединений тория [25, 27—29, 37—40].

Соединения тория с водородом, азотом, углеродом, фосфором, кремнием, бором, серой, селеном, теллуром. Торий активно реагирует с водородом при 400—600° С, образуя два типа гидридов: низший — ThH_2 и высший — Th_4H_{15} .

При нагревании до 900°C в глубоком вакууме гидрид тория разлагается с образованием металлического тория. При 100°C гидрид реагирует с водяными парами, образуя двуокись тория. В интервале температур $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ он взаимодействует с хлором, бромом, с водородными соединениями галоидов, серы, фосфора и азота с образованием бинарных соединений тория. Гидрид тория служит исходным материалом для получения ряда соединений тория, как, например, хлорида, бромиды, сульфида и многих других. Данные детального изучения системы $\text{Th} - \text{H}$ приведены в работе [40].

При нагревании тория в атмосфере азота при температурах выше 800°C , а также при взаимодействии аммиака с металлическим торием или его гидридом образуются нитриды тория. Считают, что нитрид тория существует в двух формах желтого и коричневого цвета и имеет формулу Th_3N_4 . В более поздних исследованиях эта формула уже не упоминается и указывается, что желтая форма нитрида тория по рентгенографическим исследованиям имеет формулу Th_3N_3 , которая устойчива в инертной атмосфере до температуры 1730°C . Кроме того, имеются указания на существование моонитрида тория ThN с температурой плавления $2630 \pm 30^{\circ}\text{C}$ [40].

Диаграмма состояния системы торий — углерод указывает на существование карбидов тория ThC и ThC_2 с температурой плавления соответственно $2624 \pm 25^{\circ}\text{C}$ и $2655 \pm 25^{\circ}\text{C}$. Дикарбид тория получается при нагревании металлического тория, его двуокиси или безводного сульфата с углеродом в электрической или индукционной печи, а также в электрической дуге. При стехиометрическом количестве реагирующих веществ — металлического тория и углерода — образуется монокарбид тория. Торий и монокарбид тория взаиморастворимы в твердом и жидком состояниях, при низких температурах происходит распад твердого раствора. Дикарбид и монокарбид тория при высоких температурах дают неограниченный ряд твердых растворов. Дикарбид тория ThC_2 сгорает на воздухе с образованием двуокиси тория. Реагирует с галоидами, образуя безводные соли; с элементарной серой образует сульфид. Монокарбид ThC легко гидролизует даже влагой воздуха.

Соединения тория с фосфором представлены фосфидом темносерого цвета Th_3P_4 , не взаимодействующим с водой и щелочами, и иссиня-черным субфосфидом ThP . Th_3P_4 образуется при взаимодействии гидрида тория с фосфидом при 400°C , а также при непосредственном соединении тория с элементарным фосфором. При прокаливании фосфид тория превращается в фосфат.

При взаимодействии тория и кремния при температуре около 1000°C в присутствии алюминия образуется силицид тория — ThSi_2 с удельным весом 7,79, легко разлагающийся водными растворами кислот при нагревании. При комнатной температуре силицид тория как с разбавленными, так и с концентрированными

кислотами реагирует весьма медленно. Водные растворы щелочей (10%-ные) на силицид тория не действуют.

Есть данные о существовании помимо основной формы также и β -формы ThSi_2 , имеющей гексагональную структуру, а также Th_3Si_2 и ThSi , которые были обнаружены при изучении системы $\text{Th} - \text{Si}$ [40].

Борид тория ThB_4 — желтоватый порошок кристаллической структуры, получается взаимодействием тория и бора в вакууме при $\sim 1500^\circ \text{C}$. Он легко растворим в холодных растворах азотной кислоты. Борид тория ThB_6 образуется в виде аморфного вещества красно-фиолетового цвета наряду с ThB_4 и отделяется от него экстрагированием соляной кислотой. Он может быть также получен при восстановлении двуокиси тория карбидом бора (B_4C) при повышенной температуре в вакууме [41—44]. Имеется сообщение об образовании ThB_5 в процессе электролиза смеси расплавленных солей тория и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при 900°C [45]. При взаимодействии фторида тория с боргидридом алюминия при комнатной температуре образуется борогидрид тория $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ — белое кристаллическое вещество с точкой плавления 204°C [46]. Это соединение является исходным веществом для получения чистых соединений тория. Оно легко возгоняется (давление паров при 150°C равно 0,2 мм рт. ст.) и растворяется в этиловом эфире (20 г в 100 мл эфира).

Существует целый ряд соединений тория с серой, образующихся при взаимодействии смеси сероуглерода и водорода с двуокисью тория, при реакции сероводорода с металлическим торием, его гидридом или со смесью двуокиси тория и углерода, а также при нагревании тория с элементарной серой [28, 47, 48]. Дисульфид тория ThS_2 с температурой плавления $1925 \pm 25^\circ \text{C}$ получается, в частности, при действии сероводорода на металлический торий или его гидрид. Дисульфид тория устойчив на воздухе при обыкновенной температуре; при нагревании в вакууме превращается в черное вещество состава Th_7S_{12} с точкой плавления $1770 \pm 30^\circ \text{C}$ [47, 49, 50].

При термическом разложении дисульфида тория образуется весьма устойчивый по отношению к воде и воздуху, легко растворяющийся в разбавленной соляной кислоте полуторный сульфид Th_2S_3 коричневого цвета с металлическим блеском, являющийся хорошим проводником тока. Удельное сопротивление полуторного сульфида составляет менее 0,01 ом·см; температура плавления $1900\text{—}2000^\circ \text{C}$. Существует также моносульфид тория ThS с температурой плавления выше 2200°C , медленно растворяющийся в 1—3 н. растворе соляной кислоты. Оксисульфид тория ThOS — соединение желтого цвета — образуется при обработке двуокиси тория сероуглеродом или безводного хлорида сероводородом, а также в виде примеси при получении дисульфида тория. Он растворим в царской водке, слабо реагирует с азотной кислотой.

При взаимодействии паров селена с карбидом, силицидом или хлоридом тория при температуре красного каления образуется черный селенид тория, который, судя по исследованиям последних лет, состоит из следующих фаз: ThSe , Th_2Se_3 , $\text{Th}_7\text{Se}_{12}$, ThSe_2 . Теллурид тория Th_3Te образуется в результате восстановления теллурата тория $\text{ThO} \cdot \text{TeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ газообразным водородом при 400°C . Это соединение черного цвета, разлагается горячей концентрированной серной кислотой, при прокаливании превращается в ThO_2 и ThOTe .

Двуокись тория. Одним из важнейших соединений тория является его двуокись, образующаяся при сгорании металлического тория на воздухе ($\sim 1000^\circ\text{C}$), а также при прокаливании ряда его солей. Двуокись тория может иметь кристаллическую или аморфную формы в зависимости от способа получения. Аморфная двуокись тория образуется при прокаливании гидроокиси тория в вакууме при 340°C . Кристаллический продукт получается прокаливанием гидроокиси при 1050°C , а также в результате разложения оксалата или нитрата тория при 750°C .

Физико-химические константы для двуокиси тория следующие [51]:

Плотность, г/см^3	9,7
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	3220 ± 16
Температура кипения, $^\circ\text{C}$ [52]	4400
Упругость пара, мм рт. ст. [53]:	
при 2000°C	$3 \cdot 10^{-3}$
» 3000°C	16,0
Упругость диссоциации (рассчитанная), атм. :	
при 2000°C	10^{-27}
» 3000°C	10^{-5}
Теплопроводность, $\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град.}$:	
при 100°C	0,025
» 500°C	0,014
» 1200°C	0,0076
Удельная теплоемкость при 50°C , $\text{кал/г} \cdot \text{град}$	0,058
Коэффициент линейного расширения на 1°C :	
при 20°C	$8 \cdot 10^{-6}$
» 500°C	$9 \cdot 10^{-6}$
» 1000°C	$9 \cdot 10^{-6}$
Модуль упругости, кг/см^2 :	
при 20°C	$1,475 \cdot 10^6$
» 300°C	$1,26 \cdot 10^6$
» 1400°C	$0,985 \cdot 10^6$
Прочность на разрыв, при комнатной температуре, кг/см^2 [53, 54]	1000—1260
Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, барн	0,160

Взаимодействие двуокиси тория с различными реагентами зависит от ее предварительной термической обработки. Слабопрокаленная (не выше $550\text{--}600^\circ\text{C}$) двуокись тория сравнительно легко растворяется в кислотах; прокаленная при высоких температурах двуокись тория становится весьма труднорастворимой.

Однако введение небольших количеств ионов фтора интенсифицирует процесс растворения. Найдено, что 0,01—0,05 моля фтористоводородной кислоты или фторсиликата натрия на литр раствора вызывает вследствие каталитического воздействия быстрое растворение в кислотах двуокиси тория, металлического тория, ториевых сплавов и других нерастворимых соединений тория [27—29, 38, 55, 56].

Растворимость прокаленной двуокиси тория в кислотах, установленная с помощью радиоактивных индикаторов, при 25° С составляет: 2 мг/л в 1 н. H_2SO_4 ; 0,6 мг/л в 1 н. HNO_3 ; 0,5 мг/л в 1 н. HCl [57]. Прокаленная двуокись тория превращается в сульфат при нагревании с концентрированной серной кислотой или при сплавлении с бисульфатом калия. Горячая плавиковая кислота переводит ее во фторид.

Двуокись тория практически не взаимодействует с растворами едких щелочей и карбонатов щелочных металлов. Установлено, что растворимость двуокиси тория при 25° С в 1 н. NaOH $< 0,05$ мг/л, в 1 н. Na_2CO_3 $< 0,03$ мг/л и в 1 н. K_2CO_3 $< 0,02$ мг/л. В литре воды при 25° С растворяется $< 0,02$ мг двуокиси тория [57]. Весьма чистая двуокись тория не реагирует с едким натром даже при сплавлении при температуре 800—1000° С. Помимо двуокиси, торий образует низший окисел — ThO , имеющий структуру, подобную структуре хлорида натрия [27, 29].

Перекисные соединения тория с валентностью тория более четырех образуются при добавлении перекиси водорода к раствору солей тория, а также при действии перекиси водорода на гидроокись тория. Физический характер осадка зависит от природы присутствующих в растворе анионов [4, 27, 28]. Исследования последних лет показали, что осадки перекисных соединений тория содержат анионы и что отношение перекисного кислорода к торию в этих осадках зависит от условий их образования. В зависимости от условий осаждения тория перекисью водорода образуются два типа соединений, отличающихся по своей структуре. В слабощелочной аммиачной среде образуется вещество с весьма слабо выраженной кристаллической структурой. Состав этого осадка может быть приближенно выражен формулой $\text{Th}(\text{O}^-)_{3,2} \cdot (\text{A}^-)_{0,5} \times (\text{O}^{2-})_{0,15}$, в которой A^- — анион; O^- — кислород, входящий в перекись; O^{2-} — кислород, входящий в окись.

В сернокислой среде с 1 н. и более высокой концентрацией кислоты образуется сульфат перекиси тория $\text{ThOOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде плотного кристаллического осадка. Растворимость перекисного соединения тория в воде составляет $\sim 10^{-10}$ моль/л. Перекисные соединения тория нерастворимы в разбавленных кислотах и в аммиаке. Концентрированные кислоты разлагают их с выделением кислорода и с образованием соответствующей соли тория. При нагревании перекиси тория до 100—150° С происходит частичная потеря активного кислорода, при прокаливании образуется двуокись тория.

Гидроокись тория. При взаимодействии щелочей или аммиака с растворами солей тория образуется студенистый осадок гидроокиси тория, представляющей собой основную соль типа $\text{Th}(\text{OH})_n(\text{A})_m$, где A — анион соли тория.

Осаждение гидроокиси начинается в интервале рН от 3,5 до 3,6 независимо от концентрации тория в растворе. Благодаря тому, что рН осаждения гидроокисей трехвалентных редких земель соответствует $\sim 7-8$, возможно их отделение от тория дробным растворением смешанных гидратов в кислотах или дробным осаждением гидроокиси тория из растворов, содержащих указанные элементы. Этот метод используется в технологии получения соединений тория из монацитовых концентратов.

Свежеосажденная гидроокись тория легко растворяется в кислотах, растворах карбонатов щелочных металлов, оксалата аммония, цитрата натрия и некоторых других солей. В щелочах гидроокись тория практически не растворяется. Она устойчива в интервале температур от 260 до 450° С и превращается в двуокись при 470° С и выше.

Фториды тория. Из галоидных соединений тория наибольшее практическое значение имеет фторид, который образуется в виде восьмиводной соли при обработке плавиковой кислотой водных растворов солей тория. При высушивании в вакууме восьмиводный фторид $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ теряет четыре молекулы воды, образуя четырехводную соль $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая при нагревании в токе водорода при 100° С превращается в двухводный фторид $\text{ThF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нагревание двухводного фторида до 250° С приводит к образованию основной соли $\text{ThOHF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая при красном калении превращается в оксифторид ThOF_2 . Прокаливанием оксифторида тория при высокой температуре не удастся полностью удалить фтор и только обработка водяным паром при 900° С позволяет получить двуокись тория, свободную от фтора.

Безводная соль ThF_4 может быть получена в виде белого аморфного порошка воздействием фтора или фтористого водорода на хлорид или бромид тория, карбид, гидрид, двуокись или гидроокись тория, а также при нагревании водного фторида тория с фторидом аммония. Фторид тория мало растворим в воде (при 25° С растворяется 0,17 мг тория в одном литре) и практически не растворим в кислотах [57].

Горячая концентрированная серная кислота превращает фторид тория в сульфат, а гидроокиси щелочных металлов в гидроокись тория.

Для тетрафторида тория характерно образование двойных солей с фторидами щелочных металлов с отношением, колеблющимся в пределах 1 : 6, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 5 : 1. Двойной фторид KThF_5 , получающийся при действии водного раствора фтористого калия на раствор нитрата тория, является исходной солью для получения металлического тория электролизом в расплавленных средах. Торий образует со фтором ряд комплексных ионов: ThF^{3+} ,

ThF_2^{2+} , ThF_3^+ [58]. Произведение растворимости для реакции $\text{ThF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{ThF}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$ вычислено и оказалось равным $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$ при 25°C .

При обработке растворов солей тория кремнефтористоводородной кислотой или кремнефторидами щелочных металлов образуется осадок фторида тория. В солянокислых растворах торий осаждается не полностью. При воздействии кремнефтористоводородной кислоты на водную окись тория образуется $\text{Th}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiF}_6$, превращающийся в белый легкий порошок при высушивании над серной кислотой.

Хлориды тория. Безводный хлорид тория при отсутствии влаги получается действием хлора или хлористого водорода на металлический торий, взаимодействием гидрида, карбида или сульфида тория с хлором и монохлоридом серы, углеродом и хлором с фосгеном и четыреххлористым углеродом, с пентахлоридом фосфора. Чистый тетрахлорид тория представляет собой белые кристаллы с удельным весом 4,59. При температуре выше $1000\text{--}1100^\circ \text{C}$ пары тетрахлорида тория в значительной степени диссоциируют.

Тетрахлорид тория хорошо растворим в воде, слабо растворим в эфире и нерастворим в бензоле, толуоле и хлороформе. Известны гидраты тетрахлорида тория с 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 молекулами воды. При кристаллизации из водного раствора выделяется кристаллогидрат $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который по мере высушивания теряет воду, превращаясь при 90°C в четырехводную соль $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при $120\text{--}160^\circ \text{C}$ — в основной хлорид $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, при 250°C — в безводный оксихлорид ThOCl_2 и, наконец, в ThO_2 .

Оксихлорид ThOCl_2 образуется также при нагревании (840°C) в атмосфере аргона смеси двуокиси и хлорида тория, взятых в стехиометрическом отношении.

В 1949 г. появились сообщения о получении хлорида трехвалентного тория [32—34]. Трихлорид тория был получен синтезом элементов, а также восстановлением хлорида тория алюминием при 430°C [50]. Трихлорид тория является сильным восстановителем: разлагает воду с выделением водорода. При температуре выше 630°C трихлорид тория разлагается с образованием дихлорида и тетрахлорида. При изучении взаимодействия металлического тория с расплавленной эвтектической смесью хлоридов лития и калия установлено, что при $500\text{--}900^\circ \text{C}$ металлический торий растворяется в расплаве за счет восстановления Th^{4+} до Th^{3+} [35]. С хлоридами всех щелочных металлов хлорид тория образует соли типа Me_2ThCl_6 . Для лития и аммония известна еще соль состава MeThCl_5 , для рубидия и цезия — Me_4ThCl_8 .

Тетрахлорид тория образует большое количество продуктов присоединения, как, например, $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, выделяющийся в виде хлопьевидного осадка при пропускании сухого газообразного аммиака через раствор тетрахлорида тория. Соединение, обра-

зующееся при замене аммиака метил-, этил- или пропиламином, содержит четыре молекулы соответствующего амина. Пиридин, хинолин, нафтиламин присоединяются к тетрахлориду тория по одной молекуле на одну молекулу хлорида. Существуют продукты присоединения хлорида тория с рядом органических веществ, таких как этиловый, метиловый, изопропиловый спирты, ацетальдегиды, ацетон.

Бромиды и йодиды тория. Бромид и йодид тория получаются по способам, аналогичным для тетрахлорида тория. Оба соединения растворимы в воде и весьма легко подвергаются гидролизу даже в твердом состоянии.

Существует ряд кристаллогидратов бромидов и йодидов тория аналогичных кристаллогидратам хлорида тория. Двенадцативодная соль бромидов тория при 50°C превращается в $\text{Th}(\text{OH})\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при 105°C — в ThOBr_2 . Десятиводный йодид тория образуется при обработке гидрата тория спиртовым раствором йодистоводородной кислоты и выделяется при стоянии раствора над серной кислотой с одновременным осаждением кристаллов $\text{Th}(\text{OH})\text{J}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Чистый оксийодид тория ThOJ_2 — белый объемистый гигроскопический продукт, легко растворимый в воде, спирте и ацетоне. Тетрайодид тория отличается способностью к термической диссоциации, что используется для получения металлического тория высокой чистоты.

В работах последних лет [32—36] показано существование йодидов и бромидов тория с низшей валентностью тория: ThJ_2 , ThJ_3 , ThBr_2 и ThBr_3 . Три- и дибромиды тория получают при взаимодействии элементов при температуре 600°C . ThBr_3 — черное, гигроскопическое вещество, чрезвычайно пирофорное; энергично реагирует с водой. При 595°C в высоком вакууме разлагается с образованием тетра- и дибромидов тория: $2\text{ThBr}_3 = \text{ThBr}_4 + \text{ThBr}_2$. При температуре 640°C дибромид тория разлагается по реакции $2\text{ThBr}_2 = \text{ThBr}_4 + \text{Th}$.

Трийодид тория ThJ_3 образуется при нагревании металлического тория с его тетрайодидом в вакууме при 800°C . Образование трийодида тория из элементов возможно, если содержание окиси тория в металлическом тории не превышает 5%. В противном случае образуется оксийодид.

Дийодид тория ThJ_2 получается по реакции $2\text{ThJ}_3 = \text{ThJ}_4 + \text{ThJ}_2$ при нагревании трийодида ThJ_3 до $550\text{—}600^{\circ}\text{C}$. Соединение представляет собой кристаллическое вещество черно-фиолетового цвета, разлагающееся при 600°C с образованием тетрайодида тория и металлического тория. Имеется предположение об образовании монойодида тория ThJ в процессе получения низших йодидов тория нагреванием смеси тетрайодида тория и металлического тория до 550°C [36].

В табл. 9 приведены некоторые свойства галлогенидов тория. Прочность галогенидов, а также их температуры плавления и кипения убывают от фторида к йодиду.

Некоторые свойства галогенидов тория

Наименование соединения	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота образования (ΔH), ккал/моль	Теплота испарения, ккал/моль
ThF ₄	6,32	~1050	1700	-477±15	~60
ThCl ₄	3,35	765	922	-284±1,0	36,5±4,0
ThBr ₂	5,62	680	857	-227±2,5	34,5±4,0
ThJ ₄	Нет дан.	566	837	-146±9,0	31,5±3,0

Сульфаты тория. Большое практическое значение имеют серно-кислые соли тория. Известен безводный сульфат тория Th (SO₄)₂, который может быть получен лишь путем обезвоживания кристаллогидратов при температуре 350—400° С. Соединение представляет собой белый мелкокристаллический порошок, разлагающийся при температуре выше 400° С. При более высокой температуре Th (SO₄)₂ диссоциирует с выделением серного ангидрида. Безводный сульфат тория медленно растворяется в ледяной воде (в 100 г воды растворяется ~25 г безводной соли) с образованием растворов, неустойчивых при температуре между 0 и 100° С.

Кристаллогидраты сульфата тория содержат 2, 4, 6, 8 и 9 молекул воды, причем стабильными в определенных температурных пределах являются девяти-, четырех- и двухводная соли. Девятиводная соль кристаллизуется из раствора сульфата тория при температуре между 0 и 43° С, причем ее растворимость в воде увеличивается с повышением температуры, тогда как четырехводная соль значительно менее растворима при повышенной температуре [29, 59]. Тетрагидрат является равновесной формой при температуре выше 48° С (табл. 10) [29].

Таблица 10

Зависимость растворимости кристаллогидратов сульфата тория в воде от температуры

Th (SO ₄) ₂ ·9H ₂ O		Th (SO ₄) ₂ ·8H ₂ O		Th (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O		Th (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
t, °С	г Th (SO ₄) ₂ на 100 г воды	t, °С	г Th (SO ₄) ₂ на 100 г воды	t, °С	г Th (SO ₄) ₂ на 100 г воды	t, °С	г Th (SO ₄) ₂ на 100 г воды
0	0,74	0	1,00	0	1,50	17[61]	9,41
10	0,98	15	1,38	15	1,63	40	4,04
20	1,38	25	1,85	30	2,45	50	2,54
30	1,995	44	3,71	45	3,85	60	1,634
40	2,998	—	—	60	6,64	70	1,09
50	5,22	—	—	—	—	75[60]	1,32
55	6,76	—	—	—	—	95[60]	0,71

По сравнению с сульфатами редких земель (за исключением лантана и некоторых иттриевых земель) растворимость кристаллогидратов сульфата тория в воде невелика (табл. 11). На этом свойстве основан метод разделения тория и редких земель.

Т а б л и ц а 11

Растворимость сульфатов тория и редких земель в воде при 30° С [61]

Наименование соли	Растворимость, г безводной соли в 100 г раствора	Твердая фаза
Сульфат лантана	1,86	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Сульфат церия (III) . .	8,69 (20,5° С)	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Сульфат празеодима . .	9,00	$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Сульфат неодима	5,00	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Сульфат тория	2,1	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Растворимость восьмиводной соли тория в серной кислоте при 30° С изучена Коппелем и Хольткампом [62]. По их данным, максимум растворимости сульфата тория [3,32 % $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$] наблюдается при 3%-ной концентрации серной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты приводит к снижению растворимости сульфата (табл. 12).

Т а б л и ц а 12

Растворимость сульфата тория в серной кислоте при 30° С [62]

Концентрация H_2SO_4 , %	Растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, %	Концентрация H_2SO_4 , %	Растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, %
0	2,150	18,45	1,0780
0,466	2,060	23,64	0,7194
0,62	2,085	32,68	0,3364
1,468	2,267	37,80	0,0770
2,983	3,320	43,28	0,0213
4,38	2,367	45,69	0,0047
4,97	2,323	74,00	0,1208
9,95	1,961	80,50	0,00
15,03	1,484		

Растворимость сульфата тория в растворах серной кислоты резко повышается в присутствии фосфорной кислоты, что объясняется образованием комплексных сульфатфосфатов тория, отличающихся высокой растворимостью. Д'Ансу и Девиллю [63] удалось выделить два соединения этого типа: $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6\text{SO}_4 \cdot \times 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{HPO}_4)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующиеся при различных концентрациях фосфорной кислоты. Известны кислые сульфаты тория состава: $\text{ThH}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Th}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат тория, так же как и сульфаты редких земель, образует с сульфатами щелочных металлов и аммония ряд двойных

солей типа $xMe_2SO_4 \cdot yR^* \cdot (SO_4)_3 \cdot zH_2O$ и $xMe_2SO_4 \cdot yTh(SO_4)_2 \times zH_2O$, отличающихся различной растворимостью в растворах сернокислых солей натрия, калия и аммония. Растворимость сульфата тория в растворе сернокислого натрия довольно значительна и составляет при 16° С 3,96 г $Th(SO_4)_2$ в 100 г воды, содержащей 2,98 г сульфата натрия. Состав донной фазы отвечает формуле $Th(SO_4)_2 \cdot Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$. С повышением температуры, а также концентрации Na_2SO_4 растворимость сульфата тория в растворе сульфата натрия понижается [64].

Растворимость сульфатов редкоземельных элементов цериевой группы в 1,7—3,6%-ном растворе сульфата натрия при 18—25° С составляет всего лишь сотые доли процента [64]. Это различие в растворимости сульфатов тория и редкоземельных элементов используется для грубого разделения указанных элементов.

Сульфиты тория. Некоторый интерес представляют сульфиты тория, являющиеся труднорастворимыми соединениями. Они образуются при растворении сульфата тория в разбавленной сернистой кислоте при нагревании или же при растворении сульфитов щелочных металлов в растворе соли тория. Точный состав сульфитов тория нельзя считать установленным, хотя, судя по опубликованным данным, им приписывается формула $Th(SO_3)_2 \cdot H_2O$ [65].

Нитраты тория. Наиболее известной солью тория является его нитрат, образующий несколько кристаллогидратов с содержанием до двенадцати молекул воды. Количество молекул воды зависит от условий выделения нитрата тория и способа его высушивания. В последнее время высказываются предположения о существовании кристаллогидрата состава $Th(NO_3)_4 \cdot 5,5H_2O$ [27]. При нагревании нитрата тория до 125—150° С образуется основная соль $ThO(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$, до 360° С — чистая двуокись тория. При прокаливании нитрат тория превращается в плотную, тяжелую двуокись тория.

При прокаливании в присутствии 1—2% серной кислоты образующаяся двуокись тория имеет объем, в 6—10 раз превышающий объем исходного нитрата.

Нитрат является наиболее растворимой солью тория. В воде при 20°С растворяется 65,6% $Th(NO_3)_4$ [66]. Азотнокислый торий хорошо растворим во многих кислородсодержащих органических растворителях: в спиртах, кетонах, сложных и простых эфирах. Он легко экстрагируется из водных растворов органическими растворителями, не смешивающимися с водой, при условии содержания в водной фазе нитратов кальция, магния, аммония. При наличии в исходном водном растворе редких земель, последние остаются в водной фазе, что позволяет производить тонкую очистку солей тория от редких земель методом экстракции.

* R — элементы редких земель.

Нитрат тория образует двойные соли типа $Me_2Th(NO_3)_6$ с нитратами одновалентных (за исключением Zi , Tl и Ag) и щелочноземельных металлов.

Фосфаты тория. Значительный интерес для аналитической химии представляют фосфорнокислые соединения тория. Двухзамещенный ортофосфат натрия осаждает из раствора соли тория ортофосфат тория $Th_3(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ в виде студенистого осадка, превращающегося при длительном нагревании в кристаллический. Безводный ортофосфат $Th_3(PO_4)_4$ образуется при нагревании водосодержащего осадка в вакууме при $850^\circ C$ в виде белого порошка, не растворимого в кислотах. При сплавлении ортофосфата тория или двуокиси тория с фосфатами щелочных или щелочноземельных металлов образуются нерастворимые комплексные ортофосфаты, как, например: $CaTh(PO_4)_2$, $SrTh(PO_4)_2$, $BaTh(PO_4)_2$, $Na_2Th(PO_4)_2$ и $K_2Th(PO_4)_2$. Соединения представляют собой кристаллические продукты, не растворимые в воде.

Кислый ортофосфат $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ получается при смешении растворов ортофосфорной кислоты и хлорида тория. Он не растворим в холодной воде и легко растворяется в кислотах. Метафосфат тория $Th(PO_3)_4$, не растворимый в воде и кислотах, образуется при взаимодействии сухого хлорида или бромиды тория с метафосфорной кислотой при высоких температурах. Пирофосфат тория $Th_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ осаждается пирофосфорной кислотой или пирофосфатом натрия из растворов солей тория. Осадок пирофосфата тория растворим в избытке осадителя с образованием устойчивого комплекса. Безводный пирофосфат тория образуется при нагревании водной соли до $540^\circ C$. При прокаливании он не переходит в двуокись тория. Пирофосфат тория не растворим в разбавленных кислотах, но хорошо растворяется в растворах карбоната аммония и оксалатов щелочных металлов вследствие образования растворимых комплексов. Растворимость пирофосфата тория в воде при $25^\circ C$, установленная с помощью радиоактивных индикаторов, составляет $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$ [57].

Комплексный пирофосфат $Na_4[Th(P_2O_7)_2]$ образуется при растворении пирофосфата тория в кипящем насыщенном растворе пирофосфата натрия. Метафосфорная комплексная соль $Na_2[Th(PO_3)_6]$ получается при взаимодействии 5%-ного водного раствора гексаметафосфата натрия с солями тория. Известны соединения, в которых ионы натрия замещены Ca , Sr , Ba , Mg , Zn , Pb , Al , Be , La , Zr , Ce , Fe и UO_2 .

Гипофосфат тория $ThP_2O_6 \cdot 11H_2O$ образуется при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия. Это белый аморфный порошок, не растворимый в воде, разбавленных и концентрированных кислотах и щелочах. При прокаливании превращается в пирофосфат тория.

Фосфит $Th(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$ осаждается фосфористой кислотой из растворов солей тория в виде аморфного осадка, не растворимого в воде и в разбавленных кислотах и щелочах.

Гипофосфит тория $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$ получается в виде безводной соли при взаимодействии раствора нитрата тория и фосфорноватистой кислоты; он легко растворяется в концентрированных минеральных кислотах.

Карбонаты тория. При обработке растворов солей тория карбонатами щелочных металлов или аммония при нагревании осаждается основной карбонат тория типа $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, растворяющийся в избытке осадителя с образованием комплексного соединения. Изучение ультрафиолетового адсорбционного спектра водных растворов комплексных соединений тория показало существование весьма прочного комплексного карбонатного иона $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2]^{6-}$ [67].

Основной карбонат тория $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 50°C частично теряет воду и CO_2 . При 120°C образуется $\text{ThO}_2 \cdot \text{ThOCO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; с дальнейшим повышением температуры потеря воды и CO_2 увеличивается и при 450°C образуется двуокись тория.

Известны двойные соли состава $\text{K}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, получающиеся кристаллизацией из растворов комплексных соединений при добавлении спирта.

Оксалаты тория. Основная роль в технологии и химии тория принадлежит оксалату тория, образующемуся при добавлении к раствору соли тория шавелевой кислоты или какого-либо растворимого оксалата. В зависимости от условий осаждения осадок оксалата тория может быть кристаллическим, легкофильтрующимся, либо желатинозным, слизистым, труднофильтрующимся. Быстро отстаивающиеся крупные кристаллы оксалата образуются в горячем солянокислом растворе. При высокой концентрации соляной кислоты в растворе возможно образование оксалохлорида тория $\text{ThCl}_4 \cdot 3\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При осаждении оксалата тория из концентрированных азотно-кислых растворов также возможно образование оксалонитрата тория. Для полного выделения тория в виде оксалата из 2,6 н. азотнокислых растворов необходимо вводить шавелевую кислоту в количестве 500% от стехиометрии [39]. При титровании раствора нитрата тория раствором оксалата калия в присутствии уксусной кислоты вначале образуется растворимый комплекс $[\text{ThC}_2\text{O}_4]^{2+}$, а затем нерастворимые комплексы $[\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Th}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_5](\text{NO}_3)_2$ и, наконец, осадок $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Предложена следующая структура комплексов: при $\text{pH} < 7$ в их образовании принимают участие простые ионы Th^{4+} , а при $\text{pH} \simeq 7$ — катионы типа $\equiv\text{Th}-\text{O}-\text{Th}\equiv$. Группы $[\text{Th}_2\text{O}]^{6+}$ связываются оксалатными мостиками в линейные или замкнутые структуры [68].

Выделенный из водного раствора оксалат тория содержит шесть молекул воды, которая при высушивании соли в вакууме или нагревании до 100°C частично улетучивается. При нагревании до 160°C образуется оксалат тория состава $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 0,75\text{H}_2\text{O}$.

Растворимость оксалата тория в воде незначительна и составляет при 25° С в расчете на двуокись тория 0,07 мг на литр растворителя [57]. В минеральных кислотах растворяются большие количества оксалата тория, чем в воде. Так, в однонормальной азотной или соляной кислоте растворяется 20—30 мг (в расчете на ThO₂) в литре растворителя и 120 мг в литре серной кислоты той же нормальности (табл. 13).

Таблица 13

Растворимость оксалата тория при 25° С в растворах минеральных кислот [57]

H ₂ SO ₄		HCl		HNO ₃	
Концентрация кислоты, н.	ThO ₂ , г/л	Концентрация кислоты, н.	ThO ₂ , г/л	Концентрация кислоты, н.	ThO ₂ , г/л
0,06	0,0069	0,04	0,0006	0,06	0,0013
0,10	0,012	0,09	0,0017	0,24	0,0045
0,50	0,055	0,50	0,0120	0,50	0,0110
1,00	0,120	1,00	0,0240	1,00	0,0330

По сравнению с оксалатами редких земель оксалат тория обладает наименьшей растворимостью, что позволяет использовать реакцию осаждения оксалата тория в кислых растворах для отделения его от редких земель (табл. 14).

Таблица 14

Растворимость оксалатов редких земель и тория в серной и соляной кислотах при 25° С [69]

Оксалаты	H ₂ SO ₄		HCl	
	Концентрация кислоты, н.	г безводной соли в 100 г раствора	Концентрация кислоты, н.	г безводной соли в 100 г раствора
La	0,958	0,2523	0,978	0,3074
Ce (III)	0,958	0,1738	1,018	0,2174
Pr	0,958	0,1294	1,018	0,1603
Nd	0,958	0,1037	1,018	0,1260
Gd	0,458	0,0988	1,018	0,0938
Sm	1,00	0,1015	0,978	0,0712
Th	1,00	0,0120[61]	1,00	0,024 [61]

Известный интерес представляет двойной оксалат аммония и тория $[\text{NH}_4]_2 [\text{Th}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий три, четыре и семь молекул воды. При взаимодействии оксалата аммония с оксалатом тория в молярном отношении 3 : 1 выделяется соль состава $[\text{NH}_4]_2 [\text{Th}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в виде коллоидного, медленно кристаллизующегося осадка. Двойная соль растворяется в избытке оксалата аммония с образованием комплексного соединения

$[\text{NH}_4]_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. Изучение системы $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ показало, что в растворе образуются комплексы состава $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, которые не удается выделить в кристаллическом состоянии при упаривании раствора [70].

Оксалаты редких земель весьма плохо растворимы в растворах оксалата аммония, и это свойство положено в основу целого ряда методов их отделения от тория. Растворимость оксалатов тория и редкоземельных элементов в избытке раствора оксалата аммония изучена Хаузером и Виртом [71], а также Браунером [72]. Относительные величины растворимости соответствующих окислов представлены ниже: La — 1,0; Pr — 1,2; Nd — 1,5; Ce (III) — 1,8; Y — 11,0; Yb — 105; Th — 2663.

Существенное значение для аналитической химии тория имеют такие соединения тория, как молибдат, образующийся при добавлении раствора молибдата аммония к раствору соли тория в виде студенистого осадка состава $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, нерастворимого в минеральных кислотах; йодат $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ — труднорастворимое соединение, осаждающееся из азотнокислого раствора тория добавлением йодата щелочного металла или йодной кислоты; двойной йодат тория и калия — $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; перйодат — $\text{ThHJO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образующийся в виде аморфного осадка при смешивании горячих растворов перйодата калия и нитрата тория; ферроцианид $\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — малорастворимый белый осадок; нормальный хромат — $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — кристаллический оранжевый осадок, не растворимый в воде.

Известны также не растворимые в воде и легко растворимые в кислотах арсенаты типа $\text{Th}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, кристаллический селенат $\text{Th}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, аморфный селенит $\text{Th}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, основной теллурат $\text{ThO} \cdot \text{TeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — белый желатинозный осадок, силикаты тория ThSiO_4 и ThSi_2O_6 , образующиеся при высокой температуре при взаимодействии окиси тория с окисью кремния.

Органические соединения тория. Кроме оксалата [27—29], торий образует многочисленный ряд соединений с органическими реагентами, используемых главным образом для аналитических целей. Наиболее распространенными из них являются не растворимые в воде соли органических кислот, как, например, себациновой, м-нитробензойной, фениларсоновой, фумаровой и др. Изучены также в качестве осадителей тория такие кислоты, как коричная, малеиновая, пикриновая, фталевая, галловая, хинальдиновая, янтарная и многие другие.

Существенное значение имеют комплексные соединения тория с органическими реагентами, способные растворяться в воде, экстрагироваться, а также возгоняться в определенных условиях. Растворимыми комплексными соединениями тория, устойчивыми в щелочных средах, являются тартраты, цитраты, а также соли аналогичных оксикислот.

Весьма характерно для тория образование комплексных соединений с 1,3-дикетонами и производными этого класса. Типичным представителем таких соединений является ацетил-ацетонат тория $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, не растворимый в воде, но растворимый в эфире или бромистом этилене. Кислотами он разлагается с выделением ацетил-ацетона и соответствующей соли тория. Чистый ацетил-ацетонат тория плавится при 171°C и сублимируется при 160°C при давлении 0,1 мм рт. ст. [73].

Большинство соединений тория с дикетонами, являющихся типичными внутрикомплексными соединениями, легко растворяются в неполярных растворителях: бензоле, хлороформе и в то же время трудно растворяются в воде. Комплексы тория с дикетонами с ароматическими остатками труднее растворяются, чем с алифатическими или алициклическими остатками [74].

Соли тория образуют также соединения с альдегидами, например, с салицилальдегидом — $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCHO}$, с ацетоном — $\text{ThCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и т. д.

Известен ряд комплексных солей тория с антипирином — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, с пиридином — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$, с β -нафтиламином — $\text{ThCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ и многими другими аминами.

Особого внимания заслуживают комплексные соединения тория с аминополикарбоновыми кислотами и их производными, называемыми комплексонами¹, успешно используемыми в последние годы для количественного определения тория. Наибольшее применение из комплексонов получила этилендиаминтетрауксусная кислота. В зависимости от количества молекул комплексона, вступающих в реакцию с ионом тория, образуются либо комплексные катионы типа $\text{Th}(\text{T}_\text{A})^+$, либо комплексные анионы $[\text{Th}(\text{T}_\text{A})_2]^{2-}$ или $[\text{Th}(\text{T}_\text{B})_2]^{4-}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Килер Дж. Р. Торий и его сплавы. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы III. Материалы для ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
2. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals. Cleveland, Ohio, 1958.
3. Carlson O. N. et al. The Metallurgy of thorium and its alloys. Доклад № 556 (США), представленный на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
4. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е. «Ж. физ. хим.», XXXI, 467, 641 (1957); Смирнов М. В., Юшина Л. Д. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 2, 251 (1959).
5. Burgers W. C., van Liemp J. Z. anorg. Chem., 193, 144 (1930).
6. Neuburger M. C. Z. Kristallogr., 93, 1—36 (1936).
7. Chiotti P. J. Electrochem. Soc., 101, 547 (1954).

¹ Под комплексонами подразумевают определенный класс соединений, представляющий собой аминополикарбоновые кислоты и их производные, в которых два или более уксуснокислых остатка связаны с азотом [132].

8. Меерсон Г. А., Исланкина А. Ф., Зарембо Ю. И. Порошковая металлургия тория. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 113.
9. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., **62**, 207 (1927).
10. Meissner W. Naturwissenschaften, **17**, 390 (1929).
11. Meissner W. Z. Phys., **61**, 191 (1930).
12. De Haas W. J., van Alphen P. M. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **34**, 70 (1931).
13. Schoenberg D. Nature, **142**, 874 (1938).
14. Daunt J. G. Phys. Rev., **80** (2), 911 (1950).
15. Owen M. Ann. Physik, **37**(4), 657 (1912).
16. Klemm L. Z. Elektrochem., **45**, 354 (1939).
17. Zwicker C. Z. Phys., **30**, 578 (1929).
18. Rentschler H. C., Henry D. E., Smith K. O. Rev. Scient. Instrum., **3**, 794 (1932).
19. De Boer J. H. quoted by A. E. van Arkel in Reine Metalle. J. Springer, Berlin, 1939., s 217.
20. Wilhelm H. A., Chiotti P. Trans. Amer. Soc. Metals, **42**, 1295 (1950).
21. Andrews M. R. Phys. Rev., **33** (2), 454 (1929).
22. Zwicker C. Physica, **8**, 240 (1928).
23. Griffel M., Skochdopole R. E. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5250 (1953).
24. Jaeger F. M., Veenstra W. A. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **37**, 327 (1934).
25. Grainger L. Uranium and Thorium. Lond., 1958.
26. Спицын В. И. и др. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 65—70.
27. Сиборг Г. и Кац Дж. Актиниды. Перевод с англ. под ред. А. В. Николаева. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
28. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. «Усп. хим.», **XXVIII**, вып. 4, 408—435 (1959).
29. Gmelins. Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Thorium und Isotope. 1955, № 44.
30. Nast R., Krakka T. Fortschr. Chem. Forsch., **2**, No. 5, 583 (1952).
31. Seaborg G., Wahl A. C. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1128 (1948).
32. Anderson J. S., D'Eyer R. W. M. J. Chem. Soc., **2**, 244 (1944).
33. Hayek E., Rehner T. Experientia, **5**, 114 (1949).
34. Hayek E., Rehner T., Frank A. Monatsh. Chem., **82**, 575 (1951).
35. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е. «Ж. физ. хим.», **XXXI**, № 4, 802 (1957).
36. Watt G. W. et al. J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4908 (1957).
37. Кац Н. Последние достижения химии тория. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Т. 7. Ядерная химия и действие излучения. М., Металлургиздат, 1958, стр. 496.
38. Роден, Варф. Аналитическая химия урана и тория. Перевод с англ. под ред. П. Н. Палея. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 210—272.
39. Cuthbert F. L. Thorium Production technology. Addison-Wesley, USA, 1958.
40. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов (гл. «Торий»). М., Атомиздат, 1960, стр. 24.
41. Rundle R. E. Acta crystallogr., **1**, 180 (1948).
42. Zalkin A., Templeton D. H. J. Chem. Phys., **18**, 391 (1950).
43. Stackelberg M. V., Neumann F. Z. Phys. Chem., **19**, 314 (1932).
44. Самсонов Г. В., Зорина О. В. «Ж. неорганич. хим.», **1**, 2260 (1956).
45. Whittemore C. T., Games C. J. Amer. Chem. Soc. **34**, 772 (1912).
46. Hoekstra H. R., Katz J. J. J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2488 (1949).
47. Eastman E. D., Brewer L. et al. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4109 (1950).

48. Самсонов Г. В., Попова Н. М. «Ж. неорганич. хим.», 57 (1957).
49. Zachariassen W. H. Acta crystallogr., 2, 288 (1949).
40. Janatsh G. et al. Monatsh. Chem., 85, 526 (1954).
51. Refractories for Nuclear Energy American Refractories Institute Technical Bulletin, 1956, No. 94.
52. Mott W. R. Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 34, 279 (1918).
53. Ryschkewitsch E. Oxydkeramik von Standpunkt, Einstoffesysteme der Physikalischen Chemie, Berlin, 1948.
54. Geller R. F. Nucleonics, 7, No. 4, 3—17 (1950).
55. Eyring L., Westrum E. F. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5535 (1950).
56. Smithells C. J. J. Amer. Chem. Soc., 2236 (1922).
57. Спицын В. И. «Ж. русск. хим. о-ва», 49, 357 (1917).
58. Dodgen H. W., Rollefson G. R. J. Amer. Chem. Soc., 71, 2600 (1949).
59. Roozeboom H. W. B. Z. phys. Chem., 5, 198 (1890).
60. Demarçay E. C. r. Acad. sci., Paris, 96, 1859 (1883).
61. Seidel A. Solubility of Inorganic and Metallorganic Compounds, 1940, I.
62. Koppel J., Holtkamp H. Z. anorg. Chem., 67, 266 (1910).
63. D'Ans J., Dawihl W. Z. anorg. Chem., 178, 252 (1929).
64. Barre M. Ann. chim. phys., 24 (8), 145 (1911).
65. Cleve P. T. Bull. Soc. chim. France, 21(2), 115 (1874).
66. Misciatelli P. Gazz. chim. ital., 60, 833 (1930).
67. Толмачев Ю. М. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», 1944, стр. 320.
68. Bobtelcky M., Ben-Bassath H. A. J. Bull. Soc. chim. France, No. 2, 233—237 (1958).
69. Sarver L. A., Brinton H. M. P. J. Amer. Chem. Soc., 49, 943 (1927).
70. Kurup K. N. N. et al. Proc. Indian Acad. Sci. A, 47, No. 6, 373 (1958).
71. Hauser O., Wirth F. Z. angew. Chem., 22, 484 (1909).
72. Brauner B. J. Amer. Chem. Soc., 73, 951—985 (1898).
73. Young R. C. et al. J. Amer. Chem. Soc., 61, 876 (1939).
74. Wolf L., Jahn H. Chem. Technik, 5, 517 (1954), Angew. Chem., 66, 754 (1954).

