

Ц.Л. АМБАРЦУМЯН

Г.И. БАСАЛОВА

С.А. ГОРЖЕВСКАЯ

Н.Г. НАЗАРЕНКО

Р.П. ХОДЖАЕВА

 Термические
исследования
урановых
и урансодержащих
минералов

ГОСАТОМИЗДАТ

1961

Ц. Л. АМБАРЦУМЯН, Г. И. БАСАЛОВА,
С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Н. Г. НАЗАРЕНКО, Р. П. ХОДЖАЕВА

Термическим
Вещи
bury of atoms
Амбар
28/11/61

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНОВЫХ И УРАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ
В ОБЛАСТИ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

Москва 1961

АННОТАЦИЯ

В работе излагаются результаты исследования физико-химических свойств урановых и урансодержащих минералов, приводятся их эталонные кривые нагревания и дегидратации, а также данные кристаллооптического, рентгенометрического, люминесцентного и химического анализов, характеризующие изменение физических и химических свойств исследованных минералов в зависимости от температуры нагревания.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы термический анализ стал широко применяться при минералогических исследованиях. В настоящее время имеется обширная литература, в которой описана методика термического анализа и приведены дифференциальные кривые нагревания многих минералов.

В результате термоаналитических исследований урановых и урансодержащих минералов накоплен значительный фактический материал, систематизации и обобщению которого посвящена данная работа. В ней приведены эталонные кривые нагревания и дегидратации, в основном полученные самими авторами, а также использованы материалы других исследователей. В основу описания минералов положена классификация А. Г. Бетехтина. При этом сначала описаны урановые минералы, а затем — урансодержащие. Степень детальности минералогической характеристики отдельных минеральных видов неодинакова. Так, физические и химические свойства хорошо изученных минералов описаны кратко, а мало изученных — более детально. В частности, подробно описаны урансодержащие минералы из класса титано-тантало-ниобатов. В большинстве случаев эталонные кривые нагревания получены для образцов, предварительно подвергнутых детальному минералогическому изучению. В тех случаях, когда нельзя было выделить в достаточном количестве мономинеральные фракции исследуемого минерала, эталонные кривые получены не для природных минералов, а для их синтезированных аналогов.

Раздел по термическому анализу титано-тантало-ниобатов составлен Горжевской С. А., остальные разделы — Амбарцумян Ц. Л., Басаловой Г. И., Назаренко Н. Г. и Ходжаевой Р. П.

1. МЕТОДИКА РАБОТ

В процессе изучения физико-химических свойств урановых и урансодержащих минералов применялись обычные методы исследования минерального сырья. Подготовка минералов для исследований заключалась в выделении по возможности чистых мономинеральных фракций путем тщательного отбора под бинокулярным микроскопом. Отобранный чистый минерал подвергался микрохимическому, рентгенометрическому, кристаллооптическому и люминесцентному анализам в целях диагностики.

Затем записывались кривые нагревания и кривые дегидратации исследуемого минерала. Для расшифровки полученных кривых нагревания проводилось тщательное изучение порошков минерала, нагретых при заданной температуре. Дифференциальные кривые нагревания минералов записывались при помощи полярографа ПА-1 по методу, предложенному и описанному Ивановой В. П. и Биндуль Ф. Я. (1955).

Кривые нагревания титано-тантало-ниобатов сняты Рыбаковой Л. И. на пирографе системы Сыромятникова Ф. В. (1955). Дифференциальная термopapa изготовлялась из платиновой и платинородиевой проволоки диаметром 0,3 мм. Для нагревания были использованы электропечи, обеспечивающие равномерное увеличение температуры при помощи лабораторного автотрансформатора ЛАТР-1. Скорость нагревания 75—100° в 1 мин. Величина навески исследуемого образца колебалась от 50 до 100 мг. В качестве эталона использовалась предварительно прокаленная при 1100° С окись алюминия.

Кривые обезвоживания составлены на основании данных термогравиметрического (Цветков, 1951) и тензиметрического (Сыромятников, 1955) анализов. Термогравиметрическое обезвоживание титано-тантало-ниобатов проводили в токе CO_2 , чтобы исключить окисление двухвалентного железа.

Рентгенограммы получены Назаренко Н. Г. на аппарате УРС-55 в камерах диаметром 57,3 мм. Условия съемки: Fe-излучение без фильтра; $U = 24 \text{ кв}$, $I = 12 \text{ ма}$. Относительная интенсивность линий на рентгенограммах оценивалась по десятибальной шкале.

II. ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНОВЫХ И УРАНОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

1. УРАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Безводные окислы урана

Среди природных и искусственных безводных окислов урана известны соединения, кислородный коэффициент которых равен 2—3 (UO_2 — UO_3). Между UO_2 и UO_3 имеется множество промежуточных фаз (U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 и др.), литературные данные о границах устойчивости которых очень противоречивы. Опуская подробный анализ многочисленных литературных материалов по этому вопросу, приведем краткое изложение наиболее общепринятых взглядов на фазовые превращения синтетических и природных окислов урана в процессе нагревания. Фазовые превращения синтетической UO_2 в процессе нагревания зависят от условий нагревания. Нагревание UO_2 в условиях вакуума или в токе инертных газов до температуры 1200°C не сопровождается изменениями ее фазового состава. При свободном доступе кислорода UO_2 устойчива до температуры 250°C . В интервале температур 300 — 500°C отмечается окисление урана до $\text{UO}_{2,5}$. В пределах температур 500 — 900°C устойчивы фазы состава $\text{UO}_{2,5-2,67}$ (U_3O_8). Захариасен (Zachariasen, 1944) установил, что структура U_3O_8 орторомбическая с параметрами $a = 6,7 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 3,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Гренвольд (Gronvold, 1948) рассчитал следующие параметры орторомбической ячейки $a = 6,70 \text{ \AA}$, $b = 3,969 \text{ \AA}$, $c = 4,136 \text{ \AA}$. Милн (Milne, 1951), получив кристаллы закиси U_3O_8 при высокой температуре, на основании вайсенбергограмм доказал наличие в ее структуре двух гексагональных ячеек, совпадающих по оси c ($a_1 = 3,93 \text{ \AA}$, $a_2 = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \text{ \AA}$). На основании нейтронографических исследований Андерсен (Andersen, 1958) определил структуру U_3O_8 как орторомбическую. По его мнению, это соединение имеет формулу $\text{U}_2^{5+}\text{U}^{6+}\text{O}_8$ (в отличие от принятой $\text{U}^{4+}\text{U}^{6+}\text{O}_8$);

при этом допускается, что в составе U_3O_8 наряду с шестивалентным ураном присутствует U^{5+} , а не U^{4+} .

Среди природных окислов урана наиболее полно исследованы настуран и уранинит; в меньшей степени изучены урановые черни. Приняты общие формулы уранинита и настурана $l (U, Th) O_2 \times m UO_3 \cdot n PbO$ или $(U_{1-x}^{4+} U_x^{6+}) O_{2+x}$.

