

G. CAROBBI - F. MAZZI

SULLA POSSIBILITA' DI UNA SOSTITUZIONE PARZIALE
DEL CALCIO CON URANIO NEL RETICOLO DELL'APATITE

(*Riassunto*)

E' opinione diffusa che la possibilità che ha l'uranio di entrare nel reticolo delle apatiti (in quantità peraltro poco rilevanti: 10-100 ppm nelle apatiti ignee e da 50 a 300 ppm in quelle sedimentarie) sia dovuta ad una sostituzione isomorfa del Ca^{+2} da parte dell' U^{+4} , resa possibile dalle dimensioni dei due ioni che sono praticamente eguali. La possibilità di una sostituzione isomorfa risulterebbe anche dalle osservazioni di Altschuler ed altri, i quali osservando la distribuzione dell'uranio in sezioni di fosforiti alterate, hanno notato una correlazione tra contenuto di Ca e di U nelle fosforiti stesse, nel senso che la quantità di U diminuirebbe passando da minerali contenenti Ca (apatiti), a minerali contenenti Ca ed Al (crandallite), ed a minerali con solo Al (wavellite).

Oltre a ciò nessuna altra prova si ha per giustificare tale sostituzione isomorfa; anzi contro di essa stanno i seguenti fatti:

1) la relativamente forte differenza di carica ionica tra Ca^{+2} ed U^{+4} , differenza tale da portare uno scompenso di cariche nel reticolo cristallino;

2) il fatto che non si conosce alcun altro minerale o composto in cui l' U sostituisca sicuramente il Ca : è anzi noto, fra gli altri, un fosfato doppio di U^{IV} e Ca ;

3) il fatto che l' U nelle apatiti può essere presente sia come U^{IV} che come U^{VI} , nel quale ultimo stato di valenza è impossibile parlare di sostituzione isomorfa.

Date queste premesse, si è cercato di vedere se era possibile decidere sperimentalmente sulla eventualità o meno di questa sostituzione.

Le esperienze sono state di tre tipi:

a) preparazioni ad alta temperatura di cloroapatiti e fluoroapatiti contenenti uranio;

b) precipitazione di fosfati di calcio da soluzioni acquose contenenti uranio;

c) esperienze di estrazione di uranio da soluzioni acquose da parte di apatite in polvere

I) *Preparazioni di apatite ad alta temperatura.*

Diverse preparazioni di cloroapatiti sono state effettuate fondendo a 1200°C fosfato di calcio in presenza di un eccesso di cloruro di calcio, e raffreddando lentamente. L'uranio è stato aggiunto sia nella forma tetravalente che in quella esavalente ed in percentuali variabili. Nelle preparazioni con U^{IV} sono state prese precauzioni per evitare la riossidazione dell' U (ambiente di azoto, introduzione di polvere di carbone nel preparato).

In ogni caso i cristalli di apatite esenti apparentemente da inclusioni di prodotti estranei contenevano meno dello 0,1% di U (dosato fluorimetricamente); nè si può escludere che l' U sia presente in qualche minutissima inclusione di uranato di calcio, che sempre si forma allorchè viene introdotto nella preparazione U^{VI} , e di UO_2 ed U_3O_8 , che si hanno usando U^{IV} . Lastre nucleari (eseguite presso il Laboratorio di Geologia Nucleare del C.N.R.N. in Pisa) hanno rivelato la presenza di centri radioattivi anche nei cristalli apparentemente più puri; tutta la attività alfa si può anzi ritenere praticamente concentrata in questi centri.

Risultati analoghi si hanno preparando fluoroapatiti per reazione allo stato solido tra miscele stechiometriche di fosfato e fluoruro di calcio.

II) *Precipitazioni di fosfati di calcio da soluzioni contenenti uranio.*

Solo in soluzioni fortemente acide il fosfato di U^{IV} è solubile; a valori del pH di qualche unità si ha un precipitato gelatinoso, che seccato ed esaminato al diffrattometro a raggi X, non mostra effetti di diffrazione evidenti.

Da soluzioni fortemente acide di fosfato di calcio e fosfato uranoso, per lenta evaporazione si ha in un primo tempo un precipitato bianco, verosimilmente di un fosfato acido di calcio, mostrandone al diffrattometro scarsa o nulla cristallinità. Successivamente, allorchè il solvente sta per essere completamente eliminato, precipita una minuta polvere verde, verosimilmente di fosfato uranoso (o di uranio e calcio), che ai raggi X presenta effetti di diffrazione, non riferibili tuttavia ad alcuna sostanza nota.

III) *Esperienze di estrazione dell'uranio da soluzioni contenenti U^{VI} ed U^{IV} da parte di polvere di cloroapatite.*

Da queste esperienze, già in parte effettuate da altri autori (p. es. Neumann), si è osservato che ad un pH circa 3 gli ioni U^{+4} ed $(UO_2)^{+2}$ vengono rapidamente precipitati mentre passa in soluzione parte dell'apatite. Dei composti gialli (U^{VI}) o verdi (U^{IV}) che si ottengono, il primo, esaminato al diffrattometro, risulta idrogenoautunite, mentre il secondo non dà effetti di diffrazione apprezzabili e verosimilmente ha la stessa natura del fosfato di U^{IV} che si ottiene per precipitazione da soluzioni di media acidità.

Come conclusioni delle nostre esperienze ci sembra di potere affermare quanto segue:

1) ad alta temperatura l'uranio sembra entrare nel reticolo delle apatiti in quantità certamente assai inferiori allo 0,1%: il fatto che tanto l' U^{IV} che l' U^{VI} si comportino praticamente nello stesso modo fa però ritenere che:

a) si tratti di inclusioni di altre sostanze contenenti uranio oppure:

b) l'uranio entri nel reticolo delle apatiti come ioni o radicali adsorbiti entro discontinuità nella struttura (ipotesi di Hendricks e Hill). I risultati delle lastre nucleari fanno tuttavia propendere per la prima ipotesi.

2) da soluzioni acquose l'uranio precipita separatamente dalla massima parte del calcio e, in presenza di apatite polverizzata, già ad un pH abbastanza acido può essere precipitato dagli ioni fosforici sotto entrambi gli stati di valenza.

Anche per la presenza di uranio nelle apatiti sedimentarie si possono quindi dare le stesse spiegazioni.