Глава IV

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОРИЯ

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

Аналитическая химия тория в значительной степени осложнена близостью свойств тория с элементами, ассоциированными с ним в природе (редкие земли, иттрий, скандий). Наличие практически одной степени окисления у тория, а также бесцветность его иона ограничивают число реакций, пригодных для его распознавания и определения. Торий не дает характерных сухих реакций, и поэтому такого рода испытания не эффективны.

Наиболее типичными для иона тория реакциями являются осаждение в сильноокислых растворах фторида, оксалата и йодата тория и выделение тория из слабоокислых или нейтральных растворов перекисью водорода. Однако и эти реакции нельзя считать специфическими для тория, так как иттрий, скандий, редкие земли, четырехвалентный уран и некоторые другие элементы либо практически полностью, либо частично осаждаются подобно торию. Наиболее эффективной реакцией для открытия иона тория считается осаждение его в виде йодата в сильноазотнокислой среде, хотя и в этом случае совместно с торием осаждаются цирконий, титан и четырехвалентные церий и уран.

Для качественного определения тория предложен ряд реакций, основанных на образовании окрашенных соединений тория с органическими реагентами, как, например, с ауринтрикарбоксильной кислотой (алюминон), хинализарином, ализаринсульфонатом натрия, галловой кислотой и многими другими [1—7]. Однако эти реагенты образуют аналогичные окрашенные соединения с элементами редкоземельной группы, цирконием и частично с титаном.

Бенкс [6] указывает, что в настоящее время наиболее селективным и чувствительным реагентом для качественного испытания на торий следует считать арсеназо. Испытание производится следующим образом: к испытуемому раствору при $\text{pH} = 7,5-8$

добавляют небольшой избыток этилендиамина тетрауксусной кислоты и затем вводят арсеназо. В присутствии тория появляется фиолетовое окрашивание. Чувствительность реакции составляет четыре части на миллион частей. Из 40 изученных катионов мешают определению тория только трехвалентный хром, бериллий и шестивалентный уран.

Качественно и полуколичественно торий может быть определен с помощью спектрального и рентгеноспектрального анализа. Спектральный метод в течение многих лет применяется для определения тория и, как правило, использует интенсивность линий в дуговых и искровых спектрах [8—13].

Непосредственно измерить спектр поглощения солей тория практически не удастся, так как растворы ториевых солей не обладают светопоглощением в области спектра 2000—10 000 Å [11]. Следует отметить, что растворы солей лантана, церия, неодима, празеодима, эрбия, иттрия и циркония дают почти идентичные спектры поглощения и тем самым затрудняют обнаруживание тория.

Характерный рентгеновский спектр тория позволяет с большей точностью, чем спектральный анализ, производить определение тория [14—17]. Чувствительность рентгеноспектрального определения составляет 0,1%. При определении содержания тория от 0,2 до 1,0% относительная ошибка составляет 10—15%.

Так как торий является слабым α -источником с коротким пробегом α -частиц и замедленным процессом распада, по первичному излучению определить его не удастся. В современных методах радиометрического определения тория производится измерением удельной активности продуктов распада тория при условии радиоактивного равновесия [18—20]. Измеряется либо число α -частиц ThC' (энергия 8,77 Мэв), либо ионизационный ток α -излучения газообразного элемента — торона [18, 19]. Присутствие урановых продуктов делает радиометрический метод не всегда точным.

Для определения содержания тория в минеральном сырье было использовано γ -излучение ториевых дочерних продуктов [21]. Метод определения урана, тория и радия в рудах, предложенный Е. И. Железновой и Д. В. Токаревой [22], основан на различии максимальных энергий интенсивных линий γ -излучения тория (2,62 Мэв) и элементов ряда урана ($<1,8$ Мэв). Это различие позволяет выделять γ -излучение тория в спектре пробы сложного состава. Для количественного определения тория и радия в руде производятся два измерения: интенсивности суммарного γ -излучения и интенсивности жесткой части спектра, в которой резко преобладает излучение элементов ториевого ряда. Кишев и Замори [23] рассмотрены различные радиометрические методы определения тория и урана, а именно: метод измерения α -активности, метод Беккереля — измерение α -активности после удале-

ния летучих веществ прокаливанием, измерение γ -излучения урана и тория, измерение β - и γ -излучения тория, урана и радия.

ОТДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение тория от обычных элементов

Природными спутниками тория являются скандий, иттрий, элементы редких земель, титан, цирконий, уран, железо, алюминий, кальций, кремний, фосфор. Отделение тория от указанных элементов, исключая скандий, иттрий и редкие земли, не представляет особых трудностей. Для этой цели применяются в основном две реакции, обеспечивающие отделение тория практически от всех обычных элементов, — осаждение в кислых растворах оксалата и фторида тория [24].

Оксалат тория осаждается щавелевой кислотой в 0,3—0,5 М солянокислом растворе при нагревании. В присутствии значительных количеств железа, циркония, урана и фосфора требуется повторное осаждение. В последнее время вместо щавелевой кислоты рекомендуют применять ее метиловый эфир [25]. При этом осадок оксалата тория образуется в более благоприятных условиях благодаря медленному гидролизу.

Осаждение тория в виде фторида дает более надежные результаты при отделении его от больших количеств железа, алюминия, циркония и урана [26]. Наиболее полно фторид тория осаждается при введении фтористого аммония, особенно в присутствии минеральных кислот.

Отделение тория от скандия

Разделение тория и скандия вследствие сходства основности их соединений и комплексообразующей способности представляет достаточно сложную задачу. Наиболее эффективными методами, применяемыми для этой цели, являются: преимущественное осаждение тория избытком йодата в сильноазотнокислой среде [27, 28], а также осаждение в виде фторида в присутствии большого избытка фтористого аммония [27, 29]. Скандий может быть преимущественно осажден аммиаком из растворов, содержащих виннокислый аммоний [30], или кипящим раствором соды [31—33]. Для отделения скандия от тория рекомендуется также экстрагирование тиоцианата скандия эфиром из водных растворов, фракционная возгонка их хлоридов и избирательная возгонка скандия в виде ацетил-ацетоната [27].

Отделение тория от иттрия и элементов редких земель

Отделение тория от иттрия и элементов редких земель является одной из наиболее трудных проблем аналитической химии тория. Несмотря на многочисленность предложенных методов, до настоящего времени не существует способа, который обеспечил бы достаточно быстрое и эффективное разделение.

В рекомендуемых для этой цели методах используется различие в основности соединений тория, иттрия и элементов редких земель, их отличие в способности к комплексообразованию, а также различная растворимость определенных типов соединений.

Благодаря значительному различию в основности ионов тория ($pH=3,5-3,9$) и ионов иттрия и редких земель ($pH=7-8$) можно разделять их с помощью щелочных осадителей, а также гидролитическим осаждением тория. В качестве щелочных осадителей предложены едкие щелочи, аммиак, окислы и углекислые соли некоторых металлов, а также органические соединения, например производные аммиака (анилин, хиолин, пиридин и др.) и другие ароматические и алифатические амины [1, 6, 24, 34, 35].

При использовании едких щелочей и аммиака, являющихся сильнощелочными реагентами, осложняется контролирование pH осаждения. Значительно успешнее происходит разделение с помощью менее основных окислов, гидратов и карбонатов тяжелых металлов, а также органических производных аммиака. Наиболее полно торий осаждается окислами и карбонатами цинка и свинца, дающими значительные концентрации ионов гидроксила [1, 36].

Для систематического отделения тория от элементов редких земель рекомендуется предварительное восстановление четырехвалентного церия сероводородом или сернистым газом с последующей обработкой раствора в атмосфере углекислого газа карбонатами свинца, цинка или меди, либо окислами свинца и цинка при небольшом избытке реагентов. Осаждение трехвалентных элементов редких земель во всех случаях, за исключением окиси цинка, незначительно.

Применение закисей железа, никеля или кобальта, а также окисей кальция, хрома или меди, дающих малые концентрации ионов гидроксила, не обеспечивает полноты осаждения тория. Достаточно полно торий осаждается окислами кадмия и ртути. По данным Джильса [37], суспензия чистого карбоната свинца количественно осаждает торий, цирконий, четырехвалентный церий, трехвалентное железо и самарий. Уран, хром и алюминий при этом осаждаются не полностью, а трехвалентные церий, лантан, празеодим, неодим, иттрий, самарий и редкие земли иттриевой группы остаются в растворе. Осаждение производится на холоду избыточным количеством карбоната свинца при перемешивании и последующем отстаивании в течение суток.

Из органических производных аммиака наибольшее внимание заслуживает пиридин, позволяющий отделять торий не только от элементов редких земель, но и от марганца, никеля, кобальта, меди, цинка и кадмия, образующих растворимые комплексные соединения. Осаждение производится из горячего слабокислого раствора избытком 20%-ного раствора пиридина. В присутствии элементов редких земель торий осаждают буферной смесью пиридина и азотной кислоты при $pH = 4,1-4,2$ [38-40]. Выделен-

ная пиридином гидроокись тория представляет собой плотный осадок с незначительной адсорбционной способностью, что позволяет достаточно полно отделять торий от щелочных металлов. Пиридиновый метод является наиболее простым и достаточно надежным методом определения тория в минеральном сырье.

Удачным органическим реагентом для отделения тория от редкоземельных элементов следует признать гексаметилентетрамин (гексамин или уротропин) $C_6H_{12}N_4$, предложенный Хартуэллом [41, 42]. Работами Исмаила и Харвуда [43] показано, что концентрация ионов гидроксила в водных растворах гексамина вполне достаточна для полного осаждения тория. Редкие земли остаются в растворе даже при температуре кипения.

Отделение тория от редких земель осаждением его при гидролизе растворов, содержащих ион тиосульфата, считается классическим методом, впервые примененным Шиденнусом [1, 24, 44—50]. Торий осаждают тиосульфатом натрия в слабокислом или нейтральном растворе при нагревании до 80—90° С. Выделяющийся при этом осадок представляет собой гидроокись тория, смешанную с элементарной серой. Совместно с торием осаждаются скандий, цирконий, титан и алюминий. Существенным недостатком тиосульфатного метода является неполнота осаждения тория и необходимость многократного переосаждения осадка для удаления элементов редких земель. Известный интерес этот метод представляет для препаративного приготовления солей тория.

Гидролитическое осаждение тория для отделения его от редких земель может быть также осуществлено кипячением слабокислого раствора ($pH = 2,5—3,0$) с избытком азидка калия или натрия [1, 24, 35, 51, 52]. Выделяющаяся при гидролизе азид азотистоводородная кислота улетучивается при кипячении, а торий выделяется в виде водного оксида. Удовлетворительные результаты по этому методу были получены при анализе сложного минерального сырья [53]. В основном считается, что осаждение тория азидом для отделения от редких земель цериевой группы мало эффективно [54, 55] и слишком дорого для применения в массовых анализах.

Различие в способности к комплексообразованию тория и трехвалентных элементов редких земель позволяет осуществить их разделение, хотя и не с достаточной четкостью. Одним из известных методов, основанных на этом принципе, является так называемый «оксалатный» метод, использующий более высокую растворимость оксалата тория в растворах щавелевокислого аммония по сравнению с оксалатами редких земель [1, 24, 56, 57]. Оксалатный метод в течение многих лет был широко распространен в аналитической химии, однако рядом исследователей он был признан неэффективным, в особенности для разделения малых количеств тория и больших количеств редких земель [1, 58]. Как известно, оксалат тория может быть также растворен в углекислом аммонии или в соде. Однако эти модификации оксалатного метода не имеют

преимуществ перед первым вариантом. Во всех случаях требуется многократное переосаждение оксалата тория.

Представляет известный интерес метод, основанный на растворении карбоната тория в избытке углекислого аммония с оставлением карбонатов редких земель в виде нерастворимого осадка [1]. Карбонатный метод, так же как и оксалатный, мало эффективен. И в этом случае необходимо повторное экстрагирование и осаждение.

Различная растворимость некоторых соединений тория и редких земель позволяет разделять их путем избирательного осаждения, избирательного растворения осажденного продукта и кристаллизации. В сильноокислых растворах торий избирательно осаждается в основном в виде простого или двойного йодата и различных типов фосфатов; элементы редких земель остаются при этом в растворе.

Особого внимания заслуживает метод отделения тория от редких земель осаждением его йодатом калия в сильноазотнокислой среде, обеспечивающий количественное выделение тория и высокую эффективность разделения [28, 59]. Этот метод наиболее распространен и применяется в аналитической практике в течение многих лет [1, 24, 35, 45, 60, 61]. При осаждении йодатом калия совместно с торием выделяются йодаты скандия, титана и циркония [62, 63]. Четырехвалентные церий и уран также образуют нерастворимые йодаты, однако предварительное введение в раствор перекиси водорода предотвращает их осаждение, так как при этом происходит восстановление церия до трехвалентного и окисление урана до шестивалентного состояния.

При значительном содержании в растворе редких земель необходимо повторное осаждение йодата тория. Состав осадка йодата тория зависит от условий осаждения, и поэтому конечное определение тория производится обычно в виде окиси, полученной при переводе йодата в оксалат с последующим его прокаливанием. Если торий осаждается йодатом в строго определенных условиях осадок йодата имеет состав, отвечающий формуле $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot x\text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, что используется для количественного определения тория весовым и объемным методом [64].

Осаждением тория в виде не растворимых в кислотах пиррофосфата и гипофосфата удается отделить его почти от всех элементов за исключением титана, циркония, гафния и четырехвалентных церия и урана [1, 24, 35, 48, 65—68].

Практически полно торий осаждается в виде пиррофосфата $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при кипячении 0,3 н. солянокислого раствора. При более низкой кислотности торий осаждается неполностью вследствие образования растворимого двойного пиррофосфата $\text{Na}_4\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [35, 69]. Гипофосфат тория $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ осаждается количественно из 10%-ного солянокислого раствора при кипячении [67—69]. Совместно с торием осаждаются также гипофосфаты титана, циркония и четырехвалентного церия

Гипофосфатный метод не имеет преимуществ перед пирофосфатным. По Юстелю, осаждение гипофосфата тория мало надежно в присутствии церия и других редких земель [45].

Методы, использующие различие в растворимости соединений тория и редких земель, не дают достаточно четкого разделения в слабокислых или нейтральных растворах, так как в этих условиях различие в растворимости менее заметно. Характерным примером может служить осаждение тория перекисью водорода в присутствии больших количеств азотнокислого аммония [6, 49, 70, 71]. Количественное отделение редких земель, в особенности церия, происходит лишь при многократном повторении операции осаждения пероксида тория. Титан, цирконий и четырехвалентный церий осаждаются перекисью водорода совместно с торием. Пероксидный метод постепенно теряет свое практическое значение ввиду крайней длительности и сравнительной дороговизны.

Большинство предложенных осадителей тория в слабокислых и нейтральных растворах, как правило, не обеспечивают количественного извлечения тория в одну операцию и дают лишь фракционное разделение. К таким осадителям относятся: ацетат натрия, гуанидинкарбонат, ванадат и молибдат аммония, вольфрамат натрия, хромат и бихромат калия [1]. Наибольший интерес представляет осаждение тория в виде молибдата в разбавленных уксуснокислых растворах, используемое для объемного определения тория [72].

Так как ториевые соли многих органических кислот значительно менее растворимы, чем соответствующие соли иттрия и редких земель, оказалось возможным избирательно осаждавать торий этими реагентами в слабокислых растворах. Достаточно эффективными для этой цели следует считать фумаровую, *м*-нитробензойную, себациновую, фениларсоновую, хинальдиновую, ализарин-3-сульфоновую кислоты и 8-гидроксихинолин. Наиболее распространенными в аналитической практике являются себациновая, фениларсоновая и *м*-нитробензойная кислоты [6].

Осаждение тория себациновой кислотой осуществляется обычно в уксуснокислой среде, но может быть произведено в кипящих, почти нейтральных растворах [73, 74]. При высоких концентрациях себациновой кислоты редкие земли соосаждаются с торием.

Фениларсоновая кислота, так же как и себациновая, осаждает торий в кипящих уксуснокислых растворах в присутствии больших количеств ацетата аммония. При этом совместно с торием осаждаются титан, цирконий, гафний, четырехвалентные церий и олово, тантал, ниобий и уран. Элементы редких земель частично осаждаются с торием и для их удаления необходимо повторное осаждение [60, 75].

Метод отделения тория от редких земель осаждением *м*-нитробензойной кислотой применяется в течение многих лет [76, 77]. Осадок, имеющий состав $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_4$, легко отстаивается и фильтруется. При его переосаждении достигается эффективное

отделение тория от лантана, церия и большинства других элементов редких земель. Цирконий этим реагентом не осаждается, если присутствует в небольших количествах. Трехвалентное железо и шестивалентный уран образуют с *m*-нитробензойной кислотой растворимые окрашенные соединения.

Применение хинаядиновой кислоты [78] представляет определенный интерес, так как в этом случае торий удается отделить не только от редких земель, но и от циркония, причем осаждение производится на холоду. В сравнительно недавно опубликованной работе [79] осаждение тория хинаядиновой кислотой при $\text{pH} \geq 2,7$ предлагается для его весового определения. Осадок, имеющий непостоянный состав, прокаливают и взвешивают в виде ThO_2 . Определению не мешают редкоземельные элементы, трехвалентный мышьяк, ртуть, двухвалентный марганец, магний и до 400 мг кальция, стронция и бария.

Из буферных ацетатных растворов торий может быть выделен 8-гидроксихинолином в виде $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$. Практически полное осаждение тория происходит при $\text{pH} = 4,4$, в то время как редкие земли количественно осаждаются этим реагентом только при $\text{pH} > 6$ [80—85]. Применение этого метода весьма ограничено, так как многие другие элементы с гидроксихинолином образуют нерастворимые соединения.

Разделение тория и редких земель фракционной кристаллизацией солей не имеет практического значения, так как оно весьма длительно и недостаточно точно. Наиболее характерным методом, основанным на этом принципе, является кристаллизация сульфата тория, осуществляемая растворением исходной смеси сульфатов в ледяной воде с последующим нагревом раствора до 20°C . При этом торий выделяется в осадок в виде восьмиводной сернокислой соли. Чистый препарат получают при многократной перекристаллизации [11].

В последние годы для отделения тория от редких земель и урана широко применяются методы экстракции и ионообмена [6, 86—98].

Экстракция органическими растворителями дает эффективное отделение тория от редких земель, урана и двухвалентных металлов. В качестве экстрагентов предложены различные органические растворители, такие как эфир, окись мезитила, метилизобутилкетон, салициловая кислота, 3,5-динитробензойная кислота, 2-метоксибензойная кислота, моно- и диалкилфосфорные кислоты, окись триалкилфосфина, триалкилфосфаты, трибутилфосфат, фурфурол и многие другие [6]. Наибольшее практическое значение приобрели те методы, в которых используются органические растворители, образующие с торием комплексные соединения. Примером такого способа является экстракция тория из азотных кислых растворов трибутилфосфатом. В работе [6] указывается, что, по данным Грески с сотрудниками [6], торий экстрагируется в виде $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$, тогда как Герке, изучивший систему

ТБФ— CCl_4 , считает, что комплекс тория имеет состав $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \times 3\text{ТБФ}$. Исследования В. В. Фомина и Е. П. Майоровой [99], а также Хили и Маккея [100] показали, что с каждой молекулой $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ экстрагируются две молекулы трибутилфосфата.

Для разделения тория, редких земель и урана методом ионного обмена используют как анионообменные, так и катионообменные смолы. Так как торий не образует с ионами хлора анионных комплексов, процесс разделения в хлоридных растворах может быть осуществлен с помощью анионообменной смолы дауэкс-1. При пропускании испытуемого 9М солянокислого раствора через указанный анионит происходит поглощение металлов, образующих анионные хлоридные комплексы, в то время как торий проходит через анионообменную колонку [101]. В азотнокислых средах торий поглощается смолой дауэкс-1 совместно с лантаном, неодимом, европием и иттрием и может быть отделен от них промывкой смолы 2,4М раствором соляной кислоты после предварительного удаления редких земель 5—8 М раствором азотной кислоты [102]. Разделение тория и урана поглощением их анионообменной смолой амберлит-IRA-400 в ЕДТА-форме с последующим отделением тория промывкой смолы раствором ацетата трехвалентного железа описано в работе Чена [103].

В качестве катионообменной смолы используется амберлит-IR-120, поглощающий смесь катионов, включая и торий, из 2 М раствора соляной кислоты. Вымывание тория производится 3 М раствором серной кислоты после предварительного удаления 2 М соляной кислотой катионов, образующих анионные хлоридные комплексы [6].

Катионообменная смола амберлит-100 применяется для разделения тория и урана, которое осуществляется сначала суммарным поглощением обоих элементов указанным катионитом и затем последовательной промывкой смолы серной кислотой для удаления урана и щавелевой кислотой для выделения тория [6]. Для разделения тория и редких земель используют также катионит дауэкс-50. Испытуемый раствор пропускают через указанный катионит и затем промывкой смолы 4 М соляной кислотой удаляют все катионы за исключением тория, который вымывают под конец 4 М серной кислотой. Таким способом было достигнуто количественное отделение тория от таких элементов, как Cd, Bi, Ca, Ni, Mn, Pb, Cr (III), Mg, Cu (II), Fe (III), Al, Co, U (VI) и редкие земли [6]. Этот катионит применяется и для отделения тория от радия и актиния [104].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

В данном разделе рассматриваются основные методы количественного определения тория, наиболее распространенные в аналитической практике.

Детальное описание существующих методов для количественного определения тория, их точность и чувствительность, крити-

ческая оценка и сравнение между собой, а также рекомендации для их использования приводятся в специальных руководствах по аналитической химии, обзорах и отдельных журнальных статьях [1, 4, 24, 35, 45, 105—109].

Весовые методы

Весовые методы определения тория в основном имеют конечную весовую форму тория в виде его двуокиси и используются тогда, когда необходимо произвести анализ небольшого количества образцов с достаточной точностью. Определение тория в виде двуокиси сводится главным образом к осаждению гидроокиси, оксалата и пероксида тория с последующей их прокалкой до ThO_2 .

Гидроокись тория осаждают аммиаком в растворах, содержащих 5—10% азотнокислого аммония, при нагревании на паровой бане. Осадок промывают 5%-ным раствором азотнокислого аммония, прокаливают при $\sim 1000^\circ\text{C}$ и взвешивают. Осаждение тория аммиаком с последующим прокаливанием до двуокиси может быть применено для анализа растворов, свободных от других осаждаемых аммиаком элементов.

Перекисью водорода торий обычно осаждают в нейтральных растворах, содержащих 10% азотнокислого аммония. Известны также методики, предусматривающие выделение пероксида тория в аммиачной и слабокислой среде [35]. Осадок пероксида отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Для количественного отделения редких земель, в особенности церия, требуется переосаждение (в ряде случаев многократное), для чего осадок растворяют в азотной кислоте, раствор упаривают досуха и после растворения нитратов в 10%-ном растворе азотнокислого аммония добавляют перекись водорода.

Оксалат тория осаждают насыщенным раствором щавелевой кислоты из кипящего соляно- или азотнокислого раствора соли тория, содержащего не более 4—5 об.% свободной кислоты. Осадок оксалата тория отфильтровывают после ~ 10 ч отстаивания, промывают разбавленным раствором щавелевой кислоты, прокаливают при $\sim 1000^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде ThO_2 [24, 35].

Конечное определение тория осаждением его щавелевой кислотой с последующим прокаливанием оксалата тория используется практически во всех весовых методах для количественного удаления циркония, гафния, титана и урана. Одним из типичных весовых методов, применяющих конечное осаждение оксалата тория, является выделение тория в сильноазотнокислой среде йодатом калия с последующим переводом йодата тория в оксалат [59]. По этому методу к раствору соли тория, содержащему 1/3 объема азотной кислоты, добавляют 15%-ный раствор йодата калия в азотной кислоте (1 : 1). Отстоявшийся осадок йодата тория отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором йодата калия в азотной кислоте (1 : 9), растворяют в горячей концентрированной азотной кислоте, и торий вновь осаждается в виде йодата,

как указано выше. Осадок йодата тория отфильтровывают, промывают и растворяют в соляной кислоте с добавкой небольшого количества воды, насыщенной сернистым ангидридом. Раствор обрабатывают при кипячении небольшим избытком аммиака, осадок гидроокиси промывают, растворяют в соляной кислоте, и торий осаждается щавелевой кислотой, как указано выше.

Представляет интерес осаждение йодата тория в азотнокислом растворе в присутствии щавелевой кислоты [110]. При этом цирконий, титан и висмут остаются в растворе в виде прочных оксалатных комплексов.

Хара и Китахара [111] указывают, что растворимость осадка йодата тория в присутствии щавелевой кислоты несколько увеличивается, так же как и содержание редких земель в выделенном осадке. Растворимость йодата тория можно снизить уменьшением концентрации азотной кислоты в растворе, более низкой температурой и увеличением концентрации осадителя — йодата натрия. Однако при этом увеличивается количество редких земель, соосаждающихся с торием. Авторы приходят к выводу, что метод в этом случае не пригоден для весового определения тория, но может быть использован для объемного определения с применением титрования комплексоном III. Оптимальными условиями для осаждения тория являются: $3n. HNO_3, \geq 8\% NaJO_3, 2\% H_2C_2O_4$, температура $0-5^\circ C$.

К числу соединений, которые могут быть прокалены до двуокиси тория и использованы для весового определения тория, относится также ряд его органических соединений, как, например оксихинолят, купферонат, *m*-нитробензоат, салицилат и себацат, осаждающиеся в слабокислой или нейтральной среде.

За последние годы опубликованы многочисленные работы, использующие в качестве осадителей тория различные органические кислоты или их соли, такие как феррон (7-йодо-3-гидроксихинолин-5-сульфоновая кислота) [98], камфорная [112], анисовая [113], адипиновая [114] кислоты, пикрат [115], фураат [116] или бензоат аммония [117, 118], нафтионат натрия [119] и многие другие [6].

Однако выделение тория в виде органических соединений (за исключением оксалата) в аналитической практике применяется весьма редко.

Помимо двуокиси тория в качестве конечной весовой формы в отдельных случаях могут быть использованы соединения тория, имеющие постоянный состав. К таким соединениям относятся: двойной йодат тория и калия $4Th(NO_3)_4 \cdot KJO_3 \cdot 18H_2O$, содержащий 21,7% Th [64], оксихинолят тория $Th(C_9H_6NO)_4 \times C_9H_6NOH$, содержащий 24,3% Th [84], а также бензосульфат тория $Th(C_6H_5SO_2)_4$, содержащий 29,13% Th [120]. Непосредственное взвешивание приведенных соединений позволяет (благодаря их сравнительно тяжелой молекуле) определять весовым путем небольшие количества тория.

В виде двойного йодата торий осаждают следующим образом: к раствору тория в разбавленной (1 : 2) азотной кислоте добавляют сначала несколько капель перекиси водорода для восстановления церия, а затем 10%-ный раствор йодата калия в разбавленной (1 : 2) азотной кислоте в количестве, равном объему анализируемого раствора. Через 30—40 мин осадок йодата тория отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном (№ 3 или 4) и промывают сначала 5%-ным раствором йодата калия в разбавленной (1 : 2) азотной кислоте, а затем раствором, содержащим 8 г йодата калия и 50 мл концентрированной азотной кислоты в литре; после этого осадок три-четыре раза промывают небольшими порциями 95%-ного спирта и под конец один-два раза эфиром. Осадок высушивают при 40—50° С до постоянного веса [24, 64].

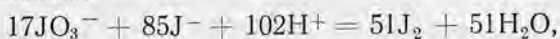
Оксихинолят тория осаждается в горячем буферном ацетатном растворе спиртовым раствором гидроксихинолина. Практически полностью торий осаждается при $\text{pH} = 4,4 \div 12,5$. Осадок в виде $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают водой при комнатной температуре и высушивают. Ошибка метода составляет $\pm 0,2\%$. Если определение тория должно быть закончено взвешиванием двуокиси тория, осадок оксихинолята отфильтровывают через бумажный фильтр, помещают в платиновый тигель и прокаливают с небольшим количеством щавелевой кислоты [35, 84].

Бензосульфат тория [120] осаждается бензосульфатом натрия в солянокислом растворе с кислотностью менее 1 н. Кристаллический осадок, высушенный при 110° С, имеет состав $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$. Фактор пересчета на торий составляет 0,2913. Большинство элементов, в том числе бериллий, алюминий, редкие земли, небольшие количества четырехвалентного титана и трехвалентного железа, не мешает определению. При наличии в растворе больших количеств трехвалентного железа, его восстанавливают аскорбиновой кислотой и связывают в комплекс с помощью комплексона-III. Четырехвалентный уран образует с бензосульфатом натрия осадок аналогично торию.

Объемные методы

Объемные методы определения тория весьма ограничены. Все они, как правило, длительны и включают операцию предварительного выделения тория в виде нерастворимого соединения постоянного состава. Торий определяют косвенным путем по содержанию аниона выделенной в осадок соли тория. Примерами могут служить прямое и косвенное титрование раствора соли тория молибдатом аммония, косвенное йодометрическое определение тория в простом и двойном йодате, косвенное определение в оксихиноляте, косвенное оксидиметрическое титрование избытка щавелевой кислоты и т. д. [24, 35].

Довольно распространенным объемным методом является йодометрическое титрование двойного йодата тория [24, 64] или его нормального йодата [24, 121]. В первом случае осадок двойного йодата $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ смывают водой из тигля в коническую колбу, снабженную притертой пробкой. Приставшие ко дну тигля частицы осадка растворяют подкисленным раствором йодистого калия, который просасывается через тигель. Раствор вливают в колбу, содержащую главную массу осадка, и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Восстановление двойного йодата происходит по следующему уравнению:



то есть одному атому тория соответствует 25,5 эквивалента йода.

При определении малых количеств тория (менее 1 мг) осадок двойного йодата отфильтровывают через маленький асбестовый фильтр, вложенный в обычную воронку, вставленную в колбу Бунзена с отрезанным дном. Края колбы шлифуют к пластине толстого стекла, на которой помещается стакан для собирания фильтрата. Осадок промывают раствором йодата калия и спиртом и затем без промывки эфиром растворяют на асбестовом фильтре подкисленным раствором йодистого калия. Выделившийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата.

При определении малых количеств тория в присутствии значительных количеств церия требуется двух- или трехкратное осаждение тория. Для этого осадок йодата после промывки спиртом вместе с асбестовым фильтром переносят в небольшой стакан и растворяют в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте с несколькими каплями перекиси водорода, при нагревании в течение 1—2 мин. К раствору добавляют небольшое количество воды и после охлаждения — раствор осадителя в объеме, равном объему анализируемого раствора. Через 30 мин осадок отфильтровывают через асбестовый фильтр и затем все последующие операции производят, как описано выше.

Во втором варианте нормальный йодат тория $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$, осажденный в обычных условиях, промывают ледяной водой, фильтр с осадком (~ 174 мг Th) переносят в ~ 500 -мл коническую колбу и обрабатывают 100 мл 4 н. серной кислоты. К раствору добавляют 50 мл воды и 30—35 мл 10%-ного раствора йодистого калия. Выделившийся йод титруют 0,2 н. раствором тиосульфата натрия. Содержание тория рассчитывают исходя из того, что один ион Th^{4+} соответствует четырем ионам JO_3^- .

Объемные методы определения тория, основанные на предварительном выделении тория в виде молибдата [35, 72] и оксихинолята [35, 80], применяются в аналитической практике сравнительно редко. Молибдатный метод объемного определения тория известен в трех вариантах: прямое титрование соли тория раствором молибдата аммония с дифенилкарбазидом в качестве индикатора

тора [72], аналогичное титрование с установлением конца реакции потенциометрическим путем и определение тория по содержанию молибдена в выделенном осадке молибдата [35].

Метод прямого титрования тория раствором молибдата аммония по дифенилкарбазиду в ацетатной среде связан со сравнительно большой индикаторной поправкой, так как для достижения конечной устойчивой розовой окраски требуется значительный избыток реагента. Ошибка определения достигает 2%. При потенциометрическом титровании в 7%-ной уксуснокислой среде при 50—55° С с 0,1 н. каломельным электродом и индикаторным электродом из молибденовой проволоки ошибка метода составляет $\pm 0,3\%$. Косвенное определение тория по содержанию молибдена в осадке молибдата осуществляется растворением осадка в серной кислоте, восстановлением молибдена амальгированным цинком в редукторе Джонса и титрованием сульфатом церия (IV) по феррону. Ошибка определения составляет не более 0,5%. Помимо приведенных вариантов молибденового метода, можно указать также на метод амперометрического титрования тория молибдатом [122].

Оксихинолиновый метод объемного определения тория основан на осаждении тория в виде $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, растворении осадка (так же как при весовом определении) в 2 н. соляной кислоте и титровании образующегося свободного оксихинолина раствором бромидбромата калия в присутствии метилового красного до перехода красной окраски в желтую. Конец титрования устанавливается йодометрически после введения в раствор некоторого избытка бромата калия и йодида калия.

Известное из литературных источников косвенное определение тория титрованием перманганатом C_2O_4 -иона, входящего в состав осадка оксалата тория, считается достаточно точным методом, но требует отсутствия всех элементов, образующих нерастворимые оксалаты [123]. Необходимым условием для использования этого метода является выделение оксалата тория теоретического состава — $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, что достигается медленным введением анализируемого раствора в раствор щавелевой кислоты. В противном случае содержание C_2O_4 -иона в осадке оксалата снижается на ~ 3% вследствие образования основных солей промежуточного состава.

В чистых солях торий можно также определять ацидиметрическим методом, путем осаждения гидроокиси тория раствором едкого натра известной концентрации с последующим титрованием избытка щелочи раствором кислоты [124]. Применение этого метода весьма ограничено, так как большинство элементов образуют гидроокиси и тем самым мешают определению тория.

Приведенные в некоторых специальных руководствах и обзорах [1.35] методы потенциометрического титрования пикралоната тория солями титана (III) в атмосфере CO_2 [125] и солей тория 30%-ным спиртовым раствором ферроцианида калия [126] не имеют практического значения.

Существенный интерес представляет получившее распространение в последние годы объемное определение тория, основанное на титровании его солей растворами комплексонов [6, 7, 24, 127—156]. В результате реакции между ионами металла и комплексона образуются циклически построенные системы, из которых наиболее устойчивыми являются пятичленные циклы. Благодаря тому, что реакция с комплексом происходит мгновенно и при строго стехиометрическом соотношении реагирующих веществ, торий можно определять прямым титрованием его соли раствором комплексона.

Наибольшее применение из комплексонов получила этилендиаминтетрауксусная кислота, образующая с торием в интервале $pH = 2,3—3,4$ весьма устойчивое комплексное соединение [133]. По данным Хаар и Базена [133], устойчивость этого комплекса при $pH < 2,5$ быстро падает, вследствие чего для полного связывания тория необходимо введение комплексона в количестве, большем, чем это требуется по стехиометрии.

Соли тория с этилендиаминтетрауксусной кислотой изучены Бринтцингером с сотрудниками [157]. С помощью потенциометрических исследований было установлено, что анион этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с торием комплексные соединения при молярных отношениях тория к комплексу 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1, причем устойчивое соединение получается лишь при отношении 1 : 1.

Д. И. Рябчиков и В. К. Беляева [158] путем потенциометрического и высокочастотного титрования показали, что торий образует устойчивые растворимые комплексные соединения с уранилдиуксусной кислотой при молярном отношении тория к реагенту 1 : 2, а также с комплексонами, содержащими четырех-, пяти- и шестичленные циклы: с циклобутан-, циклопентан- и циклогександиаминтетрауксусными кислотами при молярном отношении 1 : 1. Авторы указывают, что эти реагенты, по-видимому, могут быть использованы для комплексометрического определения тория.

Определению тория комплексометрическим методом мешают ионы, образующие с комплексом устойчивые комплексные соединения или же реагирующие с индикатором. К таким ионам относятся титанил- и цирконил- ионы, церий (III), железо (III), никель, медь (II), олово (II и IV), свинец и висмут. В растворе не должны также присутствовать анионы, образующие с торием осадки или комплексные соединения, как, например, фосфат-, фторид-, оксалат-, и сульфат-ионы.

Определение тория титрованием комплексом III сводится к следующему: раствор, содержащий 6—50 мг тория, разбавляют водой до 25 мл, нейтрализуют в присутствии четырех капель 0,05%-ного водного раствора ализаринового красного-S (1,2-дигидрокси-3-сульфоантрахинон) разбавленным раствором аммиака до появления розового окрашивания ($pH = 2,5$) и титруют 0,025 M раствором комплексона III до побледнения окраски.

Затем при контроле рН-метром рН раствора доводят до 3,0, и титрование продолжается до появления желтой окраски [24, 127].

Для увеличения резкости перехода окраски при комплексометрическом титровании низких концентраций тория раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты в присутствии ализаринового красного-S предложен метод экранированного индикатора. В качестве экранирующего агента применен ксиленцианол FF. При титровании растворов солей тория с концентрацией 0,01 М рекомендуется смесь 1,5 мл 0,1%-ного раствора ализаринового красного-S и 0,15 мл 0,1%-ного раствора ксиленцианола FF [152].

Для отделения тория от всех металлов, мешающих титрованию комплексомом, за исключением циркония и ванадия, рекомендуется экстрагировать торий окисью мезитила в 1,2 М растворе азотной кислоты, содержащем 19 г безводного нитрата алюминия в 10 мл раствора.

При применении в качестве индикатора пирокатехинсульфогфталеина вместо ализаринового красного-S, используемого в ряде работ [128, 131, 133, 137], количественное определение тория можно производить в присутствии урана даже при соотношении $\text{Th} : \text{U} = 1 : 500$ [129].

Титрование 0,01 н. раствором комплексона III с пирокатехиновым фиолетовым в качестве индикатора позволяет определять от 1 до 20 мг тория в присутствии 500 мг Ce^{3+} . Лантан, празеодим и неодим не мешают определению [155]. При применении в качестве комплексометрического индикатора ксиленолового оранжевого, образующего с тяжелыми металлами при $\text{pH} = 2-7$ комплексы, разрушающиеся комплексом III, могут быть определены десятые доли миллиграммов тория. К раствору с $\text{pH} = 1,5-3,5$ добавляют три — шесть капель 0,1%-ного раствора индикатора и титруют 0,01—0,001 М раствором комплексона III до перехода красновато-фиолетовой окраски в желтую. Определению тория этим методом не мешают сульфат- и ацетат-ионы, галогениды (исключая фтор-ион), катионы щелочных и щелочноземельных металлов и ион аммония. Должны быть устранены ионы циркония, алюминия, лантана, двухвалентных марганца, меди и свинца, ион уранила [154].

При комплексометрическом титровании тория использован ряд индикаторов, помимо ализаринового красного-S и пирокатехинсульфогфталеина, однако, как указывает Бенкс [6], значительное преимущество имеют такие индикаторы, как метилтимол синий и азоксин [144].

Колориметрические методы

Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы, в основу которых положены, как правило, реакции образования окрашенных соединений тория с различными

органическими реагентами. В литературе описан ряд таких реагентов, как, например, алюминон, хинализарин, морин, ализариновый красный-S, галловая кислота, катехол фиолетовый, нафтазарин, арсеназо, кварцетин, индоксин, торин и другие, дающие с торием цветные реакции [6]. Однако лишь немногие из них пригодны для количественного определения тория ввиду малой устойчивости окраски образующихся соединений, недостаточной чувствительности и отсутствия избирательности реакции [1, 2, 4, 5].

Большинство цветных реакций носит лишь качественный характер и не является специфическим для тория, так как многие другие элементы, в особенности цирконий, титан, уран и редкие земли, образуют с теми же реагентами окрашенные соединения.

Практическое значение для определения тория получили лишь два реагента: *n*-арсоновая кислота и торон. Последний в настоящее время стал одним из основных реагентов для колориметрического определения тория в различных природных минералах [159].

Метод с *n*-арсоновой (*n*-диметиламиноазофениларсоновой) кислотой основан на образовании труднорастворимого окрашенного соединения тория, которое переводится в раствор при обработке едким натром или аммиаком [1, 24, 35]. Интенсивность окраски полученного щелочного раствора измеряется спектрофотометрически. Метод применяется для определения 0,5—500 $\mu\text{кг}$ тория. Ошибка метода составляет $\sim 10\%$. Определению тория мешает цирконий, образующий с реагентом более труднорастворимое соединение, чем торий и уран, если содержание циркония превышает 1000-кратное по отношению к торию. При небольших содержаниях циркония возможно его предварительное осаждение *n*-арсоновой кислотой в сильноокислом растворе ($\text{pH} < 1$).

Ход определения тория сводится к следующему: раствор соли тория нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, подкисляют разбавленной (7 : 100) соляной кислотой до появления красного окрашивания, затем вводят небольшой избыток кислоты и добавляют раствор *n*-арсоновой кислоты [0,2 г реагента в 50 *мл* спирта (1 : 1), содержащего 10 г ацетата аммония]. Раствор нагревают на водяной бане в течение 10—20 *мин*, скоагулировавшийся осадок отфильтровывают через тигель Гуча с асбестовым фильтром и несколько раз промывают 20 %-ным раствором ацетата аммония, подкисленного соляной кислотой.

Промытый осадок растворяют в 30 *мл* теплого 4 %-ного раствора едкого натра, раствор разбавляют водой до 250 *мл* и измеряют его светопоглощение при 460 *ммк*. Содержание тория рассчитывают по калибровочной кривой.

Торон (1-10-арсенофенилазо-2-нафтол-3,6 дисульфоновая кислота), предложенный для определения тория В. И. Кузнецовым [160], взаимодействует с торием в минеральноокислой среде с образованием клубнично-красного осадка или, в случае разбавленного

растворов, розового окрашивания. Оптимальное значение рН раствора лежит в пределах 0,5—1,5. Окраска комплексного соединения тория с тороном устойчива при комнатной температуре в течение длительного времени.

Определению тория тороном не мешают такие элементы, как свинец, цинк, медь, никель, алюминий, барий, кальций, натрий и аммоний, при содержании тория менее 100 мкг. Следует отметить, что в присутствии щелочных металлов, аммония и кальция несколько снижается интенсивность окраски. Редкие земли не дают цветной реакции с тороном в минеральной среде, однако при их высокой концентрации в растворе, в особенности четырехвалентного церия, окраска раствора также несколько ослабляется. Цирконий, гафний, титан, а также четырехвалентный уран и олово, независимо от его валентности, не должны присутствовать в растворе, так как они образуют с тороном окрашенные соединения. Следует избегать присутствия в растворе железа, в особенности двухвалентного, так как оно влияет на светопоглощение раствора.

Анионами, мешающими определению, являются фториды, сульфаты и органические соединения, образующие с торием комплексные соединения. На светопоглощение комплексного соединения тория с тороном заметное влияние оказывают также фосфаты и карбонат-ионы.

Ход определения тория с помощью торона сводится к следующему: аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую не более 1,3 мг тория, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют разбавленным (1 : 1) аммиаком по фенолфталеину, вводят 10 мл разбавленной (1 : 4) соляной кислоты, 5 мл 10%-ного раствора гидроксилamina и 15 мл 0,1%-ного водного раствора торона. Одновременно готовят раствор для сравнения из таких же количеств кислоты, солянокислого гидроксилamina и торона. Оба раствора разбавляют до метки водой и выдерживают в термостате при 25° С в течение 15 мин; затем измеряют светопоглощение при 545 мкм. Ошибка метода составляет ~ 5% [24, 35, 90, 161, 162].

Колориметрическое определение тория возможно также косвенным путем по количеству йода, выделяющегося при восстановлении йодата тория фосфорноватистой кислотой [1, 24, 35]. Реакция проводится в присутствии четыреххлористого углерода, растворяющего элементарный йод с образованием синевато-красного окрашивания.

Интенсивность окраски раствора измеряют спектрофотометрически при длине волн 520 мкм. Осадок йодата тория не должен содержать йодатов других элементов.

В некоторых руководствах рекомендуется для определения малых количеств тория (менее 1 мг) нефелометрический метод, основанный на образовании осадка йодата тория [1, 24, 35]. Метод может быть применен к массовым анализам.

Поляррографическое определение

Первые попытки поляррографического определения тория были сделаны Т. А. Крюковой в 1940 г. [163]. По этому методу торий осаждают 3-нитробензойной кислотой, осадок отфильтровывают, растворяют и образующуюся свободную 3-нитробензойную кислоту определяют поляррографическим методом. Этот метод применяется для определения тория в присутствии урана [6], магния, цинка и редких земель [164], и магния и циркония [165]. Торий может быть также осажден йодатом и определен косвенным путем поляррографически по йодат-иону [166]. Торий определяется как в хлоридных [6], так и в нитратных растворах [167, 168].

В настоящей главе не рассматривались методы анализа металлического тория на содержание примесей. Они подробно описаны в работе Бенкса [6] и в статье Роддена и Лернера в сборнике [169]. Содержащиеся в металлическом тории примеси подразделяются на три группы [169]: влияющие на механические свойства металла (N, O, C и др.), поглощающие нейтроны (Gd, Dy, Er, Eu, Sm, Li, In, Co, Cd, B, Ag, Cl, U) и прочие, в частности, влияющие на коррозионные свойства тория.