Отличие уранинита от настурана имеет морфологический и генетический характер. По химизму и рентгенометрическим константам они почти идентичны. До недавнего времени существовало единое мнение о структуре указанных окислов. Считалось, что ураниниту и настурану свойственна структура UO_2 , отвечающая гранецентрированной кубической решетке типа CaF_2 . Однако в работе Макарова Е. С. (1960) приведены иные данные. Изучая структуру уранинита и настурана методом нейтрографического анализа, автор установил, что они имеют примитивную, а не гранецентрированную кубическую решетку. По его мнению, атомы шестивалентного урана в уранинитах и настуранах находятся в виде уранильных групп UO_2^{2+} . В работе приведена общая формула уранинитов и настуранов в следующем виде:

$(U_{x_1}^{4+}, U_{x_2}^{6+}, Th_{x_3} Pb_{x_4} Ca_{x_5}) O_{1,90-2,50}$, где сумма атомных долей $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1$. Автор отмечает, что кислородный коэффициент в правильно рассчитанных образцах уранинитов и настуранов, по-видимому, не превышает 2,5. Полученные Макаровым данные являются оригинальными, но их следует считать предварительными, требующими последующего подтверждения. Особый интерес представляет вывод о присутствии шестивалентного урана в природных окислах в виде уранила. Подобное предположение противоречит всем существующим представлениям о природе уранила (яркая окраска, легкая растворимость, высокая химическая подвижность, люминесцентные свойства и т. д.).

Изучением изменений физико-химических свойств настурана в процессе нагревания занимались советские и зарубежные исследователи. Так, в работах Гейстека (Heystek, 1953) и Керра (Kerr, 1949—1950) приводятся кривые нагревания настурана и уранинита нескольких месторождений (без расшифровки). Конибор и Фергюсон (Conybeare, Ferguson, 1950), исследуя образцы настуранов с различной степенью окисления, отмечают, что рентгеновское изучение порошков настурана до и после нагревания в закрытой трубке дает возможность судить о степени его окисленности. Для образцов неокисленного настурана была получена дебаеграмма UO_2 до и после нагревания. Частично окисленный настуран имеет структуру UO_2 до нагревания и две фазы (UO_2 и U_3O_8) после него. Сильно окисленный настуран имеет структуру UO_2 до нагревания и U_3O_8 после него.

Брукер и Нуфильдт (Brooker, Nuffield, 1952) исследовали поведение при нагревании настуранов с различной степенью

окисленности в вакууме и при свободном доступе кислорода. Оказалось, что при нагревании до 600—700° С в вакууме образцы, содержащие до 40% UO_2 (от общего содержания урана), сохраняют кубическую структуру двуокиси с появлением слабых линий промежуточного окисла х. Эти же образцы, прокаленные с доступом воздуха, дают рентгенограмму U_3O_8 . Настураны, содержащие менее 40% UO_2 , нагретые до 600—700° С как в условиях вакуума, так и с доступом воздуха, переходят в U_3O_8 . Наши исследования полностью подтвердили данные Брукера и Нуфильда.

Настуран и уранинит

Термическому анализу были подвергнуты многочисленные образцы настуранов и уранинитов из различных месторождений, а также синтетическая UO_2 . Кривая нагревания синтетической UO_2 (рис. 1, I) характеризуется двумя последовательными экзотермическими пиками с максимумами при 350 и 430° С, соответствующими окислению четырехвалентного урана. При дальнейшем нагревании вещества до 1000° С новых термических эффектов не возникает, хотя при 600—700° С образуется новая фаза — U_3O_8 .

Исследованный уранинит из пегматитового месторождения образует крупные кристаллы (2—3 мм) черного цвета со смоляным блеском (структура кубическая, параметр решетки $a = 5,47 \text{ \AA}$). Химический анализ (табл. 1) показывает, что в уранините содержится 19,95% PbO , а также в значительных количествах присутствуют редкие земли, S, Si, Al. Микроскопическими исследованиями установлено наличие галенита в виде тончайшей эмульсионной вкрапленности в уранините.

Таблица 1
Химический состав уранинита и настурана (вес. %)

Образец	U_3O_8	CaO	MgO	PbO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	TR + Th	$\text{S}_{\text{общ}}$	MnO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	V_2O_5	H_2O	П. П. П.	Сумма
Уранинит	73,59	0,25	—	19,95	1,05	0,56	—	0,85	1,75	0,88	—	0,12	—	—	0,191	99,91
Настуран	81,79	4,50	0,87	7,51	0,72	0,50	—	1,10	—	0,15	0,56	—	0,52	—	—	98,79
»	73,0	3,28	1,68	1,73	8,24	4,10	0,87	1,73	—	—	—	0,42	0,15	—	—	94,63

На термограмме минерала (см. рис. 1, II) фиксируется экзотермическое поднятие в интервале температур 200—850° С с максимумами при 350, 580 и 720° С, обусловленное окислением урана (350 и 480° С) и серы (720° С), присутствующей в уранините в основном в виде галенита. Кривая нагревания уранинита (см. рис. 1, II) отличается от термограммы синтетической UO_2

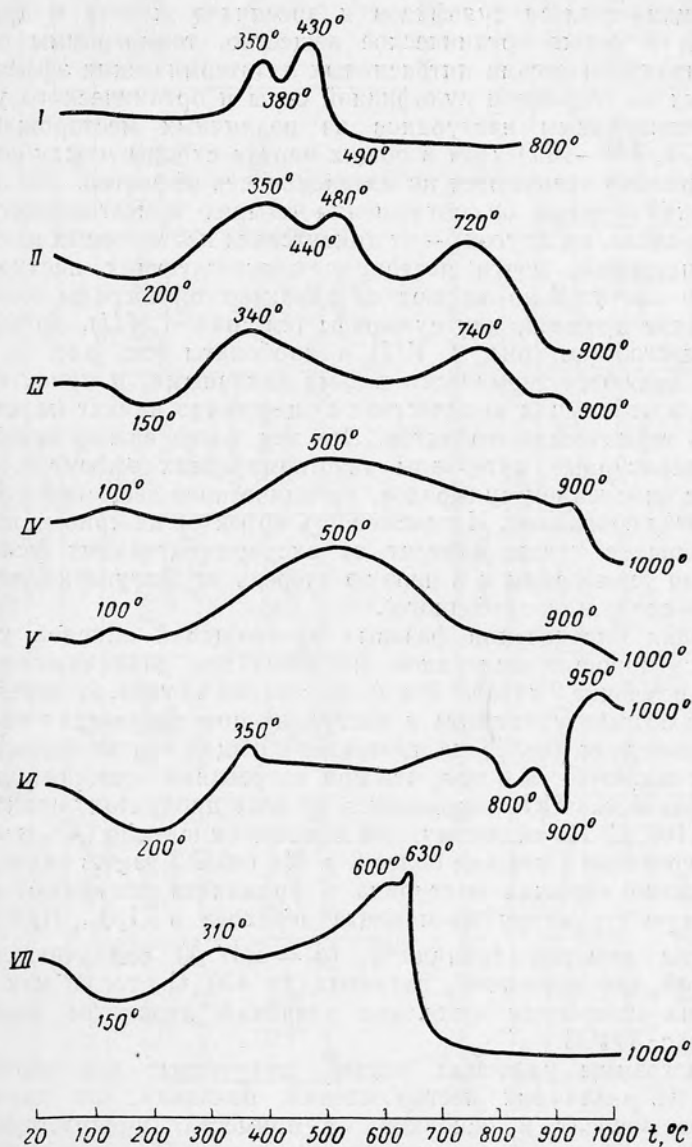


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания окислов урана:
 I — синтетическая двуокись урана; II — уранинит; III—VII — настураны.