Примеси определяются преимущественно методами спектрального анализа как с применением проводящих брикетов, так и методом карьерной дистилляции. Предварительно производится химическая подготовка образца. Для определения редкоземельных элементов используются методы экстракции, ионного обмена и сорбции на целлюлозе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moeller T., Schweitzer C., Starr D. Chem. Revs., **42**, No. 1, 62—105 (1948).
2. Кузнецов В. И. «Ж. анал. хим», вып. 2, 267 (1947).
3. Mellan J. Organic Reagents in Inorganic Analysis. Phyladelphia, 1941, pp. 572—576.
4. Van-Nieuwenburg C. J. et al. Tables of Reagents for Inorganic Analysis, Leipzig, 1938, pp. 159—169.
5. Joe J. H., Sarver L. L. Organic Analytical Reagents. N. Y., 1941, p. 205.
6. Banks C. V. Analysis of Thorium. Доклад № 918 (США), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
7. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. «Усп. хим.», XXVIII, вып. 4, 408—435 (1959).
8. Spencer J. F. The Metals of the Rare Eearths. Lond., 1919, pp. 159—193.
9. Fresenius R., Janner C. Handbuch der Analytischen Chemie. Berlin, 1944, Bd IVb, Part 3.
10. Eberhard G. Berichte, **38**, 828 (1905).
11. Formanek J. Z. anorg. Chem., **39**, 673 (1900).
12. Parson S. A. J. Opt. Soc. America, **33**, 659 (1943).
13. Wilska S. Acta chem. scand., **5**, 890 (1951).
14. Боровский И. В., Блохин М. А. «Вестн. АН СССР, сер. физ.», № 4, 122 (1940).
15. Воронкова Л. А. «Заводск. лаборатория», II, 1075 (1945).
16. Комовский Г. Ф., Головчинер Я. «Изв. АН СССР, сер. физ.», вып. 5, 201 (1941).

17. Боровский И. В. «Тр. Всес. конференции по анал. хим.», 1939 стр. 135.
18. Evans R. D. et al. Phys. Rev., 47, 791 (1935).
19. Баранов В. И., Горбушина Л. В. «Ж. анал. хим.», вып. 1, 12 (1946).
20. Баранов В. И. «Тр. Почв. ин-та АН СССР», вып. 2, 193 (1947).
21. Батистин Паласиум. Анализ смешанных урановых и ториевых руд с помощью измерения гамма-излучения. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Т. 8. Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 286.
22. Железнова Е. И., Токарева Д. В. «Заводск. лаборатория», 21 № 8, 959—963 (1958).
23. Kiss D. Z. Zámori Energia ás atomtechn., 11, No. 1—1, 12—18 (1958).
24. Гиллебрандт В. В. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., ГОНТИ, 1957.
25. Welcher F. J. Organ. analyt. reagents, 4, No. 53, 202 (1948).
26. Борнеман-Старынкевич И. Д. и др. «Докл. АН СССР», 30, № 1, 227 (1941).
27. Fischer W., Bock R. Z. anorg. Chem., 242, 166—171 (1942).
28. Meyer R. J. Z. anorg. Chem., 71, 65 (1911).
29. Meyer R. J. Z. anorg. Chem., 86, 257 (1914).
30. Meyer R. J., Goldenberg H. Chem. News, 106, 13 (1912).
31. Meyer R. J., Winter H. Z. anorg. Chem., 67, 398 (1910).
32. Sterba-Böhm J. Z. Elektrochem., 20, 289 (1914).
33. Games C. J. Amer. Chem. Soc., 34, 757 (1912).
34. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. «Усп. хим», 1947, 16, № 4, 47 (1947).
35. Родден, Варф. Аналитическая химия урана и тория. Перевод с англ. под ред. П. Н. Палея. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
36. Neish A. C., Burns G. W. Canad. Chem. and Metallurgy, 5, 69 (1921).
37. Giles W. B. Chem. News, 92, No. 1, 30 (1905).
38. Остроумов Э. А., Беручян С. «Заводск. лаборатория», № 2, 82 (1946).
39. Остроумов Э. А. Новые методы химического анализа с применением пиридина и гексаметилентетрамина. М., Госгеолтехиздат, 1940.
40. Apatasiu J. A. Chem. Berichte, 60, 2507 (1927).
41. Hartwell B. L. J. Amer. Chem. Soc., 25, 1128—1136 (1903).
42. Willard H. H., Gordon L. Analyt. Chem., 20, No. 2, 163 (1948).
43. Ismail A. M., Harwood H. F. Analyst, 62, 185—191 (1937).
44. Chydenius J. J. Pogg. Ann., 119, 43—56 (1863).
45. Justel B., Rode H. Thorium. Fresenius W., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie. T. 3, Bd. 4, Berlin, 1950, s. 288—294.
46. Янушевич А. А. «Тр. Геол. ин-та АН ГрузССР», вып. 1, 66 (1939).
47. Орлов П. А. «Ж. русск. хим. о-ва», 60, № 3, 515 (1928).
48. Кауфман Л. Э. «Ж. прикл. хим.», 9, № 5, 918 (1937).
49. Castro Arezzo B. Rev. Soc. Brasil. quim., 17, 61 (1948).
50. Colin L. J. J. Chem. Metallurg. and Mining Soc. S. Africa, 50, 314 (1950).
51. Dennis L. M. J. Amer. Chem. Soc., 18, 947 (1896).
52. Dennis L. M., Korrtight F. Z. anorg. Chem. 9, 35—39 (1894).
53. Черняк Г. П. «Ж. русск. хим. о-ва», 36, № 2, 284 (1904); 36, № 5, 712 (1904).
54. Wyrouboff G., Verneuil A. Ann. chem. phys., 6, No. 4, 57 (1908).
55. Meyer R. J., Speter M., Starr D. Chem. Revs, 42, No. 1, 63—105 (1948).
56. Bunsen R. Ann. phys. Chem., 155, 975 (1875).
57. Bunsen R. Pogg. Ann. (ii), 155, 380 (1875).
58. Meyer R. J., Hauser O. Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Stuttgart, 1912, Bd. XIV/XV, s. 171—177.
59. Meyer R. J., Speter M. Chemiker-Ztg., 34, 306 (1910).
60. Кауфман Л. Э. «Ж. прикл. хим.», 10, № 9, 1648 (1937).
61. Кауфман Л. Э. «Тр. радиевого ин-та», вып. 4, 315 (1938).

62. Черников Ю. А., Успенская Т. А. «Заводск. лаборатория», 10, № 3, 248 (1941).
63. Brinton P. H., Games C. J. Amer. Chem. Soc., 41, 1080 (1919).
64. Черников Ю. А., Успенская Т. А. «Заводск. лаборатория», 9, 276 (1940).
65. Bonardi J. P. Analytical Methods for certain Metals. Cerium and Thorium, U. S. Bur. of Mines, Bull. 212 (1923).
66. Carney R. J., Campbell E. D. J. Amer. Chem. Soc., 36, 1134—1143 (1914).
67. Koss M. Chemiker-Ztg., 36, 686 (1912).
68. Wirth F. Z. angew. Chemie, 25, 1678 (1912).
69. Hecht F. Z. analyt. Chem., 75, 28 (1928).
70. Wyrouboff G., Verneuil A. C. r. Acad. scit. Paris, 126, 340 (1898).
71. Benz E. Z. angew. Chemie, 15, 297—309 (1902).
72. Metzger F. J., Zons F. W. Industr. and Engng Chem., 4, 493 (1912).
73. Smith T. O., Games C. J. Amer. Chem. Soc., 34, 281 (1912).
74. Кауфман Л. Э. «Ж. прикл. хим.», 8, 1520 (1935).
75. Rice A. C., Fogg H. C., Games C. J. Amer. Chem. Soc., 48, 895 (1926).
76. Neish A. C. Chem. News, 90, 210 (1904).
77. Kolb A., Arle H. Z. angew. Chemie, 18, 92 (1905).
78. Erämestä O. Suomen kem., 1713, 30 (1940).
79. Majumdar A. K. et al. Z. analyt. Chem., 162, No. 4, 262—265 (1958).
80. Hecht F., Reich-Röhrwig W. Monatsh. Chem., 53, 596 (1929).
81. Goto H. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 54, 725 (1933).
82. Goto H. Sci. Repts Tohoku Univ. Ser. I, 26, 391 (1937).
83. Berg R., Becker E. Z. analyt. Chem., 119, 1 (1940).
84. Hecht F., Ehrman W. Z. analyt. Chem., 100, 87 (1935).
85. Borrel M., Paris R. Analyt. chim. acta, 4, 267 (1950).
86. Кузнецов В. И. «Усп. хим.», 26, 654 (1954).
87. Hydberg J. Arkiv kemi, 8, 113 (1955).
88. Dyrssen D., Dahlberg W. Acta chem. scand., 7, 1187 (1953).
89. Грески А. Т. Отделение U^{238} и тория от продуктов деления путем экстракции ТБФ. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 141.
90. Ingles J. C. Canad. Chem. Process., 35, 397 (1951).
91. Templeton C. C., Haal N. F. J. Phys. coll. Chem., 54, 954—958 (1950).
92. Asselin G. F. et al. J. Phys. coll. Chem., 54, 640 (1950).
93. Палей П. Н. Методы определения малых количеств урана в рудах. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 21.
94. Шези М. А., Реньо П. Метод извлечения U^{238} из тория, облученного в ядерном реакторе. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 174.
95. Taylor A. E. Nucl. Sci. Abstrs, 4, 782 (1950).
96. Brown W. E., Riemann W. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1278 (1952).
97. Radhakrishna P. Analyt. Chim. acta, 6, 341—344 (1952).
98. Rayan D. E., McDonnell W. J. Analyt. Chem., 19, 416 (1947).
99. Фомин В. В., Майорова Е. П. «Ж. неорганич. хим.», 1, 1703 (1956).
100. Healy T. V., McKay H. A. C. Recueil trav. chim., 75, 730 (1956).
101. Kraus K. A. et al. J. Amer. Chem. Soc., 78, 2692 (1956).
102. Danon J. Inorg. and Nucl. Chem., 5, 237 (1958).
103. Chen J. M. J. Chinese Chem. Soc., Ser. 11, 2, 53 (1955).
104. Radhakrishna P. J. Chim. Phys., 51, 354 (1954).
105. Banks C. V., Diehl H. Analyt. Chem., 19, 222 (1947).
106. Wenger P., Duckert R. Helv. chim. acta, 25, 1110 (1942).
107. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London, 1924, v. V, pp. 546—548.

108. Noyes A. A., Bray W. C. A System of Qualitative Analysis for the Elements. N. Y., 1929, p. 148.
109. Böhm C. R. Die Darstellung der seltenen Erden. Leipzig, 1905, Bd 11, S. 165—175.
110. Tilly M. M., Atavale V. T. *Analyt. chim. acta*, **11**, 62 (1954).
111. Hara S., Kitahara S. *Repts Scient. Res. Inst.*, **33**, No. 6, 340 (1957).
112. Murthy D. S. N., Rao B. S. V. R. *Indian Chem. Soc.*, **28**, 218 (1951).
113. Krishnamurthy K. V. S., Rao B. S. V. R. *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 261 (1951).
114. Suryanarayana T. V. S., Rao B. S. V. R. *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 511 (1951).
115. Rao C. L. et al. *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 515 (1951).
116. Lakshminarayana D., Rao B. S. V. R. *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 551 (1951).
117. Jewsbury A., Osborn G. H. *Analyt. chim. acta*, **3**, 642 (1949).
118. Wengert G. B. et al. *Analyt. Chem.*, **24**, 1636 (1952).
119. Venkataraniiah M., Rao B. S. V. R. *Analyst*, **75**, 553 (1950).
120. Алимарин И. П., Аликберов С. С. «Заводск. лаборатория», **24**, № 7, 804 (1957).
121. Moeller T., Fritz N. D. *Analyt. Chem.*, **20**, No. 11, 1055 (1948).
122. Gordon L., Stine C. R. *Analyt. Chem.*, **25**, 192 (1953).
123. Gooch F. A., Kabayashi M. *Ann. Sci. (IV)*, **45**, 227 (1918).
124. Tanteri B. *Ann. Chim. appl.*, **33**, 204 (1943).
125. Kiba T. *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc.*, **58**, 1283 (1937).
126. Шемякин Ф. М., Волкова В. А. «Ж. общ. хим.», **7**, 1328 (1937).
127. Fritz J. S., Ford J. J. *Analyt. Chem.*, **25**, 1640 (1953).
128. Flaschka H. et al. *Mikrochim. acta*, **14**, 354 (1953).
129. Suk V. et al. *Chem. listy*, **48**, No. 203, 533 (1954).
130. Malmstadt H., Gohrbandt A. *Analyt. Chem.*, **26**, 442 (1954).
131. Fritz J. S., Ford J. J. *Analyt. Chem.*, **25**, 521 (1953).
132. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, **32**, 839 (1949); *Analyst*, **80**, No. 729, 955 (1955).
133. Ter-Haar K., Bazen J. *Analyt. chim. acta*, **9**, 235 (1953).
134. Banks C. V., Edwards R. E. *Analyt. Chem.*, **27**, 247 (1955).
135. Koros E. *Magyar kem. lapja*, **9**, 235 (1953).
136. West T. S. *Industr. Chemist*, **30**, 231 (1954).
137. Ter-Haar K., Bazen J. *Analyt. chim. acta*, **14**, 409 (1956).
138. Flaschka H., Sadek F. *Mikrochim. acta*, 1957, s. 1.
139. Banerjee G. Z. *analyt. Chem.*, **148**, 349 (1955).
140. Cifka J. et al. *Chem. listy*, **49**, 1792 (1955).
141. Datta S. K. *Analyt. chim. acta*, **16**, 115 (1957).
142. Datta S. K. Z. *analyt. Chem.*, **149**, 328 (1956).
143. Flaschka H., Sadek F. Z. *analyt. Chem.*, **149**, 345 (1956).
144. Fritz J. S. et al. *Analyt. Chem.*, **29**, 821 (1957).
145. Körbl J., Přibil R. *Chem. listy*, **51**, 1061 (1957).
146. Körbl J., Přibil R. *Chemist-Analyst*, **45**, 102 (1956).
147. Körbl J. et al. *Chem. listy*, **50**, 1440 (1956).
148. Malát M. et al. *Chemist-Analyst*, **45**, 61 (1956).
149. Rao V. N., Rao G. G. Z. *analyt. Chem.*, **155**, 334 (1957).
150. Suk V., Malát M. *Chemis.-Analyst*, **45**, 30 (1956).
151. Tokamoto S. *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 1339 (1955).
152. Verma M. R., Paul S. D. *Current Sci.*, **26**, 178 (1957).
153. Malát M., Tenorová M. *Chem. listy*, **51**, 2145 (1957).
154. Přibil R., Koros E. *Magyar kém. folyóirat*, **64**, No. 2, 55—57 (1958).
155. Sánda Lupan. *Rev. Chim.*, **9**, No. 2, 101 (1958).
156. Hara R., West P. W. *Analyt. chim. acta*, **13**, 189 (1955).
157. Brintzinger H. et al. *Z. anorg. Chem.*, **251**, 285 (1943).
158. Рябчиков Д. И., Беляева В. К. «Ж. анал. хим.», **12**, 166 (1957).

159. Родден К. Д. Анализ уранового и ториевого сырья. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 8. Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 237.
160. Кузнецов В. И. «Ж. общ. хим.», 14, 914 (1944).
161. Thomason P. et al. *Analyt. Chem.*, 21, No. 10, 1239 (1949).
162. Clinch J. *Analyt. chim. acta*, 14, No. 2, 162 (1956).
163. Крюкова Т. А. «Заводск. лаборатория», 9, 699 (1940).
164. Graham R. P., Larrabee G. B. *Analyst*, 82, 415 (1957).
165. Larrabee G. B., Graham R. P. *Z. analyt. Chem.*, 156, 258 (1957).
166. Komárek K. *Chem. listy*, 44, 255 (1950).
167. D'Amore G., Faraone G. *Ann. chimica*, 47, 142 (1957).
168. Krauledat W. G. *Anais Assoc. quim Brasil.*, 11, 147 (1952).
169. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958.

Глава V

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

ОБОГАЩЕНИЕ МОНАЦИТСОДЕРЖАЩИХ ПЕСКОВ [1—4]

Как отмечалось выше, монацит встречается в береговых и речных россыпях в ассоциации с цирконом, ильменитом и рутилом. Химический состав монацитовых песков Бразилии и Индии приведен в табл. 15.

Таблица 15

Типичный химический состав монацитовых песков [1]

Окислы	Содержание окислов, %	
	Бразилия	Индия
ThO ₂	6,8	9,9
Сумма окислов редких земель	60,5	59,8
в том числе: Ce ₂ O ₃	25,9	27,5
P ₂ O ₅	25,5	29,5
Fe ₂ O ₃	0,50	0,90
TiO ₂	1,10	0,40
ZrO ₂	4,7	1,76
MnO ₂	0,01	0,01
U ₃ O ₈	0,18	0,27
SiO ₂	2,51	1,5

Разработка россыпных месторождений отличается простотой. Обычно монацитсодержащие пески подвергаются дезинтеграции на шлюзах, в скрубберах, барабанах, грохотах. При этом в отвал выделяется крупная галька, не содержащая монацита, а эфеля направляются на отсадочные машины или винтовые сепараторы. Первичные концентраты подвергаются одно- или двукратной перечистке на концентрационных столах, затем черновой монацитовый концентрат, содержащий до 60% монацита, сушат, разделяют на классы 0,9; 0,35; 0,18 и 0,154 мм и доводят до необходимой кондиции на электромагнитных сепараторах. Монацит умеренно магнитен; магнетит и ильменит сильно парамагнитны;

циркон, рутил и гранат почти диамагнитны. Сепараторы с серией сильных электромагнитов различной интенсивности оказались эффективными.

В результате электромагнитной обработки получают следующие продукты:

а) магнетит — магнитный продукт слабого поля;

б) магнитные продукты поля сильной интенсивности: первый полюс — ильменит, гематит; второй полюс — гранат, эпидот, платина, турмалин и более тонкие зерна ильменита; третий полюс — грубые зерна монацита с небольшим количеством циркона, рутила и эпидота; четвертый полюс — тонкие зерна монацита;

в) немагнитные продукты: циркон, рутил, золото, а также минералы пустой породы.

В ряде случаев для доводки монацитовых концентратов применяется комбинация электромагнитной и электростатической сепарации. Монацитовые концентраты, полученные в результате обогащения, обычно содержат до 95—98% монацита.

Примером разработки монацитовых россыпей является месторождение Траванкур в Индии. Пески, сильно обогащенные тяжелыми минералами, подвергаются на обогатительной фабрике грохочению для отделения гальки, сушатся и пропускаются через магнитный сепаратор со слабым полем для извлечения ильменита. Монацит, циркон, рутил и гранат извлекаются сначала на пневматических и концентрационных столах, а затем разделяются и перечищаются на магнитных сепараторах Веттерилиа и электростатических сепараторах Хуффа.

В Бразилии концентрацию песков, содержащих монацит в пределах 0,25—0,3%, осуществляют на шлюзах, концентрационных столах и на магнитных сепараторах. Пески, обогащенные таким образом, содержат как минимум 85% монацита и в среднем 6,8% двуокиси тория.

Монацитовые пески Египта (близ г. Розетта) представляют собой сложный комплекс россыпных минералов: ильменита, магнетита, циркона, монацита, рутила, кварца и др. Пески содержат до 25% тяжелой фракции, что значительно выше, чем для большинства подобных месторождений [5]. Первичная концентрация шлихов до содержания тяжелых минералов 75—85% осуществляется в естественных условиях действием морского прибоя. Шлиховой материал поступает на доводочную обогатительную фабрику со следующим минералогическим составом, % [6]:

Ильменит	50,57	Авгит	10,75
Магнетит	15,16	Кварц	7,29
Циркон	7,29	Роговая обманка	2,38
Монацит	1,06	Полевой шпат	0,10
Рутил	1,04	Кальцит	1,12
Гранат	1,93	Прочие	1,31

Схема обогащения включает многостадийную магнитную сепарацию и концентрацию на столах. Извлечение полезных минералов

в концентрат составляет 60—90 % [5]; по-видимому, причинами низкого извлечения являются наличие шламов в песках Египта и отсутствие электростатической сепарации.

Известно, что на месторождении Южный Уэлс (Австралия), кроме гравитационного обогащения, в схему получения цирконового концентрата с большим успехом введена флотация. При этом извлекается 90 % циркона при содержании его в концентрате до 99 %. В США этот метод применяется в отдельных случаях для доводки монацитового концентрата.

На Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве в 1958 г. сообщалось о производственном процессе обогащения монацита с одновременным извлечением меди методом флотации из уникального коренного месторождения Стинкампскрааль в Северно-Кейпской провинции Южно-Африканского Союза [7]. Рудное тело этого месторождения представлено монацитом, апатитом, цирконом, магнетитом, пиритом, халькопиритом; вторичными окислами являются гематит, лимонит, лейкоксен. Руда после измельчения (класс 0,074 мм — 55 %) поступает первоначально для флотации медных минералов; процесс осуществляется в щелочной среде с использованием соды, сульфата натрия, изопропилового ксантата и соснового масла. Монацит эффективно флотируется олеиновой кислотой с нейтральным маслом с использованием силиката. Извлечение монацита в концентрат составляет 81,6 %. Обогащенный концентрат имеет следующий состав, %:

Сумма окислов редкоземельных элементов и тория	51,5
в том числе ThO_2	6,3
S	1,4
Fe_2O_3	4,3
Cu	0,6
P_2O_5	26,1
CaO	10,0
SiO_2	5,5
Всего	99,4

Исследовалась также возможность выделения пустой породы в тяжелых суспензиях. В качестве тяжелой жидкости применялась водная суспензия тонко измельченного ферросилиция (уд. вес 2,8). Выход обогащенного продукта составил 79,6 %. Предполагают, что использование этого процесса позволит стабилизировать показатели работы флотационной фабрики.

ПЕРЕРАБОТКА МОНАЦИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Процесс переработки монацитовых концентратов с получением соединений тория и редких земель сводится к следующим основным стадиям:

1) вскрытие исходного концентрата с получением соединений тория и редких земель, растворимых в минеральных кислотах;

- 2) перевод тория и редких земель в раствор;
- 3) отделение тория и редких земель от фосфора;
- 4) разделение тория и редких земель.

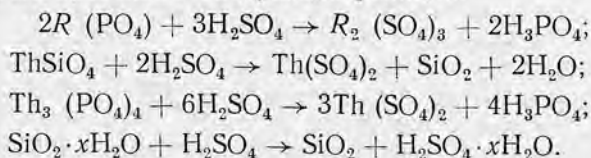
Вскрытие монацитового концентрата

Для вскрытия монацитового концентрата предложено значительное количество методов с применением различных реагентов. Наиболее известными методами являются обработка концентрированной серной кислотой, нагревание с концентрированным раствором едкого натра, сплавление с едким натром, спекание с кальцинированной содой, сплавление с фторосиликатами, восстановление фосфатов при высоких температурах, хлорирование и некоторые другие.

Промышленное значение в мировой практике в течение почти полувека имел метод сульфатизации. Этот метод подробно описан в литературе [1, 8—17].

Сущность метода сульфатизации заключается в том, что монацитовый концентрат обрабатывается концентрированной серной кислотой при температуре $\sim 200^\circ \text{C}$ до образования однородной массы. Продукт разложения представляет собой вязкую плотную пастообразную массу темно-серого цвета.

При этом протекают следующие реакции:



Обычно сульфатизация производится в чугунных котлах или чашах с механическим перемешиванием. Неизмельченный монацитовый песок медленно вводится в предварительно нагретую концентрированную серную кислоту, и реакционная масса прогревается при $200\text{--}250^\circ \text{C}$ в течение нескольких часов. Расход 2 т кислоты на 1 т исходного песка обеспечивает практически полное вскрытие монацита. Оптимальным режимом сульфатизации, по данным исследований, проведенных в США, является обработка монацитового концентрата 93 %-ной серной кислотой при соотношении кислоты и концентрата от 1,6 : 1 до 2,5 : 1 и начальной температуре 155°C с последующим подъемом ее до 200°C за счет теплоты реакции [1]. Процесс обработки продолжается 2 ч. Более высокая температура сульфатизации приводит к образованию нерастворимых соединений тория (возможно, пирофосфата). Необходимо хорошая вентиляция для уноса радиоактивного газа — торона, выделяющегося в процессе обработки монацита серной кислотой. Радиоактивный мезоторий должен быть выделен в нерастворимый остаток добавлением солей бария [16, 18, 19].

Для обеспечения непрерывного процесса сульфатизации монацита в СССР применяется вращающийся сульфатизатор с автома-

тической подачей серной кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой получаемого продукта. Пары серной кислоты улавливаются в электрофильтрах [20].

Примерно одновременно с появлением патентов на метод сульфатизации появились и патенты на щелочные способы разложения монацита с использованием каустической и кальцинированной соды. Известен германский патент 1896 г. [21], в котором предложено монацитовый концентрат, бедный по содержанию тория, сплавлять с каустической содой при $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Плав обрабатывают водой для перевода фосфора в раствор. Осадок гидратов редких земель и тория отмучивают от тяжелых зерен неразложившихся минералов и направляют на дальнейшую переработку. В схеме предусматривается селективное растворение осадка гидратов тория и редкоземельных элементов разбавленной минеральной кислотой, обеспечивающее перевод в раствор основной массы редких земель. Из водного раствора выделяется фосфор кристаллизацией тринатрийфосфата.

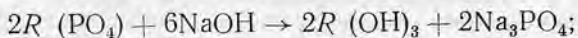
Метод сплавления с едким натром был использован Н. С. Наумовым с сотрудниками в 1949 г. [20] и В. Лохом в 1953 г. [22] при переработке монацитовых концентратов. Переработка гидратов редких земель и тория, полученных в результате выщелачивания плава водой, производилась Лохом следующим образом: гидроокись после окисления воздухом трехвалентного церия до четырехвалентного растворялась в разбавленной серной кислоте (1 : 3) при 90°C . Из раствора торий выделялся совместно с четырехвалентным церием нейтрализацией аммиаком до $\text{pH}=3$. Торий отделяли от церия дробным осаждением при $\text{pH}=4,2\text{--}4,4$ после предварительного восстановления церия сернистым газом. Предлагается также сплавлять монацит с гидроокисями щелочных металлов [23].

Вскрытие монацита спеканием с кальцинированной содой упоминается в работах Бэма [24] и Урбена [25]. Однако промышленного использования этот метод до настоящего времени не получил. Детальное изучение процесса спекания монацита с кальцинированной содой проведено в Советском Союзе [26]. Результаты исследований показали, что реакция разложения монацита при спекании с содой с образованием тринатрийфосфата протекает практически полностью за 3 ч при температуре 900°C . Введение фтористых соединений (плавиковый шпат, силикофторид натрия и др.) в шихту в количестве 3—5% от веса монацитового концентрата обеспечивает устойчивые результаты вскрытия монацита ($\sim 100\%$) при температуре $800\text{--}825^\circ\text{C}$. В отсутствие фторидов степень вскрытия при той же температуре не превышает 98%. Образующиеся соединения тория и редких земель переводят в раствор обработкой соляной кислотой в присутствии ионов фтора.

В 1919 г. был заявлен германский патент [27], в котором указывалось, что обработкой монацита водным раствором едкого натра при нагревании можно почти количественно перевести в раствор фосфорную кислоту в виде фосфата натрия, а редкие земли

и торий получить в виде гидратов, легко растворимых в минеральных кислотах.

При этом протекают следующие реакции:



Основным условием успешного проведения процесса разложения монацита раствором едкого натра является предварительное измельчение исходного концентрата.

Как известно [28], ~ 98%-ное вскрытие монацита при нагревании до 140° С с концентрированным раствором едкого натра достигается при измельчении концентрата до — 0,048 мм. Разложение более крупного исходного сырья должно проводиться при более высокой температуре. Практически полное вскрытие монацита с крупностью — 0,27 мм достигается лишь сплавлением с каустической содой. Есть указания, что крупные частицы монацита могут быть практически полностью разложены при условии применения 500%-ного избытка едкого натра и прогрева пульпы при 210° С в течение часа [1]. Однако при этом образуются труднорастворимые соединения тория и редких земель. Считается более экономичным ограничиться 90—95%-ным вскрытием монацита с последующим возвратом остатка на стадию разложения.

Исследования, выполненные в США, показывают, что при вскрытии монацитового концентрата раствором едкого натра при соблюдении жесткого режима (60% NaOH, температура 200° С) в щелочной раствор переходит в виде тонкодисперсной взвеси или в виде растворимой соли от 20 до 50% урана, содержащегося в исходном сырье [1]. В условиях обработки, принятых в промышленном масштабе (45% NaOH, температура 140° С), в щелочной раствор переходит менее 1% урана.

В табл. 16 (стр. 120) приводятся данные по извлечению тория и урана обработкой монацитового концентрата раствором едкого натра при соотношении едкого натра к монацитовому концентрату, 3 : 1 и температуре 200° С [1].

Исследованиями, проведенными в Советском Союзе [29], показано, что практически полного вскрытия монацита можно достигнуть в том случае, если обработку его концентрированным раствором едкого натра при температуре 130° С производить в обогреваемых шаровых мельницах с использованием одновременного воздействия размола и реагента — едкого натра. При истирающем действии шаров разрушаются пленки гидратов, образующиеся на зернах минерала, и тем самым ускоряется реакция разложения монацита. Авторам удалось, применяя двухстадийную обработку, достигнуть высокого извлечения тория (~ 100%) при сниженном примерно в два раза количестве едкого натра (до 75% от веса сырья) по сравнению с обычным методом щелочного разложения. Этот метод может найти практическое применение в промышленности.

Извлечение тория и урана из монацитового концентрата
в зависимости от продолжительности обработки

Продолжительность обработки, ч	Разложение исходного концентрата, %	Извлечение, %	
		Th	U
0,5	85	87	42
0,83	91	92	63
1,0	92	91	76
1,0	93	98	52
1,25	97	96	59
2,0	99	99	63

Известен французский патент [30], по которому предложено вскрытие монацита производить обработкой 55—75%-ным раствором едкого натра при 140—145° С. Дальнейшая переработка образующихся гидроокисей редких земель и тория после удаления фосфата водным выщелачиванием осуществляется либо селективным растворением редких земель при pH=3,2 минеральной кислотой, либо практически полным растворением смешанных гидратов с последующим селективным выделением тория частичной нейтрализацией раствора до pH=4.

Детальное исследование метода вскрытия монацита раствором едкого натра проведено Бирсом с сотрудниками [28]. Авторами предложен следующий порядок вскрытия: монацитовый концентрат предварительно измельчают до крупности зерна —0,048 мм и затем обрабатывают 45%-ным раствором каустической соды при температуре 140° С и перемешивании в течение 3 ч. Расход каустической соды составляет 150% от веса монацитового концентрата. Дальнейшая переработка продуктов вскрытия осуществляется, как обычно, водным выщелачиванием фосфатов с последующим разделением тория и редких земель селективным осаждением тория из солянокислого раствора.

Для усовершенствования процесса разложения монацита раствором едкого натра в Советском Союзе [26] было применено сверхтонкое измельчение исходного концентрата с получением продукта со средней величиной зерна в пределах 1,9—3,5 мк. Измельчение монацитового концентрата в вибромельнице и применение способа замеса монацита с концентрированным раствором едкого натра обеспечивает практически полное вскрытие монацита при значительном сокращении расхода едкого натра. Измельченный в вибромельнице концентрат смешивают с горячим концентрированным раствором едкого натра, взятом в полуторакратном количестве от стехиометрии или 75% от веса сырья; полученную густую массу сначала высушивают, а затем нагревают до 400° С. Образующиеся при этом соединения тория и редких земель после

предварительного отделения фосфора водным выщелачиванием продуктов разложения растворяют в соляной кислоте в присутствии небольших количеств ионов фтора.

Применение виброизмельчения исходного монацитового концентрата до средней величины зерна 0,9 мк дает возможность осуществить практически полное разложение монацита спеканием с известью в присутствии фтористого кальция или плавикового шпата (~ 10% от веса сырья) при температуре 1100° С. Применение фтористого натрия в качестве добавки к шихте вместо фторида кальция дает тот же эффект даже при температуре 1000° С. При спекании виброизмельченного монацита с известью при 1100° С в отсутствие фтористых соединений вскрытие монацита происходит всего лишь на ~ 77%. Продукты, образующиеся при спекании монацитового концентрата с известью, переводятся в раствор в более жестких условиях, чем при спекании с содой. В этом случае требуется более высокая концентрация соляной кислоты, увеличение числа стадий противоточной обработки и т. д. Это объясняется тем, что образующиеся в области высоких температур соединения тория и редких земель отличаются более трудной растворимостью в кислотах.

Помимо различных вариантов щелочного способа разложения монацита и метода сульфатизации, известен ряд других способов переработки, которые, однако, не получили широкого применения. К таким методам относится хлорирование монацита, периодически привлекавшее внимание исследователей. Известны, например, германский, французский, итальянский и английский патенты 1922 и 1937 гг. [31, 32], в которых предложено хлорировать монацит, смешанный с углем, в электродуговой печи.

В результате исследований, проведенных Г. П. Александровым [33], предложена технологическая схема разложения монацита хлорированием его при 700—800° С. Монацит предварительно смешивается с углем и прессуется в виде брикетов. Метод отличается от других вариантов применением добавок хлористого калия. В 1943 г. опубликовано сообщение о том, что в Австралии проводятся исследовательские работы по хлорированию монацита с обнадеживающими результатами [21].

По одному из сообщений за 1948 г. [34], руда, брикетированная с древесным углем и хлоридами редких земель, после удаления влаги в токе сухого азота хлорируется при 700° С. При этом фосфор удаляется в виде оксихлорида, а железо, кремний, алюминий, цирконий и олово улетучиваются в виде хлоридов.

В одном из американских патентов [35] предложено сырой галогенид тория для очистки от примесей других металлов нагревать в смеси с элементарной тонкодисперсной серой. В процессе дистилляции отделяются примеси, перешедшие в высококипящие соединения.

Известно несколько патентов на вскрытие монацита восстановлением фосфатов при высоких температурах в присутствии угля.

Упоминание о возможности восстановления таким методом имеется в германском патенте за 1902 г. [36]. Для восстановления фосфатов и силикатов содержащихся в монацитовом концентрате, до фосфидов и силицидов, предложено применять в качестве восстановителей магний, кальций и алюминий [37].

Согласно американскому патенту 1914 г. [38], восстановление фосфатов может быть произведено нагреванием монацитового концентрата в электрической печи в смеси с коксом, известью и полевым шпатом. При этом фосфор и кремний отгоняются, а образующийся карбид кальция разлагается водой. Осадок, содержащий торий и редкие земли, обрабатывают соляной кислотой.

Во французском патенте 1922 г. предлагается отгонять элементарный фосфор нагреванием монацитового песка с углем в электрической печи, обрабатывать образующийся расплав сначала водой, затем разбавленной соляной или серной кислотой, вскрывать нерастворимый осадок концентрированной серной кислотой [39].

Известен патент Общества Фарбен Индустри 1932 г. [40], в котором предложено монацитовый песок нагревать до 1750°C в смеси с углем, взятым в количестве, необходимом для восстановления пятиоксида фосфора. К смеси добавляют окислы или карбонаты щелочноземельных элементов. Гранулированный расплав растворяют в 30%-ной соляной кислоте.

Вскрытие монацита сплавлением со фторосиликатами описано в одном из германских патентов [41]. Расплав гранулируют вливанием в воду и затем растворяют в кипящей разбавленной серной кислоте. Разложение монацитового концентрата может быть также произведено 48%-ной плавиковой кислотой при температуре около 100°C [42]. В результате реакции образуется свободная ортофосфорная кислота, а торий и редкие земли превращаются в труднорастворимые фториды.

Сообщается также об исследованиях по разложению монацитового концентрата концентрированной азотной кислотой в присутствии окисляющих и восстанавливающих реагентов, а также силкофторида натрия [1]. Установлено, что при проведении такой обработки при 100°C в течение 5 ч степень разложения монацита составила всего лишь 10%. При проведении процесса при 200°C в автоклаве также не удалось достичь удовлетворительных результатов.

Исследования, проведенные Эймской лабораторией [1], показали, что удовлетворительное разложение монацитового концентрата может быть достигнуто при использовании хлорной кислоты. Применение этого реагента в промышленном масштабе нецелесообразно.

Из всех перечисленных методов вскрытия монацита практическое значение и промышленное освоение получили только метод сульфатизации и метод обработки концентрированным раствором едкого натра. Если метод сульфатизации используется в мировом

промышленности в течение нескольких десятилетий, то способ щелочного разложения стал осуществляться в промышленном масштабе в ряде стран лишь в последние годы. Так, в Бразилии с 1949 г. существует производство соединений тория, в основу которого положено щелочное разложение монацита [43]. В Индии с 1952 г. действует завод также с применением щелочного метода переработки монацита [44]. В докладе индийских ученых [45] излагается промышленный метод переработки монацитового концентрата, основанный на его разложении концентрированным раствором едкого натра с последующей переработкой гидратов тория и редких земель методом селективного растворения в соляной кислоте с последующим осаждением сульфата или оксалата тория и дальнейшей тонкой очисткой нитрата тория экстракцией с трибутилфосфатом.

В США, наряду с методом сульфатизации, существует производство соединений тория с использованием метода щелочного вскрытия [1, 17, 27]. В Англии для промышленного масштаба признано рациональным применение как метода сульфатизации монацита, так и обработки его раствором едкого натра [16, 46, 47]. Во всех перечисленных странах щелочное разложение монацита осуществляется путем обработки предварительно тонкоизмельченного монацита концентрированным раствором едкого натра в открытых реакторах.

Катберт [1] проводит сравнение двух технологических схем переработки монацитового концентрата, применяющихся в США в промышленном масштабе: сернокислотной схемы, разработанной Эймской лабораторией, и щелочной, разработанной Институтом Бэттла (рис. 4 и 5).

Перевод в раствор и разделение соединений тория и редких земель

Переработка продуктов вскрытия монацита зависит от способа разложения исходного концентрата. Так, обработка продуктов сульфатизации монацита производится водой с получением кислых растворов, причем этот процесс осуществляется по двум вариантам: с полным растворением сульфатов редких земель и тория [10, 48, 49] или же с частичным растворением редких земель [18, 19, 48], в зависимости от соотношения между жидкой и твердой фазами. Практически полный перевод тория и редких земель в раствор обеспечивается выщелачиванием сульфатной массы при $T:Ж$ от 1 : 9 до 1 : 12. Метод выщелачивания используется в США наряду с другими методами переработки монацитовых концентратов [49], а также упоминается в одном из вариантов промышленной сернокислотной технологической схемы получения чистых соединений тория в Англии [16].

Для избирательного растворения тория продукт сульфатизации обрабатывают ограниченным количеством воды при соотно-

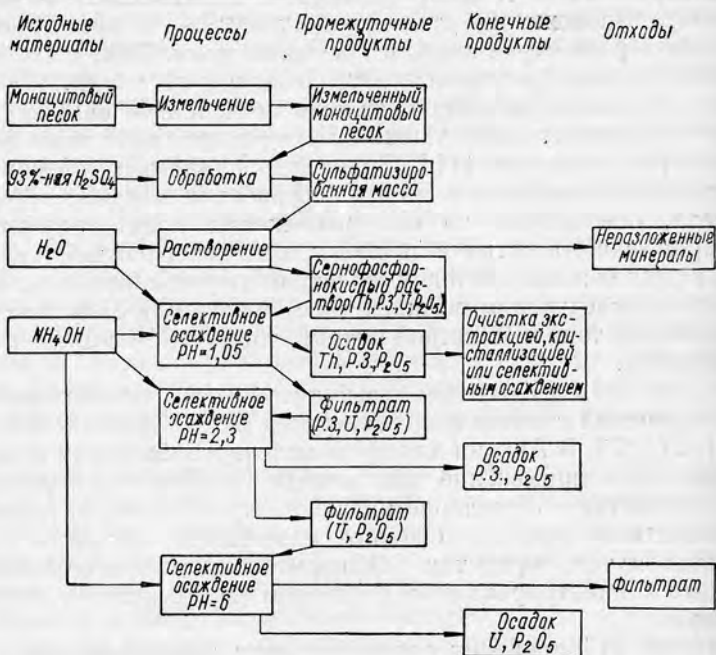


Рис. 4. Технологическая серноокислотная схема разложения монацитового концентрата.

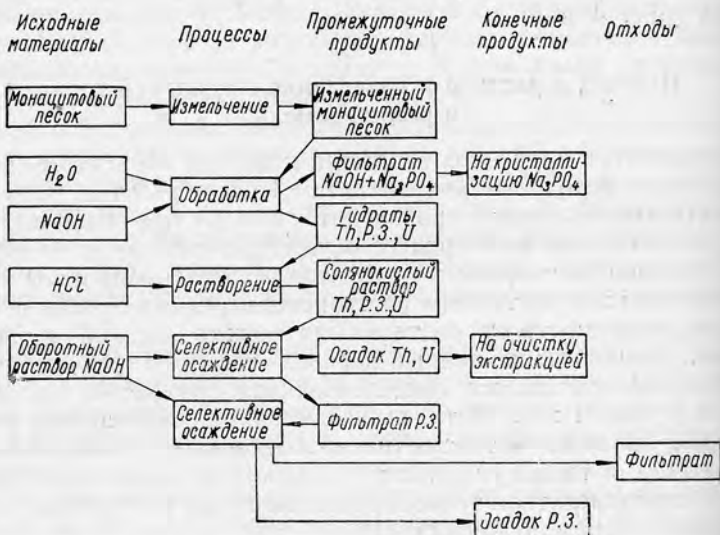


Рис. 5. Технологическая схема щелочного разложения монацитового концентрата.

нении Т : Ж от 1 : 2 до 1 : 4—5 [16, 43]. В этом случае кислотность раствора выше. Способ выщелачивания имеет то преимущество, что операция перевода тория в раствор совмещается с процессом частичного отделения редких земель ($\sim 50\%$), однако в нерастворившейся части удерживается 5—10% тория [16, 48].

Имеется ряд патентов [50—52], в которых предлагается отделять торий от редких земель выщелачиванием сульфатизированной массы, прогретой в течение длительного времени при температуре выше 300°C . При этом торий остается в нерастворимом остатке, а растворимые соли редких земель отделяются фильтрованием.

Есть указания на то, что процесс растворения можно изменить, применив предварительную промывку сульфатизированной массы серной кислотой с последующим фильтрованием твердого остатка. Этот процесс обеспечивает отделение тория и редких земель от фосфорной кислоты, образующейся при разложении исходного монацитового концентрата серной кислотой [11]. В британском патенте [53] предлагается отделять серную и фосфорную кислоты от нерастворенных сульфатных солей обработкой алифатическими спиртами с последующей фильтрацией; спирт регенерируется дистилляцией.

Продукты вскрытия монацита щелочными методами предварительно подвергаются водному выщелачиванию для извлечения фосфора в виде водорастворимого тринатрийфосфата. Отделение основной массы фосфора в начале технологического процесса — существенное преимущество щелочных методов вскрытия монацита, так как этим значительно облегчаются дальнейшие операции разделения тория и редких земель и получения чистых соединений тория. Смешанные гидраты тория и редких земель, образующиеся при низкотемпературном процессе щелочного разложения (обработка раствором едкого натра при 140°C), легко растворяются при однократной обработке их минеральными кислотами даже без нагревания. Соединения же тория и редких земель, образующиеся в результате щелочного разложения при высоких температурах (сплавление с едким натром при $300\text{—}400^\circ\text{C}$, спекание с кальцинированной содой при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ или спекание с известью при 1000°C), могут быть переведены в раствор при введении некоторых количеств ионов фтора, каталитически интенсифицирующих процесс растворения, а также при использовании принципа противоточного выщелачивания [26].

Исследования, проведенные в Советском Союзе, показали, что применение добавок ионов фтора при растворении в кислотах продуктов вскрытия монацита, полученных сплавлением с едким натром, а также спеканием с кальцинированной содой или известью, весьма эффективно [26]. Дозировка плавиковой кислоты или других фтористых соединений должна быть проведена с таким расчетом, чтобы концентрация ионов фтора в конечном растворе не превышала $0,75\text{ г/л}$; в противном случае возможно частичное осаждение фторидов тория и редких земель. Следует отметить,

что продукты вскрытия монацита спеканием с окисью кальция переводятся в раствор в более жестких условиях (более высокая концентрация и расход кислоты, повышенное число стадий противоточной обработки и т. д.), чем продукты спекания монацита с кальцинированной содой. Это объясняется тем, что образующиеся в области высоких температур соединения тория и редких земель отличаются трудной растворимостью в минеральных кислотах.

Наиболее важной и сложной задачей в технологии тория является переработка получаемых при вскрытии монацита химических полупродуктов, преследующая основную цель — разделение тория и редких земель. Как известно, трудность этой задачи обусловлена тем, что присутствующие в больших количествах во всех видах ториевого сырья редкие земли весьма близки по свойствам к торию. Важнейшие методы разделения тория и редких земель могут быть разделены на три основные группы, использующие:

- 1) различие гидролитических свойств тория и редких земель;
- 2) различие в растворимости их некоторых солей;
- 3) процессы экстракции и сорбции.

1. Благодаря тому, что торий обладает менее основными свойствами, чем редкоземельные элементы, возможно выделение их гидроокисей, фосфатов или других соединений при различных значениях концентрации водородных ионов. Гидроокись тория выделяется практически полностью в интервале рН от 3,5 до 5,5. Гидроокиси трехвалентных редких земель осаждаются в пределах значений рН от 6,2 до 8,2. Основность в ряду лантаноидов снижается от лантана к лютецию. Фосфат тория в сернокислых растворах осаждается при $\text{pH} \approx 1,0$, в то время как фосфаты редкоземельных элементов выделяются при рН от 2,3 до 4,5.

Процесс разделения тория и редких земель может быть осуществлен либо осаждением тория частичной нейтрализацией кислых растворов какими-либо основаниями, либо преимущественным растворением редких земель при обработке смешанных гидроокисей или фосфатов растворами кислот до достижения определенной величины рН. Эти методы применяются лишь для грубого разделения тория и редких земель, так как при местном повышении рН раствора происходит некоторое соосаждение с торием и редких земель [1, 16, 20].