(см. рис. 1, I) экзотермическим поднятием при 720°C , что обусловлено наличием примесей (сульфиды свинца). Для уранинитов, содержащих примеси сульфидов и арсенидов железа и других металлов, а также органическое вещество, термограммы отличаются наличием весьма интенсивных экзотермических эффектов, связанных со сгоранием сульфидной серы и органического углерода. Термограммы настуранов из различных месторождений (см. рис. 1, III—VII) хотя в общих чертах сходны между собой, но значительно отличаются по интенсивности эффектов. Это зависит, с одной стороны, от соотношения четырех- и шестивалентного урана в окисле, а с другой — от присутствия неотделимых механических примесей, почти постоянно сопутствующих настурану. Наиболее значительно влияют на характер термограмм окислов урана такие примеси, как сульфиды (см. рис. 1, III), органическое вещество (см. рис. 1, VII) и карбонаты (см. рис. 1, VI). Все они являются термически весьма активными, и присутствие их даже в небольших количествах существенно влияет на интенсивность термических эффектов. Это тем более важно отметить, что температурные интервалы экзотермических эффектов, связанных с окислением сульфидов, органического вещества и UO_2 , по существу совпадают. Интенсивность эффектов на кривых нагревания окислов также зависит от экспериментальных условий получения термограмм и в первую очередь от доступа кислорода (ограниченного или свободного).

В целях определения фазовых превращений окислов урана изучались порошки минералов, нагретых при различных температурах в течение 2 ч (табл. 2 и 3). Как видно из табл. 2, изменение фазового состава уранинита и настурана при нагревании со свободным доступом кислорода протекает в общих чертах одинаково. Отличие заключается в том, что при нагревании уранинита некоторое количество UO_2 сохраняется во всех продуктах, прокаленных до 1100°C . По-видимому, для полного окисления UO_2 необходимо нагревание в течение более 2 ч. Из табл. 2 также видно, что прокаленные порошки настурана и уранинита сохраняют свою кубическую структуру до момента перехода в U_3O_8 . При этом параметры решетки уранинита ($a = 5,47 \text{ \AA}$) сохраняются без изменений для порошков, нагретых до 400°C , тогда как для настурана отмечается снижение значений параметра решетки начиная с 300°C .

Термограммы урановых черней, полученные для образцов, взятых из различных месторождений, показали, что характер эффектов зависит в основном от примесей, присутствующих обычно в преобладающем количестве в чернях. Попытки выделить достаточное количество урановых черней в виде мономинеральной фракции не увенчались успехом.

Суммируя результаты экспериментальных исследований, полученных нами и другими авторами, необходимо отметить, что комплексные методы минералогического и физико-химического

Изменение фазового состава окислов урана в зависимости от температуры нагрева
(при свободном доступе кислорода)

Минерал	Температура, °С						
	ненагретые	100, 200	300	400	600	700	800
Уранинит	Кубическая, $a=5,47 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,47 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,47 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,47 \text{ Å}$	Кубическая, диффузионные линии U_3O_8	UO_2 + слабые линии U_3O_8	U_3O_8 + слабые линии UO_2
Настуран	Кубическая, $a=5,42 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,42 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,41 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,40 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,40 \text{ Å}$	Кубическая, $a=5,39 \text{ Å}$ + линии U_3O_8	U_3O_8

Изменение фазового состава окислов урана в зависимости от температуры нагрева
в условиях вакуума

Минерал	Температура, °С						
	ненагретые	100, 200	300	400	600	700	800
Уранинит	Структура UO_2 , $a=5,47 \text{ Å}$	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений
Настуран	Структура UO_2 , $a=5,42 \text{ Å}$	То же	То же	То же	То же	Структура UO_2 + слабые линии U_3O_8	$UO_2 + U_3O_8$

анализов при изучении окислов урана являются единственно правильными, позволяющими достоверно определить превращения в окислах в процессе нагревания. Термограммы, полученные для мономинеральных образцов урановых окислов, могут служить как для их диагностики, так и для определения относительной степени окисленности урана в исследованных образцах. Однако присутствие в природных окислах урана неотделимых примесей в большинстве случаев снижает роль термического анализа как средства диагностики и определения фазового состава самих окислов, но позволяет с большой точностью диагностировать минералогический состав примесей.

Простые гидроокислы урана

Простые гидроокислы урана рассматриваются как члены системы $\text{UO}_2\text{—UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ с небольшим количеством радиогенного свинца. В подавляющем большинстве случаев простые гидроокислы урана состоят из UO_3 и H_2O , причем число молекул воды колеблется от 1 до 2,5—3. Были подвергнуты термическому анализу многочисленные образцы синтетических и природных гидроокислов урана из различных месторождений. В литературе мало сведений по термическому разложению природных гидроокислов урана, в то время как синтетические гидроокислы довольно широко освещены в отечественной и иностранной литературе.

Характеризуя синтетические гидроокислы урана, Кац и Рабинович (1954) указывают, что известны следующие три гидрата трехокси урана в твердом состоянии:

1. Полугидрат урана ($\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется в виде моноклинных игольчатых кристаллов оранжевого цвета; его можно получить нагреванием дигидрата трехокси урана в воде до $310\text{—}315^\circ\text{C}$, а также гидратацией оранжево-желтой трехокси урана при $350\text{—}380^\circ\text{C}$. Полное обезвоживание моногидрата происходит при его нагревании до $500\text{—}550^\circ\text{C}$ с образованием красной трехокси урана, которая при 700°C переходит в U_3O_8 .

2. Моногидрат урана $\text{UO}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ получен в виде желтых и оранжево-желтых кристаллов, для которых характерны четыре кристаллические модификации и одна аморфная. Моногидрат образуется при нагревании до 100°C дигидрата урана. Экспериментально установлено, что все четыре кристаллографические модификации моногидрата весьма устойчивы при низких температурах; дегидратация этого соединения начинается при 125°C и полностью завершается при 450°C .

3. Дигидрат трехокси ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получен в двух модификациях — α и β . Размеры элементарных ячеек β -формы моногидрата и дигидрата различаются менее чем на 0,5%, на основании чего делается вывод о цеолитном характере второй молекулы воды. Дигидрат, подобно моногидрату, устойчив при комнатной температуре. Кац и Рабинович (1954) отмечают также, что непосредственная гидратация трехокси приводит к образованию продук-

тов, содержащих до 2,5 молекул воды. Даусон (Dawson, 1956), исследуя систему $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$, отмечает, что при действии воды на трехокись урана получаются гидроокислы со следующим составом: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Резюмируя имеющиеся литературные данные о синтезированных гидроокислах шестивалентного урана, можно отметить следующие факты:

1) безводная трехокись урана при соприкосновении с водой легко гидратируется с образованием гидратов состава $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

2) содержание воды колеблется от 0,5 до 2,5 молекул (для n наиболее характерны следующие значения: 0,5; 1,5; 2,0 и 2,5);

3) гидраты трехоксида урана, содержащие более 2,5 молекул воды, не получены в лабораторных условиях;

4) окраска синтетических гидратов UO_3 различная и в значительной степени зависит от способа их получения, однако намечается общая тенденция изменения цвета от более темных тонов для моногидратных соединений к более светлым для гидратов, богатых водой. Так, для полугидрата характерна оранжевая окраска, для моногидрата — оранжево-желтая, а для дигидрата — светло-желтая.

Среди природных простых гидроокислов урана в настоящее время достаточно четко выделяются две группы, аналогичные по составу, но отличающиеся по структуре: аморфные и кристаллические гидроокислы.

Гидронастуран ($\text{U}_{1-x}^{4+}\text{U}_x^{6+}\text{O}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Гидронастуран впервые выделен и описан Гецевой Р. В. (1956) как частично окисленный и гидратированный настуран (табл. 6). Минерал имеет черный цвет (встречаются разновидности от булочно-зеленого цвета до почти прозрачного); блеск — сильный стеклянный; излом — раковистый; хрупкий; твердость варьирует от 4,4 до 2,7; удельный вес 4,66—4,3; не люминесцирует; под микроскопом в проходящем свете полупрозрачный зеленовато-коричневый до почти прозрачного буровато-зеленого; показатель преломления колеблется от 1,781 до 1,734; рентгеноаморфен; на порошковом фоне фиксируются на сильном фоне отдельные диффузные линии структуры UO_2 .