Преимущественное растворение редких земель обработкой смешанных гидратов или фосфатов ограниченным количеством минеральных кислот используется в основном в технологических схемах, основанных на щелочном вскрытии монацита. Во французском патенте [30] соединения редких земель предлагается растворять при $\text{pH} = 3,2$. Имеются указания, что растворение протекает медленно и трудно поддается контролю при осуществлении в промышленном масштабе [16].

Преимущественное осаждение тория частичной нейтрализацией свободной кислоты используется как в сернокислотной, так и в щелочной схеме переработки монацита.

Из сернокислых растворов, получаемых выщелачиванием водой продукта сульфатизации монацита, фосфат тория выделяется при добавлении к раствору аммиака [9], едкого натра, окиси магния [54], окислов редких земель [1, 43], а также значительным разбавлением растворов [1, 16, 24, 55].

В присутствии больших количеств фосфатов, например при сернокислотном разложении, торий преимущественно осаждается (до 99%) при низком значении pH (~ 1) [55]. Так как раствор содержит также значительные количества сульфатов, нейтрализация аммиаком приводит к соосаждению с торием двойных сульфатов редких земель и аммония ($\sim 5\%$ редких земель от содержания их в растворе). Поэтому рекомендуется предварительно проводить частичное выделение редких земель в виде двойных солей с сульфатом аммония при еще более низком значении pH, равном 0,6 [1, 16, 46]. Выделенный осадок содержит 60—70% редких земель и не более 3—5% тория. Из обогащенного торием раствора осаждается фосфат тория при pH = 1,8. При этом потери его не превышают 0,5%, а извлечение составляет 92—95%. Соотношение тория и редких земель в выделенном продукте составляет 4 : 1.

Более полно торий и редкие земли можно разделить нейтрализацией сернофосфорнокислых растворов, если предварительно удалить основную массу сульфат-ионов в виде сульфата кальция путем добавления к раствору хлорида кальция [46]. В этом случае фосфат тория осаждается из фильтрата при более низком значении pH. Существенным недостатком этого способа являются потери тория с осадком гипса, достигающие $\sim 10\%$.

Исследования Эймской лаборатории [11] показали, что при нейтрализации сернофосфорнокислых растворов аммиаком с торием соосаждается несколько меньшее количество редких земель, чем при нейтрализации растворов карбонатом натрия. Так, осадок фосфата тория, выделенный нейтрализацией аммиаком при pH = 1,3, захватывает 18,6% редких земель, содержащихся в растворе, в то время как при нейтрализации карбонатом натрия соосаждается 38,3% редких земель. Оба реагента могут дать одинаковые результаты, если обогащенную торием фракцию фильтровать непосредственно после осаждения.

В табл. 17 показано влияние продолжительности перемешивания пульпы на осаждение тория и редких земель при нейтрализации сернофосфорнокислых растворов 1,9 н. аммиаком при различных значениях pH.

Применение окиси магния для нейтрализации растворов вместо аммиака или щелочи дает более удовлетворительное разделение тория и редких земель, так как в этом случае не наблюдается местных повышений pH раствора [1]. Снижение кислотности раствора путем разбавления его водой связано со значительным увеличением объемов раствора и размеров соответствующего оборудования, что делает применение этого способа в промышленном масштабе мало пригодным. Указывается, что для практически полного выде-

Осаждение тория и редких земель нейтрализацией
сернофосфорнокислых растворов [1]

рН	Извлечение тория, %			Извлечение редких земель, %		
	5 мин	30 мин	60 мин	5 мин	30 мин	60 мин
0,8	—	91,5	94,8	—	4,2	4,0
0,95	96,0	95,4	98,5	4,2	5,2	4,7
1,05	99,0	99,0	99,2	5,5	4,6	4,7
1,17	99,9	99,9	99,9	7,5	6,0	6,4
1,28	100	100	100	18,6	13,4	9,3
1,51	—	—	—	59,1	47,3	—
1,81	—	—	—	79,5	79,0	78,7
2,00	—	—	—	88,5	84,8	85,0
2,20	—	—	—	91,0	—	89,5
3,00	—	—	—	98,0	—	98,6

ления тория из сернофосфорнокислого раствора простым разбавлением требуется 300 объемов воды на один объем раствора. В табл. 18 показано влияние разбавления на соотношение тория и редких земель в образующемся в результате гидролиза осадке фосфатов. Обогащенная торием фракция фильтруется достаточно быстро, если она свободна от редких земель. С увеличением количества захваченного осадком раствора фильтрация значительно затрудняется. Тщательная промывка осадка разбавленной серной кислотой (при рН = 1,3) снижает содержание в нем редких земель. В табл. 19 показан состав богатой торием фракции, выделенной нейтрализацией аммиаком при рН = 1,2, до и после промывки, а также состав редкоземельной и урановой фракций, осажденных при дальнейшей нейтрализации раствора соответственно до рН = 2,3 и 6.

Таблица 18

Влияние разбавления водой сернофосфорнокислого раствора
на состав осадка фосфатов [1]

рН	Вода : раствор	Извлечение тория, %	Содержание в сумме окислов, %	
			ThO ₂	окислов редких земель
0,12	3 : 1	63,5	61,8	38,2
0,61	9 : 1	82,7	97,8	2,2
0,80	18 : 1	89,1	92,8	7,2
1,00	36 : 1	92,0	80,8	19,2
1,65	290 : 1	100	63,8	36,2

При промывке осадка фосфата тория снижается также содержание в нем сульфат- и фосфат-ионов, которые могут осложнить в дальнейшем процесс тонкой очистки соединений тория методом

Таблица 19

**Характеристика выделенных гидролизом осадков тория,
редких земель и урана [1]**

Фракция	рН	Состав суммы окислов, %			Извлечение, % от исходного раствора		
		ThO ₂	окислы редких земель	U ₃ O ₈	ThO ₂	окислы редких земель	U ₃ O ₈
Тория:							
до промывки	1,2	47,5	51,9	0,6	99,1	18,4	28,0
после промывки	1,2	68,2	31,0	0,8	99,1	7,5	28,0
промывной раствор	1,2	—	100	—	—	10,9	—
Редких земель	2,3	0,2	99,3	0,5	0,9	78,5	56,0
Урана	6,0	—	96,7	3,3	—	3,5	16,0
Фильтрат	6,0	—	—	—	—	—	—

экстракции растворителями. Указанные ионы могут быть удалены из концентрата тория обработкой осадка раствором едкого натра с последующим отделением фосфата и сульфата натрия фильтрованием пульпы. Результаты промышленных испытаний этого процесса приведены в табл. 20 [1].

Таблица 20

**Удаление сульфат- и фосфат-ионов из обогащенной торием фракции
обработкой раствором едкого натра, взятого в количестве 85 % от теоретического**

Фракция	Распределение сульфата, %	Распределение фосфата, %
Осадок	5,3	72,0
Щелочной фильтрат	82,2	23,0
Промывная вода	12,5	5,0

Как видно из табл. 20, фосфаты удаляются значительно труднее, чем сульфаты. Фосфор можно удалить количественно лишь при применении 370% едкого натра от теоретически необходимого для связывания фосфат- и сульфат-ионов. Для практически полного отделения сульфатов и фосфатов необходимо затратить 7,9 частей едкого натра на одну часть тория, причем только около двух частей едкого натра из этого количества расходуется на образование сульфата и фосфата натрия.

Для растворов, практически свободных от фосфатов или содержащих их в небольших количествах, как, например, при щелочном разложении или же при использовании специальных методов очистки растворов от фосфата при кислотном вскрытии, преимущественное осаждение тория частичной нейтрализацией кислоты может осуществляться при более высоком значении рН. Так, Бирс с сотрудниками [28] выделяли концентрат тория нейтрали-

зацией щелочью до $\text{pH} = 5,8$. Концентрат тория содержал 80—95% тория в сумме окислов тория и редких земель.

Распределение тория, редких земель и урана, а также некоторых примесей между осадком и раствором при селективном осаждении тория при $\text{pH} = 5,8$ показано в табл. 21 [1].

Таблица 21

Распределение элементов при селективном осаждении тория
нейтрализацией раствора до $\text{pH} = 5,8$

Наименование элемента	Извлечение, % от исходного	
	в раствор	в осадок
U	0,7	99,3
Th	0,3	99,7
Редкие земли	97,7	2,3
Fe	0	100
Ti	0	100
P	0	100
Cl	99,9	0,1

Более тонкого разделения тория и редких земель можно достигнуть, пользуясь для нейтрализации свободной кислоты органическими производными аммиака («гомогенное осаждение»). Однако эти реагенты используются лишь в аналитической и препаративной химии и не применяются в промышленном масштабе.

Примером технологии переработки монацитового концентрата с применением щелочного вскрытия монацита и разделения тория и редких земель частичной нейтрализацией кислых растворов является разработанная Бирсом схема получения высокопроцентных концентратов тория и редких земель [17, 28, 56].

Монацитовый концентрат предварительно измельчают до $-0,048 \text{ мм}$ и обрабатывают 45%-ным раствором едкого натра при температуре 140°C с перемешиванием в течение 3 ч. Расход едкого натра составляет 150% к весу монацитового концентрата. По окончании реакции пульпу разбавляют равным объемом воды и фильтруют при температуре 80°C во избежание кристаллизации тринатрийфосфата. Фильтрат упаривают с целью выделения тринатрийфосфата.

Гидратный осадок промывают водой и растворяют в 37%-ной соляной кислоте при 80°C и перемешивании в течение часа. Солянокислый раствор нейтрализуют до $\text{pH} = 5,8$ щелочным раствором, получающимся после кристаллизации тринатрийфосфата. Выделившийся осадок после промывки содержит 80—85% окиси тория в сумме окислов тория и редких земель. Извлечение тория в гидроксид составляет 99,7%. Совместно с торием осаждаются большая часть урана ($\sim 99,3\%$) и $\sim 3\%$ редкоземельных элемен-

тов, содержащихся в растворе. Дальнейшей нейтрализацией фильтрата осаждаются концентрат редких земель. Примерный состав концентратов тория и редких земель, полученных по вышеприведенной схеме, приводится в табл. 22.

Таблица 22

Состав концентратов тория и редких земель [28]

Наименование элементов	Содержание, % на сухой продукт	
	концентрат тория	концентрат редких земель
Th	36,4	0,05
Редкие земли	7,45	73,0
U	0,74	0,005
Fe	2,21	0,02
Ti	6,73	—
Si	4,47	0,02
P	0,44	0,10
Cl	0,36	7,9
Нерастворимый в кислоте остаток	23,0	—

Введение операции промывки концентрата тория позволяет значительно снизить содержание редких земель в осадке. В табл. 23 показано поведение редких земель при четырехкратной промывке осадка тория.

Таблица 23

Влияние промывки на отделение редких земель при селективном осаждении тория [1]

Наименование	Редкие земли		Хлор, мг
	мг	%	
Маточный раствор и первая промывная вода	177,700	95,0	—
Вторая промывная вода	8,590	8,6	—
Третья » »	3,810	2,0	4,100
Четвертая » »	2,660	1,4	2,960
Гидратный осадок	3,044	1,7	2,077

Высокопроцентный концентрат тория растворяют в минеральных кислотах, и раствор направляют на дальнейшую очистку от редких земель.

Как показывают результаты исследований [1], для растворения концентрата могут быть использованы соляная, азотная и серная кислоты.

Серная кислота является наиболее дешевым реагентом и при обработке ею осадков концентрата тория исключается выделение

свободного хлора, как это происходит при применении соляной кислоты. Однако ввиду меньшей растворимости серноокислых солей тория и редких земель по сравнению с их хлоридами, объем серноокислых растворов возрастает примерно в два-три раза по сравнению с солянокислыми растворами.

Растворение концентрата тория в азотной кислоте имеет то преимущество, что получаемый при этом азотноокислый раствор может быть непосредственно подвергнут экстракционной очистке органическими растворителями. Существенным недостатком применения азотной кислоты является трудность осуществления практически полного перевода концентрата тория в раствор. Введение перекиси водорода в кипящий концентрированный азотноокислый раствор облегчает процесс растворения, однако перекись водорода в этих условиях так быстро разрушается, что положительного эффекта практически не удается достигнуть. При растворении концентрата тория в азотной кислоте выделяется осадок титана, захватывающий значительные количества тория. Растворение концентрата тория в соляной кислоте происходит наиболее просто и позволяет получать вполне устойчивые растворы.

2. Существенное значение имеют методы разделения тория и редких земель, основанные на различии в растворимости их некоторых солей. Для избирательного осаждения тория из кислых растворов предложено значительное количество реагентов, однако промышленное применение получили процессы, использующие выделение тория в виде простого сульфата и оксалата, а также предварительное осаждение редких земель сульфатом натрия с частичным соосаждением двойного сульфата тория и натрия. Для выделения основного количества редких земель (~ 60%) в виде двойных солей используется также сульфат аммония [57]. Существуют патенты [58, 59], использующие для выделения тория из сернофосфорнокислых растворов фракционное осаждение в виде фторида, однако, судя по литературным данным, этот процесс не применяется на практике.

Применение сульфата натрия для разделения тория и редких земель в сернофосфорнокислых растворах широко освещено в литературе и оговорено рядом патентов [16, 17, 46, 56, 60—63]. Однако этот метод имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что торий при осаждении двойных сульфатов редких земель и натрия распределяется между раствором и осадком. Исследования Пайлкинтона и Уайли, проведенные в течение ряда лет [60—62], Юри [63], Одсли с сотрудниками [46], Хилала [64] и многих других ученых показывают, что количества тория, соосаждающиеся с двойными сульфатами редких земель, достигают ~ 50% от содержания его в исходном сернофосфорнокислом растворе. Извлечение тория в этом случае производится как из маточных растворов после осаждения редких земель, так и из двойных сульфатов редких земель при их дальнейшей переработке. При-

мером использования сульфата натрия для предварительного выделения редких земель является технологическая схема (рис. 6), разработанная Юри [63], по которой монацитовый концентрат разлагается обработкой концентрированной серной кислотой при нагревании с расходом 2 т кислоты на 1 т сырья. Продукт сульфатизации выщелачивают водой при $T : Ж = 1 : 8$ с охлаждением льдом. К раствору после отделения нерастворимого остатка



Рис. 6. Технологическая сернокислотная схема переработки монацитового концентрата с последующим разделением тория и редких земель осаждением двойных сульфатов.

фильтрованием добавляют сульфат натрия в количестве 55% к весу монацита. Осадок двойных сульфатов редких земель, содержащий ~ 50% тория от исходного концентрата, обрабатывают раствором едкого натра при нагревании. Образующиеся при этом гидроокиси отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат, содержащий сульфат натрия, используют в следующем цикле для осаждения двойных сульфатов.

К раствору, содержащему после осаждения двойных сульфатов ~ 50% тория от исходного концентрата, добавляют щавелевую кислоту при температуре 80° С и при постоянном перемешивании. Осадок оксалата тория отфильтровывают и промывают. Содержащие окиси тория в оксалате составляет ~ 90% по отношению к сумме окислов тория и редких земель.

Извлечение тория из гидроокисей редких земель, полученных в результате обработки двойных сульфатов раствором едкого натра, осуществляется окислительной сушкой гидратов [до Се (IV)]

и селективным растворением гидроокисей трехвалентных редких земель азотной кислотой при $\text{pH} = 4$. Торий и четырехвалентный церий разделяют растворением их гидратов в азотной кислоте, восстановлением церия до трехвалентного и селективным осаждением тория аммиаком при $\text{pH} = 4,5$.

Более четкого разделения тория и редких земель можно достигнуть, используя предварительное выделение тория в виде фосфата нейтрализацией раствора до $\text{pH} = 1$. Редкие земли цериевой группы осаждаются из фильтрата в виде двойных сульфатов добавлением сернокислого натрия [65].

По данным Одсли [46], основное количество редкоземельных элементов ($\sim 60\text{--}70\%$) может быть предварительно выделено из сернофосфорнокислого раствора в виде двойных аммониевых сульфатов без существенных потерь тория. С осадком редких земель соосаждается торий в количестве $3\text{--}5\%$ от содержания его в растворе. Исходный раствор в этом случае нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 0,6$, и после отделения двойных сульфатов редких земель к фильтрату добавляют аммиак до $\text{pH} = 1,8$. При этом выделяется концентрат тория с соотношением тория и редких земель, равным $4 : 1$. Извлечение тория в высокопроцентный концентрат составляет $92\text{--}95\%$.

Одним из реализованных в промышленности процессов отделения тория от редких земель является его осаждение в виде сульфата из кислых растворов. Судя по докладу Крамхолза и Готтденкера [43], производство солей тория в Бразилии основано на применении сульфатной кристаллизации при переработке сырой гидроокиси тория, полученной щелочным разложением монацита. В докладе указывается, что за 18-месячный период этим методом получено несколько сотен тонн сульфата тория. Состав исходной сырой гидроокиси тория, получаемой в промышленном масштабе, изменяется в следующих пределах (%):

ThO_2	50—65
Окислы редких земель	2—15
Fe_2O_3	2—5
TiO_2	0,1—1
U_3O_8	1,5—2,5
P_2O_5	1—2,5
SiO_2	1—3
Не растворимый в кислоте остаток	10—30

Очистка сырой гидроокиси тория осаждением тория в виде сульфата производится следующим образом: гидроокись тория перемешивают в растворе 50%-ной серной кислоты при температуре от 45 до 50°C до содержания в растворе 20 г/л свободной серной кислоты. Концентрация $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в растворе составляет 150 г/л . Раствор декантируют и обработку осадка повторяют дважды по принципу противотока. Из пересыщенного раствора при охлаждении до 0°C выделяются кристаллы девятиводной соли тория $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Добавление органических растворителей,

смешивающихся с водой, например этанола, в количестве 5—15% от общего объема, ускоряет кристаллизацию и снижает растворимость сульфата тория. В маточных растворах остается до 15 г/л Th (SO₄)₂. Сульфат тория имеет следующий состав, % [43]:

ThO ₂	47
Окислы редких земель	0,05
Fe ₂ O ₃	0,01
UO ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,045
SiO ₂	0,02

Практический выход кристаллического сульфата тория составляет 85—88%. Остающийся в маточных растворах торий осаждается в виде оксалата, который после превращения его в гидроксид возвращается на стадию растворения гидратов в кислоте.

Из маточных растворов после осаждения оксалата тория выделяется уран в виде фосфата уранила при pH=5,5. При этом извлечение урана в фосфат с содержанием 15% UO₃ в расчете на сухой продукт достигает 99,5% от содержания его в растворе. Сырой фосфат очищают обработкой горячим раствором карбоната натрия с последующим разрушением карбонатного комплекса урана раствором едкого натра. Описанный процесс переработки сырой гидроокиси тория позволяет извлечь 98—99% тория и 95—97% урана, содержащихся в исходной гидроокиси.

Процесс осаждения тория в виде сульфата используют также в промышленном масштабе в Индии при получении чистого нитрата тория (рис. 7) [45]. Сырую гидроокись тория, полученную в результате щелочного разложения монацита, растворяют в соляной кислоте, и торий выделяется добавлением 50%-ной серной кислоты. Сульфат тория обрабатывают едким натром и полученную гидроокись вновь переосаждают в виде сульфата после растворения в соляной кислоте. Вторичный сульфат обрабатывают аммиаком, и образующуюся гидроокись тория растворяют в азотной кислоте. Упариванием азотнокислого раствора выделяется кристаллический нитрат тория, содержащий 99,99% окиси тория по отношению к сумме окислов редких земель и тория. Содержание примесей составляет: P₂O₅ — 0,002%, Fe ≤ 0,001% и SO₃ ≤ 0,5%.

После кристаллизации сульфата тория из маточного раствора методом фракционного осаждения выделяются последовательно оставшийся в растворе торий, редкие земли и уран в виде фторидов.

Метод осаждения тория в виде безводного сульфата в присутствии фосфорной кислоты, разработанный Одсли с сотрудниками [46], описан также Грейнджером в одном из вариантов сернокислотной схемы переработки монацита [16].

Процесс осуществляется следующим образом: монацитовый концентрат обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре 200° С в течение 4 ч. Расход кислоты составляет 2 т на 1 т концентрата. Продукт сульфатизации выщелачивают ограниченным количеством воды при Т : Ж от 1 : 4 до 1 : 5 и тем-

пературе 45°C в течение 1 ч. При этом около 50% редких земель остается в виде нерастворившихся сульфатов. К раствору, содержащему торий и редкие земли (10—12 г/л ThO_2 и 45 г/л окислов редких земель), при перемешивании медленно добавляют концентрированную серную кислоту, предварительно нагретую

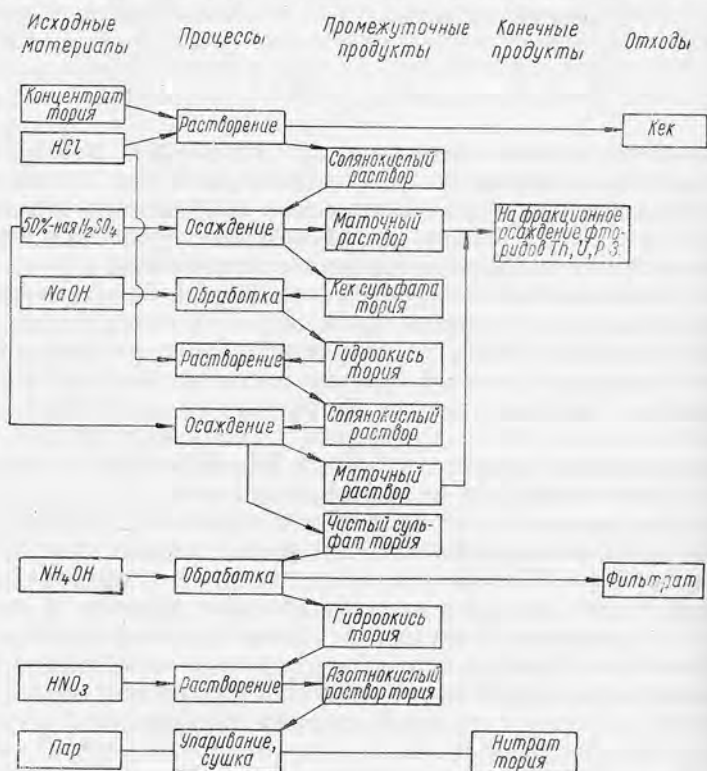


Рис. 7. Технологическая схема переработки высокопроцентного концентрата тория методом кристаллизации сульфата тория.

до 150°C . Количество кислоты составляет $1/3$ от общего объема раствора. Затем раствор нагревают до 200°C и образующийся осадок сульфата тория отфильтровывают и промывают холодной концентрированной серной кислотой для удаления фосфора. После промывки сульфат растворяют в минимальном количестве воды, и торий осаждается слабым избытком аммиака. Смесь нагревают до 50°C , и осадок фильтруют и промывают для удаления сульфатионов. Общее извлечение тория на этой стадии — 90%; содержание фосфатов в окиси тория составляет 1% по отношению к торию. Соотношение окиси тория и окислов редких земель в продукте равно 1 : 1,3.

В британском патенте [66] для разделения тория и редких земель в сернофосфорнокислых растворах предлагается осаждать основную массу сульфатов редких земель, свободных от тория, добавлением к раствору концентрированных серной и фосфорной кислот. Затем осадок сульфатов редких земель отделяют фильтрованием, и фильтрат упаривают. Выделившийся при выпаривании осадок сульфософсата тория с небольшим количеством редких земель подвергается дальнейшей очистке. Концентрированный раствор кислоты после отделения осадка тория возвращается на стадию обработки исходного монацитного концентрата или же на стадию осаждения сульфатов редких земель.

Таблица 24

Относительный состав фракций и степень извлечения тория, урана и редких земель при разделении по способу Содди

Наименование окислов	Состав монацитного концентрата, %	Редкоземельная фракция		Ториевая фракция		Конечная кислота — извлечение, %
		состав, %	извлечение, %	состав, %	извлечение, %	
ThO_2	7,0	2,0	15,5	50,4	78,6	5,9
U_3O_8	0,2	0,1	21,7	1,1	35,4	42,9
Окислы редких земель	62,4	97,1	90,7	42,3	7,7	1,6
P_2O_5	30,4	0,8	—	6,2	—	—

В табл. 24 приведена характеристика ториевой и редкоземельной фракций и степень извлечения (%) тория, урана и редких земель из сернофосфорнокислого раствора [1].

Одним из известных методов очистки тория от редких земель и урана является осаждение оксалата тория в кислых растворах. Однако этот процесс эффективен лишь при малых содержаниях редких земель по отношению к торию.

Индийские ученые [45] рекомендуют осаждать оксалат тория при переработке сырой гидроокиси тория, полученной разложением монацита едким натром (рис. 8). Гидроокись тория, содержащую 45—55% окиси тория (в сухом продукте) и ~ 10% окислов редких земель, растворяют в соляной кислоте и к раствору хлоридов при 65—70° С и перемешивании добавляют раствор щавелевой кислоты (рН раствора ~ 1,2). Осадок оксалата тория обрабатывают 4н. раствором едкого натра при 65—70° С. Образующуюся при этом гидроокись тория растворяют в азотной кислоте, и раствор нитрата тория направляют на дальнейшую очистку экстракцией трибутилфосфатом с целью получения соли тория ядерной чистоты.

Фильтрат, содержащий оксалат натрия, возвращается в процесс на стадию осаждения тория. При этом повторно используется

до 90% щавелевой кислоты, что делает операцию осаждения оксалата тория весьма экономичной.

В табл. 25 (стр. 139) приводится анализ исходной сырой гидроокиси тория и гидроокиси, полученной после очистки осаждением оксалата тория [45].

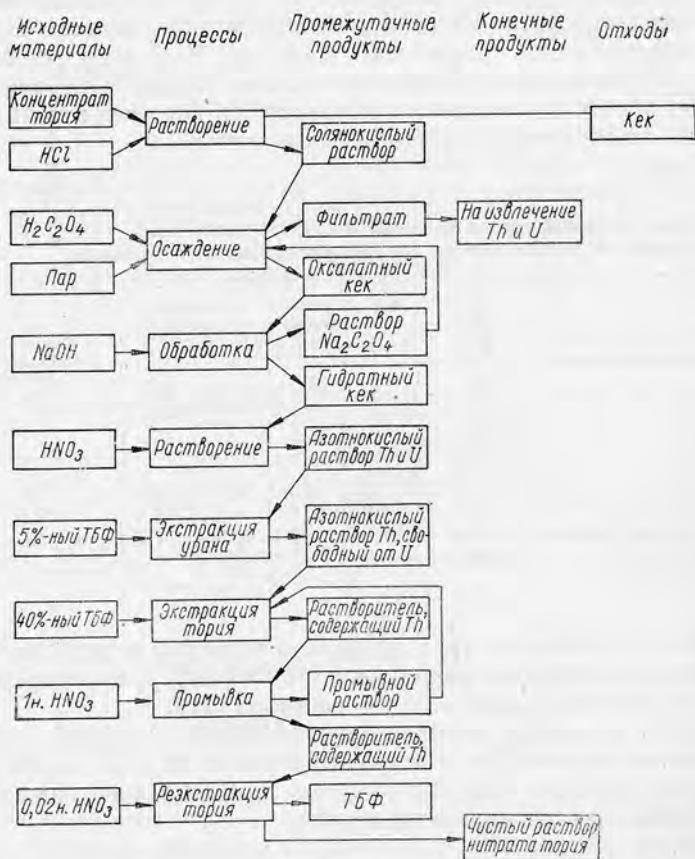


Рис. 8. Производство нитрата тория ядерной чистоты.

Представляет интерес технологическая схема переработки монацитового концентрата, разработанная Эймской лабораторией (рис. 9), [1, 67], в которой используется операция совместного осаждения тория и редких земель щавелевой кислотой из сернофосфорнокислого раствора для отделения указанных элементов от фосфора. Процесс осуществляется следующим образом: монацитовый концентрат, измельченный до крупности менее чем $0,27 \text{ мм}$ (95%), обрабатывают 93%-ной серной кислотой при 210°С в течение

ние 4 ч. Сульфатизированную массу разбавляют водой ($T : Ж = 1 : 10$), раствор декантируют, а шлам и неразложившийся песок отфильтровывают. Сернофосфорнокислый раствор, содержащий 50—60 г/л окислов тория и редких земель, разбавляют 4,5 частями воды (по объему), и pH раствора повышают до 1,5 добавлением аммиака. Затем из раствора осаждают торий и редкие земли



Рис. 9. Технологическая сернокислотная схема переработки монацитового концентрата с последующим выделением оксалатов тория и редких земель из сернофосфорнокислого раствора.

10%-ным раствором щавелевой кислоты. Часть щавелевой кислоты заменяют обратным раствором оксалата натрия. Уран остается в растворе и может быть извлечен ионным обменом с применением сильноосновных анионитов.

Химический анализ гидроокиси тория

Таблица 25

Гидроокись тория	Содержание, %			
	ThO ₂	окислов редких земель	P ₂ O ₅	U ₃ O ₈
Сырая	45—55	10	1,35—1,65	1,5—1,8
Полученная после очистки осажждением оксалата тория	43	0,8	0,3	0,01

Осадок оксалатов обрабатывают горячим 2,5 н. раствором едкого натра при температуре 95° С, и образующийся при этом оксалат натрия возвращается в процесс. Гидроокиси тория и редких земель прокаливают с целью разрушения оксалатов и окисления церия до четырехвалентного состояния, растворяют в 8 н. азотной кислоте, и торий совместно с четырехвалентным церием экстрагируют трибутилфосфатом. Церий отделяют от тория экстракцией



Рис. 10. Технологическая серноокислотная схема переработки монацитового концентрата с последующим селективным осаждением оксалата тория в сернофосфорнокислом растворе.

трибутилфосфатом после предварительного восстановления церия нитритом натрия. Приведенная схема позволяет извлекать из монацита практически полностью торий, около 98% церия и около 90% урана.

Применение щавелевой кислоты для осаждения тория и отделения его от основной массы редких земель в сернофосфорнокислых растворах описано Одсли (рис. 10) [47].

Осаждение производится в сернофосфорнокислом растворе с кислотностью 5 н. кристаллической щавелевой кислотой при длительном перемешивании. Молярное соотношение щавелевой кислоты и тория соответствует 4 : 1. В растворах с кислотностью менее 4 н. селективность осаждения тория снижается и практически исчезает при кислотности 2 н.

Выделившийся осадок представляет собой оксалофосфат тория с молярным соотношением тория, оксалата и фосфата, равным 1 : 1 : 1. Осадок очищают от фосфора длительной обработкой 2 н. серной кислотой, содержащей щавелевую кислоту. Получаемый

при этом оксалат пригоден для переработки на соли тория высокой чистоты методом экстракции.

Существует ряд патентов по выделению тория из сернофосфорнокислых растворов и отделению его от редких земель; в них для осаждения тория предложены пиррофосфорная [68, 69] и фосфорноватая [70, 71] кислоты и растворы их солей. Рекомендуются также применение перекиси водорода, щелочных хроматов [72], селениновой кислоты [73] и еще ряда других реагентов. Однако эти реагенты практически не применяются в промышленных условиях. Представляет интерес осаждение тория при $\text{pH} = 1$ тетрахлорфталевой кислотой. Редкие земли при этом остаются в растворе [74]. Есть сообщение, что этот реагент используется для разделения тория и редких земель в промышленном масштабе [75].

Заслуживает внимания процесс, предложенный Раджагополоманом [76] для отделения тория и урана от редких земель при переработке смеси их гидроокисей, получаемой при щелочном разложении монацита. По этому способу смешанные гидраты выщелачиваются под давлением раствором карбоната и бикарбоната аммония, и торий и уран переводятся в раствор в виде растворимых карбонатных комплексов. Отдувкой аммиака из карбонатного раствора водяным паром уран и торий выделяются в осадок. После растворения осадка в минеральной кислоте они разделяются селективной экстракцией. В процессе предусматривается улавливание аммиака и возвращение в цикл регенерированного аммиачно-карбонатного раствора.

3. Перспективным методом тонкой очистки тория от редких земель является экстрагирование не смешивающимися с водой органическими растворителями [1, 16, 17, 26, 46, 56]. Первые попытки в этом направлении были предприняты в 1947 г. Темплетом с сотрудниками [77]. В последующие годы ими было опубликовано несколько работ, посвященных исследованию процесса экстракции тория [78—81]. В работах изучался ряд экстрагентов, главным образом высшие спирты и кетоны. Было установлено, что последние дают возможность экстрагировать нитрат тория с отделением его от редкоземельных элементов. Эти классы растворителей изучались также и другими исследователями [82, 83].

В 1950 г. Асселин и Комингс [84], изучая экстракцию тория n -амиловым спиртом, нашли, что в присутствии тиоцианата аммония нитрат тория хорошо экстрагируется растворителем и отделяется от редких земель.

Значительное количество работ по экстракции тория было представлено на международных конференциях по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. [85—88] и в 1958 г. [45, 47, 89, 90] в Женеве. В работах, доложенных на Первой международной конференции в 1955 г., освещались методы выделения тория из облученных материалов, тогда как на Второй конференции в 1958 г. сообщения касались использования экстракционной

очистки для разделения тория и редких земель при переработке торийсодержащего сырья.

В докладе Хайда [85] перечислены наиболее приемлемые экстрагенты: метилизобутилкетон, пентаэфир (дибутокситетраэтиленгликоль), окись мезитила, моно- и диалкилфосфаты, β -дикетоны, три-*n*-бутилфосфат. Наибольшие коэффициенты экстракции получены с такими экстрагентами, как монооктилфосфат ($C_8H_{17}O$) PO_3H_2 и дибутилфосфат (C_4H_9O) $_2PO_2H$.

Были изучены такие экстрагенты, как гексан, нитрометан, циклогексанон, изофорон, нафтилметиловый эфир, диэтилоксалат, ацетофенон и другие [1]. Однако все эти реагенты отличаются малой устойчивостью в азотнокислых растворах.

Установлено [1, 88], что наиболее приемлемым экстрагентом является предложенный Варфом три-*n*-бутилфосфат (C_4H_9O) $_3PO$ (ТБФ), дающий возможность не только легко экстрагировать торий, но и легко извлекать его из экстрагента [91]. ТБФ — нелетучая, химически устойчивая, не смешивающаяся с водой жидкость с температурой кипения 289° С и температурой затвердевания —78° С. Вследствие высокой вязкости (3,41 *спз* при 25° С) и большой плотности (0,973 *г/см³*) трибутилфосфат применяется в смеси с разбавителем (керосин, ксилол, бутиловый эфир). Содержание ТБФ в смеси обычно составляет 5—40 об. %. Высокая концентрация его необходима при экстракции тория из растворов, содержащих сульфат- и фосфат-ионы. Указывается [1], что процесс экстракционной очистки концентрата тория при сернокислотном вскрытии монацита производится 80%-ным раствором ТБФ.

Сульфаты и фосфаты не экстрагируются трибутилфосфатом, но снижают коэффициент распределения тория. Вредное влияние этих ионов, в особенности ионов PO_4 , может быть уменьшено, помимо увеличения соотношения экстрагент/разбавитель, повышением концентрации азотной кислоты в растворе или же введением некоторых количеств нитрата железа. Добавки нитрата железа повышают растворимость фосфатов тория и редких земель в азотнокислых растворах, а также увеличивают стабильность таких растворов. Применение нитрата железа, однако, имеет ряд недостатков: понижается коэффициент распределения, усложняется выделение редких земель из рафината, затрудняется регенерация ТБФ и т. д. [1].

Свойства ТБФ как экстрагента для нитратов исследованы МакКеем [86], который приводит данные по экстракции микроколичеств тория смесью ТБФ с керосином, и показывает, что комплекс нитрата тория и ТБФ имеет ограниченную растворимость в алифатических углеводородах (керосин). Поэтому при достаточно высоких концентрациях тория органическая фаза разделяется на две части, одна из которых содержит почти чистый растворитель, а другая — смесь ТБФ и разбавителя, обедненную ТБФ. Коэффициент распределения тория между фазами зависит от концентрации тория в растворе, концентрации азотной кислоты

и концентрации ТБФ в органической фазе. При низких концентрациях тория и высоком отношении экстрагента и разбавителя коэффициент распределения тория возрастает с увеличением кислотности, тогда как при высоких концентрациях тория и малом отношении экстрагента и разбавителя кислотность мало влияет на коэффициент распределения тория.

Установлено [1], что в питающем растворе концентрация тория должна быть от 0,3 до 0,35 М, а свободной азотной кислоты (не связанной в нитрат) — между 7 и 7,5 М в литре.

Таблица 26

Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициенты распределения элементов [1]

Концентрация азотной кислоты, М	Коэффициенты распределения при одной операции					
	U	Th	редких земель (R)	Ti	P	Fe
0,5	13	0,32	0,069	0,002	0,003	0,011
1,0	23	0,68	0,072	0,002	0,011	0,021
3,0	47	1,5	0,065	0,003	0,007	0,018
5,0	55	2,5	0,046	0,003	0,007	0,024
7,0	12	3,7	0,028	0,005	0,007	0,026
9,0	27	4,5	0,032	0,002	0,003	0,12

В табл. 26 показана зависимость коэффициентов распределения урана, тория, редких земель и некоторых примесей от концентрации азотной кислоты. Исследовался раствор состава (мг/100 мл): U_3O_8 — 56, ThO_2 — 3712, R_2O_3 — 1144, TiO_2 — 344, P_2O_5 — 528, Fe_2O_3 — 248.

Исследованию комплексообразования тория при экстракции его из азотнокислых сред трибутилфосфатом посвящена работа В. В. Фомина и Е. П. Майоровой [92]. Авторы нашли, что торий экстрагируется трибутилфосфатом в виде комплекса $Th(NO_3)_4 \cdot 2 \text{ ТБФ}$, причем константа образования этого комплекса равна 36 ± 2 . Азотная кислота также связывается в комплекс с трибутилфосфатом, но константа комплексообразования при этом значительно меньше и составляет $0,22 \pm 0,02$.

В 1953 г. Пеппард с сотрудниками [93] нашли, что индикаторные количества тория экстрагируются трибутилфосфатом на 99,9% из водной фазы, состоящей из 0,1 М азотной кислоты, насыщенной нитратом кальция.

Смутц с сотрудниками [94] разработал технологию извлечения тория и редких земель из монацита, включающую экстракционное отделение тория от редких земель. По этой схеме концентрат тория получается разбавлением сернокислого раствора до $pH = 1$. В осадок переходит до 99% тория и до 5% редких земель. Концентрат тория растворяют в азотной кислоте и полученный рас-

твор направляют на многоступенчатый экстрактор, в котором торий извлекается раствором ТБФ в инертном разбавителе. В результате экстракции получается ториевый продукт, содержащий лишь несколько частей редких земель на миллион частей тория. В схеме предусматривается также экстракционное извлечение урана.

Значительные исследования по извлечению тория из монацитовых концентратов с применением экстракционной очистки тория от редких земель проведены Одсли с сотрудниками [46]. Авторы показали возможность получения соединений тория высокой чистоты из сырого концентрата тория с попутным извлечением урана методом экстракции ТБФ, растворенным в ксилоле.

Разработанная схема экстракционной очистки включает следующие основные операции:

1) приготовление раствора для экстракции путем обработки сырого концентрата тория азотной кислотой с содержанием тория в растворе ~ 200 г/л и азотной кислоты 4 н.;

2) селективная экстракция урана 5%-ным раствором ТБФ в ксилоле с последующей регенерацией 1 н. азотной кислотой;

3) селективная экстракция тория 40%-ным раствором ТБФ в ксилоле с последующей регенерацией 0,02 н. азотной кислотой;

4) осаждение тория в виде оксалата.

Общее извлечение тория из исходного раствора составляет 99,7%.

В табл. 27 приводится типичный анализ двуокиси тория, полученной Одсли с сотрудниками из монацита с применением очистки от редких земель экстракцией трибутилфосфатом.

Т а б л и ц а 27

Анализ двуокиси тория после очистки экстракцией трибутилфосфатом [46]

Элемент	Содержание, частей на миллион частей тория	Элемент	Содержание, частей на миллион частей тория
B	< 0,015	Sm	< 0,12
Cd	0,63	Ce	1
Li	< 0,05	Ho	< 0,05
U	< 0,07	La	0,5
Ca	110	Lu	< 0,08
Al	< 5	Nd	0,6
Pb	< 5	Pr	0,18
K	< 75	Sc	< 0,03
Na	< 50	Tb	< 0,18
Dy	< 0,08	Yb	< 0,15
Eu	< 0,04	Y	0,08
Gd	< 0,12		

Большой интерес представляет опубликованная в последнее время работа [95] с описанием полупромышленной установки для очистки нитрата тория методом экстракции 30%-ным раствором

ТБФ в разбавителе. Процесс осуществляется в трех десятиступенчатых экстракторах типа смеситель-отстойник. Исходным раствором служит раствор нитрата тория, содержащий 435 г/л тория и 1,5 М азотной кислоты.

В табл. 28 приводится характеристика исходного и очищенного экстракцией нитрата тория. Содержание примесей дано в частях на миллион частей тория.

Таблица 28

Характеристика нитрата тория до и после очистки методом экстракции [95]

Примеси	Содержание примесей	
	до очистки	после очистки
B	14	0,02—0,002
Cd	< 0,2	0,02—0,002
Co	< 2	0,2—0,02
Mo	120	0,2—0,02
Ce	45	0,2—0,002
Nd	35	0,2—0,002
Sm	4,5	0,02—0,002
Gd	5	0,02—0,002

В докладе индийских ученых [45] подробно описан промышленный процесс экстракционной очистки трибутилфосфатом сырой гидроокиси тория, полученной при щелочном разложении монацита с применением предварительной операции осаждения оксалата тория. Раствор нитрата тория, направляемый на экстракцию, содержит 223 г/л ThO_2 , 0,05 г/л U_3O_8 , 4,2 г/л окислов редких земель, 3,1 г/л TiO_2 , 0,35 г/л Fe, 1,8 г/л P_2O_5 , 3,1 н. HNO_3 .

Предварительно производится экстракция урана 5%-ным раствором ТБФ в керосине с применением четырех-пяти ступеней экстракции в статических условиях. Для связывания фосфата в комплекс в раствор перед экстракцией вводят некоторое количество нитрата железа.

Уран регенерируется 1 н. азотной кислотой. Освобожденный от урана раствор, содержащий 180—185 г/л окиси тория, подается на экстракцию тория 40%-ным раствором ТБФ. Во избежание образования трех фаз соотношение объемов органического растворителя и воды подбирается так, чтобы концентрация двуокиси тория в органической фазе не превышала 78—80 г/л. За шесть ступеней экстракции извлекается 99,8% тория. Из органической фазы торий регенерируется 0,2 н. азотной кислотой противотоком в пять ступеней. Водный раствор содержит 67—68 г/л ThO_2 . В табл. 29 (стр. 146) приведен состав раствора нитрата тория.

Использование метода экстракции трибутилфосфатом для производства чистого нитрата тория при переработке Мадагаскарского ураноторианита на заводе в Буше известно из доклада Брауна с сотрудниками [89]. Процесс предусматривает суммарную экстрак-

Состав раствора нитрата тория [45]

Примеси	Содержание, частей на миллион частей тория	Примеси	Содержание, частей на миллион частей тория
B	< 0,4	Er	< 0,1
Cd	< 0,1	Eu	< 0,1
Ce	< 0,5	Fe	10
Sm	0,15	Cr	< 5
Gd	< 0,1	Zn	< 20
Dy	< 0,1	Al	< 10
Cu, Sb, Ni, Co, Be, Mn, V, Sn, Pb	} < 1,0		

цию тория и урана из 1,5 н. азотнокислого раствора 30%-ного ТБФ в уайтспирте в двух сериях связанных колонок, работающих с перемешиванием. Питающий первую колонку раствор содержит 125—250 г/л тория, 40—55 г/л урана, 1 н. HNO_3 и 3—4 н. NaNO_3 . Извлечение урана и тория в органическую фазу составляет 99,5%. Регенерация тория и урана осуществляется деминерализованной водой при 38° С и соотношении вода/раствор, равном 2.

Торий и уран разделяют в слабокислом растворе осаждением тория щавелевой кислотой. Оксалат тория обрабатывают раствором едкого натра с последующим растворением гидроокиси тория в азотной кислоте. При упаривании азотнокислого раствора кристаллизуется нитрат тория. Из фильтрата от осаждения оксалата тория выделяется уран раствором едкого натра при $\text{pH} = 10$.

В последнее время большое значение для получения соединений тория высокой чистоты экстракцией органическими растворителями приобретают высокомолекулярные амины, отличающиеся особой селективностью для тория [47, 90]. Так, в докладе Одсли [47] изложены результаты исследований по применению алкиламинов для извлечения тория из производственных растворов, получаемых при переработке монацитовых концентратов. Авторы доклада использовали растворенный в керосине праймин-1М-Т¹. Предварительные испытания показали, что экстракция тория из разбавленных сульфатных растворов практически не зависит от pH в пределах от 1,1 до 2,1.

До максимального насыщения 0,1 М раствор амина поглощает 2,99 г двуокиси тория и 6,35 г сульфат-иона на 1 л. Растворитель, насыщенный торием, имеет молярное соотношение амина к торию и к сульфату, равное 9,2 : 1,0 : 6,0. Регенерация производится 1 М азотной кислотой. Процесс проводится в системе смесителей-отстойников, имеющей три ступени экстракции, две ступени промывки и две ступени регенерации. Извлечение тория в регенерат составляет 98,1%. Потеря амина достигает 100 мг на 1 л питающего

¹ Первичный амин — смесь гомологов. Содержит 18—24 атома углерода.

раствора. В этой же работе приводятся данные лабораторных исследований по экстракции тория из сульфатных растворов, свободных от урана, ди-(2-этил-гексил)-фосфатом в виде 0,05 М раствора в керосине.

Подробные исследования по применению аминов для селективной экстракции тория и урана из руд приведены в докладе Брауна с сотрудниками [90]. Авторами изучена экстрагирующая способность ряда аминов по отношению к ионам различных металлов и показана высокая селективность при экстракции тория из сульфатных растворов и возможность разделения тория, урана и редких земель. Торий хорошо регенерируется 1 М раствором хлорида натрия и 0,05 М раствором серной кислоты.

В табл. 30 приводятся некоторые коэффициенты распределения при экстракции 0,1 М раствором амина из сульфатных растворов при $pH = 1$.

Таблица 30

**Коэффициенты распределения при экстракции различными аминами
(1 М SO_4) [90]**

Элемент	Коэффициент распределения аминов				
	праймин- I-M-T	дила- урилами	ди- (тридецил)- амин	амин-S-24 * амин-9D-178 **	трилаурил- амин, триизо- актиламин
Редкие земли (III)	20	—	< 0,1	< 0,01	< 0,01
Ce (IV)	> 50	< 0,1	—	< 0,01	—
Ti (IV)	10	5	—	0,2	< 0,1
Zr (0,5 М SO_4)	> 50	> 50	—	> 50	> 50
Fe (III)	40	< 0,5	< 0,5	< 0,1	< 0,01
Th (0,5 М SO_4)	> 50000	—	> 500	2—15	< 0,1

* Бис-(1-изобутил-3,5-диметилгексил)-амин.

** Смесь гомологов; содержит 24—27 атомов углерода.

Методы ионного обмена для разделения тория, редких земель и урана используются преимущественно для аналитических целей, а также при переработке облученного тория. В лабораторных условиях наилучшие результаты по разделению тория и урана были достигнуты при использовании солянокислых растворов на анионообменных смолах — на амберлите IRA-400.

При работе с серноокислыми растворами не было получено удовлетворительных результатов. Попытки разделения урана и тория из карбонатных растворов хотя и привели к удовлетворительным результатам, однако ввиду малой растворимости тория в карбонатных средах пока не нашли практического применения [96].

ЛИТЕРАТУРА

1. Cuthbert F. L. Thorium production technology. Addison-Wesley, USA, 1958.
2. Chemical Treatment of monazite, London, 1943, v. 224, No. 5645, pp. 526—537.
3. Kithill I. R. Monazite, Thorium and Mesothorium U. S. B. M., Techn. Paper No. 110, pp. 1—20.
4. Lortie. Mining Engng, 54, part 1, No. 2851, 447 (1943).
5. Farach M. I. Egypt. J. Chem., 1, No. 2, 365 (1958).
6. Nakhla F. M. Egypt. J. of Geol., 2, No. 11 (1956).
7. Пинкней, Уорд. Разработка процесса обогащения с целью извлечения монацита из руд жильного месторождения в Стинкемпс Краал. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. Технология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 107.
8. Drossbach B. P. J. Gasbeleuchtung, 38, 581 (1895).
9. Kosmann B. DP—90 652, 1895/97.
10. Knoedler E. L. USP-1361735, 1918/20.
11. Knoedler E. L. USP—1349159, 1918/20.
12. Berndt O. N. USP—1 323 735, 1917/20; USP—1 329 747, 1919; BP—151 854, 1919/20.
13. Denis C. W. USP—1 368 243, 1921.
14. Spencer et al. BP—236 087, 1924/25.
15. Deutsche Gasglühlicht Auer-Ges. D. P—516 852, 1927/28; BP—291 004, 1928; USP—1 819 770, 1929/31.
16. Grainger L. Uranium and Thorium. Lond., 1958, VIII, p. 204.
17. Сиборг К., Кац Дж. Химия актинидных элементов, гл. «Торий». М., Атомиздат, 1960, стр. 24.
18. Haas O. OP—167 625, 1949/51.
19. Karl A. Ann. Chim. Phys., 3(11), 73—129 (1938).
20. Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Орлов К. В., Садовникова М. В. Металлургия тория. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 105.
21. Buddew W. et al. DP—95 061, 1896.
22. Loch W. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, Thorium und Isotope. 1955, No. 44, S. 71.
23. Bayer F. DP—355 738, 1919/20.
24. Böhm C. R. Chem. Ind., 29, 450—462 (1906).
25. Urbain G. Ann. Chim. phys., 7 No. 19, 184—274 (1900).
26. Каплан Г. Е., Успенская Т. А. Исследование щелочных методов переработки монацита и циркона. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958, Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные материалы. М., Атомиздат, 1959, стр. 274.
27. von Helmholt Dr., Remse Dr. DP—315 371, 1918/19.
28. Bearse A. E. et al. Chem. Engng Progr., 50, No. 5, 235 (1954).
29. Меерсон Г. А., Каплан Г. Е., Успенская Т. А. Усовершенствование процесса щелочного разложения монацита. «Атомная энергия», 3, вып. 9, 259 (1957).
30. de Ronden C., Peltier M. F. P. — 995 112, 1949/51; BP—674 400, 1952.
31. Kort en E. DP—355 485, 1920/22.
32. Deutsche Gold und Silber Scheidenstalt vorm. Roessler BP—466 705, 1937; FP—817 502, 1937; ITP—348 614, 1937.
33. Александров Г. П. Патент СССР—57 668, 1939/40.
34. Hartley F. R., Wylie A. W. Nature, 161, 241 (1948).
35. Meyers B. C. USP—2 415 958, 1947.
36. Weiss L. DP—129 416, 1901/02.
37. Ebler E. DP—274 781, 1913/14.
38. Baskerville C. USP—1 087 099—1914.

- Hulin P. L. FP—541 657, 1921/22.
- Schulze R. DP—585 738, 1932/33; FP—753 023, 1932; BP—395 657, 1933; USP—1 981 126, 1934.
- Koerner J. DP—4 402 774, 1920/27.
- Seelye F. T., Rafter T. A. BP—672 347, 1952.
- Крамхолз, Готтденкер. Извлечение тория и урана из монацита. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Т. 8. Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 156.
- Chem. and Engng News, 31, No. 681, 1550 (1953).
- Фаредуддин и др. Производство нитрата тория ядерной чистоты. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. Технология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 527.
- Audsley A. et al. Extraction and Refining of the Rares Metals. Lond., 1957, p. 351—380.
- Одсли и др. Современные процессы извлечения и очистки тория. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. Технология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 165.
- Powell et al. BP—510 198, 1938/39.
- Carlson et al. The Metallurgy of Thorium and its alloys. Доклад № 556 (США), представленный на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
- Wade H. BP—151 854, 1919.
- Berndt O. N. USP—1329747, 1920.
- McCay H. N. USP—1366128, 1928.
- BP—395 305, 1933.
- Zellmann R., Müller R. DP—580 216, 1932/33; DP—591 478, 1932/34.
- Bayers A. G., Audrieth L. F. Nucl. Sci. Abstrs, 4, 809 (1950).
- The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals. Cleveland, Ohio, 1958.
- Akakawa H. Bull. Chem. soc. Japan, 21, 43—48 (1948).
- Dietsche O. USP—1 335 157, 1920.
- Wade H. BP—164 581, 1920.
- Pilkingtone E. S., Wylie A. W. J. Soc. Chem. Ind. Trans., 66, 387—394 (1947).
- Pilkingtone E. S., Wylie A. W. J. Appl. Chem., 2, 265—272 (1952).
- Pilkingtone E. S., Wylie A. W. J. Appl. Chem., 4, 568—580 (1954).
- Urie R. W. J. Soc. Chem. Ind. Trans., 66, 437—439 (1947).
- Hilal O. et al. The Separation of Thorium and the Rare earth group from moderate monazite concentrates. Part I. Доклад 148 (ОАР), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
- Inorganic Syntheses N. Y. Lond., 1946, v. 2, pp. 38—43.
- Soddy F. BP—572 411, 1945.
- Chem. and Engng News, 36, No. 16, 61 (1958).
- Jost F., Weinert A. DP—286 087, 1914/15.
- Garney R. J., Campbell E. D. USP—118 880, 1916.
- Deutsche Gasglühlicht Auer.—Ges. BP—15 919, 1922; DP—268 866, 1911/14; FP—444 798, 1912/13.
- Koss M. USP—1 069 459, 1912/13.
- Baur E. DP—120 013, 1900/01; FP—134 540, 1906.
- Knöfler O. BP—266 459, 1912/13.
- Gordon L. et al. Analyt. Chem., 21, 1323 (1949).
- Chem. Age, July 1949, p. 60.
- Rajagopalan P. Indian Mining J., 5, No. 4, 11—16, 27 (1957).
- Templeton C. C., Hall N. F. J. Phys. coll. Chem., 51, 1441 (1947).
- Rothschild B. F. et al. J. Phys. coll. Chem., 52, 1006 (1948).

79. Templeton C. C. et al. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3967 (1948).
80. Templeton C. C. et al. J. Phys. coll. Chem., **53**, 838 (1949).
81. Templeton C. C., Hall N. F. J. Phys. coll. Chem. **54**, 954 (1950).
82. Jaffee L. Canad. J. Research, **27**, 638 (1949).
83. Bock R., Bock E. Z. anorg. Chem., **263**, 146 (1950).
84. Asselin G. E., Comings E. W. Industr. and Engng Chem., **42**, 1220 (1950).
85. Хайд Э. К. Радиохимические методы разделения актинидных элементов. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 393.
86. Мак Кей. Три-н-бутилфосфат как экстрагент для нитратов актинидных элементов. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 496.
87. Шези А., Феньо П. Метод извлечения U^{233} из тория, облученного в ядерном реакторе. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 174.
88. Грески А. Т. Отделение U^{233} и тория от продуктов деления путем экстракции ТБФ. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 141.
89. Браун и др. Производство чистого нитрата тория на заводе в Буше. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. Технология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 475.
90. Браун и др. Переработка урановых и ториевых руд методом экстракции. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. Технология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, стр. 324.
91. Warf J. C. Amer. Chem. Soc., **71**, 3257 (1949).
92. Фомин В. В., Майорова Е. П. «Ж. неорганич. хим.», 1956, I, вып. 8, 1703 (1956).
93. Peppard D. F. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4575 (1953).
94. Smutz M. et al. Chem. Engng Progr., 1954, Symposium ser. № 13, Nuclear Eng. Part III, p. 167—170.
95. Foley D. D., Filbert B. B. Industr. and Engng Chem., **50**, 144 (1958).
96. Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry, v. VII. Pergamon Press, Lond., 1958, p. 56—76.

Глава VI

ПОЛУЧЕНИЕ, ПЛАВКА И ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ

Получение чистого металлического тория связано со значительными технологическими трудностями ввиду его высокой температуры плавления и большой реакционной способности по отношению к водороду, кислороду, азоту, углероду и другим элементам. Все это заставляет предусматривать меры, предохраняющие металл от возможного загрязнения примесями при его получении. Необходимы высокая чистота исходных соединений тория, выбор чистых восстановителей, герметизация аппаратуры и использование защитной среды (вакуум или очищенные инертные газы), а также выбор химически инертных по отношению к расплавленному торию и прочных при высоких температурах огнеупоров.

В литературе описано много различных методов получения тория; развивались они в основном по следующим направлениям:

- 1) металлотермическое восстановление двуокиси тория;
- 2) металлотермическое восстановление галогенидов;
- 3) электролиз солевых расплавов.

Металл получается, как правило, в виде порошка или губки; дальнейшая переработка в компактную форму осуществляется металлокерамическим методом, плавкой и литьем, а также термической диссоциацией йодида тория.

При получении металлов методом восстановления в большинстве случаев устанавливается химическое равновесие или близкое к нему состояние, поэтому для анализа таких процессов особое значение приобретают термодинамические расчеты. К настоящему времени получено значительное количество надежных термодинамических констант для различных соединений металлов. Эти данные позволяют вычислить свободные энергии реакций для многих важных металлургических процессов. По значению свободной энергии можно определить направление данной реакции, а также установить влияние на нее температуры и давления (табл. 31).

Значение изменения свободной энергии (ккал/г) для некоторых реакций восстановления двуокиси, фторида и хлорида тория при различных температурах [1]

Реакция	298° Т	1000° Т	2500° Т
$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	+171,0	+159,0	+136,0
$\text{ThO}_2 + 2\text{C} = \text{Th} + 2\text{CO}$	+214,0	+155,0	+30,0
$\text{ThO}_2 + 3\text{C} = \text{ThC} + 2\text{CO}$	+168,7	+108,6	-7,6
$\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaO}$	-8,0	-11,0	+28,0
$\text{ThO}_2 + 4\text{Na} = \text{Th} + 2\text{Na}_2\text{O}$	+100,0	+120,0	+237,0
$\text{ThO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Th} + 2\text{MgO}$	+8,0	+13,0	+77,0
$\text{ThO}_2 + 2\text{CaH}_2 = \text{Th} + 2\text{CaO} + 2\text{H}_2$	+62,8	+9,0	+28,0
$\text{ThF}_4 + 2\text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaF}_2$	-102,0	-97,0	-41,0
$\text{ThF}_4 + 2\text{Mg} = \text{Th} + 2\text{MgF}_2$	-46,0	-39,0	+41,0
$\text{ThF}_4 + 4\text{Na} = \text{Th} + 4\text{NaF}$	-62,0	-45,0	+45,0
$\text{ThF}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Th} + 4\text{HF}$	+195,0	+140,0	+69,0
$\text{ThCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Th} + 4\text{HCl}$	+185,0	+127,0	+87,0
$\text{ThCl}_4 + 4\text{Na} = \text{Th} + 4\text{NaCl}$	-91,2	-81,4	-42,6
$\text{ThCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Th} + 2\text{MgCl}_2$	-6,0	-7,0	+52,0
$\text{ThCl}_4 + 2\text{Ca} = \text{Th} + 2\text{CaCl}_2$	-84,0	-89,0	-39,0
$\text{Th} + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$	-280,6	-251,0	-187,0
$\text{Th} + 2\text{Cl}_2 = \text{ThCl}_4$	-276,0	-223,0	-191,0
$\text{Th} + 2\text{F}_2 = \text{ThF}_4$	-454,0	-403,0	-339,0
$\text{Th} + 2\text{J}_2 = \text{ThJ}_4$	-168,0	-118,0	—

Из табл. 31 видно, что практически исключена возможность восстановления двуокиси тория углеродом, водородом и натрием. При восстановлении двуокиси тория углеродом при высоких температурах в первую очередь будет образовываться карбид. Неосуществимо также восстановление фторида и хлорида тория водородом. Величины изменения свободной энергии дают основание предполагать, что наиболее эффективные результаты могут быть достигнуты при реакциях: восстановления двуокиси тория кальцием; восстановления фторида и хлорида тория кальцием, магнием или натрием; электролиза хлорида или фторида тория; термической диссоциации йодида тория.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ ФТОРИСТЫХ И ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ ТОРИЯ

Получение безводного фторида тория. В США для получения металлического тория используется процесс, основанный на восстановлении смеси фторида тория и безводного хлорида цинка металлическим кальцием; в связи с этим были изучены методы получения безводного фторида тория [2]. Первоначально безводный фторид тория получали пропусканием фтористого водорода

над гидроокисью тория в графитовых трубчатых печах при 300°C , а также в результате реакции смесей NaF и KF с сульфатом тория в солевой ванне, состоящей из хлоридов калия и натрия, однако практического применения эти методы не получили.

В дальнейшем было принято два основных метода для получения безводного тетрафторида тория, осуществленных в производственных условиях:

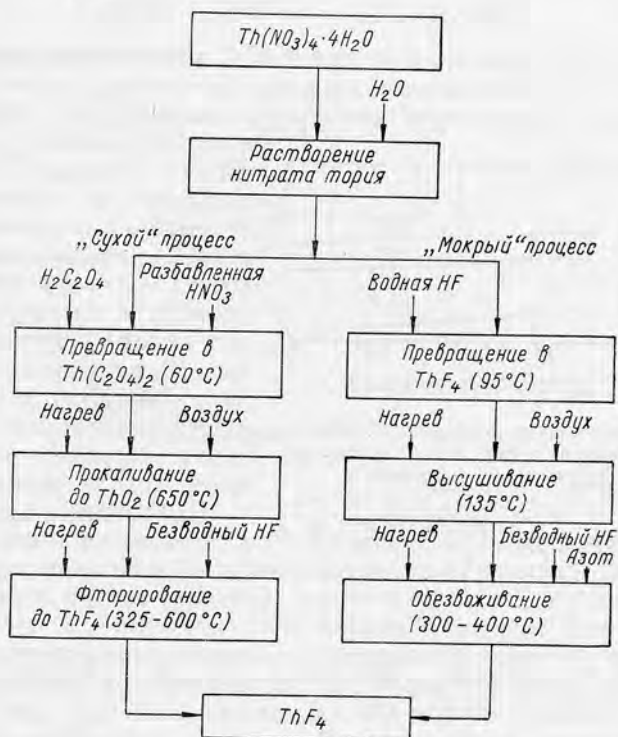


Рис. 11. Технологическая схема получения тетрафторида тория.

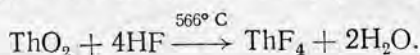
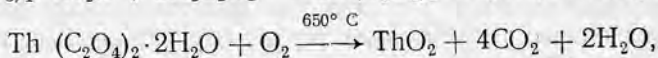
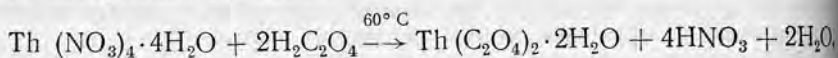
1) фторирование фтористым водородом двуокиси тория, полученной из оксалата тория (условно названо авторами «сухим» процессом);

2) прямое осаждение фторида тория из раствора нитрата тория («мокрый» процесс).

Технологическая схема получения тетрафторида тория из четырехводного нитрата тория указанными методами представлена на рис. 11.

1. «Сухой» процесс, примененный в США в производственных условиях, основан на осаждении оксалата тория из раствора его азотнокислой соли, прокаливании оксалата до двуокиси тория

и фторировании последней газообразным HF. Процесс протекает по следующим реакциям:



Оксалат тория прокаливают при 650°C в трубчатых печах в токе воздуха; важно правильно выбрать температуру прокаливания: при низкой температуре образуется оксикарбонат тория, при

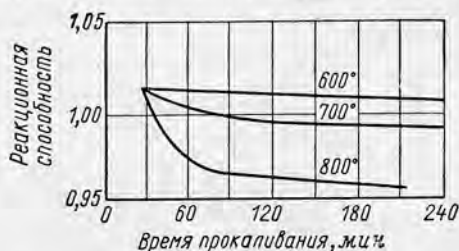


Рис. 12. Зависимость реакционной способности двуокиси тория от температуры ($^\circ \text{C}$) и времени прокаливания.

слишком высокой двуокись тория становится менее активной по отношению к фтористому водороду. Зависимость реакционной способности двуокиси тория от времени и температуры прокаливания показана на рис. 12, в котором реакционная способность дана по отношению к степени фторирования условного стандарта, принятого за единицу.

Прокаленная двуокись тория содержит до 0,5% влаги и 0,5% С. Она может быть использована для процесса металлотермического восстановления тория. Аппаратурная схема получения двуокиси тория приведена на рис. 13.

Двуокись тория фторируется в многоярусной трубчатой печи (рис. 14). Трубы изготавливаются из специальной ниобиевой стали с внутренним диаметром 400 мм, длиной 6 м. Для каждой трубы устанавливают нагревательный элемент, позволяющий поддерживать температуру на заданном уровне. Для сохранения постоянства температурного режима в каждой секции печи (яруса) и компенсации возможных колебаний напряжения в сети устанавливают автоматические регуляторы температуры. Материал перемещается с помощью винтового шнека.

Двуокись тория из бункера поступает в первую секцию, где прокаливается при $650\text{--}675^\circ \text{C}$, при этом удаляются остатки влаги, углерода и азотной кислоты. Во второй секции двуокись тория фторируется при температуре 260°C . Реакция фторирования идет с выделением тепла ($42,7 \text{ ккал/моль}$) и в основном заканчивается в этой секции. В третьей секции температура поднимается до 370°C и в четвертой — до 566°C для того, чтобы удалить летучие фториды бора и кремния и несколько спечь фторид тория для увеличения его плотности и уменьшения гигроскопичности. Сухой

газообразный фтористый водород подается противотоком с 20 %-ным избытком по отношению к стехиометрии. Типичный анализ исходных и конечных продуктов приведен в табл. 32 (стр. 157).

Существенным недостатком процесса «сухого» фторирования двуокиси тория является значительная коррозия аппаратуры вследствие воздействия газообразного фтористого водорода и сернистых соединений. В результате коррозии аппаратуры в конеч-

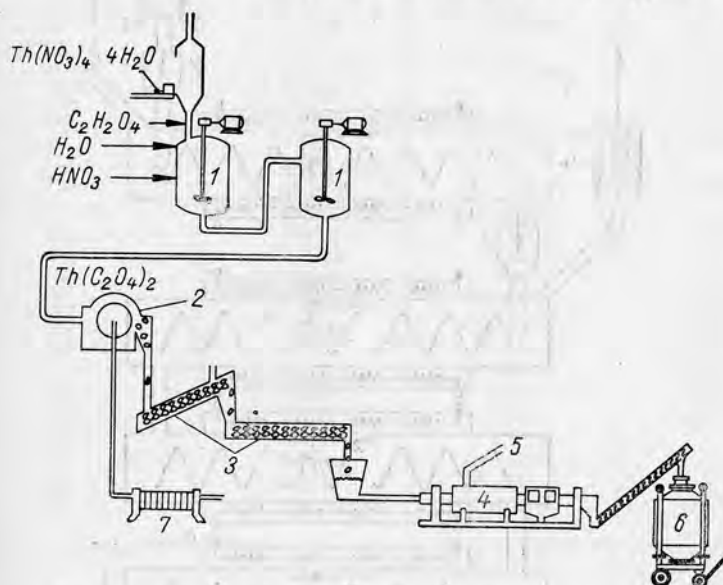
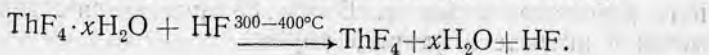
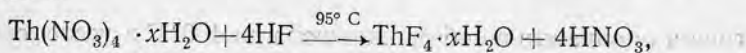


Рис. 13. Аппаратурная схема получения двуокиси тория:

1 — реактор для растворения нитрата и осаждения оксалата тория; 2 — вращающийся вакуумный фильтр; 3 — сушилка для оксалата тория; 4 — трубчатая печь для прокаливания; 5 — к пылевой камере; 6 — подвижный бункер; 7 — фильтр.

ном продукте — фториде тория — увеличивается содержание хрома, железа, никеля (см. табл. 32). Сера, содержащаяся в нитрате тория, почти полностью переходит в двуокись тория, поэтому необходимо стремиться к снижению содержания сульфат-иона в нитрате тория.

2. «Мокрый» процесс получения безводного фторида тория предусматривает прямое осаждение $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов нитрата тория 70 %-ной плавиковой кислотой (избыток 9 % по отношению к стехиометрии), промывку водой, фильтрацию и прокаливание ThF_4 в атмосфере безводного фтористого водорода по реакциям:



Концентрация исходного нитрата тория должна быть от 120 до 240 г/л; при этом ThF_4 хорошо фильтруется. Фторид тория сушат на воздухе при 135°C , нагревают до 300°C в атмосфере ар-

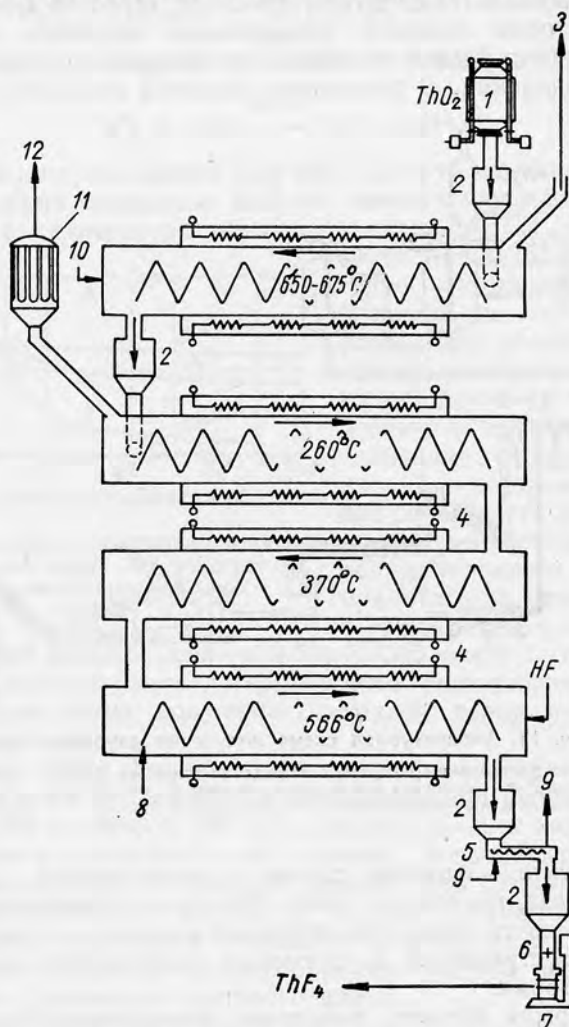


Рис. 14. Эскиз многоярусной трубчатой печи для фторирования двуокиси тория:

1 — весы; 2 — бункер; 3 — к пылевой камере; 4 — нагревательный элемент; 5 — винтовой холодильник; 6 — питатель; 7 — весы; 8 — винтовой транспортер; 9 — поступления и удаление влаги; 10 — воздух; 11 — угольный трубчатый фильтр; 12 — непрореагировавший HF.

гона и окончательно обезвоживают при 400°C в атмосфере безводного фтористого водорода. В табл. 33 приводится содержание примесей в нитрате и фториде тория.

Таблица 32

Анализ четырехводного нитрата, двуокиси и тетрафторида тория, %

Элемент *	Th (NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	ThO ₂	ThF ₄
Химический анализ, %			
Th	40,3	86,0	75,4
U	0,0008	0,00025	0,00163
Al	0,0013	< 0,001	< 0,001
B	< 0,00055	0,00004	< 0,00012
Ba	< 0,0020	—	< 0,002
Be	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Bi	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Ca	< 0,02	< 0,02	—
Cd	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002
Co	< 0,0001	< 0,0001	—
Cr	< 0,0004	< 0,00081	0,0038
Cu	0,0002	0,0046	0,0081
Fe	0,0026	0,0046	0,0161
Mn	< 0,0001	0,0002	0,0006
Mo	< 0,0001	< 0,0001	0,0005
Ni	0,0003	0,00156	0,0338
P	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Pb	0,0002	0,0027	0,0024
SiO ₂	0,0109	0,0207	0,0033
Sn	< 0,0001	0,0006	—
V	< 0,001	< 0,001	—
Zn	< 0,001	< 0,001	0,0029
Mg	0,0025	0,0008	0,0024

* U и Th определены химическим методом, все остальные элементы — спектральным методом.

Таблица 33

Содержание примесей в нитрате и фториде тория, %

Элемент	Нитрат тория	Осажденный фторид тория
Ag	(0,0020) *	(0,00001)
Al	(0,001)	< 0,0005—(0,001)
B	(0,0002)	(0,00003)
Bi	< 0,0001	< 0,0001
Cr	0,0005	< 0,0005—(0,002)
Cu	< (0,0005)	< 0,0001—(0,0002)
Fe	(0,006)	(0,0005)—(0,01)
Mg	(0,05)	(0,0005—(0,005)
Mn	(0,0002)	< 0,0001
Ni	< 0,0005	(0,0015)
Pb	(0,0005)	< 0,0001
Si	(0,010)	< (0,002)
Sn	(0,0005)	0,001
As	< (0,0005)	< (0,0015)
Cd, Co, Ge, In, Mo, P, Sb, V, Zn	He обнаружены	—

* Приведенные в скобках значения даны округленно.

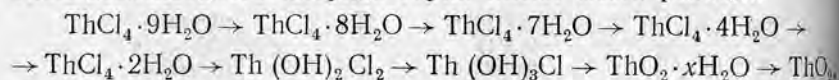
Процесс прямого осаждения ThF_4 из водных растворов нитрата тория имеет ряд преимуществ по сравнению с методом сухого фторирования двуокиси тория, а именно: процесс можно нести непрерывно, не расходуется дорогостоящая щавелевая кислота, возможна регенерация азотной кислоты. В итоге метод оказался более экономически выгодным и был принят в США для промышленного производства безводного фторида тория [2]. К недостаткам «мокрого» процесса следует отнести трудность контроля производства и коррозию аппаратуры, связанную с применением смеси HNO_3 и HF ; использование новых полимерных материалов поможет решить эту задачу положительно.

Сравнительно недавно разработан способ получения безводного тетрафторида тория действием фреона (CCl_2F_2) на двуокись тория, приготовленную низкотемпературным разложением его оксалата [3, 4, 5]. При $380\text{--}400^\circ\text{C}$ образуется безводная соль по реакции



В работе [3] излагаются также данные по получению безводного фторида тория действием фторида аммония или NH_4HF_2 на раствор нитрата тория. При добавлении 2M NH_4F к $0,1\text{ M}$ раствору нитрата тория при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 1,6\text{--}1,8$ выделяется водный фторид $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который с избытком осадителя образует быстро оседающий и хорошо фильтрующийся осадок NH_4ThF_5 . При $350\text{--}500^\circ\text{C}$ осадок NH_4ThF_5 превращается в ThF_4 . Проведение процесса термического разложения в атмосфере фреона обеспечивает получение фторида тория, в котором содержание ThO_2 составляет $<0,05\%$. Безводный тетрафторид тория может быть получен также высушиванием $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере фреона.

Получение безводного хлорида тория. Известно, что безводный хлорид тория в отличие от хлоридов щелочных металлов не удается получить из водных растворов. При выпаривании в обычных условиях девятиводного хлорида тория имеют место реакции



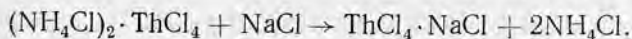
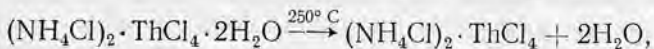
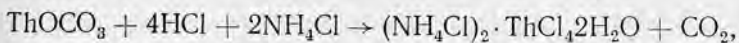
т. е. кристаллогидрат при нагревании превращается в двуокись тория [2]. Таким образом, торий ведет себя аналогично хлоридам алюминия, циркония и других металлов. Гидролиз хлорида тория при сушке кристаллогидрата можно подавить введением в процесс газообразного HCl или хлористого аммония.

В качестве примера можно привести следующий процесс получения безводного хлорида тория из нитрата [2, 6, 7]: к водному раствору нитрата тория добавляют углекислый натрий для осаждения оксикарбоната тория, который затем растворяют в соляной кислоте. К раствору для предотвращения гидролиза кристаллогидрата хлорида тория при его сушке после выделения из раствора методом кристаллизации добавляют хлористый аммоний.

Обычно таким способом изготавливают двойной хлорид тория и натрия, который затем используют для получения тория электролизом расплавленных сред. Основные стадии этого процесса следующие. Кристаллы четырехводного нитрата тория растворяют в горячей воде (80° С), затем этот раствор обрабатывают карбонатом натрия, взятым в избытке 7,5 вес. % по отношению к стехиометрии, полученную смесь растворов продолжительное время перемешивают. Конец процесса определяют по значению рН (7,6—8).

Если осаждение оксикарбоната ведется без нагревания, то образуется слизистый, труднофильтрующийся осадок. При строгом контроле за концентрацией растворов, температурой осаждения и рН среды получается крупный и относительно легко фильтрующийся осадок. После отстаивания раствор, содержащий до 15% твердого, декантируют и осадок дважды промывают репульпацией свежими порциями воды; последняя декантируется. Пульпа с определенным соотношением Т : Ж поступает для фильтрации на вертикальный дисковый фильтр-пресс Оливера. Кек промывают на фильтре горячей водой (50° С) до отрицательной реакции на нитрат-ион; затем осадок оксикарбоната тория продувают сжатым воздухом для удаления большей части влаги и обрабатывают на фильтре 37%-ной НСl. В конце реакции растворения дается 5%-ный избыток НСl (по объему).

Солянокислый раствор тория поступает в выпарной аппарат, куда предварительно подается хлористый аммоний из расчета 2,1 моля на 1 моль тория. Процесс выпаривания хлоридов до сиропообразного состояния осуществляется полунепрерывно. Температура раствора поддерживается от 135 до 145° С; на протяжении всего цикла выпаривания раствор перемешивается. Полученную двойную соль, содержащую от 3 до 10% влаги, разливают в изложницы из нержавеющей стали, охлаждают, дробят на куски, смешивают с NaCl из расчета образования NaThCl_5 и обезвоживают нагреванием в графитовых тиглях при 260° С в атмосфере хлористого водорода. После высушивания соль содержит от 0,5 до 1% влаги. Оставшиеся следы влаги и хлористого аммония удаляются переплавкой соли в графитовых тиглях в атмосфере аргона при 600—800° С. Аргон может быть без ущерба заменен хлористым водородом; определяющее значение в этом случае должна иметь экономика. Весь процесс получения безводной двойной хлористой соли тория и натрия выражается следующими реакциями:



Химический анализ двойной хлористой соли тория и натрия показал следующий состав соли (вес. %):

Th	33,2
Na	18,2
Cl	48,4
Нерастворимый остаток ¹	0,06
Влага	0,04

¹ Нерастворимый остаток (ThO_2) определяется после растворения соли в воде и затем в HCl .

Полученная солевая смесь отвечает требуемому составу электролита и может использоваться для процесса электролитического получения тория. К чистоте тория предъявляются высокие требования, в связи с этим коррозия оборудования должна быть сведена к минимуму. Технологический процесс получения ThNaCl_4 с этой точки зрения требует строгого подхода к выбору конструкционных материалов. Описанный процесс был осуществлен в США в укрупненном масштабе [6].

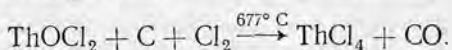
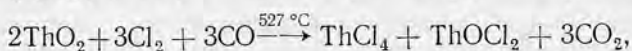
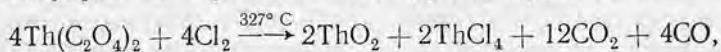
Позже фирмой «Горайзонс» был принят другой вариант получения безводного хлорида тория [8, 9], по которому основной карбонат тория осаждается в виде твердого белого вещества из азотнокислого раствора, при этом часть примесей удаляется во время осаждения. Получаемая путем прокаливании оксикарбоната двуокись тория диспергируется затем на тонкораспыленной саже и обрабатывается хлором при температурах $730\text{--}760^\circ\text{C}$. В результате получается безводный хлорид тория, углерод и углекислый газ. Хлориды тория и натрия смешиваются в соотношении 70% ThCl_4 и 30% NaCl , и смесь плавится; полученная соль используется в качестве электролита.

Горное бюро США изучало условия хлорирования двуокиси тория углеродом и хлором, четыреххлористым углеродом и хлором, парами серы и хлором, а также другими хлорирующими агентами (напр., октахлорпропан) [2]. Было установлено, что двуокись тория, полученная термическим разложением карбоната при температурах ниже 600°C , является реакционноспособной, а при температурах выше 600°C — более инертной по отношению к хлорирующим агентам. Хотя инертная двуокись тория может хлорироваться, в укрупненном масштабе целесообразно применять реакционноспособную двуокись тория, а в качестве хлорирующих агентов — четыреххлористый углерод и хлор. В производственных условиях процесс хлорирования двуокиси тория можно осуществлять периодически и непрерывно.

При периодическом процессе хлорирования оксалат тория высушивают при 150°C до содержания влаги, не превышающего 3%, и затем подают шнековым питателем в гранулятор барабанного типа, орошаемый водой, где готовятся гранулы диаметром $\sim 3\text{ мм}$. Размер гранул можно регулировать, меняя размеры и скорость вращения гранулятора, а также подачу воды и связующего вещества. Полученные гранулы высушивают при 150°C до содержания

влаги менее 1% и загружают в графитовый реактор, обогреваемый в электрической печи сопротивления. В атмосфере инертного газа реактор нагревают до 230—260° С и затем в него вводят 500 мл жидкого CCl_4 (375% от стехиометрии) и 50 г газообразного хлора на 1 кг оксалата тория; температура постепенно повышается до 600° С. После того как процесс хлорирования закончится, реактор охлаждается и продукт выгружают в полиэтиленовые мешки. На весь процесс с подготовкой оксалата тория требуется 48 ч. Извлечение тория в хлорид составляет 90—95%.

Непрерывный процесс хлорирования можно осуществить, используя реакторы с движущимся слоем продукта. Оксалат тория проходит последовательно три температурных зоны, причем процесс хлорирования протекает по следующим реакциям:



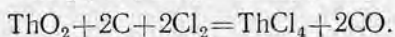
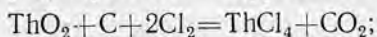
Быстро и с хорошим выходом, составляющим 92—98%, смесь двуокиси тория с углеродом хлорируется газообразным хлором или четыреххлористым углеродом, однако получаемый хлорид тория не свободен от углерода и должен дополнительно очищаться [2].

Представляет определенный практический интерес процесс хлорирования карбида тория. Исследования Окриджской лаборатории США [2] показали, что ThO_2 реагирует с углеродом при 1500—2400° С. Карбидизация двуокиси тория осуществлялась обычным коксом, измельченным до 0,147 мм и предварительно нагретым до 1000° С. Расход углерода составлял 125% от стехиометрии. Реакция карбидизации протекает по уравнению

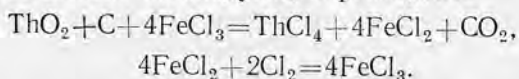


Тонкоизмельченный карбид тория пирофорен и взаимодействует с влагой, поэтому работы с ним должны проводиться в инертной атмосфере. Хлорируется карбид тория легко при температурах выше 150° С с высоким выходом хлорида тория; для этой цели иногда используют печи с кипящим слоем.

В Англии разработан процесс, основанный на хлорировании двуокиси тория в расплавленной смеси $\text{KCl} + \text{NaCl}$ в присутствии восстановителя — углерода или сульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов [10]. В последнее время описанный в работе [11] процесс хлорирования с применением в качестве восстановителя сульфидов не применяется. Реакция хлорирования в присутствии углерода протекает по уравнениям:



Для осуществления указанных реакций необходимо присутствие катализатора — хлорида металла переменной валентности. Наиболее подходящим в этом случае является железо, которое в практике вводится в виде металлического порошка или пирита FeS_2 в количестве, равном 4% от веса ThO_2 . Хлорирование двуокиси тория, по-видимому, происходит за счет переноса хлора хлоридом трехвалентного железа по следующим реакциям:



Изучалось несколько вариантов хлорирования двуокиси тория; наиболее перспективными из них следует считать:

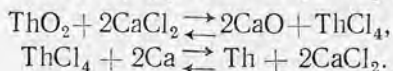
1. Процесс хлорирования двуокиси тория газообразным хлоридом в присутствии катализатора и с использованием в качестве восстановителя углерода в виде порошка или в виде графитового блока, который поддерживается в расплавленной смеси во взвешенном состоянии и имеет такую форму и размеры, чтобы служить распределителем для хлора. При хлорировании поддерживается температура 800°C . Процесс осуществляется в сосудах из кварца и глинозема. Двуокись тория вводится с таким расчетом, чтобы обеспечить в расплаве $\text{NaCl} + \text{KCl}$ концентрацию тория в пределах 35—40 вес. %.

2. Процесс хлорирования двуокиси тория газообразным хлором при 900°C без катализатора в присутствии углерода с высокой реакционной способностью, полученного карбонизацией крахмала или сахара при 850°C .

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ТОРИЯ

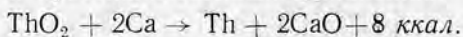
Попытки многих исследователей восстановить двуокись тория магнием [12], кремнием [13], алюминием и углеродом [14, 15], углеродом в атмосфере водорода при $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ [16], водородом при высоком давлении и температуре 2500°C [17] и натрием в присутствии хлористого бария не дали положительных результатов. Перспективным оказался метод восстановления двуокиси тория металлическим кальцием, поэтому процесс этот детально изучался многими исследователями, в том числе и советскими учеными [18—25].

В 1927 г. Мерден и Рентшлер [18] разработали метод восстановления двуокиси тория металлическим кальцием в присутствии флюса — хлористого кальция, который предохраняет полученный порошок тория от окисления и способствует увеличению размера его частиц вследствие частичного растворения образующейся окиси кальция, задерживающей рост частиц тория. Можно предположить также каталитическое влияние CaCl_2 , связанное с образованием промежуточного продукта ThCl_4 по реакциям:



По этому методу двуокись тория, смешанную с хлористым кальцием и большим избытком металлического кальция, загружают в реакционный тигель и нагревают в закрытой стальной бомбе в течение часа при 950°C . Полученный после охлаждения продукт выщелачивают разбавленной азотной кислотой (1 : 10), а затем водой с последующей промывкой спиртом и эфиром. Из порошка металлокерамическим методом получают компактный металл, который содержит до 99,7% тория.

Позже Рентшлер, Лиллиендаль и Грей [22] подробно описали процесс восстановления двуокиси тория кальцием без добавления флюса. Реакция восстановления проводилась в атмосфере инертного газа и протекала согласно уравнению:



Для проведения реакции брали 75—100%-ный избыток кальция против теоретически необходимого. Двуокись тория восстанавливали при температуре 1000°C , так как при этом удавалось получить более высокий выход ториевого порошка хорошего качества. Для того чтобы предотвратить взаимодействие при высоких температурах шихты и продуктов реакции со стальным тиглем, последний покрывали тонкими листами из молибдена. Продукт восстановления дважды выщелачивался разбавленной уксусной кислотой (10%-ной) с последующей промывкой водой, спиртом и эфиром.

Фирма «Сильвания Электрик Продактс» (США) усовершенствовала процесс кальциетермического восстановления двуокиси тория, обеспечив получение в производственных условиях пластичного тория высокого качества (за одно восстановление получают до 5 кг порошка) [1]. Технологическая схема этого процесса показана на рис. 15.

Химически чистый, не содержащий влаги хлористый кальций и дважды сублимированный кальций смешивают с двуокисью тория в весовом отношении $\text{ThO}_2 : \text{CaCl}_2 : \text{Ca} = 1,0 : 0,4 : 0,45$, что соответствует 50%-ному избытку металлического кальция против теоретически необходимого по реакции. Восстановление проводят при $950\text{—}1000^{\circ}\text{C}$ в течение 1—3 ч при небольшом положительном давлении аргона. Стенки реактора для восстановления покрываются молибденом для предотвращения загрязнений порошка тория никелем, хромом и железом. После охлаждения прореагировавшую массу (плав) непосредственно в реакторе выщелачивают водой в течение 12—16 ч. Водяное охлаждение реактора в процессе выщелачивания препятствует повышению температуры за счет экзотермической реакции между водой, окисью кальция и избытком металлического кальция и тем самым предотвращает окисление порошка тория. От гидроксидов кальция металлический порошок тория отделяют неоднократным взмучиванием в воде, отстаиванием и декантацией. Затем порошок промывают разбавленной 1 : 8 азотной кислотой, деминерализованной водой, высуши-

вают ацетоном и хранят под аргоном. Прямое извлечение тория в отмытый порошок составляет 85% от его содержания в исходной двуокиси. Порошок тория прессуют под давлением $3,5 \text{ т/см}^2$. Из холоднопрессованных штабиков сваркой в атмосфере гелия изготавливают расходные электроды, которые и переплавляют в слитки в дуговой печи.

Порошок тория, полученный этим методом, содержит 0,006% азота, 0,019% углерода, 0,005% железа, 0,0013% хрома, 0,02% кальция и 0,3% двуокиси тория; в переплавленном тории содер-

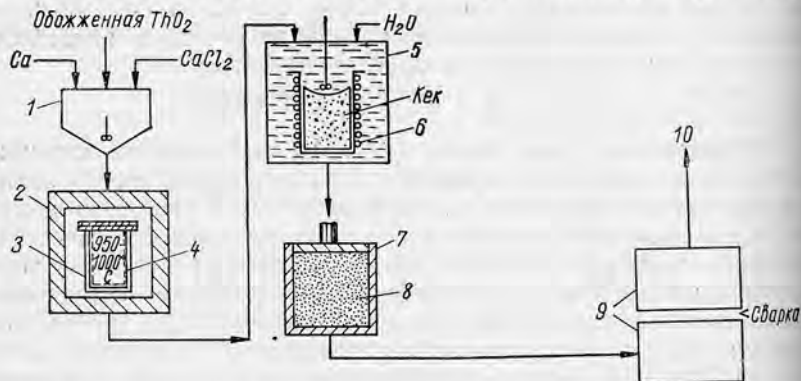


Рис. 15. Технологическая схема восстановления двуокиси тория металлическим кальцием:

1 — смеситель; 2 — электрическая печь; 3 — реактор для восстановления; 4 — молибденовое покрытие; 5 — реактор для выщелачивания; 6 — охлаждающий змеевик; 7 — пресс-форма; 8 — порошок металлического тория; 9 — ториевые штабики, свариваемые электродами; 10 — расходный ториевый электрод.

жится 0,007% азота, 0,02% углерода, 0,0059% водорода, 0,005% кальция и 10% ThO_2 . Плавный металл имеет плотность $11,68 \text{ г/см}^3$.