Кривая нагревания гидронастурана (рис. 2, обр. № 4414/1) характеризуется одним эндотермическим и одним экзотермическим эффектами. Эндотермическое погружение ступенчатое с максимумами при 135 и 185° С; оно обусловлено удалением гигроскопической воды (табл. 4). Пологое экзотермическое поднятие в интервале 280—850° С связано с окислением четырехвалентного урана и образованием кристаллической U_3O_8 (табл. 5).

Термограмма гидронастурана отличается от термограммы настурана более интенсивным эндотермическим эффектом дегидратации и менее интенсивным экзотермическим эффектом окисления. Фазовые превращения обоих минералов при нагревании в температурном интервале выше 600—700° С одинаковы.

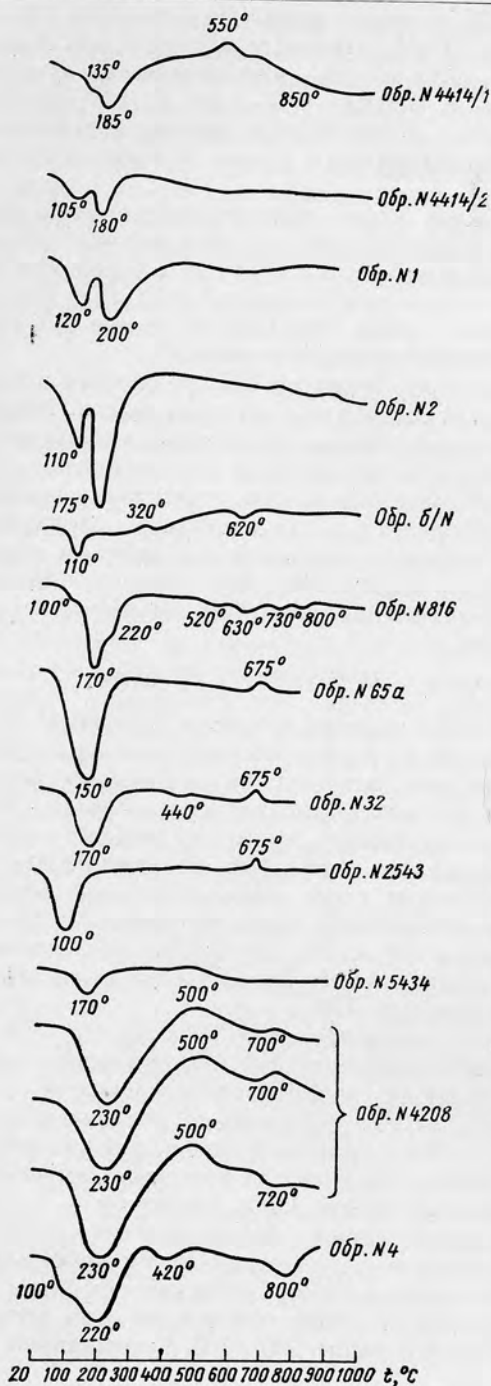


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания гидроокислов урана:

обр. № 4414/1 — гидронастуран; обр. № 4414/2 и 1 — ургит; обр. № 2 — искусственный ургит; обр. б/Н — янтинит (Гиймен и Протас, 1959); обр. № 816 — беккерелит; обр. № 65а, 32, 2543, 4208 — сложные гидроокислы урана и свинца; обр. № 4 — ураносферит.

Таблица 4

Тензиметрическое
обезвоживание
гидронастурана

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—100	3,5
100—200	3,5
200—300	0,8
300—400	0
400—500	0
Сумма	7,8

Таблица 5

Изменение физических свойств гидронастурана
в зависимости от температуры нагревания

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Nm	Цвет порошка	Структура
1	20	1,780	Зеленова- то-серый	Аморфная
2	100—300	1,780	Зеленова- то-серый	»
3	400	Изотроп- ный	Темно- бурый	»
4	600	Изотроп- ный	Темно- бурый	U_3O_8

Ургит $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ургит впервые выделен и описан Гецевой Р. В. (1956). Это название собирательное и включает ряд простых аморфных гидроокислов шестивалентного урана, замещающих гидронастуран

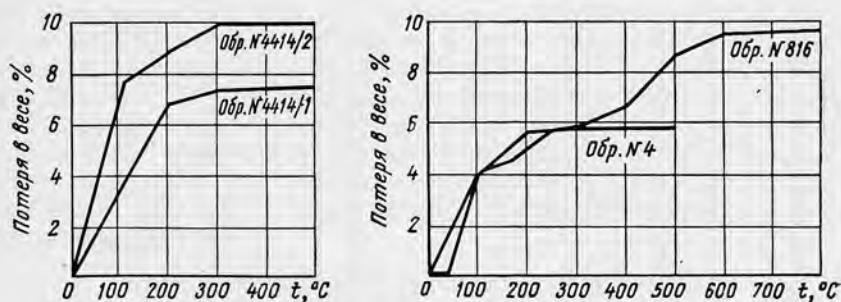


Рис. 3. Кривые обезвоживания гидроокислов урана:

обр. № 4414/1 — гидронастуран; обр. № 4414/2 — ургит; обр. № 816 — беккерелит;
обр. № 4 — ураносферит.

(табл. 7). Ургит образует плотные аморфные массы, почки, сферолиты. Цвет его от буровато- и оранжево-желтого до светло-желтого; он прозрачен, имеет сильный стеклянный блеск; излом раковистый; хрупкий; люминесцентными свойствами не обладает; под микроскопом в проходящем свете лимонно-желтый до оранжево-желтого; изотропный до слабополяризующего с двулучепреломлением, достигающим до 0,003—0,005, с волнистым и сферолитовым погасанием; показатель преломления 1,656—1,724; удельный вес 3,8—4,09; твердость 2,5—3; рентгеноаморфен.

Кривые нагревания (рис. 2, обр. № 4414/2 и 1) ургита с различным количеством воды отличаются лишь интенсивностью эффектов. На термограмме фиксируются два эндотермических

Т а б л и ц а 6

Химический состав гидронастурана (Гецева Р. В., Цыбульская М. С.) *

№ образца	UO ₂	UO ₃	PbO	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	CuO	Bi ₂ O ₃	Сумма	Формула по молекулярным отношениям урана и воды
1017	72,83	2,56	6,25	4,87	1,26	4,32	1,60	3,60	—	—	—	—	97,29	UO ₂ + x · 1,4H ₂ O
1011	71,01	2,45	8,83	4,36	0,80	5,68	1,96	4,55	—	—	—	—	99,64	UO ₂ + x · 1,7H ₂ O
4414/1	11,98	65,89	6,06	7,86	4,95	—	0,85	1,96	0,09	0,08	0,08	—	100,1	3UO _{2,83} · 5H ₂ O

* Работа находится в печати.

Т а б л и ц а 7

Химический состав урита (Гецева Р. В., Цыбульская М. С. и др.) *

№ образца	UO ₂	PbO	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Bi ₂ O ₃	ППП	Сумма
4414/2	82,13	3,46	9,94	1,80	—	0,55	0,28	0,63	0,30	—	99,189
1009	70,08	3,32	10,65	2,00	1,20	6,00	1,00	4,50	—	—	98,75
25	84,3	0,46	11,40	1,50	—	0,26	—	0,54*	0,44	—	98,90
4208-3	80,21	4,3	9,0	0,59	—	—	—	0,31	0,45	4,5	99,36

* Работа находится в печати.

Таблица 8

Тензиметрическое
обезвоживание ургита
[обр. № 4414/2]

$t, ^\circ\text{C}$	Потери в весе, %
20—100	5,83
100—200	3,08
200—300	1,03
300—400	0
400—500	0
С у м м а	9,94

Таблица 9

Изменение физических свойств ургита
в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Np	Цвет порошка	Структура
1	20	а) 1,666 б) 1,724	а) Желтый *	а) Аморфная
2	100—	а) 1,78 б) 1,78	а) Оранжевый	б) »
3	300	а) 1,78 б) 1,78	а) Оранжевый	а) Аморфная
4	400	а) 1,78 б) 1,78	а) Красный	б) »
5	600	а) Темно- красный	а) Красный	а) Аморфная
6	600	а) Изо- тропные	б) »	б) »
7	600	То же	а) Темно- красный	а) Структура
8	600	То же	б) То же	б) »
9	800	»	а) Черный	»
10	800	»	б) »	»

* а) и б) — желтая и оранжевая разновидности ургита.

эффекта при 100—120° С и 150—200° С, обусловленных удалением воды. Термоаналитические исследования показывают, что аморфные гидроокислы в процессе нагревания претерпевают большие изменения. В интервале температур 50—100° С удаляется 1 молекула воды (табл. 8, рис. 3), 100—200° С — 0,5 молекулы и 200°—300° С — 0,5 молекулы с образованием аморфной безводной трехокси урана оранжево-красного цвета, которая при 600° С переходит в черную кристаллическую U_3O_8 (табл. 9). Изменение окраски и структуры минерала можно использовать как диагностический признак, позволяющий отличить гидроокислы урана от его силикатов.

Янтинит $2\text{UO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{UO}_2 \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 10,56\text{H}_2\text{O}$)

Гиймен и Протас (Guillemin, Protas, 1959) исследовали янтинит исчерне-фиолетового цвета со стекляннм и субметаллическим блеском, полупрозрачный; черта фиолетовая; твердость 2—3; удельный вес 5,16; двуосный, отрицательный, $2V = 58 \pm 5^\circ$; плеохроирует; $Np = 1,685 \pm 0,002$ (бесцветный); $Nm = 1,91 \pm 0,01$ (пурпурный); $Ng = 1,93 \pm 0,01$ (фиолетовый). По данным химического анализа описанный янтинит содержит 90,1% $\text{UO}_{2,84}$ и 9,90% воды. На основании пересчета химического анализа авторами (Guillemin, Protas, 1959) вычислена формула в виде $\text{UO}_{2,84} \cdot 1,76 \text{H}_2\text{O}$ или $\text{UO}_2 \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 10,56\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, в отличие от Скупа (Schoep, 1925), допускающего, что весь уран в янтините четырехвалентный, Гиймен и Протас (Guillemin, Protas, 1959) считают, что в янтините содержится уран как в четырехвалентной, так и в шестивалентной форме. Эта точка зрения, подтвержденная данными термического анализа (небольшой пик окисления UO_2), видимо, является более правильной.

Дифференциальная кривая нагревания янтинита (см. рис. 2, обр. б/Н) характеризуется наличием интенсивного эндотермического эффекта дегидратации (при 90—150° С) и незначительного экзотермического поднятия (при 320° С), отвечающего окислению четырехвалентного урана; небольшой эндотермический эффект (630° С), по-видимому, вызван диссоциацией UO_3 с образованием U_3O_8 .

Скупит $4\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Скупит (шепит) является продуктом превращения настурана в зоне окисления гидротермальных месторождений урана.

Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, образуя таблитчатые кристаллы. Цвет лимонно-желтый до темно-желтого. Показатели преломления $N_g = 1,735$, $N_m = 1,714$ и $N_p = 1,690$. Приводимые данные физико-химического изучения скупита заимствованы из работы Протаса (Protas, 1959). Исследованный им скупит кристаллизуется в орторомбической сингонии. Параметры решетки: $a = 14,23 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 16,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 14,62 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (табл. 10); цвет желтый с различными оттенками; двуосный, отри-

Таблица 10

Рентгенометрические константы скупита
[Си-излучение]

Скупит природный		Скупит искусственный	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
Оч. сильн.	7,34	Сильн.	7,37
Слаб.	3,65	Слаб.	3,69
Средн.	3,57	Средн.	3,59
»	3,47	»	3,52
Оч. сильн.	3,22	Оч. сильн.	3,24
Слаб.	3,13	Слаб.	3,17
Средн.	2,56	Средн.	2,57
Слаб.	2,44	—	—
Оч. сильн.	2,09	Оч. слаб.	2,10
»	2,06	Слаб.	2,05
Средн.	2,01	»	2,02
»	1,984	»	1,969
Слаб.	1,829	—	—
»	1,801	Оч. слаб.	1,792
Оч. сильн.	1,753	»	1,751

цательный, $2V = 89^\circ$; плеохроизм сильный от бесцветного по N_p до желтого по N_g и N_m . Показатели преломления колеблются в зависимости от содержания воды: $N_p = 1,690 - 1,708$, $N_m = 1,714 - 1,720$, $N_g = 1,735 - 1,739$.

По данным химического анализа, синтезированный минерал содержит 88,65% UO_3 и 11,35% H_2O .

На кривой нагревания искусственного скупита (рис. 4, 1) фиксируется несколько эндотермических эффектов. Интенсивные

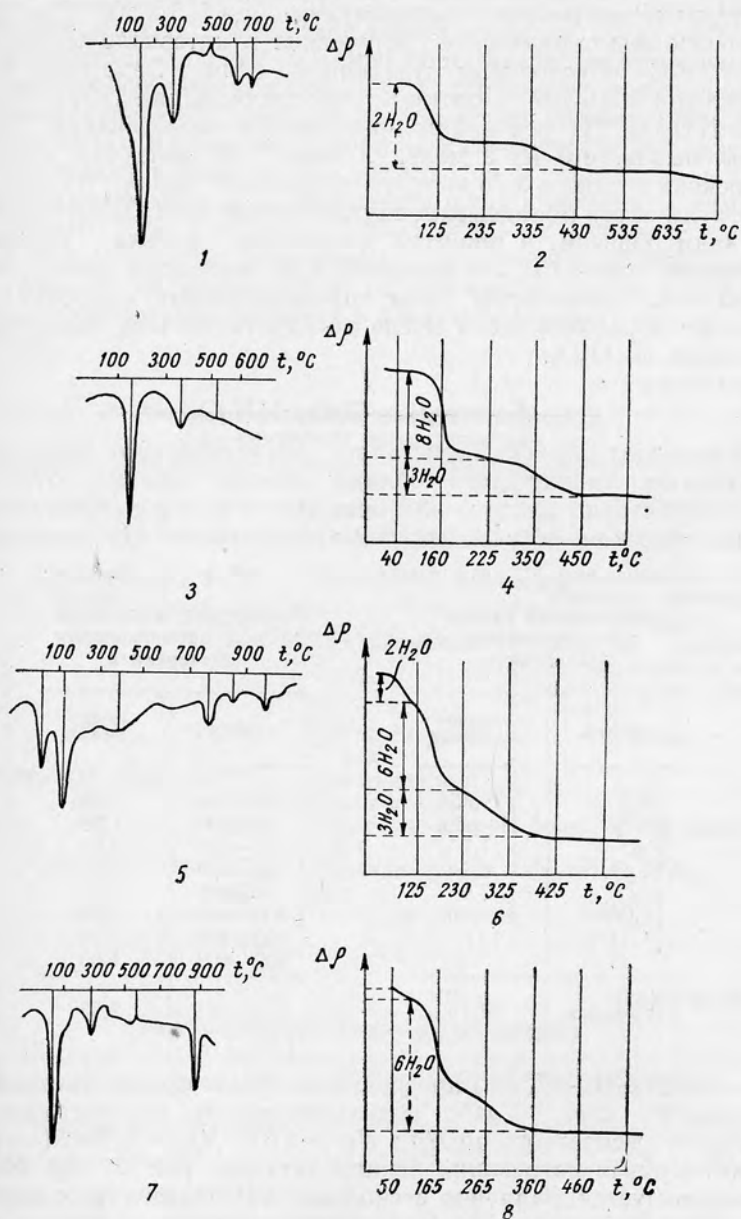


Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания и обезвоживания искусственных гидроокислов урана (Протас, 1959):

1 и 2 — скупит; 3 и 4 — кальциевый беккерелит; 5 и 6 — биллетит; 7 и 8 — фурмарьерит.