Управление по атомной энергии Англии выпускает в настоящее время на небольшом заводе порошок тория, получаемый методом кальциетермического восстановления двуокиси тория, готовящейся в промышленном масштабе по определенным техническим условиям [11]. Чистую двуокись тория смешивают вручную в специальном боксе с 70%-ным избытком стружки кальция, в навесках, не превышающих 1 кг тория. Шихту помещают в отдельные никелевые лодочки, которые продвигаются последовательно в горячую зону трубчатой молибденовой печи; пространство печи заполняется очищенным аргоном. Температура в горячей зоне печи поддерживается около 1000°C , за 24 ч через печь пропускают 32 лодочки.

По окончании реакции лодочки охлаждаются в атмосфере аргона и погружаются в воду на 4 ч; очень важно погружать лодочки как можно быстрее, чтобы избежать вспышек. В конце процесса выщелачивания вводят азотную кислоту для нейтрализации рас-

твор и растворения окиси кальция; когда реакция заканчивается, избыток кислоты доводят до 0,3 н. Порошок тория отфильтровывают на вакуумном фильтре, промывают водой и помещают на лотки для сушки в вакууме. Полученный порошок тория крупностью около 0,048 мм пригоден для прессования и спекания. Химический анализ указывает на следующие примеси в порошке тория (%):

N	0,015
O	0,55
H	0,05
Fe	0,01
Ca	0,025
Al	0,08
Si	0,01
Mn	0,001
Cl	0,0012

В Советском Союзе подробно изучался процесс восстановления двуокиси тория кальцием в атмосфере аргона с различными количествами хлористого кальция [25]. Установлено, что при добавке в шихту 40% хлористого кальция от веса двуокиси тория достигается максимальное прямое извлечение металла в порошок (рис. 16). Дальнейшее увеличение количества хлористого кальция сильно разубоживает шихту, ухудшает контакт между ее компонентами, а также уменьшает концентрацию металлического кальция, растворяющегося в расплавленном хлористом кальции, что приводит к снижению прямого извлечения тория в крупнозернистый порошок.

Для полного восстановления двуокиси тория достаточно 25%-ного избытка металлического кальция против теоретически необходимого. Улучшению контакта между реагентами способствует также предварительное брикетирование шихты перед ее загрузкой в реактор. Процесс восстановления можно вести и в вакууме, однако в этом случае наблюдается возгонка и конденсация кальция на крышке аппарата, т. е. часть кальция не участвует в реакции.

Режим процесса восстановления изучался в широком диапазоне температур (700—1200°С). Наилучшие показатели по извлечению тория в порошок и по его качеству были получены при температурах восстановления 1000—1200°С. После восстановления измельченный продукт обрабатывался водой и разбавленной соляной кислотой для растворения окиси кальция и избытка кальция и затем обогащался на концентрационных столах. При этом происходило отделение шлама, состоящего из дисперсных и наиболее окисленных частиц тория и двуокиси тория.

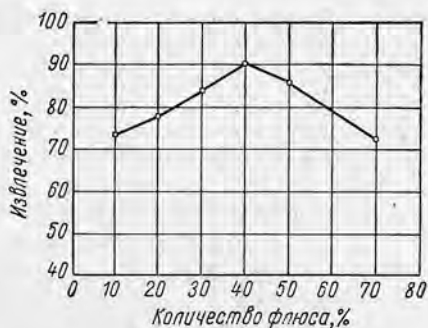


Рис. 16. Зависимость извлечения тория в порошок от количества хлористого кальция.

После гравитационного обогащения порошок тория очищался от механической примеси железа магнитной сепарацией. Для повышения чистоты порошка тория и растворения окисных пленок с поверхности его частиц порошок промывали 15%-ной азотной кислотой. Прямое извлечение тория в отмытый порошок составляет около 90% от его содержания в исходной окиси. Кальциетермический порошок тория имеет следующий химический состав (%):

Th	99,6—99,8
Fe	0,02—0,04
F	0,02—0,05
Cl	0,002—0,003
N	0,005—0,017
Na	0,002—0,005
Ca	0,1—0,12

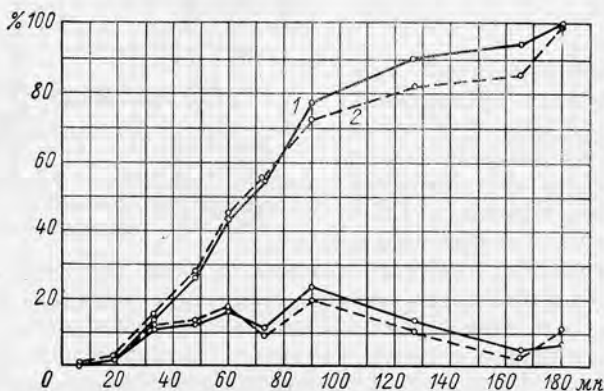


Рис. 17. Кривые, характеризующие гранулометрические составы порошков тория, полученных методом электролиза (1) и кальциетермией (2).

Частицы кальциетермического порошка имеют дендритообразную структуру и представляют собой спекшиеся поликристаллические конгломераты. Насыпной вес порошка колеблется от 2,6 до 3 г/см³. На рис. 17 приведены кривые, характеризующие типичный гранулометрический состав порошка тория, полученного методом восстановления.

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТОРИЯ

Первая работа по восстановлению четыреххлористого тория натрием или калием была проведена Берцелиусом [26]. Многие другие исследователи изучали различные варианты термического восстановления ThCl₄, KThCl₅, NaThCl₅, NH₄ThCl₅ и смеси ThCl₄ и ThOCl₂ натрием, калием, гидридом лития, алюминием, кальцием и магнием [21, 27—36]. Образующийся при этом металл в боль-

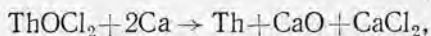
шинстве случаев представляет собой тонкий порошок, из которого получают компактный торий металлокерамическим методом.

Четыреххлористый торий гидролизуеться на воздухе, присутствие в нем двуокиси и хлорокиси тория значительно повышает содержание кислорода в металлическом тории; поэтому для получения металла высокой степени чистоты необходима предварительная сублимация четыреххлористого тория. При восстановлении хлорида тория получают низкоплавкие хлоридные шлаки, которые хорошо растворяются в воде и легко могут быть отделены от тория промывкой. В этом преимущество хлоридов тория по сравнению с фторидами.

Несмотря на то, что разработано несколько способов металлотермического восстановления хлорида тория, до сих пор этот процесс не нашел промышленного применения. Объясняется это главным образом трудностями получения чистого безводного хлорида тория и значительной коррозией аппаратуры.

Интересен процесс восстановления NH_4ThCl_5 алюминием, осуществленный Марденом [34]. Образующийся при этом сплав тория с алюминием подвергается дистилляции в вакууме для удаления алюминия или же последний растворяется в азотной кислоте.

Лиллиендаль [36] осуществил процесс восстановления смеси, состоящей из ThCl_4 (70%) и ThOCl_2 (30%), гранулированным кальцием при температуре 1100—1200° С; процесс протекает по реакциям:



Условия проведения процесса и последующей обработки тория сходны с условиями восстановления двуокиси тория кальцием. Расход металлического кальция составляет 175—200% от стехиометрии. Метод позволяет получать достаточно чистый торий. При больших масштабах производства рациональнее восстанавливать четыреххлористый торий магнием, который дешевле и значительно чище кальция и расход его на 1 кг тория меньше. Кроме того, в отличие от кальция магний образует с торием легкоплавкий сплав, из которого он может быть легко удален нагреванием в вакууме. Вместе с тем кальций обладает тем преимуществом, что восстанавливает двуокись и оксихлорид тория, присутствующие в виде примесей в четыреххлористом тории.

Известны два варианта процесса восстановления четыреххлористого тория магнием. По данным Одсли [37], при восстановлении хлорида тория 25%-ным по отношению к стехиометрии избытком кальция в присутствии серы (используется как подогревающая добавка) удается получить слиток тория, хорошо отделяющийся от шлака. Смесь кальция и серы должна вводиться в шихту в количестве, отвечающим весовому отношению $\text{S} : \text{Th} = 2$. Данный вариант процесса восстановления хлорида тория кальцием, однако,

не является перспективным, так как в слиток извлекается только 60—70% тория и металл содержит до 1,5% S и 0,16% C (за счет использования графитового тигля).

Другой вариант процесса восстановления тория разработала Эймская национальная лаборатория (США) [1]; по этому методу дважды сублимированный четыреххлористый торий нагревается в атмосфере очищенного аргона до 850—950° С и затем восстанавливается 100%-ным избытком магния в тиглях из тантала или титана. Образующийся при этом компактный сплав тория с магнием (магния примерно 15—17 вес. %), хорошо отделяющийся от шлака, подвергается при 925° С дистилляции в вакууме для удаления избытка магния и хлористого магния; полученная губка переплавляется в дуговой печи. Плавленный торий имеет твердость R_E (Роквелл, шкала E) от 49 до 69, отожженный — от 18 до 63. Примеси, остающиеся в тории, перечислены в табл. 34. Кислород, содержащийся в ThCl_3 , при таком ведении процесса не восстанавливается магнием и остается в металле; в этом — недостаток метода.

Т а б л и ц а 34

Содержание примесей в тории, полученном восстановлением его хлорида и переплавленным в дуговой печи, %

№ образца	Fe	Ni	Mn	Cr	Al	Mg	C	N	O
1	0,06	0,003	<0,002	0,005	0,0023	0,005	0,0075	0,0028	0,19
2	0,055	0,002	<0,002	0,005	0,0040	0,0055	0,0150	0,0012	0,22
3	0,05	0,003	<0,002	0,005	0,0023	0,0030	0,0161	0,0068	0,234
4	0,051	0,003	<0,002	0,005	0,0014	0,0030	0,0116	0,0074	0,335
5	0,05	0,003	<0,002	0,010	0,0023	0,0037	0,0176	0,0068	0,31
6	0,05	0,003	<0,002	0,005	0,0087	0,003	0,0198	0,0066	0,372

О. Дин [1] сообщает о разработанном лабораторией «Нордуст электродевелопмент», принадлежащей Горному бюро США, процессе восстановления паров четыреххлористого тория магнием по способу Кроля. Выход пластичного тория составляет 95%, твердость R_E от 4 до 22.

На рис. 18 дается схема печи и реторта, в которой осуществляется восстановление тория.

Устройство печи позволяет поддерживать температуру тигля с магнием и тарелок с четыреххлористым торием на различных уровнях; при температурах 825—925° С хлорид тория, испаряясь, реагирует при давлении аргона в 1 атм с расплавленным магнием, взятым с 65%-ным избытком по отношению к теоретически необходимому количеству. В результате реакции, проходящей при 750—825° С, образуется губка тория. Конденсацию четыреххло-

ристого тория на крышке тигля предотвращают нагреванием части крышки, заходящей в реторту.

Хлористый магний и избыток магния отгоняются в вакууме (остаточное давление $< 10^{-3}$ мм рт.ст.) при 950°C в печи, показанной на рис. 19.

При температурах $800-1000^{\circ}\text{C}$ упругость пара тория значительно меньше упругости паров магния и хлористого магния (табл. 35), что позволяет очищать губку тория.

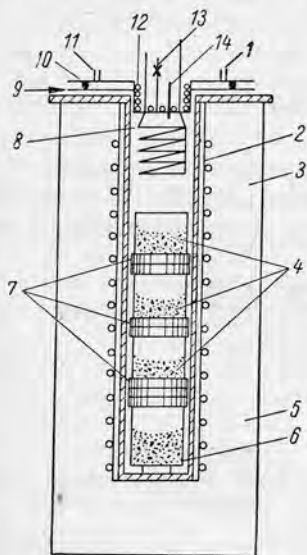


Рис. 18. Печь для магнитермического восстановления четыреххлористого тория методом Кроля:

1 — трубка для подачи аргона; 2 — реторта; 3 — верхняя зона печи; 4 — тарелки с четыреххлористым торием; 5 — нижняя зона печи; 6 — тигель с магнием; 7 — перегородки; 8 — воздушный конденсатор; 9 — хладагент для охлаждения фланца; 10 — неопреновое кольцо; 11 — трубка к вакуумной системе; 12 — нагреватель крышки; 13 — кран для продувки; 14 — гнездо для термопары.

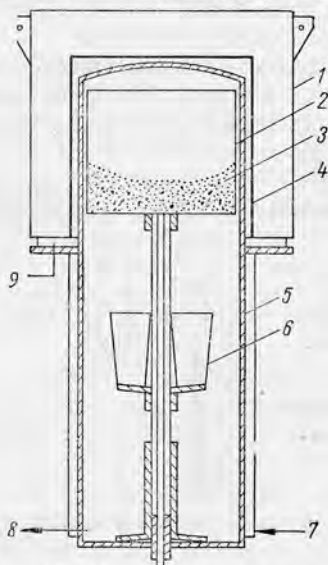


Рис. 19. Печь для вакуумтермической очистки ториевой губки:

1 — печь; 2 — дистилляционный тигель; 3 — ториевая губка; 4 — нагревательный элемент; 5 — корпус реторты; 6 — сборник соли; 7 — охлаждающая вода; 8 — труба к диффузионному вакуум-насосу; 9 — труба к форвакуумному насосу.

Губку тория дробят, прессуют на холоду, сваривают в расходные электроды и плавят в дуговой печи. Основными трудностями данного процесса являются исключительная агрессивность четыреххлористого тория по отношению к материалам аппаратуры при температурах испарения и сложность получения хлорида тория достаточной чистоты.

В последние годы Окриджской национальной лабораторией разработан метод восстановления безводного четыреххлористого тория амальгамой натрия, представляющий интерес с точки зре-

Упругость пара магния и хлористого магния

Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.	
	Mg	MgCl ₂
800	25	2,2
900	80	8,0
1000	250	80

ния возможности осуществления непрерывного процесса [1, 38]. Технологическая схема процесса дана на рис. 20. По этому методу хлорид тория растворяют в безводном пропилендиамине и смеси-

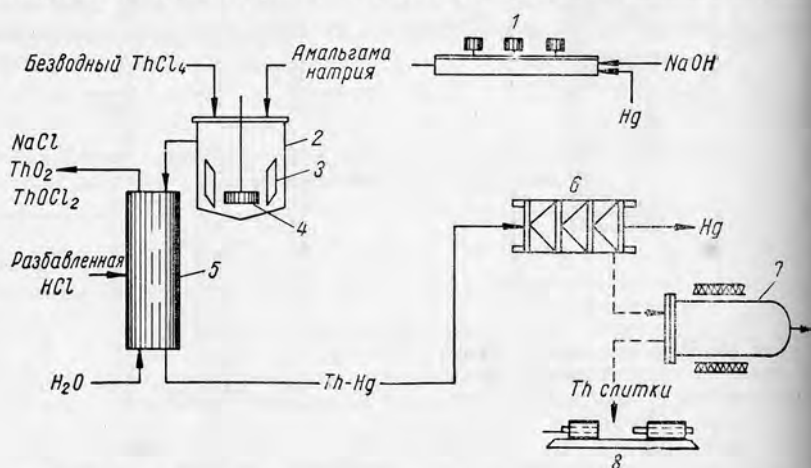
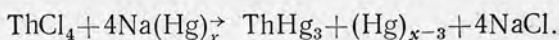


Рис. 20. Схема технологического процесса восстановления хлорида тория амальгамой натрия:

1 — электроаппарат для производства амальгамы; 2 — реактор; 3 — перегородки; 4 — скоростная мешалка; 5 — колонна для промывки амальгамы; 6 — фильтр-пресс; 7 — вакуумная реторта; 8 — пресс для выдавливания.

вают с амальгамой натрия; позже было установлено, что восстановление идет хорошо, если сухой хлорид тория в инертной атмосфере смешивается в амальгамой натрия (примерно четырехмольной по содержанию натрия) при температурах 180—300° С. Торий восстанавливается и переходит в амальгаму по реакции



Выход тория составляет 93—97%, время перемешивания — 30 мин. Важно, что степень чистоты четыреххлористого тория по содер-

жанию углерода, двуокиси и оксихлорида тория в данном случае не имеет решающего значения, так как при смешении в сухом состоянии эти примеси не смачиваются ртутью, а при обработке пропилендиамином не растворяются в нем. Непрерывно поступающий из реактора продукт отмывается от избытка хлористого натрия разбавленной соляной кислотой (1—3 М) и водой. При промывке теряется менее 2% тория. Суспензию тория в ртути пропускают через фильтр-пресс в инертной атмосфере, полученные твердые гранулы тория, содержащие до 15% металла, нагревают до 1000°C в вакуумной реторте при остаточном давлении 1 мм рт. ст. для отгонки ртути. Образующуюся массивную спекшуюся губку тория можно переплавлять в дуговых печах. Торий, полученный по этому методу, имеет твердость по Виккерсу, не превышающую 20 единиц, плотность $11,67\text{ г/см}^3$, двуокиси тория, не растворимой в соляной кислоте, содержится от 0,6 до 1%, углерода ~ от 0,01 до 0,04%. Предложен также близкий к описанному выше полунепрерывный процесс получения тория из безводного хлорида восстановлением амальгамой натрия при температуре $\sim 130^{\circ}\text{C}$. При этом образуется ThHg_3 , суспензированный в избытке ртути. Хлористый натрий и избыток натрия отмывают, большую часть ртути отделяют затем фильтрацией под давлением, оставшуюся ртуть отгоняют в вакууме. Губку тория перерабатывают в компактный металл [39].

Некоторые авторы [40] считают оригинальным и перспективным метод восстановления газообразного четыреххлористого тория парами натрия при высоких температурах, причем в качестве носителя для хлористого тория используются пары ртути. Однако они отмечают коррозию оборудования, низкие показатели по извлечению тория и качеству получаемого продукта. Для усовершенствования данного метода необходимо детальное изучение процесса в лабораторных условиях.

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТОРИДА ТОРИЯ

В Эймской национальной лаборатории (США) разработан метод получения тория восстановлением смеси фторида тория и безводного хлористого цинка металлическим кальцием [1, 2, 41, 42]. Данный процесс осуществлен в крупном масштабе на заводе в Фернальде. Схема восстановления безводного четырехфтористого тория до металла представлена на рис. 21. Восстановление производится в герметичном стальном реакторе, работающем под давлением. Разрез печи и реактора для восстановления представлены на рис. 22.

Реактор футеруется окисью кальция, смесью окислов кальция и магния или очищенным доломитом, что предохраняет торий от загрязнения железом. В результате добавки хлорида цинка (10% от веса ThF_4) за счет вспомогательной реакции между ZnCl_2 и кальцием выделяется до 20—25% общего количества тепла

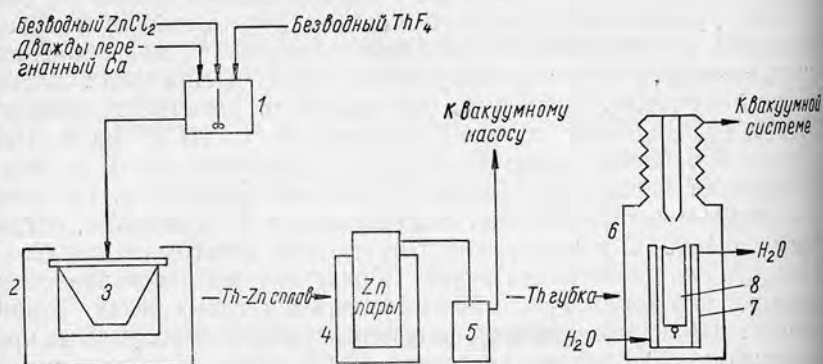


Рис. 21. Схема восстановления четырехфтористого тория металлическим кальцием в присутствии хлористого цинка:

1 — смеситель; 2 — восстановительная печь; 3 — реактор для восстановления; 4 — печь для отгонки цинка из сплава; 5 — холодная ловушка; 6 — дуговая плавильная печь с расходными электродами; 7 — медный тигель; 8 — слиток.

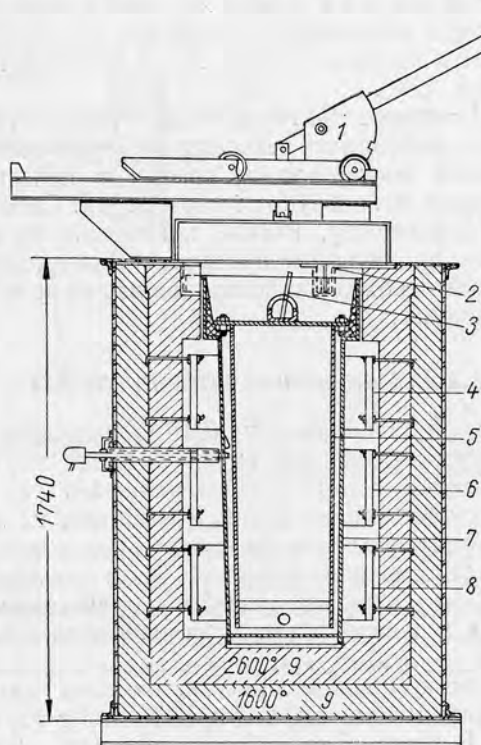
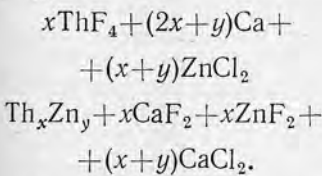


Рис. 22. Разрез печи и реактора для кальциево-термического восстановления фторида тория:

1 — механизм, поднимающий крышку; 2 — подвеска муфеля; 3 — стержень для поднятия крышки; 4, 6, 8 — верхний, центральный и нижний элементы; 5 — тигель печи; 7 — муфель; 9 — изоляционный кирпич.

($\Delta H = -100,6$ ккал при 1000°K), необходимого для восстановления и достаточного для самопроизвольного протекания реакции; продукты реакции плавятся. Цинк с торием образует низкотемпературную фазу (6—7% цинка снижают точку плавления тория примерно до 1200°C), а хлористый кальций является флюсом для фтористого кальция. Реакция восстановления протекает по уравнению:



Реакция возбуждается нагревом стального реактора до 650°C в течение 30 мин. После охлаждения реактор открывают и слиток металла удаляют вместе со шлаком и футеровкой; от шлака и доломита металл очищают пневматическим молотком. Извлечение тория в слиток составляет 94—96%. На рис. 23 даны фотографии Th—Zn сплава, полученного в результате восстановления, и губка тория после вакуумной дистилляции.

Необходимо строго следить за тем, чтобы исходные продукты для восстановления были чистыми и не содержали влаги, так как образующийся при взаимодействии воды с кальцием водород может вызвать взрыв. Поэтому установка для восстановления должна иметь надежную защиту. К металлическому кальцию, хлориду цинка и доломиту предъявляются следующие требования по содержанию примесей, % [2]:

1. Кальций металлический:

N	0,03
C	0,036
Al	0,005
Fe	0,005
Mn	0,004
Cd	0,0001

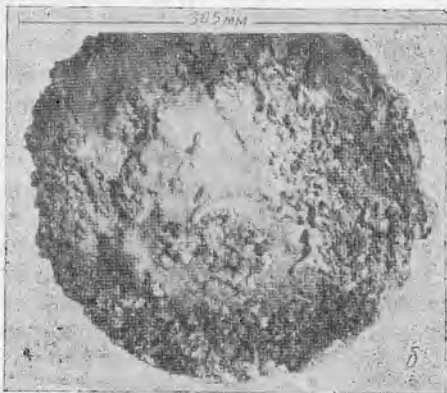
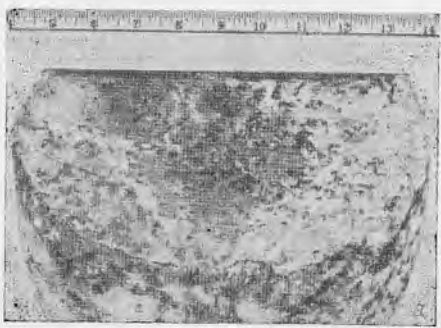


Рис. 23. Ториево-цинковый сплав (а) и губка тория после дистилляции цинка (б).

B	0,0001
Mg	1,5
Na, Li, K	0,0005
Крупность, мм	от —4 до +0,295
2. Хлорид цинка:	
ZnCl ₂	95,0
Влажность	0,5
Остаток, не растворимый в HCl	0,01
Остаток, не растворимый в H ₂ O	1,0
B	0,0001
Крупность, мм	—0,175
3. Доломит (плавленый):	
SiO ₂	0,4
B	0,0017
Fe	0,3
Потери при прокаливании	0,6
Крупность, мм	—0,417 (45 ± 5%)

Ториево-цинковый сплав, полученный в результате восстановления, загружается на горизонтальные полки в стальные реторты, вмещающие до 450 кг сплава. Реторты помещают в электрическую печь сопротивления, предварительно разогретую до 1150° С, и нагрев продолжается. Остаточное давление в реторте должно составлять не менее 0,2 мм рт. ст. Цинк дистиллируется и собирается водоохлаждаемым конденсатором вверх реторты. После окончания процесса дистилляции цинка реторта заполняется очищенным аргоном и охлаждается до комнатной температуры.

Применяется и другой метод дистилляции цинка, по которому сплав первоначально расплавляют при 1200° С в графитовых тиглях в атмосфере аргона (давление 1 атм) и выливают в графитовые изложницы желаемой формы и размеров. Затем создается вакуум и производится отгонка цинка. Остаток после вакуумной дистилляции представляет собой губку, не пирофорную до 700° С, но активно поглощающую кислород и азот; поэтому ториевую губку необходимо охлаждать под очищенным аргоном или гелием. Содержание примесей в Th — Zn сплаве и губке тория приводится в табл. 36.

Ториевую губку переплавляют в компактный металл двумя методами: индукционным нагревом в тигле из окиси бериллия или стабилизированной двуокиси циркония в инертной атмосфере с донным разливом тория в графитовую изложницу или плавкой расходуемого электрода из ториевой губки в дуговой печи. Для удаления летучих компонентов (цинк, сера, кальций, хлориды) и уменьшения образования раковин металл переплавляют в дуговой печи дважды.

Горным бюро США разработан новый способ изготовления расходуемых электродов для дуговой плавки. Сплав тория с цинком измельчают в гранулы крупностью до 5 мм и подвергают горячему прессованию; при этом цинк удаляется, а гранулы, спекаясь,

Содержание примесей в Th — Zn сплаве и губке тория, % [2]

	Th — Zn сплав	Губка тория
Химический анализ:		
C	0,0135	0,0252
N	0,0102	0,0132
P*	0,14	0,029
Zn	5,40	—
Спектрально-химический анализ:		
Al	—	0,00168
B	—	0,000037
Ca	—	0,095
Cr	—	0,00227
Cu	—	0,00267
Fe	—	0,0153
Mg	—	0,008—0,1
Mn	—	0,0008
Ni	—	0,0066
SiO ₂	—	0,002
Zn	—	0,025

* Фосфорная кислота в нерастворимом остатке.

образуют сплошной стержень необходимой прочности (диаметром до 75 мм). При таком методе приготовления электродов основная трудность возникает при дроблении сплава.

Одсли [37] сообщает о применении серы в качестве подогревающей добавки при восстановлении тетрафторида тория кальцием. Процесс ведется в стальных реакторах с внутренним графитовым тиглем, реакция возбуждается молибденовой проволокой, накаливаемой электрическим током. В результате восстановления удается получить хорошо отделяемые от шлака слитки тория, однако выход составляет 80—85%, а металл содержит до 0,6—1,75% S и 0,13—0,3% C.

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ЙОДИДА ТОРИЯ

Йодидный метод очистки тория и получения его в форме компактного ковкого металла высокой степени чистоты разработан ван Аркемем и де Буром [43]. Сущность метода заключается в том, что тетрайодид тория, полученный действием йода на стружку или порошок тория, диссоциирует при соприкосновении с накаливаемой до соответствующей температуры металлической нитью, на которой непрерывно отлагается торий в виде компактного слоя чистого бескислородного металла. Процесс можно осуществлять в сосуде из тугоплавкого стекла с впаянными в него вольфрамовыми вводами или в металлическом сосуде, изготовленном из материала, на который не действуют пары йода и йодистые соли.

Тетрайодид тория устойчив в присутствии избытка металла при температурах ниже 500°C ; при повышении температуры ThJ_4 , реагируя с избытком тория, может образовать низшие, менее летучие йодиды тория, которые при температурах выше 600°C снова частично переходят в тетрайодид тория. Следовательно, температура нити для осаждения тория должна поддерживаться значительно выше 600°C ; обычно она колеблется от 900 до 1700°C . При этом установлено, что торий особенно легко осаждается на нити, если наружная температура сосуда находится в пределах $455\text{—}485^{\circ}\text{C}$.

Вейгель [44, 45], применяя исходный металл с малым содержанием металлических примесей, а также используя йодидный процесс для удаления неметаллических примесей, получил торий высокой степени чистоты в виде прутков весом от 200 до 250 г каждый.

В изготовленные из стекла пирекс колбы для осаждения диаметром 100 мм и длиной 750 мм загружают до 4 кг очищенной стружки тория. Из йодидного тория изготавливают металлическую нить диаметром 0,64 мм U-образной формы. Колбу откачивают при 510°C до тех пор, пока остаточное давление не достигнет величины 10^{-4} мм рт. ст. Кристаллический ресублимированный йод поддерживается в период откачивания в замороженном состоянии. После достижения необходимого остаточного давления колбу охлаждают до 260°C , боковой отвод осторожно нагревают и йод медленно перегоняется в рафинировочную колбу. В результате реакции йодирования образуется канареечно-желтый тетрайодид тория, который осаждается на стенках сосуда и перфорированного экрана после охлаждения колбы до комнатной температуры. После окончания реакции йодирования боковую отводящую трубку отпаивают и колбу помещают в печь для осаждения. Температура наружных стенок колбы при осаждении поддерживается в пределах $455\text{—}485^{\circ}\text{C}$; для накаливания нити применяют переменный ток частотой 60 гц.

Определить истинную температуру нити в присутствии окисленных паров трудно, поэтому оптимальные условия осаждения тория подбираются косвенным путем. Установлено, что температура нити будет поддерживаться постоянной, если сила тока и напряжение будут изменяться согласно уравнению

$$J^{1/2} E = K,$$

где

J — сила тока, а;

E — подаваемое напряжение, в;

K — константа.

Экспериментально установлено, что осаждение тория начинается при таком значении силы тока и напряжении, когда $K = 0,43$ на 1 см длины нити; нить перегорает, если значение K

превышает 0,63 на 1 см. Нарастивание нити при работе в стеклянном сосуде заканчивают обычно, когда сила тока достигает 100 а.

Осажденный торий состоит из блестящих, ярко выраженных, сросшихся между собой удлинённых зерен. Йодидный процесс позволяет снизить содержание в тории углерода, кислорода и азота (табл. 37).

Таблица 37

Содержание примесей (%) в исходном тории и тории, очищенном термической диссоциацией йодида

Металлический торий	С	О	N
Исходный	0,115	0,110	0,029
Очищенный	0,020	0,01	0,01

Кроме того, заметно снижается содержание примесей некоторых металлов: Al, Be, В, Cr, Co, Fe, Li, Si.

Вследствие снижения содержания неметаллических примесей в металле уменьшается твердость и повышается пластичность тория, полученного йодидным методом.

Основное преимущество рафинирования тория йодидным методом состоит в том, что металл осаждается в высоком вакууме, вследствие чего исключается загрязнение тория атмосферными газами и материалами футеровки и тиглей. Однако по масштабам производства и экономическим показателям метод термического разложения тетрайодида тория уступает плавке тория в дуговых печах и металлокерамическому методу, поэтому в ближайшее время вряд ли будет иметь промышленное значение.

Скейф и Уайли [46] подробно изучили карбидно-йодидный процесс получения тория высокой чистоты. Исходный карбид тория готовился нагреванием брикетов из предварительно прокаленной чистой двуокиси тория (размер частиц от 2 до 10 мк) со специально очищенным графитом (размер частиц от 5 до 15 мк) в потоке чистого аргона при 2150° С в течение 30 мин.

Выход карбида тория превышал 99%. Полученный карбид тория содержал в среднем около 0,1% свободного углерода и меньше 1% не вступившей в реакцию двуокиси тория. Конечный продукт перед процессом йодидного рафинирования измельчали в порошок с размером частиц менее 50 мк.

Реакция карбида тория с избытком паров йода протекает по уравнению:



Установлено, что реакция протекает быстро при 450° С и давлении йода до 4 мм рт. ст.; восстановить тетрайодид тория до низших йодидов карбидом тория значительно труднее, чем металлическим торием. Перед началом процесса термического разложения из кар-

бида тория удаляются следы водорода медленным поднятием температуры до 900°C при остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст.

Процесс осаждения тория ведется при температуре колбы 485°C и нити накала 1370°C , при этом средняя скорость осаждения составляет $0,09$ г/ч·см. После окончания процесса печь выключают и колбу охлаждают струей воздуха ниже 100°C , при этом нить остается под током; затем в колбу впускают воздух. Полученный в результате рафинирования металл обрабатывают 5%-ной HCl и дистиллированной водой.

Укрупненно-лабораторные опыты показали, что выход металла из карбида составляет 50%. Карбидно-йодидный торий имеет среднюю твердость по Виккерсу 45 и содержит 0,0022—0,0038% углерода, 0,0007—0,0015% азота и 0,002% кислорода, т. е. он значительно чище тория, полученного методом ван Аркеля и де Бура. Изучение поведения различных металлических примесей в процессе карбидно-йодидной очистки показало, что в осажденный торий могут попадать только Al, Zr, Hf, U и, возможно, Se и Ge.

Авторы работы [46] подчеркивают перспективность метода и приходят к выводу, что карбидно-йодидный процесс очистки может быть использован в производстве тория высокой чистоты в больших масштабах, причем тщательная очистка исходного сырья не обязательна.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Попытки многих исследователей получить металлический торий электролизом водных и органических растворов успеха не имели, так как торий является электроотрицательным металлом и обладает высоким сродством к кислороду, а его соединения в водных растворах подвержены гидролизу. Поэтому исследования в этой области относятся преимущественно к процессу электролиза расплавленных сред; этот метод получения порошкообразного тория оказался наиболее перспективным [19, 47—52].

Еще в 1904 г. Муассан и Гонигшмидт [30], подвергая электролизу смесь расплавленного хлорида тория с хлоридами натрия и калия, получили порошкообразный торий, однако вследствие применения угольного катода и отсутствия защитной атмосферы металл был сильно загрязнен углеродом и двуокисью тория. Дриггс и Лиллиендаль [53], а затем Марден [19], ведя электролиз двойного фторида тория и калия KThF_6 , растворенного в хлориде натрия или в смеси хлоридов натрия и калия, и применяя молибденовый катод, получили порошок тория со значительно меньшим содержанием примесей.

В работах советских исследователей [54] описывается процесс электролиза смеси фторида тория и хлоридов калия и натрия с применением твердого катода (молибден, железо). По этому методу электролиз проводят при $750\text{—}800^{\circ}\text{C}$ в графитовом тигле, являющемся одновременно анодом. Катодный продукт представляет собой смесь кристаллов металла с застывшим электролитом.

Электролизная ванна работает непрерывно до полного износа футеровки. Извлеченный из ванны катодный стержень содержит примерно 50 вес. % электролита.

Катодные стержни дробят на куски и обрабатывают водой в специальных лопастных мельницах для полного разрушения сростков металла с электролитом и удаления нерастворимых компонентов. Далее, пульпа проходит через серию гидравлических классификаторов, причем отделяются крупные конгломераты кристаллов металла и неразрушенные сростки. После классификаторов пульпу подают на концентрационные столы. В результате такой обработки получают три продукта: порошок тория, оборотный промежуточный продукт и шламы. Порошок тория магнитной сепарацией очищают от железа, промывают разбавленной азотной кислотой, обезвоживают, высушивают и перерабатывают в компактный металл. Сливы концентрационных столов и шламы направляют на металлургическую переработку вместе с другими отходами этой стадии производства.

Подробно изучив условия электролиза, авторы установили, что при катодной плотности тока ниже 4 а/дм^2 (условная величина дается в расчете на начальную поверхность катода) металл получается в виде настолько тонкого порошка, что при последующем гравитационном обогащении он почти полностью переходит в шлам. Стабильный выход по току и по металлу, порядка 70—80 %, можно получить при плотности тока около 20 а/дм^2 . Критическое значение анодной плотности тока до наступления анодного эффекта составляет $0,5 \text{ а/дм}^2$.

Изучено также влияние температуры электролиза в пределах 500—1000°. При низкой температуре (до 500°С) выход по току и по металлу весьма низок, полученный порошок отличается высокой дисперсностью и непригоден для дальнейших операций. Повышение температуры до 800°С обеспечивает 70—80 %-ный выход по току и по металлу; получается порошок необходимого гранулометрического состава, что дает возможность непосредственно использовать его для получения компактного металла металлокерамическим методом. При дальнейшем повышении температуры ванны уменьшается выход по току и по металлу, а также увеличивается содержание мелких фракций в порошке.

Тепловой режим электролизной ванны в значительной мере зависит от объемной плотности тока, так как температура в промышленной ванне поддерживается за счет джоулевого тепла. Оптимальная температура достигается при объемной плотности тока 60—70 а на 1 кг электролита.

Изучено влияние изменения концентрации фторида тория в электролите на выход металла по току и на извлечение металла. Установлено, что при содержании тория в ванне ниже 11 вес. % на катоде разряжаются ионы щелочных металлов. При большей концентрации тория в электролите возможно проведение длительного электролиза без заметного выделения щелочных металлов;

при этом ванна может работать длительное время. Образующиеся в процессе электролиза фториды натрия и калия выводятся из него с катодным продуктом; таким образом, электролит в ванне через определенное время практически обновляется.

Изучено также поведение примесей в процессе электролиза. Редкие земли, цирконий и гафний попадают во фторид тория из исходного сырья. Железом, марганцем, хлором, никелем, медью и бором он загрязняется в результате коррозии аппаратуры. Примеси более электроположительные, чем торий, как, например, цирконий, железо, медь и другие, полностью осаждаются на катоде и загрязняют металлический торий. Установлено также вредное влияние примесей серы и фосфора на ход процесса электролиза. Содержание редкоземельных элементов в процессе электролиза фторидно-хлоридных ванн снижается примерно в 60—80 раз [55], что, по мнению некоторых исследователей, связано с более высоким напряжением разложения фторида тория, при котором редкоземельные элементы практически почти не переходят в катодный металл, а концентрируются в электролите. Примерный химический анализ электролитного порошка тория приведен в табл. 38.

Т а б л и ц а 38

Химический состав порошка тория

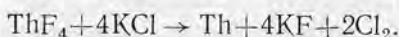
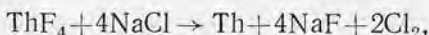
Наименование элемента	Содержание, %
Th	99,6—99,7
Fe	0,024—0,06
Si	0,021—0,023
F	0,20—0,45
Cl	0,003—0,010
Na	0,003—0,010
Ca	0,003

Как правило, частицы электролитного порошка имеют равноосную форму, что благоприятствует их плотной укладке; насыпной вес порошка равен 4,5 г/см³, вес утряски — 5,5 г/см³.

В. С. Емельянов и А. И. Евстюхин [55—57] подробно изучили механизм электролиза, физико-химические свойства ториевой ванны и влияние на выход по току и по металлу важнейших технологических факторов. Были исследованы диаграммы состояния следующих систем: ThF₄ — NaCl, ThF₄ — KCl, ThF₄ — NaF, ThF₄ — KF, NaCl — KCl — ThF₄, NaF — KF — ThF₄ и др.

В начальный период электролиза электролит представляет собой тройную фторидно-хлоридную систему NaCl — KCl — ThF₄. При длительном непрерывном процессе электролиза ион фтора накапливается в электролите, обогащая его, и постепенно хлоридно-фторидная система превращается в почти чисто фторидную. Концентрация фторида тория при этом также возрастает. Хими-

ческий, рентгеновский и термический анализы растворимой и нерастворимой частей электролита позволили изучить изменения фазового состава электролита. Растворимая в воде часть электролита после длительного электролиза состоит из хлоридов и фторидов натрия и калия, а нерастворимая часть представляет собой смесь двух или более соединений типа $\text{Na}_x\text{Th}_y\text{F}_{x+4y}$ и $\text{K}_x\text{Th}_y\text{F}_{x+4y}$ либо твердый раствор на основе этих соединений. Механизм процесса электролиза меняется по мере того, как фторидно-хлоридная ванна превращается в почти чисто фторидную. В начальный период электролиза, по-видимому, на катоде выделяются щелочные металлы, которые затем вступают во вторичную химическую реакцию с ThF_4 :



В результате этих реакций торий осаждается на катоде даже при низких концентрациях его в электролите. Однако механизм электролиза совершенно изменяется, когда образующиеся в процессе электролиза новые соединения NaF и KF связывают загружаемый в ванну ThF_4 во фторидные комплексные соединения типа $\text{NaK} [\text{ThF}_6]$, $\text{Na}_2 [\text{ThF}_6]$ и $\text{K}_2 [\text{ThF}_6]$. Тогда на катоде торий выделяется только в том случае, если концентрация металла в электролите не ниже 40—43 вес. %. Авторы изучили влияние важнейших технологических факторов (обжимка катодных осадков, концентрация тория в электролите, катодная плотность и объемная концентрация тока, температура электролита) на процесс электролиза и установили, что при оптимальных условиях выход по металлу составляет 70—75% и выход по току 50—56%.

Японские исследователи [58] повторили работу, выполненную в Советском Союзе, по электролизу ThF_4 в расплавленной ванне, состоящей из $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Графитовый тигель служил анодом, вольфрам или графит — катодом. Оптимальная температура электролиза составляла 700°C . Условия проведения электролиза были следующие:

Плотность тока на аноде	· · ·	0,5—1,0 а/дм ²
Катодная плотность тока	· · ·	20 а/дм ²
Концентрация ThF_4	· · · · ·	от 5 до 35% Th по весу

М. В. Смирнов с сотрудниками изучили некоторые вопросы термодинамики хлоридных и фторидно-хлоридных расплавов, используемых при электролизе тория [59].

В 1952 г. американская компания «Горайзонс» (Кливленд, шт. Огайо) по заданию КАЭ США приступила к изучению процесса электролиза солей тория. Первоначально в лабораторном масштабе были проведены опыты по электролизу двойного фторида тория, растворенного в хлориде натрия [1, 2, 5, 7]. Электролиз прово-

дился аналогично методу, описанному Дриггсом и Лиллиендалем [53]. Этим способом удалось получить достаточно пластичный торий чистотой свыше 99, однако был сделан вывод, что процесс нельзя вести непрерывно вследствие накопления в ванне фторидов и загрязнения металла углеродом за счет разъедания графитового тигля фторидами.

В дальнейшем исследовалась хлоридная ванна, позволяющая осуществлять непрерывный процесс; в качестве электролита использовался хлорид тория, являющийся безводной солью, устойчивой в расплавленном NaCl или $\text{KCl} - \text{NaCl}$. Недостатком ванны со смесью хлоридов являются большие потери катодного осадка тория за счет его осыпания в ванну.

Электролит подается в электролитную ванну, футерованную графитом; ванну собирают из прямоугольных графитовых плит ($216 \times 241 \times 432$ мм) в никелевом ящике с рубашкой из малоуглеродистой стали, служащей для принудительного воздушного охлаждения. Между никелевыми и графитовыми стенками засыпают графитовый порошок или ламповую сажу. В начале процесса электролиза некоторая часть электролита проникает через неплотности в теплоизолирующий слой и благодаря воздушному охлаждению затвердевает. Образование гарниссажа обеспечивает герметизацию ванны. При проведении электролиза в тиглях из плотного графита электролит просачивается через стенки тигля, что осложняет ведение процесса электролиза.

Ванну нагревают за счет пропуска переменного тока через U-образный нагреватель, составленный из графитовых стержней. После нагрева ванны в течение 3—5 мин дают рабочее напряжение 4—5 в при катодной плотности тока $250\text{—}350$ а/дм² [60] по отношению к начальной площади. При соблюдении этих условий на катоде выделяется крупнокристаллический торий.

Катодом служит съемный стальной цилиндр с приваренным к нему никелевым стержнем, анодом — графитовый корпус электролизера. По мере осаждения на катоде торий периодически снимается. Процесс электролиза осуществляется непрерывно и ведется в атмосфере аргона с тем, чтобы избежать быстрого окисления тория. Рабочая температура процесса колеблется от 780 до 860° С. Технологическая схема электролитического восстановления тория представлена на рис. 24.

При изучении процесса электролиза было установлено, что хлорид тория полностью диссоциирует в хлористом натрии и при 800° С потенциал разложения этой соли составляет 2,2 в. Таким образом, четырехвалентный ион тория восстанавливается на катоде до металла. При повышении концентрации тория и уменьшении плотности тока увеличивается размер кристаллов. Катодный осадок (рис. 25) содержит 50—60 % кристаллов металлического тория, связанных застывшим отработанным электролитом.

После удаления катода из ванны катодный осадок отделяют от катода, измельчают в щековой дробилке и в валках до 0,4 мм

и выщелачивают водой в стеклянных противоточных реакторах; полученный металлический порошок тория обрабатывают водой и разбавленной серной кислотой для удаления гидролизированных солей тория.

При оптимальном режиме электролиза и чистых исходных материалах можно получить этим методом торий чистотой свыше 99,9%, твердостью меньше 30 по Роквеллу (шкала В), с 70—80%-ным выходом по току и 90%-ным извлечением. Типичный химический анализ порошка приведен в табл. 39 (стр. 185).