эндотермические реакции с максимумами при 125 и 300° С, а также небольшое эндотермическое погружение в интервале температур 400—500° С обусловлены удалением воды. Эндотермический эффект при 600—700° С соответствует диссоциации UO_3 с образованием U_3O_8 . На основании проведенных исследований Протас сделал вывод, что из 2 молекул воды 1,25 молекулы является гигроскопической, а 0,75 — конституционной водой. В соответствии с этим автор приписывает скупиту формулу $\text{U}_4\text{O}_9(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в процессе нагревания скупита в интервале температур 60—175° С удаляется 1,25 молекулы воды, 335—450° С — 0,75 молекулы воды, представленных гидроксильной группой. Образовавшийся после дегидратации UO_3 выше 600° С переходит в U_3O_8 .

Беккерелит $7\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Беккерелит образует кристаллы призматического, игольчатого и удлиненно-таблитчатого облика, обычно мелкие, буровато-желтого, янтарно-желтого или оранжевого цвета с сильным стекляннм блеском. Изученный беккерелит (табл. 11) представлен

Таблица 11

Химический состав
исследованного
беккерелита

Окислы	Содержание, вес. %
UO_3	79,35
SiO_2	Не обн.
CaO	1,7
Fe_2O_3	0,5
PbO	3,6
$\text{H}_2\text{O}_{110+}$	Не обн.
П. П. П.	12
Сумма	97,15

Таблица 12

Результаты тензиметрического обезвоживания беккерелита

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—75	2,50
75—100	1,50
100—180	0,62
180—250	1,10
250—300	0,20
300—400	0,70
400—500	1,90
500—600	1,00
Сумма	9,52

мелкими (0,005—0,5 мм) прозрачными таблитчатыми кристаллами оранжевого цвета. Слабо плеохроирует от золотисто-желтого по N_g до бесцветного по N_p ; $N_g > 1,78$, $N_p = 1,754$; $(-)2V = 30^\circ$. Кривая нагревания беккерелита (см. рис. 2, обр. № 816) характеризуется наличием нескольких эндотермических эффектов различной интенсивности. Первый эндотермический эффект имеет ступенчатый характер. Небольшой уступ при 100° С соответствует началу дегидратации минерала (табл. 12), он переходит в интенсивное эндотермическое погружение с максимумом при 170° С и уступом при 220° С, соответствующим ступенчатому обезвожи-

ванию беккерелита. Небольшое эндотермическое погружение при 520° С отражает удаление последней порции воды. Эндотермическая реакция при температуре 600—700° С соответствует диссоциации безводной трехокси урана с последующим образованием U_3O_8 (табл. 13 и 14). Кривые нагревания и обезвоживания показывают, что дегидратация беккерелита происходит в несколько стадий. Основное количество воды выделяется в три приема: при температуре 20—100° С — 5 молекул, 100—250° С — 2 молекулы и 400—600° С — 3 молекулы, по-видимому, представленной гидроксильной группой. В соответствии со сказанным более правильно формулу беккерелита выразить в следующем виде: $7UO_3(OH)_6 \times 8H_2O$.

Т а б л и ц а 13

Изменение физических свойств беккерелита
в зависимости от температуры

№ опыта	t, °C	Np	Цвет	Структура
1	Непрока- ленный	1,754	Оранжевый	Кристаллическая ром- бической сингонии
2	100	1,754	»	Без изменений
3	150	1,774	Темно-оранжевый	Изменение интенсив- ности линий и меж- плоскостных рас- стояний
4	200	>1,774	Золотисто-крас- ный	То же
5	300, 400, 500	>1,774	Медно-красный	»
6	600	>1,774	Темно-красный	»
7	700	>1,774	Коричнево-крас- ный	Более четкие линии
8	800, 900	Непрозрач- ный	Смоляно-черный	Структура U_3O_8
9	1100	Непрозрач- ный	»	»

Т а б л и ц а 14

Рентгенометрические данные беккерелита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		300		900	
I	d/n	I	d/n	I	d/n
Слаб.	7,17	Сильн.	3,48	6	4,09
»	4,01	Средн.	3,39	1	3,71
»	3,80	Оч. сильн.	2,02	8	3,36
»	3,61	Сильн.	2,44	1	2,85
Сильн.	3,51	»	1,91	9	2,60
Оч. сильн.	3,17	Слаб.	1,68	6	2,05
Средн.	2,52	»	1,51	2	1,96

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		300		900	
I	d/n	I	d/n	I	d/n
Средн.	2,04	—	—	7	1,93
»	1,99	—	—	10	1,75
»	1,94	—	—	4	1,70
»	1,81	—	—	5	1,57
Слаб.	1,61	—	—	3	1,55
—	—	—	—	3	1,42
—	—	—	—	5	1,41
—	—	—	—	3	1,37
—	—	—	—	4	1,31
—	—	—	—	2	1,29
—	—	—	—	9	1,27
—	—	—	—	4	1,23
—	—	—	—	3	1,22
—	—	—	—	2	1,21
—	—	—	—	6	1,12
—	—	—	—	6	1,09
—	—	—	—	5	1,089
—	—	—	—	5	1,08
—	—	—	—	6	1,07
—	—	—	—	5	1,06
—	—	—	—	6	1,03
—	—	—	—	3	0,99
—	—	—	—	10	0,98

Кальциевый беккерелит $\text{CaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

В литературе, кроме собственно беккерелита, состоящего из UO_3 и воды, описаны беккерелиты сложного состава, содержащие наряду с ураном свинец (свинцовый беккерелит) и кальций (кальциевый беккерелит) (табл. 15). Кальциевый беккерелит установлен Протасом (Protas, 1959). Минерал кристаллизуется

Таблица 15

Химический состав природного и искусственного кальциевого беккерелита

Окислы	Содержание (исследование), вес. %		Содержание (расчет), вес. %
	природный	искусственный	
UO_3	86,57	87,14	87,11
CaO	2,78	2,73	2,84
H_2O	10,16	10,39	10,04
С у м м а	99,51	100,26	100,00

в орторомбической сингонии; параметры решетки: $a = 13,86 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 12,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 14,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (табл. 16); цвет от желтого до янтарного; удельный вес $5,12 \pm 0,02$; двуосный, отрицательный, $2V = 32 \pm 3^\circ$, удлинение положительное; плеохроизм от бесцветного по Np до желтого по Nm и Ng ; показатели преломления $Np = 1,725$, $Nm = 1,815$, $Ng = 1,825$.

Т а б л и ц а 16

Данные рентгенометрического изучения кальцевого беккерелита
[Си-излучение]

Искусственный		Природный		Искусственный		Природный	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
Оч. сильн.	7,48	Оч. сильн.	7,54	Оч. сильн.	3,20	Оч. сильн.	3,21
Средн.	6,59	Средн.	6,59	Средн.	3,14	»	3,15
»	6,22	»	6,22	»	3,10	—	—
»	6,05	»	6,05	»	2,97	Средн.	2,97
»	5,81	—	—	»	2,85	Средн.	2,86
Сильн.	4,78	—	—	Средн.	2,67	—	—
Средн.	4,71	Средн.	4,71	»	2,58	Средн.	2,58
Сильн.	4,40	—	—	»	2,54	»	2,55
»	4,05	—	—	»	2,49	—	—
»	3,92	—	—	»	2,45	—	—
»	3,84	—	—	»	2,38	Средн.	2,40
Средн.	3,73	Средн.	3,74	»	2,31	»	2,31
»	3,61	—	—	»	2,25	—	—
Оч. сильн.	3,55	Оч. сильн.	3,55	»	2,21	Сильн.	2,22
Средн.	3,46	Средн.	3,47	Сильн.	2,12	—	—
»	3,39	»	3,40	Средн.	2,07	Средн.	2,07
				»	2,04	»	2,04
				»	2,02	»	2,02
				»	2,00	»	2,00

Кривая дегидратации искусственного кальцевого беккерелита (см. рис. 4, 4) показывает, что при температуре $140\text{--}240^\circ \text{C}$ выделяется 8 молекул воды, при $300\text{--}450^\circ \text{C}$ — 3 молекулы, представленные гидроксильной группой. Согласно этим данным беккерелит имеет формулу $\text{CaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Дегидратация минерала завершается при 450°C образованием UO_3 , которая при температуре $600\text{--}700^\circ \text{C}$ переходит в U_3O_8 .

Сложные гидроокислы урана

Гидроокислы урана и свинца

Известные в настоящее время минералы из класса гидроокислов урана не исчерпывают всего многообразия существующих в природе минеральных видов, состоящих из UO_3 , PbO и H_2O .

Полученный нами материал и имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о существовании большого числа минеральных видов из класса гидроокислов с различным содержанием UO_3 , PbO и H_2O . Содержание PbO в них колеблется от долей процента до 22%. Гидроокислы с более высоким содержанием свинца пока не описаны. Минералы с высоким содержанием PbO (20—22%) встречаются сравнительно редко.

Авторами было исследовано более десяти образцов гидроокислов урана и свинца, отобранных из штучных образцов (табл. 17). По внешнему виду это ярко окрашенные в желтовато-оранжевые и красно-оранжевые тона скрытокристаллические плотные массы с жирным блеском. Для исследования отбирались под бинокулярной лупой разновидности, имеющие одинаковые физические свойства (окраску, оптические константы и др.). В табл. 18 приведены результаты микрохимического анализа. Пересчет химического состава исследованных образцов на 100% (с вычетом механических примесей) позволил установить химическую формулу гидроокислов (табл. 19). Из табл. 19 видно, что в анализированных гидроокислах урана и свинца содержание UO_3 колеблется от 85,37 до 75,26; PbO — от 19,72 до 5,05 и H_2O — от 11,25 до 5,02.

Рентгенометрический анализ показал, что дебаграммы образцов № 2543, 4740 и 5434 (табл. 20) сходны между собой и с рентгенограммой минерала С (Frondel, 1956). Рентгенограммы остальных пяти образцов (табл. 21) идентичны между собой и сходны с порошковой диаграммой минерала А.

Термограммы сложных гидроокислов урана и свинца (см. рис. 2, обр. № 65а — 4208) однотипны и характеризуются наличием одной интенсивной эндотермической реакции в интервале температур 100—300°С, обусловленной удалением воды. На кривых нагревания имеются незначительные экзотермические пики при 600—700°С, соответствующие кристаллизации U_3O_8 .

Термогравиметрический анализ (табл. 22) показывает, что при нагревании гидроокислов урана и свинца до 100—400°С происходит постепенное удаление воды. Полное удаление воды приводит к образованию безводной трехокиси урана, которая при 500—600°С переходит в U_3O_8 . Нагревание исследованных образцов сопровождается изменением их цвета, кристаллооптических и рентгенометрических констант. Для гидроокислов, окрашенных в ярко-желтые и оранжево-красные тона, при нагревании до 400°С характерно появление кирпично-красной окраски, а при 600—800°С — темно-коричневой или черной под влиянием образования U_3O_8 .

В результате изучения физико-химических свойств свинцово-урановых гидроокислов авторы подтвердили высказанное Мелковым В. Г. (1957) предположение о существовании непрерывного ряда соединений, относящихся к тройной системе $\text{UO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и характеризующихся переменным содержанием UO_3 , PbO и H_2O . Подтверждением этого предположения служат также описанные

Физические свойства свинцово-урановых гидроокислов

№ образца	Макроскопические				Микроскопические		
	цвет	блеск	прозрачность	агрегаты	цвет	Nm	плеохроизм
2543	Оранжево-красный	Матовый	Непрозрачный	Плотные массы	Желтовато-бурый	≥ 1,780	Отсутствует
65a	Ярко-оранжевый	Жирный	»	То же	Бурый	~ 1,780	»
4208-1	Красно-оранжевый	Стеклянный	Полупрозрачный	»	»	> 1,780	»
4740	Ярко-желтый	Восковой	В осколках просвечивает	»	Темно-бурый	> 1,780	»
32	Желтовато-оранжевый	Стеклянный	Полупрозрачный	»	Желтый	~ 1,780	»
4208	Ярко-желтый	Жирный	Непрозрачный	»	Желто-бурый	1,760	»

Химический состав сложных свинцово-урановых гидроокислов

№ образца	Содержание окислов, вес. %									
	UO ₃	PbO	BaO	Bi ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	H ₂ O	Сумма
5434	74,98	18,5	0,6	0,55	0,08	0,15	0,2	—	5,0	100,06
2543	75,30	13,2	—	—	0,75	2,80	—	0,1	5,9	99,45
4208-1	80,15	11,0	0,3	0,3	—	0,9	—	—	7,5	100,15
4740	75,91	8,86	0,05	—	0,45	0,95	0,35	0,15	12,0	99,72
4737	83,15	7,0	0,15	0,50	—	0,70	—	—	8,0	99,5
32	75,19	5,7	—	2,0	0,31	0,40	3,1	—	11,5	99,5
65a	70,5	11,25	0,3	0,3	0,90	3,10	0,4	0,7	10,5	99,15
4208-3	80,21	4,3	0,45	—	—	0,59	0,31	—	9,0	99,36

Таблица 19

Пересчет данных химического анализа ураново-свинцовых гидроокислов

№ образца	UO ₃		PbO + BaO + + Bi ₂ O ₃		H ₂ O		Химическая формула
	вес. %	молекуляр- ные коли- чества	вес. %	молекуляр- ные коли- чества	вес. %	молекуляр- ные коли- чества	
5434	75,26	263	19,72	88	5,02	278	3UO ₃ ·PbO·3H ₂ O
2543	79,77	278	13,98	62	6,25	347	4UO ₃ ·PbO·6H ₂ O
65a	77,69	271	12,39	55	9,92	551	5UO ₃ ·PbO·10H ₂ O
4208-1	80,75	282	11,69	52	7,56	420	5UO ₃ ·PbO·14H ₂ O
4740	79,91	279	9,46	42	10,63	590	7UO ₃ ·PbO·13H ₂ O
4737	84,16	294	7,74	34	8,10	450	9UO ₃ ·PbO·13H ₂ O
32	80,51	281	8,24	36	11,25	625	8UO ₃ ·PbO·17H ₂ O
4208-3	85,37	298	5,05	22	9,58	532	13UO ₃ ·PbO·24H ₂ O