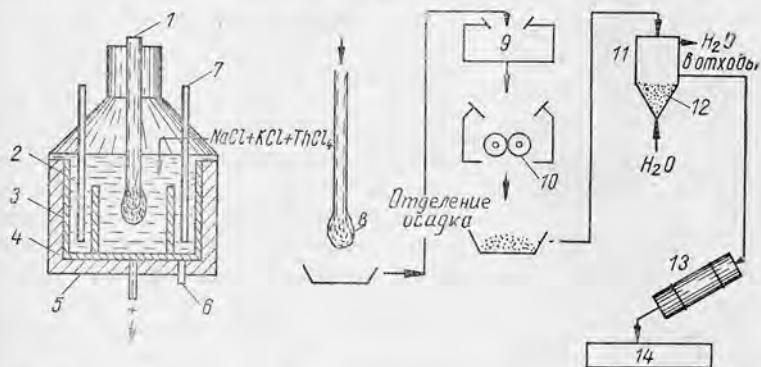


Рис. 24. Технологическая схема электролиза расплавленного хлорида тория и натрия:

1 — катод; 2 — анод; 3 — графитовый тигель; 4 — угольная изоляция; 5 — никелевый корпус; 6 — герметизированная пробка; 7 — нагреватель штыкового типа; 8 — катодный осадок; 9 — щетковая дробилка; 10 — дробильные валки; 11 — конический промывной аппарат; 12 — порошковый торий; 13 — сушильный аппарат; 14 — хранилище ториевого порошка.

Вредное влияние на электролиз оказывают сера и фосфор, поэтому их содержание в исходной соли должно быть сведено к минимуму. Такие примеси, как Zr, Fe, Co, Ni и Mn, являются более электроположительными, чем торий, и осаждаются на катоде. Редкие земли, имея напряжение разложения, незначительно отличающееся от тория, при ведении процесса электролиза из хлоридной ванны частично осаждаются на катоде вместе с торием, и с этой точки зрения электролиз из хлоридно-фторидной ванны имеет несомненное преимущество.

В Англии для получения порошка тория применяют процесс, в котором хлорид тория в расплавленной смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$ разлагается электролизом на торий и хлор или восстанавливается магнием [10, 11]. Как уже указывалось, хлорид тория для электролиза получают хлорированием двуокиси тория в расплавленной смеси $\text{KCl} + \text{NaCl}$ в присутствии восстановителя. Перед проведением процесса электролиза из такого расплава необходимо удалить железо, введенное в систему в качестве катализатора; это можно просто и эффективно осуществить проведе-

нием предварительного электролиза в присутствии подаваемого в расплав газообразного водорода; содержание железа в электролите при этом снижается с 1—2% до 0,001%.

Процесс электролиза осуществляется в сосудах из кварца в инертной атмосфере; катодом служит молибден, анодом — графит. Перед началом электролиза ванну без электролита, анод, катод и поддон из молибдена для катодного осадка предварительно



Рис. 25. Типичный катодный осадок, полученный электролизом хлорида тория, растворенного в хлориде натрия.

сушат нагревом до 650°C в атмосфере аргона. После сушки катод и поддон опускают на дно ванны и загружают соль, содержащую до 40 вес. % Th, а затем — предварительно высушенную смесь солей $\text{NaCl} + \text{KCl}$ эвтектического состава. NaCl и KCl добавляют в ванну в таком количестве, чтобы обеспечить концентрацию тория в электролите 15 вес. %. Крышку закрывают, а анод устанавливают так, чтобы он оказался выше уровня электролита в ванне, затем производят нагрев до 700°C в атмосфере аргона. После этого поднимают катод, опускают анод и включают ток; аргон подают на дно ванны, в результате чего расплав перемешивается.

Электролиз начинают вести при катодной плотности тока, равной 1200 а/дм^2 . После осаждения на катоде 80% тория силу тока уменьшают вдвое, а после осаждения 95% тория — еще снижают в три раза. Катодный осадок обычно не пристает к катоду и падает на поддон. Катодная плотность тока изменяется в процессе

электролиза от 180 до 1800 а/дм^2 , а анодная — от 14 до 135 а/дм^2 . Отмывка катодного продукта не представляет трудностей и осуществляется известными приемами. Химический анализ порошка тория, полученного электролизом из различных исходных продуктов, по сравнению с торием, восстановленным кальцийтермическим методом, приведен в табл. 40 (стр. 186).

Электролитический торий, полученный описанным выше методом, значительно чище кальцийтермического тория; содержание хлора в порошке может быть значительно снижено дуговой плавкой металла.

В Аргоннской национальной лаборатории и институте им. Бэтла проводились лабораторные опыты по получению тория особо высокой чистоты методом электролитического рафинирования из расплавленных сред. Рафинирование производилось в ванне,

содержащей расплавленную смесь хлорида или фторида тория с эвтектической смесью хлоридов калия и лития (точка плавления эвтектической смеси 352°C). Фторидно-хлоридная ванна работала при температуре $400\text{--}480^{\circ}\text{C}$, чисто хлоридная — при

Т а б л и ц а 39

Спектральный анализ исходного нитрата тория, электролита и электролитического тория (после переплавки), % [2]

Элемент	Нитрат тория *	Электролит	Электролитический торий
Th	41,6	20—50	—
Al	0,006	0,001—0,005	0,001—0,01
Be	—	0,0001—0,001	0,0001—0,001
B	<0,00004	<0,00002	<0,00002
Bi	—	<0,0001	<0,0001
V	<0,001	<0,001	<0,001
W	<0,001	<0,001	<0,001
Fe	0,01	0,005—0,03	0,005—0,03
Cd	<0,00005	<0,00001	<0,00001
Ca	<0,005	0,001—0,05	0,002—0,005
Co	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Si	0,0005	0,001—0,005	0,001—0,005
K	—	0,001—0,0015	0,0001—0,005
Li	—	<0,0001	<0,0001
Mg	0,002	<0,001	<0,001
Mn	0,001	<0,001	<0,001
Mo	<0,001	<0,001	<0,001
As	—	0,001	<0,0005
Cu	0,0005	0,001	<0,00005
Na	0,0005	0,001—0,005	0,001—0,005
Ni	0,0125	0,001—0,005	0,0001—0,005
Sn	<0,001	<0,0002	<0,0002
Редкие земли	0,02	0,0001—0,002	He обн.
Pb	<0,001	<0,0002	<0,0002
Ti	0,0017	<0,001	<0,001
Cl	<0,005	—	<0,001
Zn	<0,001	<0,001	<0,001
Zr	<0,001	<0,001	<0,001

* Нитрат тория служит исходным продуктом для изготовления ThCl_4 .

$595\text{--}650^{\circ}\text{C}$. Анодом служил металлический торий, подлежащий рафинированию, катодом — молибденовый стержень. Ванну, а также защитный кожух для анода изготавливали из плавленого кварца. Катодный металл отличался высокой чистотой. Содержание примесей в процессе рафинирования уменьшалось до 2000 раз.

Химический анализ порошка тория

Элемент	Содержание примесей, %		
	в электролитическом тории		в кальцие термическом тории, восстановленном из ThO ₂
	хлорид тория получен с использованием графита и катализатора	хлорид тория получен с использованием углерода с высокой реакционной способностью	
Th	99,8	99,81—99,85	—
O	0,08	0,05—0,09	0,2—0,3
C	0,005	0,007—0,0105	0,04
B	< 0,00002	< 0,00002	—
Cd	< 0,00002	< 0,00002	—
Li	0,00008	< 0,00003—0,00005	—
Cu	0,014	0,011—0,013	0,028
Cl	0,06	0,040—0,044	—
Fe	0,0049	< 0,001	0,017
Ni	0,0005	0,0001	—
N	0,0035	0,002—0,0031	0,013
Si	0,0085	0,015—0,02	—
Al	< 0,001	< 0,001	< 0,02
Mo	0,0035	0,002	—
K	0,001	0,004—0,0045	—
Na	0,01	0,005—0,009	—

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПАКТНОГО ТОРИЯ

Металлокерамический метод получения металлов в компактной форме является основой промышленного производства вольфрама, молибдена, тантала и их сплавов, а также используется для производства ковких титана, циркония и ряда других тугоплавких металлов.

Принципиальные основы и технологическая схема современного металлокерамического метода впервые разработаны и осуществлены русским ученым П. Г. Соболевским в 1826 г. на практике производства платиновых изделий.

Порошковая металлургия для тория имеет важное значение, так как его получают главным образом в виде порошка и губки; плавка же тория связана с трудностями, вызываемыми высокой активностью расплавленного металла по отношению к кислороду, азоту, углероду и большинству керамических материалов, обычно применяемых для изготовления тиглей.

За последние годы интерес к получению тория методом порошковой металлургии возрос, о чем свидетельствуют опубликованные в литературе систематические исследования основных процессов металлокерамики. Металлокерамика используется как метод получения компактного тория в крупном промышленном масштабе [11],

Впервые торий был получен методом порошковой металлургии Болтоном в 1908 г. [31]. Позже многие авторы получали этим методом компактный пластичный торий, продолжая углублять исследования в этой области [19, 23, 32, 61—64].

Марден [19] получил спеченный металлический торий при 800°C , однако в современной практике спекание производят при температуре $1300\text{—}1350^{\circ}\text{C}$ и давлении прессования исходной заготовки 3 т/см^2 . Давенпорт [61] прессовал порошок под давлением 5 т/см^2 и производил спекание заготовки при 1175°C , получая торий плотностью $10,7\text{ г/см}^3$. Металл, изготовленный таким методом, хотя и содержал, как правило, 3—4 вес. % двуокиси тория, однако сохранял пластичность [19, 31, 32]. Еспе [63] сообщает о технологии получения тория, разработанной в Германии во время второй мировой войны. Порошок крупностью $0,074\text{ мм}$ прессуют под давлением 3 т/см^2 и спекают в вакууме при $1320\text{—}1360^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч. В результате получают пористую спеченную заготовку, которая обладает пластичностью, необходимой при обработке на листы, проволоку и стержни.

Лиллиендаль [64] приводит данные о холодном прессовании и спекании порошка тория, полученного восстановлением двуокиси тория кальцием. Торий прессуют с применением смазки в стальных закаленных пресс-формах под давлением от 3 до 8 т/см^2 . Иногда для того, чтобы исключить трение порошка тория о стенки пресс-формы, прессование осуществляют в герметически закрытых резиновых трубках под давлением $1,2\text{—}2,5\text{ т/см}^2$.

Было установлено, что если брикеты (штабики) предварительно обезгаживать в вакууме при 1000°C , а конечное спекание вести при 1300°C в атмосфере аргона или гелия, то спеченный торий может иметь плотность $11,3\text{—}11,4\text{ г/см}^3$; содержание кислорода при этом повышается не более чем на 0,2% по отношению к содержанию его в исходном порошке.

В Англии процесс получения компактного тория методом порошковой металлургии изучался Смитом и Хоникомбом [65]; спекался преимущественно порошок, полученный восстановлением двуокиси тория кальцием. Авторы исследовали влияние давления на степень уплотнения порошка, а также влияние на свойства изделий температуры спекания, времени выдержки при спекании, последующей холодной обработки и вторичного спекания.

Порошок тория крупностью $0,074\text{ мм}$ прессовали в разборных стальных пресс-формах. Брикетты спекались в молибденовых лодочках в горизонтальной трубчатой печи с платиновым нагревателем. Остаточное давление при спекании поддерживалось около $3\text{—}5\cdot 10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$

В результате изучения процесса были установлены оптимальные условия прессования и спекания порошка тория, а именно: давление прессования $3,5\text{ т/см}^2$, температура спекания 1300°C и время спекания 2 ч. Такой режим позволяет получить штабики тория плотностью $11\text{—}11,1\text{ г/см}^3$. Последующая холодная прокатка

штабиков тория с суммарным обжатием 50% и вторичное спекание при 1300° в течение 1—2 ч повышает плотность компактного тория до 11,6—11,65 г/см³.

Аналогично этому в Англии был осуществлен процесс получения компактного тория металлокерамическим методом в производственном масштабе [11]. Брикеты прессовали в стальных пресс-формах, футерованных карбидом вольфрама, при давлении 3,5 т/см². В печи с молибденовой обмоткой при температуре 1200—1300° С спекали одновременно несколько штабиков; остаточное давление составляло 10⁻⁴ мм рт. ст. Полученные после спекания штабики тория доводились до окончательного размера ковкой или механической обработкой на станке.

Другим интересным методом, разработанным в настоящее время в Англии, является гидростатическое прессование порошка тория в резиновых пресс-формах [11]. Порошок тория загружают при этом в резиновую герметичную цилиндрическую трубку, окруженную перфорированным стальным кожухом. Собранный таким образом пресс-форма помещается в сосуд с соответствующей жидкостью, где и осуществляется гидростатическое прессование. При давлении прессования 3 т/см² получают брикеты тория плотностью 10 г/см³; спекание в вакууме при 1300° С в течение 2 ч повышает плотность брикетов до 11,3 г/см³, а последующая холодная обработка — до 11,5 г/см³. Изделия из тория, полученные таким способом, имеют правильную форму, хорошую поверхность и необходимые размеры. Процесс гидростатического прессования весьма эффективен, так как позволяет получать изделия различных размеров и форм, включая и трубы.

В США также нашел применение металлокерамический способ получения компактного тория; он изучался для порошков, полученных различными методами (электролиз, термическое восстановление, гидрирование) [66]. Гранулометрический состав и некоторые свойства порошков тория, полученных различными методами, приводятся в табл. 41.

Таблица 41

Гранулометрический состав и некоторые свойства порошков тория

Порошок тория	Средний диаметр частиц, мк	Выход (%) фракции					Насыпной вес, г/см ³	Скорость истечения, г/мин
		+0,25	+0,154	+0,046	+0,074	—0,074		
Гидридный (промышленный)	5,7	—	—	—	—	—	4,27	Не течет
Восстановленный кальцием	4,7	—	—	—	—	—	2,23	То же
Электролитический крупностью:								
—0,51 мм	—	26,2	36,5	13,6	11,3	12,5	3,95	131
—0,250 мм	—	—	29,9	24,8	22,7	22,7	4,01	144

Холодное прессование брикетов из порошков тория осуществлялось при давлении $6,3 \text{ т/см}^2$. Опыты по спеканию показали, что уплотнение брикетов начинается при $1100\text{—}1150^\circ \text{С}$, достигает максимума при $1350\text{—}1400^\circ \text{С}$. При дальнейшем повышении температуры спекания до 1570°С плотность спеченной заготовки изменяется незначительно.

При спекании поддерживался вакуум в пределах $2,5\text{—}5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, что, однако, не исключало окисления порошков в процессе спекания; в брикетах, спеченных при 1400°С , содержание кислорода возрастало на $0,2\%$. Лиллиендале указывает, что при спекании брикетов при 1300°С в аргоне содержание кислорода увеличивается всего лишь на $0,025\%$.

Компактные изделия можно получить также горячим прессованием порошка тория в вакууме (остаточное давление $20\text{—}50 \text{ мм рт. ст.}$) в графитовых пресс-формах при 1100°С и давлении 85 кг/см^2 . Этот метод позволяет получать компактный торий, превосходящий по своим механическим свойствам металл, полученный холодным прессованием и спеканием. В табл. 42 приводятся плотности брикетов, спрессованных и спеченных из порошков тория, полученных различными методами.

Таблица 42

Значения плотности (г/см^3) прессованных и спеченных брикетов тория, полученных из различных порошков

Порошок тория	Холодно-прессованный при давлении $6,3 \text{ т/см}^2$	Холодно-прессованный и спеченный в вакууме при 1400°С	Горячепрессованный при 1100°С и давлении 85 кг/см^2
Гидридный (промышленный), с диаметром зерен $5,7 \text{ мк}$	9,0	10,23	11,03
Электролитический крупностью $\text{—}0,51 \text{ мм}$	10,5	11,21	11,20
$\text{—}0,25 \text{ »}$	10,3	11,39	11,39
Восстановленный кальцием, с диаметром зерен $4,7 \text{ мк}$	10,0	10,37	11,34

Из данных, приведенных в табл. 42, следует, что электролитический порошок обладает лучшей прессуемостью по сравнению с восстановленным кальцием и тем более гидридным порошком. Худшая прессуемость последних объясняется в основном свойствами и структурой их частиц, определяющими менее плот-

ную укладку при прессовании. При горячем прессовании мелкие порошки тория прессуются лучше, чем крупные.

В табл. 43 приводятся механические свойства металлокерамических образцов тория, предварительная термическая обработка которых заключалась в отжиге при 800°C в течение часа.

Таблица 43

Механические свойства металлокерамического тория

Порошок тория	Метод получения изделия*	Предел прочности, кг/мм^2	Предел текучести, кг/мм^2	Относительное удлинение, %	Относительное сжатие, %	Твердость по Роквеллу, шкала F
Электролитический крупностью:						
—0,51 мм	ГП и В	18,2	12,1	13,6	11,1	47,8
—0,51 »	ХП-С и В	12,6	10,8	6,6	4,4	52,2
—0,25 »	ГП и В	16,0	13,9	10,2	11,7	46,7
—0,25 »	ХП-С и В	18,1	12,4	16,6	18,3	43,9
Порошок, восстановленный кальцием	ГП и В	29,9	—	20,2	18,2	79,2

* ГП — горячее прессование в вакууме при 1100°C ; ХП-С — холодное прессование под давлением 14 т/см^2 и спекание при 1400°C ; В — выдавливание при 425°C , при отношении высоты к диаметру от 2 : 1 до 4 : 1.

Исследования, проведенные индийскими учеными [67], показали, что ториевый порошок, полученный кальциетермическим методом, можно спрессовать до плотности $10,75 \text{ г/см}^3$ (давление прессования 7 т/см^2) и после спекания в вакууме ($10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) при 1300°C в течение часа получить образцы с максимальной плотностью $11,26 \text{ г/см}^3$.

В Советском Союзе детально исследовались условия получения компактного тория металлокерамическим методом [25, 68]. Систематически изучалось влияние методов получения и свойств исходных порошков тория на их прессуемость и поведение при спекании, а также изучались свойства компактного металла, полученного различными способами прессования. Исследователи установили, что порошок тория обладает высокой пластичностью и хорошими характеристиками прессуемости, что позволяет применять большие давления прессования (до 12 т/см^2), не вызывающие расслоения брикетов.

Прессуемость порошка существенно зависит от метода его получения и степени чистоты. Результаты исследования процесса прессования электролитического порошка, полученного методом восстановления, показаны на рис. 26. Порошок, полученный кальциетермическим методом, прессуется хуже, чем электролитический; для получения брикета с плотностью $10,5\text{--}11\text{ г/см}^3$ давление прессования должно составлять для электролитического порошка $6\text{--}9\text{ т/см}^2$, а для кальциетермического — $8\text{--}12\text{ т/см}^2$. Прочность брикетов из кальциетермического порошка тория выше, чем из электролитического, что объясняется лучшим меха-

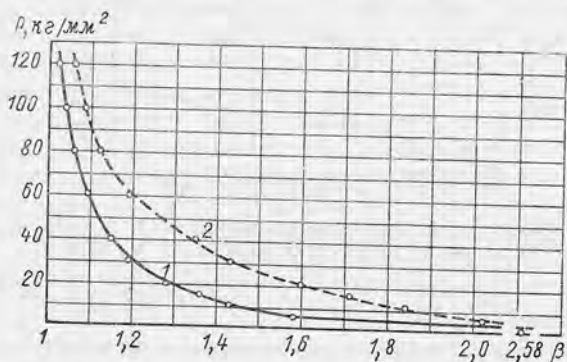


Рис. 26. Зависимость относительного объема брикета (β) от давления (P) для порошков электролитического (1) и кальциетермического (2) тория.

ческим зацеплением разветвленных, дендритоподобных частиц восстановленного порошка. На процесс прессования также влияют окисные пленки, которые образуются на поверхности порошка при его получении. Установлено, что чем выше содержание диоксида тория в порошке, тем хуже его прессуемость.

Очень важно, чтобы плотность порошка была одинаковой по всей высоте брикета. Однако этому препятствует трение порошка о стенки пресс-формы. Для уменьшения трения необходимо выбрать наиболее выгодное направление прессования и, исходя из формы изделия, соответствующую конструкцию пресс-инструмента. Можно уменьшить различие в плотности по высоте брикета и повысить его среднюю плотность увеличением продолжительности выдержки под давлением.

Спрессованные брикеты спекают в вакуумной печи с металлическим нагревателем при остаточном давлении от долей микрона до нескольких микронов ртутного столба. Изучалось влияние температуры и времени выдержки при спекании на свойства спеченных брикетов тория.

Брикеты с исходной плотностью 11 г/см^3 (пористость около 10%) для электролитического порошка и около 9 г/см^3 для кальцие-

термического спекались в интервале температур от 900 до 1500° С с двухчасовой выдержкой. Зависимость механических свойств образцов электролитического и кальциетермического тория от температуры спекания представлена на рис. 27 и 28.

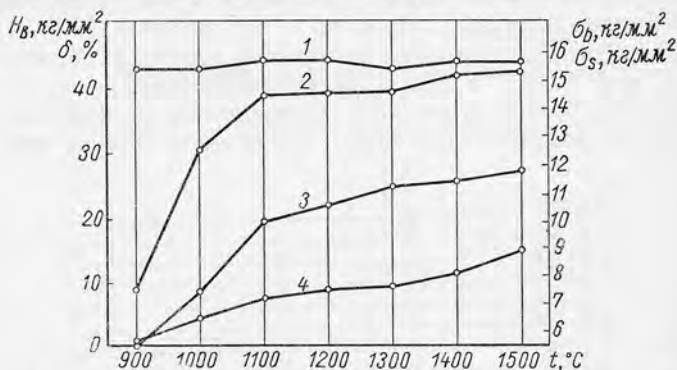


Рис. 27. Влияние температуры спекания на механические свойства образцов электролитического тория:

1—твердость по Бринелю (H_B); 2—предел прочности (σ_b); 3—относительное удлинение (δ); 4—предел текучести (σ_s).

При спекании плотность образцов из электролитического порошка возрастает до 11,2—11,3 г/см³, максимальные значения предела прочности (14,5—15,5 кг/мм²) и предела текучести (7,5—8,5 кг/мм²)

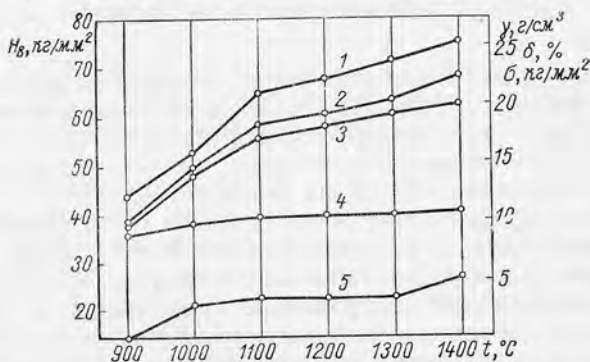


Рис. 28. Влияние температуры спекания на механические свойства образцов кальциетермического тория:

1 — твердость по Бринелю (H_B); 2 — предел прочности (σ); 3 — предел текучести (σ_s); 4 — плотность (γ); 5 — относительное удлинение (δ).

достигаются спеканием при 1100° С. Для получения наиболее прочных и пластичных изделий рекомендуется температура спекания 1300—1350° С, при которой происходит образование новой рекристаллизованной структуры.

При спекании брикетов из кальциетермического порошка с исходной плотностью более $10,3\text{--}10,4 \text{ г/см}^3$ при $1150\text{--}1200^\circ \text{C}$ и выше появляются вздутия и трещины, ведущие к уменьшению плотности штабика и резкому ухудшению механических свойств. Объясняется это тем, что брикеты из восстановленного порошка с относительно большой плотностью, состоящего из частиц с высоко-развитой активной поверхностью, спекаются быстро с резким сокращением числа открытых пор. Последнее обстоятельство препятствует интенсивному испарению металлического кальция и приводит в конечном итоге к нарушению структуры спеченного металла (трещины, вздутия). Уменьшение исходной плотности брикетов восстановленного порошка до 9 г/см^3 позволило избежать образования трещин и вздутий при спекании. В отличие от электролитического тория образцы, спеченные из кальциетермического порошка, обладают более высокими показателями прочности и твердости и худшими показателями пластичности.

Время выдержки при спекании брикетов из электролитического порошка изменялось от 0,5 до 4 ч. Установлено, что с увеличением времени выдержки при спекании прочность образцов увеличивается незначительно. На пластические свойства образцов время выдержки оказывает несколько большее влияние. При температуре спекания 1100°C и получасовой выдержке относительное удлинение образца составляет 15%, после двухчасовой выдержки — 21% и дальше практически не меняется. Если образцы спекаются при 1300°C , то подобное удлинение достигается в течение получаса.

Для получения компактного тория с высокими механическими свойствами применялся метод калибровочного прессования спеченных брикетов с последующим отжигом. Калибровочное прессование образцов проводилось под давлением $10\text{--}12 \text{ т/см}^2$, отжиг (повторное спекание) — в вакууме при 1100°C . Процесс калибровочного прессования позволяет отказаться от высоких температур спекания и ограничиться спеканием при 1100°C .

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДВУОКСИ ТОРИЯ [11, 69]

Применение двуокиси тория в металлургии и керамике во многих случаях основано на ее высокой температуре плавления и низкой упругости диссоциации. Температура плавления ThO_2 равна $3220 \pm 16^\circ \text{C}$, ZrO_2 — $2710 \pm 15^\circ \text{C}$, BeO — 2530°C , La_2O_3 — $2210 \pm 20^\circ \text{C}$, Al_2O_3 — $2034 \pm 16^\circ \text{C}$, т. е. из всех огнеупорных окислов ThO_2 имеет самую высокую температуру плавления. Температура кипения ThO_2 соответствует 3530°C [70], упругость пара при 2000°C имеет величину $3 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ и при 3000°C — 16 мм рт. ст.

Преимущества двуокиси тория перед другими огнеупорами обнаруживаются при температурах выше 2000°C , однако при плавке легко окисляющихся металлов — титана, циркония, молибдена — происходит все же некоторое восстановление ThO_2 .

Двуокись тория имеет сравнительно низкую термостойкость к теплосменам вследствие значительного коэффициента расширения и малой теплопроводности; она имеет отрицательный коэффициент электросопротивления.

Технология изготовления изделий из двуокиси тория в основном аналогична получению изделий из Al_2O_3 и BeO и отличается более высокой температурой обжига.

В работе [70] подробно описано получение тиглей из ThO_2 методом литья в гипсовые формы. Литейный шликер имел следующий состав (вес):

Прокаленная при $1700^\circ C$ ThO_2	400
Шамот (переработанная ThO_2)	200
Криолит (Na_2AlF_6)	50
ZrO_2	50
Фосфорный ангидрид (P_2O_5)	20
Вода	30

В качестве дефлокулянта P_2O_5 использовали, а криолит способствовал суспендированию частиц ThO_2 . Смесь обрабатывали в течение 16—18 ч в шаровой мельнице и шликер подвергали вакуумной обработке для понижения усадки тиглей при сушке. Отлитые тигли сушились в течение 24 ч последовательно при 30, 50, 70, 90 и $120^\circ C$, затем нагревались до $800^\circ C$ в течение 8 ч и выдерживались при данной температуре 16 ч. После этого в течение 6 ч температура доводилась до $1050^\circ C$. Такой режим обжига, по мнению автора [70], предотвращает разрушение тиглей и обеспечивает удаление криолита и фосфорной кислоты. Полученные после обжига тигли помещали в газовую печь и в течение 8 ч температура поднималась до $1885^\circ C$. Усадка тиглей составляла в среднем 32,6%. Затем тигли помещали в вакуумную индукционную печь и нагревали до $2300^\circ C$.

Большой удельный вес двуокиси тория значительно затрудняет получение устойчивого шликера при отливке. Опыты получения отливок из ThO_2 без специальных добавок показали, что ThO_2 быстро оседает на дно сосуда и превратить ее снова в суспензию трудно. Пьерр [71] для стабилизации шликера предложил использовать 1%-ный раствор поливинилового спирта в воде, в количестве 100 см^3 на 500 г ThO_2 . Поливиниловый спирт стабилизирует шликер и придает значительную прочность отлитым изделиям.

Грейнджер [11] указывает, что исходная двуокись тория, применяемая для получения керамических изделий, должна быть высокой степени чистоты и измельчена таким образом, чтобы выход фракции крупностью менее 10 мк составлял 95%. Измельченная двуокись тория выщелачивается 6 н. соляной кислотой. Для тонкостенных тиглей подходящая консистенция получается при 1600 г ThO_2 на 1 л шликера. Разливка производится в обычные гипсовые формы; шликер может храниться длительное время, не теряя своих литейных свойств.

Отливки обжигают в интервале температур 1600—1900° С при небольших скоростях нагрева. Предварительное спекание при 1300—1400° С увеличивает прочность изделия и позволяет ускорить нагрев до конечной температуры спекания. Спекание в течение 30 мин при 1650° С дает конечную плотность 9 г/см³ (менее 10% пористости). Спекание в течение 5 мин при 1850° С позволяет получить беспористые прозрачные изделия с плотностью 9,6 г/см³ (плотность, измеренная рентгеноструктурным методом, — 10,15 г/см³).

Крупные изделия из двуокиси тория получить сложнее, однако, если выдержать среднюю крупность частиц не более 10 мк, то, спекая при 1750° С, можно получить плотность, равную 90% теоретической. Добавка к двуокиси тория до 0,5% СаО позволяет при тех же условиях получить более высокую плотность изделий.

Плотные изделия из двуокиси тория можно получить методом горячего прессования. В отличие от двуокиси урана восстановительная атмосфера при горячем прессовании в графитовых пресс-формах не оказывает влияния на двуокись тория. Горячее прессование двуокиси тория при 1900—2000° С обеспечивает получение изделий с плотностью 9,8 г/см³. При 1700° С плотность изделий достигает 9,5 г/см³, заметного роста зерна не наблюдается.

В табл. 44 приводится плотность изделий из двуокиси тория, полученных различными методами.

Таблица 44
Плотность черепка из двуокиси тория
после спекания

Материал	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Метод получения	Литература
ThO ₂ + 0,5%CaF ₂	1500	9,6	Холодное прессование	[72]
ThO ₂ + 0,5%СаО	1700	9,8		[73]
Чистая ThO ₂	1500	8,1	Горячее прессование	[72]
" "	1650	9,0		[74]
" "	1450	9,0		[74]

Из табл. 44 видно, что максимальная плотность черепков из чистой двуокиси тория, полученных холодным прессованием и последующим спеканием при 1500° С, равна лишь 8,1 г/см³ (теоретическая плотность 10 г/см³); введение присадок значительно увеличивает плотность.

Индийские исследователи [67], изучая процесс спекания двуокиси тория, установили, что двуокись тория, полученная непосредственно прокаливанием нитрата, гидроокиси или карбоната тория, спеченная при 1500° С (давление прессования — 4,7 т/см²), имеет плотность не выше 8,1 г/см³, а приготовленная из оксалата тория и спеченная при тех же условиях — 9,47 г/см³.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО ТОРИЯ МЕТОДОМ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ

При плавке тория возникают трудности, связанные с большой реакционной способностью металла и высокой температурой плавления. Во избежание загрязнения кислородом и азотом торий плавят в вакууме или в атмосфере инертного газа (аргон или гелий). Материал тигля для плавки тория должен обладать достаточной огнеупорностью, малой чувствительностью к резким температурным колебаниям и химической инертностью по отношению к расплавленному торю.

Окиси алюминия, магния и кальция взаимодействуют с расплавленным торием; прокаленная двуокись тория относительно устойчива, но она не является инертной к расплавленному металлу и, кроме того, весьма чувствительна к резким температурным колебаниям.

Подходящим огнеупорным материалом оказалась окись бериллия, устойчивая к резким температурным колебаниям и обладающая достаточной прочностью при высоких температурах. При температуре 1800°C окись бериллия слабо взаимодействует с торием, однако при повышении температуры реакция резко усиливается и при 1900°C слой BeO внутри тигля разрушается на глубину до 1,5 мм, загрязняя торий бериллием. Помимо этого, окись бериллия имеет высокую стоимость и вследствие токсичности вредна для здоровья работающих с ней.

Для плавки можно успешно использовать более дешевую, чем BeO , и устойчивую по отношению к расплавленному торю стабилизированную двуокись циркония, но нужно учитывать, что при температурах $1800\text{--}1900^{\circ}\text{C}$ воздействие тория на двуокись циркония усиливается. При соблюдении необходимых мер предосторожности содержание циркония в тории достигает 0,5% и в лучшем случае может быть снижено до 0,05% [2].

Можно плавить торий в графитовых тиглях, но в этом случае он всегда будет содержать некоторое количество углерода. Так, например, торий, выдержанный при 1800°C в графитовом тигле в течение 20 мин, содержит $\sim 0,3$ вес. % углерода [42]. Известны опыты отливки тория в тигли из танталовой жести; при этом удается получить исключительно мягкий металл. Попадая в торий, тантал связывает углерод в соединение TaC [2].

Эймская лаборатория США в довольно крупных масштабах производила плавку в индукционных печах тория, полученного кальциетермическим восстановлением фторида тория [42]. При этом металл плавился в тиглях из двуокиси циркония или окиси бериллия и затем отливался в графитовые цилиндрические формы диаметром 76—178 мм. Остаточное давление в аппарате до нагрева составляло 10^{-3} мм рт. ст., а при проведении плавки обычно не превышало $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Металл разливали через дно тигля после 20-мин выдержки при 1800°C , температуру контролировали вольфрамо-ниобиевыми термопарами, установленными в нескольких точках.

Следует указать, что температура, при которой торий становится текучим, может быть определена эмпирически. Если плавить слитки весом от 4,5 до 25 кг в тиглях с отверстием в дне от 25 до 38 мм, то заметной текучести металла ниже 1775—1800° С не наблюдается. Плавку тория с донным разливом обычно ведут при 1800° С, хотя температура плавления тория ниже.

На плавку и разливку 50—60-кг ториевой губки требуется 1,5 ч. Слитки имеют небольшие усадочные раковины, обработка слитка по образующей на глубину до 1,5 мм обеспечивает получение ровной и чистой поверхности. Торий имеет твердость по Бринелю 73, плотность — 11,63 г/см³. Выход тория в годный слиток составляет 94—98%. Торий, полученный индукционной плавкой, имеет следующие примеси, %:

Химический анализ:

ThO ₂	2,86
ZrO ₂	0,13
N	0,0267
C	0,0257

Спектральный анализ (на металл):

Al	<0,04
B	0,0006
Ca	<0,02
Cd	<0,00002
Cr	0,297
Cu	0,007
Fe	<0,06
Mg	0,0015
Ni	0,06
SiO ₂	0,12
Zn	<0,001

Наиболее перспективным способом плавки тугоплавких активных металлов, устраняющим возможность загрязнения металла углеродом, материалом тигля и другими примесями, является дуговая плавка в атмосфере очищенного аргона или гелия в медном тигле, охлаждаемом водой.

Дуговая печь впервые была применена для плавки тантала в 1903 г. фон Больтоном, однако стала привлекать внимание исследователей и производителей только после 1940 г., когда она была использована Кроллем [75] и усовершенствована в институте Бэттла США [76]. В последнее время в промышленности применяется метод дуговой плавки титана, циркония, тория и других тугоплавких металлов; титан выплавляется слитками весом более 1 т.

Торий можно плавить в электродуговой печи с вольфрамовыми электродами в медном тигле, охлаждаемом водой, и в крупных масштабах методом дуговой плавки с расходуемым ториевым электродом. Последний метод представляет наибольший интерес, так как в этом случае исключается возможность загрязнения металла материалом электрода. В США применяют дуговую

плавку тория, полученного кальциетермическим восстановлением фторида и двуокиси тория [2].

Расходуемые ториевые электроды готовят дуговой сваркой под очищенным аргонем предварительно спрессованной под прессом ториевой губки или порошка. Стружка, получаемая после обточки слитков, используется как добавка к исходной губке перед ее прессованием в электроды. Для получения однородного слитка торий переплавляют в дуговой печи дважды.

Первичная плавка тория. Первоначально на дно медного охлаждаемого тигля дуговой печи загружают кусочки тория, печь откачивают до остаточного давления менее 0,5 мм рт. ст., причем вакуум должен поддерживаться на таком уровне, чтобы натекание не превышало 10^{-3} мм рт. ст. в минуту. Затем дуговая печь заполняется очищенным аргонем или гелием до абсолютного давления 630 мм рт. ст., дается дуга и при силе тока 2000 а, напряжении 25—30 в начинается плавка. После 20—30 сек силу тока увеличивают до 3000 а и поддерживают ее на этом уровне до конца плавки. Электрод весом 13—15 кг плавится за 2—3 мин. После окончания плавки печь снова откачивают и заполняют инертным газом до атмосферного давления. Верхнюю и нижнюю части слитка удаляют, а слиток обрабатывают.

Таблица 45

Содержание примесей в плавленном тории, % [2]

Тип анализа	Примеси	Индукционная плавка (с добавкой 40% скрапа)	Дуговая плавка	
			чистый металл	металл с добавкой скрапа
Химический	ThO ₂	2,8	1,34	2,42
	ZrO ₂	0,14	—	—
	N	0,0290	0,0142	0,0211
Спектральный	C	0,0465	0,0211	0,0193
	Al	0,0370	0,002	0,0013
	B	0,00039	0,00004	0,00005
	Fe	0,06	0,0243	0,0441
	Ni	0,052	0,0324	0,0486
	SiO ₂	0,05	0,0034	0,003
	Zn	0,001	0,0128	0,0043
	U	0,002	0,001	0,0006
Плотность, г/см ³		11,52	11,57	11,64

Вторичная плавка тория. Обработанные первичные слитки сваривают и подают в дуговую печь в качестве электродов на вторичную плавку. Процесс ведут аналогично первичной плавке тория, однако первоначальная сила тока устанавливается в 3200 а,

а после включения дуги и появления слоя расплавленного металла на дне медного водоохлаждаемого тигля силу тока увеличивают до 6500 а и поддерживают до конца процесса. Плавка продолжается 10 мин, слитки диаметром 180 мм имеют вес до 125 кг. В полученных после вторичной плавки слитках отрезают вершину и дно, а поверхность слитка обрабатывают на глубину до 3 мм для удаления примесей, пор и других дефектов (рис. 29).

В табл. 45 приводится содержание примесей в металле, полученном дуговой и индукционной плавкой.

Дуговая плавка исключает загрязнение тория окисью циркония, а также снижает содержание ThO_2 , N, C, Fe, Al и SiO_2 . Средняя твердость металла, полученного индукционной плавкой, по Бригеллю составляет 64, а переплавленного в дуговой печи — 54.

Стейнберг [77] указывает, что торий, полученный электролизом из хлоридно-фторидной ванны и переплавленный в дуговой печи, имеет предел текучести от 15,4 до 17,5 кг/мм², предел прочности на растяжение от 25,2 до 28 кг/мм², относительное удлинение 36%. У тория, полученного вакуумной плавкой, предел текучести составляет около 28 кг/мм², предел прочности — 36,4 кг/мм², относительное удлинение — 22%.



Рис. 29. Металл, полученный после второй дуговой переплавки:

1 — слиток; 2 — обработанный слиток; 3 — отход.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ТОРИЯ ГИДРИДНЫМ МЕТОДОМ

Гидрирование стружки, опилок тория или компактных заготовок металла приемлемых размеров — дополнительный метод получения порошка тория, применяемый при переработке отходов металлического тория.

В процессе обработки металлического тория водородом образуется грубый порошок; последующий процесс дегидрирования и разложения гидроксида позволяет получить порошок тория определенной крупности. Если требуется более мелкий порошок тория, то наиболее целесообразно измельчать хрупкий гидрид тория в шаровой мельнице в инертной атмосфере с последующим разложением его до металла при 700° С [42]. При этом наблюдается незначительное спекание частиц порошка.

В результате изучения реакции тория с водородом было установлено, что во время гидрирования образуются два соединения: ThH_2 и Th_4H_{15} ; плотности их соответственно равны 9,20 и 8,33 г/см³.

Маллет и Кемпбелл [78] установили, что упругость диссоциации в каждом случае зависит от состава гидрида тория. Авторы вывели уравнения, выражающие зависимость упругости диссоциации от температуры для ряда составов гидрида тория.

Обычно процесс гидрирования тория осуществляется в герметичных реакторах, выполненных из нержавеющей стали. Вакуум в системе создается форвакуумным и диффузионным насосами. Так как время, необходимое для образования гидрида тория, зависит от отношения поверхности загруженного металла к его массе, более рационально загружать токарную стружку, а не заготовки компактного тория. Так, например, если 4,5 кг стружки тория превращаются в порошок за 8—12 ч, то для получения порошка из компактных заготовок диаметром 100 мм требуется в два раза больше времени [42].

Чиотти, Вильгельм и другие [79, 80] подробно описали методику приготовления порошка тория гидрированием. Процесс гидрирования включает следующие операции:

а) образование дигидрида ThH_2 при температуре 600—650° С и давлении водорода в 1 атм; при этом торий увеличивается в объеме, не превращаясь в порошок;

б) образование гидрида тория с более высоким содержанием водорода при оптимальной температуре около 250° С (не выше 320° С); торий превращается в грубый порошок;

в) разложение гидрида с более высоким содержанием водорода в гидрид с меньшим количеством водорода нагреванием до 500° С под давлением водорода в 1 атм;

г) разложение дигидрида при 700° С и давлении примерно 1 мм рт. ст. (при отношении водорода к торью, равном 0,025).

Реакции образования дигидрида и гидрида с более высоким содержанием водорода являются экзотермическими; при обработке ториевой стружки дигидрид образуется сравнительно быстро за счет тепла реакции.

ОБРАБОТКА ТОРИЯ ДАВЛЕНИЕМ

Торий достаточной чистоты обладает хорошими пластическими свойствами и легко деформируется даже в холодном состоянии. Характерно, что металл, содержащий несколько процентов кислорода, обладает значительной пластичностью: включения окиси присутствуют в виде круглых зерен и металл при деформации обтекает эти частицы.

Торий, полученный восстановлением фторида тория, а затем переплавленный в дуговой печи и содержащий от 0,15 до 0,17% кислорода, может быть легко прокатан как в холодную, так и в горячую; а компактный торий, полученный металлокерамическим методом и содержащий 0,21% углерода, легко куется и прокатывается [2, 41, 42]. Азот в количествах примерно 0,1% не влияет на способность тория обрабатываться в горячую. Повышенное

содержание алюминия в тории делает его красноломким; заготовка, содержащая до 0,35% алюминия, при прокатке дает трещины, а содержащая 0,0235% алюминия, легко прокатывается при нагреве до 850° С.

Прокатка. Для тория не существует температурной области, в которой металл был бы хрупок. Торий легко может быть прокатан на стандартных прокатных станах как в холодном, так и в горячем состоянии. Он хорошо прокатывается при 750—850° С с обжатием от 25 до 30%; операцию нужно проводить возможно быстрее, так как вследствие низкой теплоемкости металл быстро охлаждается. Торий, полученный методом дуговой плавки, может быть прокатан на холоду без образования трещин по кромкам, если обжатие не превышает примерно 25%. После отрезания кромок суммарное обжатие тория на холоду без отжига можно довести до 98% [2]. Предварительная горячая обработка значительно улучшает способность металла обрабатываться в холодном состоянии. Лист, предварительно прокатанный в горячую, можно обжать в холодную на 80—90% без значительных трещин по кромкам; горячекатаный лист толщиной 0,5 мм можно прокатать в фольгу 0,025 мм без промежуточных отжигов.

Выдавливание прутков. При температурах 470—1000° С торий легко выдавливается. Обычно перед выдавливанием ториевые заготовки нагревают в соляной ванне в течение часа при 740° С; пресс-инструмент и все приспособления греют до 340° С; в качестве смазки используют смесь из графита и масла. Чтобы защитить поверхность металла и избежать смазки матрицы, рекомендуется применение медных или стальных оболочек; однако следует иметь в виду, что медь и железо взаимодействуют с торием; при удалении меди повышаются потери тория. При выдавливании тория без оболочки необходимо повышать температуру выдавливания или увеличивать давление. Национальная свинцовая компания США выдавливает на 2450-тонном прессе прутки диаметром 25—65 мм, давление истечения при этом составляет 14 т/см².

Ковка. При температурах 750—950° С торий хорошо куется. Нужно учитывать, что металл чувствителен к надразам, и заготовки не должны иметь дефектов. Перед ковкой заготовки греются в электрических муфельных печах в инертной атмосфере; при ковке их повторно нагревают, так как металл, охлаждаясь, делается более прочным и теряет пластичность. На 7,5-тонном молоте при 955° С можно легко ковать заготовки диаметром 178 мм до различных размеров без добавочного нагрева [2].

Прутки малого диаметра и проволоку можно ковать ковочными плашками, применяемыми для стали, при этом прутки диаметром до 10 мм удается проковать в проволоку диаметром до 1,6 мм без промежуточных отжигов [41].

Волочение проволоки. Основной трудностью при волочении проволоки является прилипание тория к стальным матрицам. Проволоку диаметром 1,1 мм можно получить волочением горяче-

катаного прутка без промежуточных отжигов, применяя специальную смазку. Из переплавленного в дуге йодидного металла диаметром 6,3 мм можно получать ториевую проволоку диаметром 0,08 мм, если на прутки перед волочением надевать медную трубку [41]. Медь выполняет роль смазки и после получения проволоки требуемого размера ее протравливают азотной кислотой. Волочением специальных заготовок можно также получить тонкостенные трубки из тория небольшого диаметра. Торий штампуют в стержни малого диаметра или в проволоку в штампах для мягкой стали. Стержни диаметром 9,5 мм были отштампованы в проволоку диаметром 1,3 мм без промежуточного отжига.

Термообработка для тория имеет второстепенное значение, так как металл достаточно мягок для обработки на холоду и не требует промежуточного отжига. Для возврата свойств тория и рекристаллизации металла применяют повторный нагрев (отжиг).

Установлено [42], что холоднообработанный нелегированный торий со степенью обжатия около 80% заметно снижает твердость в результате кратковременного отжига при температуре 500—600° С. Добавление небольших количеств углерода к торию, полученному йодидным методом, незначительно влияет на температуру его рекристаллизации. Следует указать, что добавки различных элементов к торию не приводят к получению важных термообрабатываемых сплавов.

Торий хорошо обрабатывается резанием; обычно применяют резцы из быстрорежущей стали, причем желательно иметь малые скорости резания и большую подачу; получаемая в этом случае толстая стружка менее склонна к самовозгоранию. Желательно применять при обработке тория на токарном станке охлаждающие жидкости. Для тория применяется также строгание и фрезерование.

МЕТАЛЛОГРАФИЯ ТОРИЯ [2, 11, 41, 42, 45]

Металлографический шлиф тория можно приготовить, применив последовательно методы, принятые обычно в металлографической технике для выявления структуры металла: шлифовку, полировку и, наконец, травление. При изготовлении шлифов необходимо соблюдать осторожность, так как поверхность шлифа может деформироваться.

Шлифуют обычно наждачной бумагой различных номеров, начиная с грубых и кончая тонкими. Шлифовка производится всухую или чаще, главным образом для защиты работающих от пыли, с применением смазки — воды или керосина, не действующего на торий.

Механическая полировка осуществляется на круге с использованием алмазной пасты различной тонкости, карбида кремния, окислов алюминия или магния и других абразивных материалов. Полирующие порошки обычно также смачиваются различными жидкостями как для защиты работающих от пыли (вода, керосин),

так и для совмещения полировки с химическим травлением (раствор, содержащий 10 мг азотной кислоты, 90 мг воды, 10 мг плавиковой кислоты).

Электрополировка обычно совмещается с электротравлением, однако в некоторых случаях перед электротравлением производится механическая полировка шлифа. При электрополировке (травлении) шлиф служит анодом, в качестве катода используется нержавеющая сталь. Напряжение на ванне не выше 20—40 в, время обработки от 3 до 60 сек, в зависимости от состава раствора.

Для травления многими авторами был предложен ряд растворов: соляная кислота в смеси с уксусной, муравьиной, йодистоводородной кислотами, этиловым спиртом или этиленгликолем; муравьиная кислота в смеси с серной, плавиковой, бромисто- или йодистоводородной кислотами; смесь надхлорной и уксусной кислот; азотная кислота в смеси с плавиковой, фосфорной и некоторыми другими кислотами. Результаты испытаний некоторых смесей электролитических травителей приведены в табл. 46.

Таблица 46

Электролитические травители для тория

Состав раствора	Характеристика ванны	Характеристика поверхности шлифа после травления
$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ледяная $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{HCl} + \text{CH}_2\text{OH}-$ $\quad - \text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HCl} + \text{HCO}_2\text{H} (4:1)$	Высокое сопротивление; низкая сила тока при 50—100 в	Некоторая точечная коррозия, границы зерен не обнаруживаются
$\text{HBr} + \text{HCO}_2\text{H}$	Низкое сопротивление	Хорошее электрополирующее действие
$\text{HJ} + \text{HCO}_2\text{H}$	То же	Результаты несколько хуже, чем в предыдущем опыте
$\text{HCl} + \text{HJ} + \text{HCO}_2\text{H}$	" "	Грубая темная поверхность, границы зерен обнаруживаются с трудом
$\text{HF} + \text{HCO}_2\text{H}$	" "	Хорошая поверхность, границы зерен выявляются хорошо
	" "	Поверхность покрыта фторидом тория

На основании приведенных в табл. 46 данных был выбран состав, содержащий по объему 100 частей 98%-ной муравьиной кислоты, от двух до четырех частей концентрированной соляной кислоты и от одной до двух частей 50%-ной йодистоводородной кислоты. Плотность тока при электротравлении с применением указанного раствора составляла $1,5 \text{ а/дм}^2$, время травления — 8 сек.

В Эймской лаборатории (США) был разработан метод травления шлифов тория и урана путем бомбардировки их поверхности

ионами в разрядных трубках. Однако испытания показали, что этот метод не имеет преимуществ по сравнению с электротравлением.

Часто встречающимся включением в металлическом тории является двуокись тория, легко обнаруживаемая в свежеполированных образцах по ее темно-серому цвету. В зависимости от способа получения (плавка в токе с разливкой в изложницы, дуговая плавка и др.) двуокись тория может присутствовать в виде крупных частиц, распределенных в металле, или же в виде мелких частиц дендритной структуры.

Нитрид тория различается по его оранжево-желтому цвету. Монокарбид тория в металлическом тории обычно не виден вследствие того, что он образует с торием твердые растворы; если же он выявляется, то его можно отличить от двуокиси тория по более светлой окраске на свежеприготовленном шлифе. Интерметаллические соединения $[\text{Th}_7(\text{Fe}, \text{Ni})_3]$ отличаются белым цветом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dean O. C. Second Nuclear Engineering and Science Conference. Paper № 57—NESC—49, March 11—14, 1957.
2. Cuthbert F. L. Thorium Production Technology. USA, 1958.
3. Cacciari A. et al. *Energia Nucleare*, **3**, No. 6, 462 (1956).
4. It. P. No. 1055/1957; 1065/1957.
5. Cacciari A. et al. *Energia Nucleare*, **4**, No. 1, 50 (1957).
6. Fisher C. E., Wyatt I. L. *Trans. Electrochem. Soc.*, **104**, No. 11 (1957).
7. Raynes B. C. et al. *J. Metals*, **9**, No. 10, 1373 (1957).
8. Chem. Trade J. and Chem. Engr, **142**, No. 3683, 17 (1958).
9. *Chimie et industrie*, **78**, No. 5, 585 (1957).
10. Gibson A. R. et al. Thorium Metal production by a chlorination process. Доклад № 1468 (Великобритания), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
11. Grainger C. Uranium and Thorium, Lond., 1958.
12. Winkler C. *Berichte*, **24**, 873 (1891).
13. Honigschmidt O. C. r. Acad. Sci., Paris, **142**, No. 157, 280 (1905).
14. Moissan H., Etard A. *Ann. Phys.*, **12** (7), 427 (1897).
15. Prescott C. H., Hincke W. B. J. *Amer. Chem. Soc.*, **49**, 2444 (1927).
16. Schlecht H., Jahrstofer M. USP 2 242 759 (1941).
17. von Wartenberg H., Bray J., Reinicke R. *Z. Elektrochem.*, **29**, 214 (1933).
18. Marden J. W., Rentschler H. C. *Industr. and Engng Chem.*, **19**, 97 (1927).
19. Marden J. W. *Trans. Electrochem. Soc.*, **66**, 39 (1934).
20. Berger K. *Gmelin Kraut Handbook*, 1907.
21. Ruff O., Brentzinger H. *Z. anorg. Chem.*, **129**, 267 (1923).
22. Rentschler H. C., Lilliendahl W. C., Gray J. E. Thorium, USP 2 446 062, 1948.
23. Kroil W. J. *Z. Metallkunde*, **28**, 30 (1936).
24. Kuzel H., Wedecind E. USP 1 088 909, 1914.
25. Мерсон Г. А., Исланкина А. Ф., Зарембо Ю. И. Порошковая металлургия тория. Доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
26. Berzelius J. J. *Pogg. Ann.*, **16**, 385 (1829).

27. Chauvenet E. C. r. Acad. sci., Paris, **148**, No. 1267, 1519 (1909).
28. Chauvenet E. Chemiker Ztg, **34**, 940 (1910).
29. Nilson L. F. Berichte, **16**, 153 (1883); **15**, 2519 (1882); C. r. Acad. sci., Paris, **96**, 346 (1883).
30. Moissan H., Honigschmidt O. Ann. Chem. phys., **8**, No. 7, 182 (1905).
31. von Bolton W. Z. Elektrochem., **14**, 768 (1908).
32. Leby D., Hamburger L. Z. anorg. Chem., **87**, 269 (1914).
33. Arsem L. USP 1 085 098, 1914.
34. Marden J. W. USP 1437984, Dec., 5, 1923.
35. Lautie R. Bull. Soc. chim., France, 974 (1947).
36. Lilliendahl W. C. Thorium. USP 2 537 067, 1951.
37. Extraction and Refining of the rare Metals. Lond., 1957, p. 351—372.
38. Glasser J. et al. USP 2703752, 1952.
39. Progress in Nuclear Energy, Ser. III, Process Chemistry, v. VI. Pergamon Press, Lond., 1958, p. 233.
40. Reid R. C. et al. Chem. Engng Progr., **54**, No. 4, 76 (1958).
41. Килер Дж. Р. Торий и его сплавы. Материалы Комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. III. Материалы для ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
42. Carlson O. N. et al. The metallurgy of thorium and its alloys. Доклад № 556 (США), представленный на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
43. van Arkel A. E., de Boer J. H. Z. anorg. Chem., **148**, 345 (1925).
44. Veigel N. D. et al. J. Electrochem. Soc., **102** (12), 687 (1955).
45. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals. Cleveland, Ohio, 1958.
46. Scaife D. E., Wylie A. W. A Carbide-iodide-process for high purify Thorium. Доклад № 1098 (Австралия), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
47. Marden J. W., Conley E., Thomas T. P. USP 1 487 174, 1924.
48. Piontelli R., Giulotto A. Chimica e industria, **21**, 478 (1939).
49. Atanasiu I. A., Babor M. Bull. Chim. Soc. romane Chim., **38**, 83 (1935—1936).
50. Cotelle A., Haissensky M. C. r. Acad. sci., Paris, **206**, 1644 (1938).
51. Koizumi K. et al. Japan. P. 172 315, 1946.
52. von Wartenberg H. Z. Elektrochem., **15**, 886 (1909).
53. Driggs F. H., Lilliendahl W. C. Industr. and Engng Chem., **22**, 1302 (1939).
54. Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Орлов К. В., Садовникова М. В. Металлургия тория. Доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
55. Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Леонтьев Г. А. Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. 1, М., Мин. высш. образов. СССР, МИФИ, 1959.
56. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория. «Атомная энергия», вып. 4, 107 (1956).
57. Тезисы докладов, представленных на конференцию по электрометаллургии легких металлов. Мин. высш. образов. СССР. Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина. Л., 1957, стр. 74.
58. O g a v a G. et al. J. Mining Metallurgical Inst. Japan, **73**, No. 824, 109 (1957).
59. Смирнов М. В., Юшина Л. Д. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 2, 251 (1959).
60. Abraham L. et al. J. Electrochemical Soc., **104**, No. 12, 724 (1957).
61. Davenport E. S. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Div., 1930, Hp. 38.
62. Thompson J. G. Metals and Alloys, **4**, 114 (1933).

63. Espe W. Powder Metallurgy Bull., 4, 257 (1949).
 64. Lilliendahl W. C. Thorium Rare Metals Handbook, 1954.
 65. Smith M. D., Honeycombe R. W. K. J. Inst. Metals, 83, No. 4, 421 (1955).
 66. Beuver W. W. et al. J. Metals, 8, No. 4, 445 (1956).
 67. Kontan S. R. et al. Sintering of Thorium and Thoria. Доклад № 1705 (Индия), представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
 68. Меерсон Г. А., Исланкина А. Ф. Металлический торий. «Атомная энергия», 5, вып. 2, 155 (1958).
 69. Тресвятский С. Г., Черепанов А. М. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., Metallurgizdat, 1957.
 70. Ryschkewitsch E. Oxydkeramik von Standpunkt Einstoff systeme der Physikalischen Chemie, Berlin, 1948.
 71. St Pierre P. D. S. J. Amer. Ceram. Soc., 14, No. 7, 231 (1955).
 72. Arenberg C. A. et al. Amer. Ceram. Soc. Bull., 36, 302 (1957).
 73. Johnson J. R., Curtis C. E. J. Amer. Ceram. Soc., 37, 611 (1954).
 74. Murray P. et al. Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, 474 (1951).
 75. Kroll W. J. Trans. Electrochem. Soc., 78, 35 (1940).
 76. Simmons O. W. et al. U. S. Off. Nav. Res. Titanium Symposium, Washington, 1948, p. 77.
 77. Steinberg M. A. Forum. Report Commercial and International Development in Atomic Energy, 1956, No. 7, p. 415.
 78. Mallett M. W., Campbell I. E. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4850 (1951).
 79. Chiotti P., Rogers B. A. Metal Progr., 60, No. 3, 60 (1951).
 80. Wilhelm H. A., Chiotti P. USP 2635956, 1953.
-

Глава VII

СПЛАВЫ ТОРИЯ

В связи с использованием тория для производства ядерной энергии в последние годы большое внимание было уделено разработке и испытанию сплавов тория, о чем свидетельствуют многочисленные публикации в мировой литературе. В табл. 47 приведены данные о различных двойных сплавах тория.

На рис. 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 приведены диаграммы состояния сплавов тория с алюминием, бериллием, углеродом, медью, магнием, ниобием, плутонием, титаном, ураном и цирконием [7, 24].

Исследователей интересует не только анализ равновесий двойных и тройных систем на основе тория, но также технологические и механические свойства сплавов. Применение в последние годы тория в качестве легирующей присадки для магниевых сплавов позволило получить прочные при высоких температурах ($200-370^{\circ}\text{C}$) и обладающие малым удельным весом магний-ториевые сплавы. Эти сплавы успешно применяются в производстве авиационных моторов, баллистических ракет, деталей реактивных самолетов, радарной и электронной аппаратуры [57, 58].

Отличительной особенностью $\text{Mg}-\text{Th}$ сплавов является высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах; сплавы хорошо поддаются термообработке и старению. Торий не оказывает сильного влияния на величину зерна в магниевых сплавах; особенно полезным для измельчения зерна является цирконий. Присадка марганца к $\text{Mg}-\text{Th}$ сплавам заметно повышает жаропрочность, статическую прочность в области температур $260-480^{\circ}\text{C}$ и сопротивление ползучести при $260-370^{\circ}\text{C}$. Добавка цинка также влияет благоприятно, причем после длительных выдержек при температурах свыше 260°C сохраняется большая прочность и возрастает сопротивление ползучести. Механические свойства и состав некоторых $\text{Mg}-\text{Th}$ сплавов приводятся в табл. 48 [57, 59—61] (стр. 217).

Двойные сплавы тория

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — Al	(Рис. 30)	Th ₂ Al(δ)	Тетрагональная	$a = 7,614$ $c = 5,857$	Предел растворимости алюминия 0,6 ат. % [7,8]
[1—7]		Th ₃ Al ₂ (ε)	»	$a = 8,125$ $c = 4,217$	
		ThAl ₂ (θ)	Гексагональная	$a = 4,388$ $c = 4,162$	
		ThAl ₃ (η)	»	$a = 6,499$ $c = 4,626$	
Th — Ag [6, 9, 10]	Эвтектика Ag — ThAg ₃ при 900° С и 84 вес. % Ag	Th ₃ Ag ₅	Нет данных	Нет данных	То же
		ThAg ₃ Th ₂ Ag	» » Тетрагональная	$a = 7,56$ $c = 5,84$	
Th — Au [6, 7, 10, 11]	Эвтектика ThAu ₃ — Au при 814° С и ~88 вес. %	Th ₃ Au ₅ ThAu ₃ Th ₂ Au	Нет данных » » Тетрагональная	Нет данных То же $a = 7,42$ $c = 5,95$	—
Th — As [12]	Нет данных	ThAs	Гранецентрированная кубическая	$a = 5,972$	—
		Th ₃ As ₄	Объемноцентрированная кубическая	$a = 8,843$	
		ThAs ₂	Тетрагональная	$a = 4,086$ $c = 8,575$	
Th — Be [13, 14]	(Рис. 31)	ThBe ₁₃	Гранецентрированная кубическая	$a = 10,395$	—
Th — Bi [15, 16]	Эвтектика Th—γ(Th ₂ Bi) при ~1350° С и 20 ат. % Bi	ThBi ₂	Тетрагональная	$a = 4,492$ $c = 9,298$	Растворимость тория в висмуте составляет 1,5 вес. % при 700° С и 2,2 вес. % при 1100° С [7]
		Th ₂ Bi	Нет данных	Нет данных	
		Th ₃ Bi ₅ Th ₃ Bi ₄	» » Объемноцентрированная кубическая	То же $a = 9,559$	
Th — В [17—21]	Эвтектика Th — ThB ₄ ~1550° С	ThB ₄	Тетрагональная	$a = 7,256$ $c = 4,113$	—
		ThB ₆	Кубическая	$a = 4,15$	

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — C [22, 23]	(Рис. 32)	ThC ThC ₂	Гранецентрированная кубическая Моноклинная	$a = 5,34$ $a = 6,53$ $b = 4,24$ $c = 6,56$ $\beta = 104^\circ$	Предел растворимости углерода 0,35 ат. % [8]. Небольшое количество углерода повышает температуру полиморфного превращения и понижает температуру плавления тория
Th — Ce [7]	Полная растворимость в жидком и твердом состояниях	Нет данных	—	—	—
Th — Cr [7]	Эвтектика при 1235° C и 60 ат. % Cr	То же	—	—	В данной системе никакие интерметаллические соединения не найдены
Th — Co [25]	Нет данных	Th ₇ Co ₃ ThCo ThCo ₂₋₃ ThCo ₅ Th ₂ Co ₁₇	Гексагональная Ромбическая Гексагональная » Моноклинная	$a = 9,83$ $c = 6,17$ $a = 3,74$ $c = 4,16$ $b = 10,88$ $a = 5,03$ $c = 24,54$ $a = 5,01$ $c = 3,97$ $a = 9,62$ $b = 8,46$ $c = 6,32$ $\beta = 99^\circ 06'$	Все интерметаллические соединения хрупки и пиррофорны [8]
Th — Cu 4, 7, 10]	(Рис. 33)	Th ₂ Cu(γ) ThCu ₂ (δ) ThCu ₄ (ε)	Объемноцентрированная тетрагональная Гексагональная Нет данных	$a = 7,29$ $c = 5,75$ $a = 4,36$ $c = 3,48$ Нет данных	По некоторым данным имеются еще четыре интерметаллических соединения: Th ₂ Cu ₅ , ThCu ₈ , ThCu ₅ , ThCu ₆ [7]
Th — Fe [7]	Эвтектика при 860° C и 46 ат. % Fe	Th ₇ Fe ₃ ThFe ₃ ThFe ₅	Гексагональная » »	$a = 9,85$ $c = 6,15$ $a = 5,22$ $c = 24,96$ $a = 5,13$ $c = 4,02$	—

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
		$\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$	Моноклинная	$a = 9,68$ $b = 8,56$ $c = 6,46$ $\beta = 99^\circ 20'$	
Th — Hf [26]	Эвтектика при $\sim 1300^\circ \text{C}$ и 10 вес. % Hf	Нет данных	—	—	Растворимость гафния в β -тории 17 ат. % при эвтектической температуре
Th — H [27—29]	Нет данных	ThH_2	Объемноцентрированная тетрагональная	$a = 4,10$ $c = 5,03$	—
		Th_4H_{15}	Кубическая	$a = 9,11$	
Th — Hg [30—32]	» »	ThHg_3	Гексагональная	$a = 3,36$ $c = 4,905$	Растворимость тория составляет 0,154 вес. % при 25°C [31] и 5 вес. % при 300°C [30]
		ThHg	Гранецентрированная кубическая	$a = 4,80$	
Th — In [7]	» »	Нет данных	—	—	Растворимость тория в жидком индии при 650°C не установлена, а при 800 и 900°C соответственно равна 0,25 и 0,95 вес. %
Th — Ir [33]	» »	ThIr_2	Кубическая	$a = 7,6615$	—
Th — La [7]	Торий и лантан показывают широкую область растворимости	Нет данных	—	—	—
Th — Mg [24]	(Рис. 34)	$\text{ThMg}_2\delta$ $\text{ThMg}_2\gamma$	Кубическая Гексагональная	$a = 8,660$ $a = 6,086$ $c = 19,64$	Растворимость магния в тории в твердом состоянии очень мала [34]

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — Мп [25, 35]	Эвтектика при 911° С и 20 ат. % Мп	ThMn ₂ Th ₆ Mn ₁₃ ThMn ₁₁	Гексагональная Гранецентрированная кубическая Тетрагональная	$a = 5,48$ $c = 8,95$ $a = 12,523$ $a = 8,74$ $c = 4,95$	
Th — Мо [24, 36]	Соединений в системе нет. Установлена эвтектика при 38 ат. % Мо и 1380° С	Нет данных	—	—	—
Th — Na [4, 7]	Несмешиваемость в жидком состоянии до 800° С (торий не взаимодействует с натрием при температурах от 650 до 800° С)	То же	—	—	—
Th — Ni [25, 37]	—	Th ₇ Ni ₃ ThNi ThNi ₂ ThNi ₅ Th ₂ Ni ₁₅	Гексагональная Ромбическая Гексагональная » »	$a = 9,86$ $c = 6,23$ $a = 14,51$ $b = 4,31$ $c = 5,73$ $a = 3,95$ $c = 3,83$ $a = 4,97$ $c = 4,01$ $a = 8,37$ $c = 8,14$	—
Th — Nb [7, 38]	(Рис. 35)	Нет данных	—	—	Растворимость в твердом состоянии незначительна. Максимальная растворимость Nb в тории возможно < 1 вес. % при 1435° С

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — N [39—41]	Нет данных	ThN Th ₂ N ₃	Гранецентрированная кубическая Гексагональная	$a = 5,20$ $a = 3,875$ $c = 6,175$	Растворимость азота в тории изменяется почти линейно от 850 до 1500° С и соответственно равна 0,05 и 0,35 вес. %
Th — Os [33]	» »	TgOs ₂	Кубическая	$a = 7,7050$	—
Th — O [41—43]	» »	ThO ₂	»	$a = 5,5859 \pm 0,0005$	Растворимость кислорода в тории в твердом состоянии весьма мала
Th — P [44, 45]	» »	ThP Th ₃ P ₄	Гранецентрированная кубическая Объемноцентрированная кубическая	$a = 5,818$ $a = 8,600$	—
Th — Pu [46]	(Рис. 36)	ThPu ₂	Условно ромбическая	$a = 7,90$ $b = 8,43$ $c = 9,79$	Рентгенографическая плотность — 14,5. Максимальная растворимость Th в ϵ -фазе составляет 5,6 ат. %, а в σ -фазе — 3,3 ат. %
Th — Pb [7]	Нет данных	ThPb ₃	Нет данных		Растворимость свинца в тории при 625° С < 1 ат. %. Небольшие количества Pb ухудшают способность тория к прокатке в холодном состоянии
Th — Si [47, 48]	Эвтектика при 1300° С и 1,3 вес. % Si	ThSi ₂ (α) ThSi ₂ (β) Th ₃ Si ₂ ThSi	Объемноцентрированная тетрагональная Гексагональная Тетрагональная Ромбическая	$a = 4,126$ $c = 14,346$ $a = 3,986$ $c = 4,227$ $a = 7,835$ $c = 4,154$ $a = 5,89$ $b = 7,88$ $c = 4,15$	

Система	Особенности диаграммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — S [49—52]	Нет данных	ThS	Гранецентрированная кубическая	$a = 5,682$	—
		Th ₂ S ₃	Ромбическая	$a = 10,99$ $b = 10,85$ $c = 3,96$	
		Th ₇ S ₁₂	Гексагональная	$a = 11,063$ $c = 3,991$	
		ThS ₂	Ромбическая	$a = 4,268$ $b = 7,264$ $c = 8,617$	
Th — Se [52, 53]	» »	ThSe	Гранецентрированная кубическая	$a = 5,875$	—
		Th ₂ Se ₃	Ромбическая	$a = 11,34$ $b = 11,57$ $c = 4,27$	
		Th ₇ Se ₁₂	Гексагональная	$a = 11,569$ $b = 4,23$	
		ThSe ₂	Ромбическая	$a = 4,420$ $b = 7,610$ $c = 9,064$	
		Th ₃ Se ₇	Нет данных	—	
Th — Sb [54]	» »	Th — Sb	Гранецентрированная кубическая	$a = 6,318$	Растворимость тория в жидкой сурьме колеблется от 0,05 вес. % при 650° С до 1 вес. % при 900° С
		Th ₃ Sb ₄	Объемноцентрированная кубическая	$a = 9,374$	
		ThSb ₂	Тетрагональная	$a = 4,353$ $c = 9,172$	
Th — Sn [7]	» »	—	—	—	Растворимость в жидком олове менее чем 0,05 вес. % при 600° С, 0,2 вес. % при 700° С, 1,9 вес. % при 800° С и 4,3 вес. % при 900° С
Th — Ta [7]	Есть неточные указания на существование интерметаллических соединений	Нет данных	—	—	Растворимость тантала в тории в твердом состоянии мала

Система	Особенности радиограммы	Состав интерметаллических соединений	Структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Th — Ti [38]	(Рис. 37)	Нет данных	—	—	Растворимость титана в тории в твердом состоянии незначительна
Th — Te [7, 55]	Нет данных	ThTe Th ₃ Te	Кубическая Нет данных	$a = 3,826$	— —
Th — Tl [7]	» »	—	—	—	Растворимость тория в жидком таллии увеличивается с 0,27 вес. % при 800°С до 0,33 вес. % при 900°С
Th — U [7]	(Рис. 38)	Нет данных	—	—	Растворимость тория в уране очень мала и составляет 0,30 ат. % Th при 900°С и <0,5 ат. % при 700°
Th — V [7]	Эвтектика при 1420°С и 5 вес. % V (19 ат. %)	То же	—	—	Растворимость в твердом состоянии незначительна
Th — W [7]	Эвтектика при 1475°С и около 8 ат. % W	»	—	—	Предел растворимости <1,0 ат. % [8]
Th — Zn [7, 32, 56]	6—7% Zn снижают точку плавления до 1200°С	Th ₂ Zn	Объемноцентрированная тетрагональная	$a = 7,60$ $c = 5,64$	—
		ThZn ₉	Гексагональная	$a = 5,24$ $c = 4,45$	
Th — Zr [7]	(Рис. 39)	Нет данных	—	—	Предел растворимости циркония в α-тории в твердом состоянии при 600°С составляет 1,5 вес. % Zr

Состав и свойства литейных и деформируемых магниевых сплавов

Сплавы	Обозначение сплава	Температура испытания, °С	Состав сплава, %			Механические свойства					
			Th	Zn	Zr	Предел прочности, кг/мм ²	Предел текучести, кг/мм ²	Удлинение, % (50 мм)	Твердость по Бринеллю НВ, кг/мм ²	Модуль упругости · 10 ⁶ , кгс/см ²	
Литейные	НК31-Т6 *	20	2,5—4,0		0,5—1,0	26,0	—	14	—	6,4	
		200				15,4	—	19	—	5,8	
		300				12,6	—	22	—	5,4	
	НК31А-Т6 * НЗ32А-Т5 ** ЗН62А-Т5 ** МgTh3Zn МgTh3Zn2Zr	20	2,5—4,0	—	0,5—1,0	21,8	11,2	6	—	—	
		20	2,5—4,0	1,7—2,5	0,5—1,0	20,4	10,5	8	—	—	
		20	1,4—2,2	5,2—6,2	0,5—1,0	28,0	18,3	8	—	—	
		20	2,5—4,0	—	0,5—1,0	19—22	9—11	4—6	50—55	—	
		20	2,5—4,0	1,5—2,5	0,6—0,8	19—20	9—11	4—6	55—60	—	
	Деформируемые (листы, прутки, трубы)	МgTh4Zr НК31АН24 ***	20	2,5—4,5	—	0,6—1,0	20—25	15—18	9—12	55—60	—
			20	2,5—4,0	—	1,45—1,0	26,0	20,4	8	—	—
200			1,5—2,5	Mn 0,35—0,8	23,9	17,6	10	—	—	—	
260			11,25		10,55	25	—	—	—		
311			7,7	5,6	50	—	—	—			

* закалка + искусственное старение;

** искусственное старение;

*** холодная обработка давлением + частичный отжиг;

**** закалка + холодная обработка + искусственное старение.

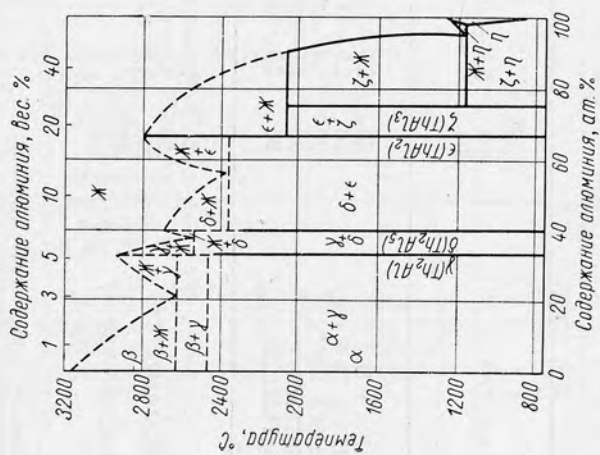


Рис. 30. Диаграмма состояния системы торий — алюминий.

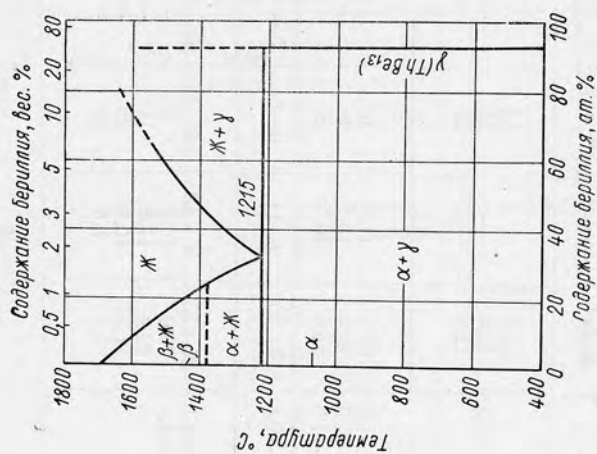


Рис. 31. Диаграмма состояния системы торий — бериллий.

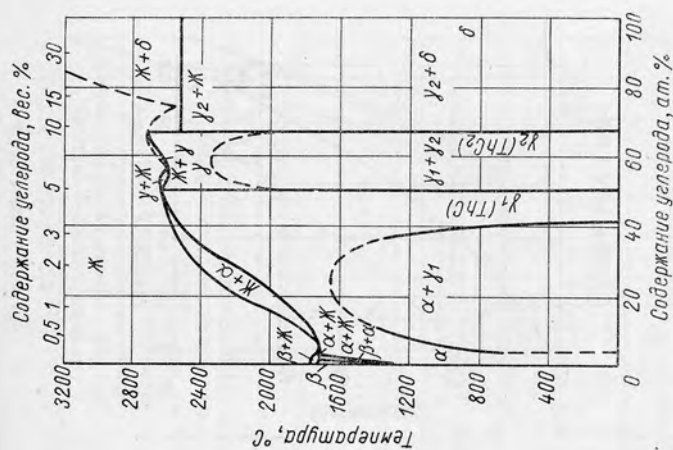


Рис. 32. Диаграмма состояния системы торий — углерод.

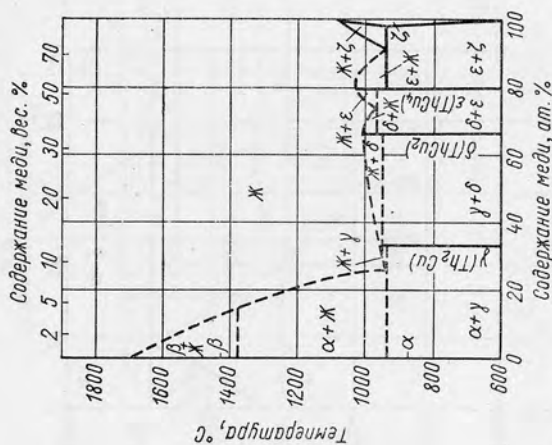


Рис. 33. Диаграмма состояния системы торий — медь.

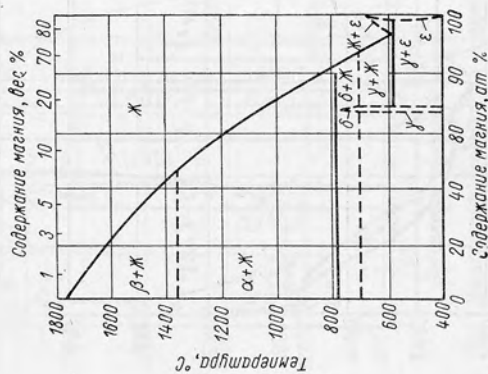


Рис. 34. Диаграмма состояния системы торий — магний.

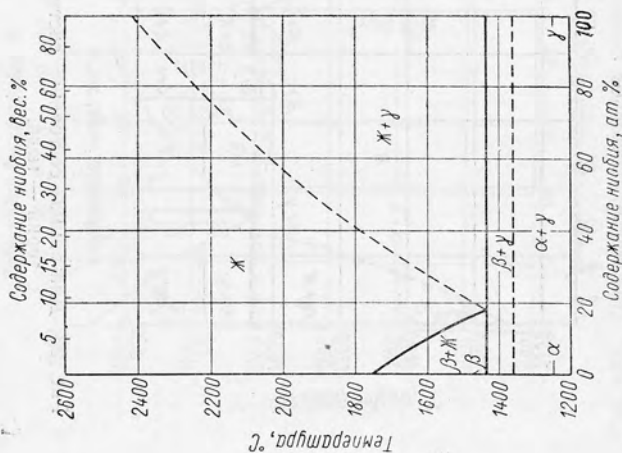
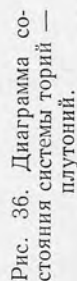
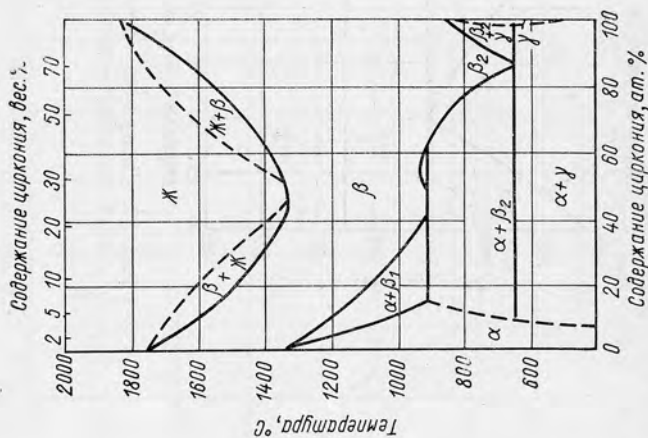
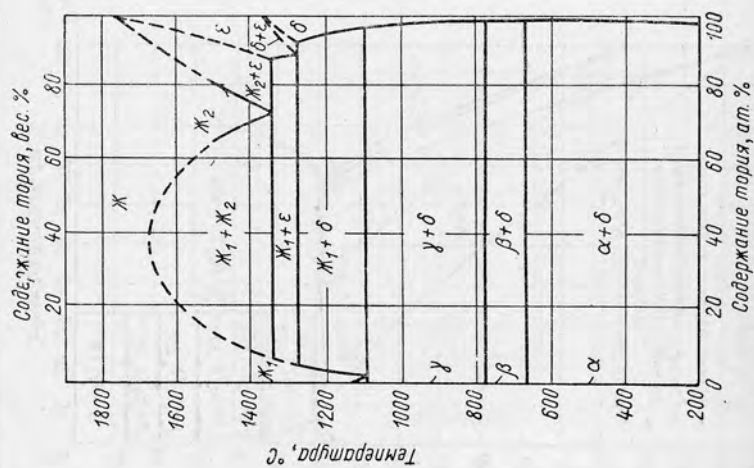


Рис. 35. Диаграмма состояния системы торий — ниобий.





Использование тория как легирующего элемента значительно повышает рабочую температуру применения магния в качестве конструкционного металла.

Производство и обработка деформируемых магний-ториевых сплавов осуществляются в промышленных масштабах. Эти сплавы могут обрабатываться давлением обычными методами, но при несколько более высоких температурах; они очень хорошо свариваются и не требуют последующей термической обработки для снятия напряжений. Магний-ториевые сплавы малочувствительны к коррозии под напряжением. В ближайшем будущем, по-видимому, магний-ториевые сплавы будут иметь широкое применение в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brauer G. *Naturwissenschaften*, **26**, 710 (1938).
2. Braun P. B., van Vuch, J. H. N. *Acta Cryst.*, **8**, 117—246 (1955).
3. Leber A. *Z. anorg. Chem.*, **166** 16 (1927).
4. Grude G., Botzenhardt L. *Z. Elektrochem.*, **48**, 422 (1942).
5. Buckle H. *Metallforschung*, **1**, 43 (1946).
6. Murray J. R. J. *Ins., Metals*, **4**, 91—96 (1955).
7. The Metal Thorium. Proceedings of the Conference on Thorium, Held Oct. 11, 1956. American Society for Metals. Cleveland, Ohio, 1958.
8. Grainger L. *Uranium and Thorium*, Lond., 1958.
9. Raub E. *Z. Metallkunde*, **40**, 46 (1949).
10. Raub E., Engel M. *Z. Elektrochem.*, **49**, 487 (1943).
11. Raub E., Engel M. *Metallforschung*, **2**, 115 (1947).
12. Ferro R. *Acta Cryst.*, **8**, 360 (1955).
13. Baenziger N. C., Rundle R. E. *Acta Cryst.*, **2**, 258 (1945).
14. Koehler W. C. et al. *Acta Cryst.*, **5**, 394 (1952).
15. Ferro R. *Acta Cryst.*, **10**, 476 (1957).
16. Sibert M. E. et al. *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 374 (1957).
17. Lafferty T. M. J. *Appl. Phys.*, **22**, 299—309 (1951).
18. Kiessling R. *Acta chem. scand.*, **4**, 163, 209—227 (1950).
19. Zalkin A., Templeton D. H. *J. Chem. Phys.*, **18**, 391 (1950).
20. Stachelberg M. V., Newmann F. *Z. phys. Chem.*, **19**, 314 (1932).
21. Bertaut F., Blum P. C. r. *Acad. sci., Paris*, **234**, 2631 (1952).
22. Wilhelm H. A., Chiotti P. *Trans. Amer. Soc. Metals*, **42**, 1295 (1950).
23. Hunt E. B., Rundle R. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4777 (1951).
24. Peterson D. R. et al. *Acta crystallogr.*, **1**—90, 1036 (1956).
25. Florio J. V. et al. *Acta Cryst.*, **9**, 367—372 (1956).
26. Loomis B. A., Carlson O. N. *Trans. Amer. Soc. Metals*, **50**, 348—369 (1958).
27. Rundle R. E. et al. *Acta Cryst.*, **5**, 22 (1952).
28. Zachariasen W. H. *Acta Cryst.*, **6**, 393 (1953).
29. Mallett M. W., Campbell I. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4850 (1951).
30. Domagala R. F. et al. *Trans. ASME*, **212**, 393 (1958).
31. Park W. G., Prime G. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1413 (1936).
32. Boenziger N. C. et al. *Acta Cryst.*, **9**, 93 (1956).
33. Dwight A. E. et al. *Trans. ASME*, **212**, 337 (1958).
34. Leontis T. E. *J. Metals*, **4**, 287 (1952).
35. Florio J. V. et al. *Acta Cryst.*, **5**, 449 (1952).
36. Pipitz E., Kieffer R. *Z. Metallkunde*, **46**, 187 (1955).
37. Horn L., Wassermann C. *Z. Metallkunde*, **39**, 273 (1948).
38. Carlson O. N. et al. *J. Metals*, **8**, 132 (1956).
39. Rundle R. E. *Acta Cryst.*, **1**, 180 (1948).

40. Chiotti P. J. Amer. Chem. Soc., **35**, 123 (1952).
 41. Gerds A. F., Mallett M. W. J. Electrochem. Soc., **101**, 175 (1954).
 42. Slowinski E., Elliot N. Acta Cryst., **5**, 768 (1952).
 43. Zachariasen W. H. Phys. Rev., **73**(9), 1104 (1948).
 44. Meisel K. Z. anorg. Chem., **240**, 300 (1939).
 45. Zumbusch M. Z. anorg. Chem., **245**, 402 (1941).
 46. Бочвар А. Н. и др. «Атомная энергия», **5**, вып. 3, 303 (1958).
 47. Brauer C., Mitins A. Z. anorg. Chem., **249**, 325 (1942).
 48. Jacobson E. L. et al. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4850 (1956).
 49. Eastman E. D. et al. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4019 (1950).
 50. Zachariasen W. H. Acta Cryst., **2**, 288 (1949).
 51. Stotzer E. F., Zumbusch M. Z. anorg. Chem., **247**, 415 (1941).
 52. D'Eye R. W. M. et al. J. Chem. Soc., VII, 2555—2562 (1952).
 53. D'Eye R. W. M. J. Chem. Soc., 1670—1672 (1953).
 54. Ferro R. Acta Cryst., **9** (10), 817 (1956).
 55. D'Eye R. W. M., Sellman P. G. J. Chem. Soc., 3760 (1954).
 56. Nowotny H. Metallforschung, **1**, 31 (1946).
 57. Leontis T. E. Metal Progr., **72** (2), 97 (1957).
 58. Iron Age, **178**, 11, 98 (1956).
 59. Light Metals, **20**, No. 227, 58 (1957).
 60. J. Metals, **9**, No. 1, 6 (1957).
 61. Z. Metallkunde, **48**, No. 3, 142 (1957).
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	2
Глава I. Области применения и масштабы производства тория	3
Литература	7
Глава II. Минерально-сырьевые ресурсы тория	9
Основные черты геохимии и минералогии тория	9
Типы месторождений тория	19
Современное состояние сырьевой базы тория за рубежом, промышленное значение месторождений различных генетических типов	44
Литература	55
Глава III. Свойства тория	59
Физические свойства тория	59
Механические свойства тория	63
Коррозионные свойства тория	67
Радиоактивные свойства тория	69
Химические свойства тория и его соединений	73
Литература	88
Глава IV. Аналитическая химия тория	91
Качественное определение тория	91
Отделение тория от других элементов	93
Отделение тория от обычных элементов	93
Отделение тория от скандия	93
Отделение тория от иттрия и элементов редких земель	93
Количественное определение тория	99
Весовые методы	100
Объемные методы	102
Колориметрические методы	106
Полярнографическое определение	109
Литература	109
Глава V. Технология получения соединений тория	114
Обогащение монацитосодержащих песков	114
Переработка монацитовых концентратов	116
Вскрытие монацитового концентрата	117
Перевод в раствор и разделение соединений тория и редких земель	125
Литература	148

Глава VI. Получение, плавка и обработка металлического тория	151
Получение безводных фтористых и хлористых солей тория	152
Металлотермическое восстановление двуокиси тория	162
Металлотермическое восстановление четыреххлористого тория	166
Металлотермическое восстановление фторида тория	171
Рафинирование металла методом термической диссоциации йодида тория	175
Получение металлического тория электролизом	178
Металлокерамический метод получения компактного тория	186
Изготовление керамических изделий из двуокиси тория	193
Получение компактного тория методом плавки и литья	196
Получение порошка тория гидридным методом	199
Обработка тория давлением	200
Металлография тория	202
Литература	204
Глава VII. Сплавы тория	207
Литература	211

Г. Е. Каплан, Т. А. Успенская, Ю. И. Зарембо, И. В. Чирков

ТОРИЙ, ЕГО СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ, ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Редактор *Е. И. Панасенкова*

Техн. редактор *Н. А. Власова*

Корректоры: *М. В. Пословская, О. А. Сафронова*

Сдано в набор 6. IV. 1960 г. Подписано в печ. 19. VII 1960 г. Бумага 60×92/16
 Физич. печ. л. 14,0. Уч.-изд. л. 15,1. Заказ изд. 297. Тираж 4000 экз
 Т-06563. Цена 8 р. 60 к. с 1. I 1961 г. цена 86 коп. Заказ тип. 123
 Атомиздат, Москва, В-180, Старомонетный пер., дом 26.

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза, Ленинград, ул. Монсеенко, 10.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

в книге «Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология»

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
5	21-я снизу	Альвайсе	Альвайсе	автора
18	16-я сверху	$\text{Th}_2\text{U}(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Th}_2\text{U}(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"
22	21-я "	щитах Индии	щитах в Индии	типографии
30	17-я "	Британской Колумбии и Канады (Карала) тори	Британской Колумбии в Канаде (Керала) торит	корректора
38	19-я "			"
49	Табл. 2; 4-я графа, 3-я снизу, 5-я графа, 1-я снизу	12 000 — 000	12 000 — 15 000	"
65	Табл. 3, 9-я графа, 1-я снизу	0,135	0,0135	"
67	1-я снизу	— 0,006 мг/см ² ·г	— 0,006 мг/см ² ·ч	корректора
68	4-я сверху	гидрат	гидрид	считчика
69	3-я снизу	$\text{RaTh}_{(90}\text{Th}^{238})$	$\text{RaTh}_{(90}\text{Th}^{228})$	автора
70	Табл. 5, 2-я графа, 1-я сверху	Fh	Th	корректора
81	Табл. 9, 2-я графа, 4-я снизу	3,35	4,59	автора
84	2-я сверху	Zi	Li	корректора
84	23-я "	$\text{Th}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	редактора
142	14-я "	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	корректора
142	3-я снизу	растворитель	сольват	автора
156	3-я сверху	аргона	азота	"
159	4-я снизу	ThCO_3	ThOCO_3	корректора
173	9-я сверху	$+ (x + y) \text{ZnCl}_2$	$+ (x + y) \text{ZnCl}_2 \rightarrow$	"
208	Табл. 47; 2-я графа, 13-я сверху	~ 88 вес. %	~ 88 вес. % Au	считчика
212	3-я графа, 8-я сверху	TgOS_2	ThOS_2	корректора

1961 г. цена 86 к.

АТОМИЗДАТ · 1960