Таблица 20

Данные рентгенометрических исследований
свинцово-урановых гидроокислов

Обр. № 2543		Обр. № 5434		Обр. № 4740		Минерал С	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	—	—	—	—	5	6,95
—	—	—	—	—	—	1	5,85
—	—	1	4,06	—	—	1	4,12
—	—	2	3,79	2	3,79	—	—
8	3,45	8	3,46	6	3,44	10	3,46
10	3,09	8	3,09	6	3,09	10	3,09
—	—	2	2,71	—	—	1	2,77
—	—	3	2,27	—	—	2	2,29
7	2,125	2	2,12	—	—	—	—
5	2,004	4	1,97	4	1,99	5	1,99
7	1,925	7	1,92	5	1,92	6	1,916
6	1,729	7	1,73	5	1,73	6	1,73
3	1,686	1	1,69	4	1,67	4	1,673
2	1,558	3	1,51	—	—	2	1,548
1	1,521	—	—	—	—	—	—
1	1,416	—	—	—	—	—	—
1	1,398	1	1,384	2	1,39	2	1,38
—	—	4	1,347	2	1,35	1	1,35
2	1,317	5	1,314	3	1,31	2	1,30
3	1,287	4	1,293	3	1,288	2	1,28
1	1,225	—	—	—	—	—	—
1	1,193	—	—	—	—	—	—
2	1,139	—	—	3	1,14	—	—

Данные рентгенометрических исследований свинцово-урановых гидроокислов

Обр. № 32		Обр. № 65а		Обр. № 4208-1		Обр. № 4208-3		Обр. № 4737		Беккерелит	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Слаб.	7,17
Средн.	3,95	—	—	—	—	—	—	—	—	»	4,01
—	—	1	3,87	—	—	—	—	—	—	»	3,80
Сильн.	3,51	9	3,54	Сильн.	3,49	Сильн.	3,50	Сильн.	3,50	»	3,61
»	3,37	10	—	—	—	Сильн.	—	—	—	Сильн.	3,51
»	3,17	10	3,22	Сильн.	3,14	Сильн.	3,17	Сильн.	3,14	Оч. сил.	3,17
—	—	1	2,91	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2	2,02	Оч. слаб.	2,50	Оч. слаб.	2,55	Оч. слаб.	2,50	Средн.	2,52
—	—	6	1,98	Слаб.	2,01	Слаб.	2,04	Слаб.	2,02	»	2,04
—	—	4	1,884	»	1,94	»	1,969	»	1,94	»	1,94
—	—	6	1,717	Слаб.	1,75	Слаб.	1,782	Слаб.	1,764	»	1,81
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Слаб.	1,61

Результаты термогравиметрического обезвоживания гидроокислов урана и свинца

t, °C	Потеря в весе различных образцов, %					
	65а	32	2543	5434	4740	4737
20—50	2,0	2,1	2,0	3,0	2,22	4,00
50—100	3,0	2,9	3,5	—	3,85	3,20
100—200	2,0	2,4	0,4	0,5	2,75	2,00
200—300	0,8	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0
300—400	2,0	2,6	0,2	1,5	2,1	0,10
С у м м а	9,8	10,8	6,5	5,0	10,92	9,3
					8,5	
						10,2

в литературе свинцово-урановые гидроокислы, химический состав которых не укладывается в формулы ранее описанных гидроокислов. Так, минерал У описан Палачем и Берманом (Palach и Bergman, 1933) как свинцово-урановое соединение, близкое к кюриту, а вандендрисшеит описан Торо (Thoreau, 1947) как водный уранат свинца неопределенного состава. Минералы масюит, ришетит и т. д. описаны как водные уранаты свинца. В работе Фронделя (Frondel, 1956), посвященной изучению минерального состава гуммита, приведены результаты большого числа анализов водных окислов урана и свинца и наряду с известными гидроокислами урана и свинца описаны новые минеральные виды, как, например, минералы А и С и т. д. В настоящее время природа соединений, содержащих наряду с трехокисью урана окислы других минералов, неясна. Авторы попытались внести некоторую ясность в этот вопрос и сочли возможным изложить в настоящей работе некоторые свои соображения, возникшие при обобщении полученных экспериментальных данных.

Прежде всего необходимо отметить, что искусственные уранаты Pb, Bi, Ca и других элементов и гидроокислы урана по многим физическим и химическим свойствам сходны между собой. Как те, так и другие окрашены в яркие оранжево-желтые и оранжево-красные цвета, легко растворимы в кислотах, обладают высокими показателями преломления, большим удельным весом и т. д. Вследствие этого в практической работе трудно провести грань между уранатами и гидроокислами урана. Однако между ними имеются и весьма существенные отличия. Это прежде всего касается термической устойчивости сложных гидроокислов урана и уранатов.

Как показали наши исследования, гидроокислы термически неустойчивы. При нагревании после дегидратации в интервале температур 100—400° С происходит диссоциация трехокси урана с образованием U_3O_8 . Этот процесс нами фиксировался при термическом разложении всех гидроокислов урана и свинца независимо от количества PbO, входящей в их состав (содержание PbO в природных гидроокислах урана и свинца колеблется от долей процента до 20—22%). Что касается уранатов двухвалентных элементов, то они термически весьма устойчивы и до 1100—1200° С почти не претерпевают каких-либо фазовых превращений (не считая перехода от одной модификации в другую). Наиболее благоприятными условиями образования уранатов свинца является нагревание PbO и UO_3 (или нитратов, карбонатов и ацетатов урана) в интервале температур 600—700° С. Из этого следует, что если природное соединение урана представлено уранатом, то нагревание до 600—700° С не должно сопровождаться какими-либо существенными изменениями его фазового состава. Следовательно, образование закиси-окси урана при термическом разложении соединений (500—700° С), в состав которых входят окислы шестивалентного урана и PbO, свидетельствует о том, что они не являются

соединениями типа уранатов и могут быть отнесены к сложным гидроокислам урана и свинца. Для проверки высказанных предположений проводились экспериментальные работы в целях получения синтетических уранатов свинца. Оказалось, что при нагревании до температуры 600—700° С смеси дегидрата UO_3 и PbO , взятых в различных весовых количествах, получаются неодинаковые результаты. Если соотношение $\text{PbO} : \text{UO}_3$ не превышает 1 : 5, то образования уранатов свинца не происходит, а UO_3 переходит в U_3O_8 . При большем содержании PbO (до 1 : 1) происходит образование уранатов свинца, которые можно фиксировать рентгенометрически. В то же время U_3O_8 в этих продуктах не была обнаружена. Следовательно, отсутствие уранатов в исследованных природных гидроокислах и продуктах их термического разложения объясняется, по-видимому, недостаточно высоким содержанием PbO .

Фурмарьерит $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Фурмарьерит встречается в виде мелких таблитчатых и изометрических кристаллов оранжево-красного цвета, прозрачный; блеск алмазный; удельный вес 5,69—6,04; люминесценция отсутствует; двуосный; отрицательный, $2V$ большой; показатели преломления: $N_g = 1,940$, $N_m = 1,920$, $N_p = 1,850$; плеохроизм от бесцветного по N_p до бледно-желтого по N_m и темно-желтого по N_g .

Ниже приводятся результаты физико-химических исследований Протасом (Protas, 1959) искусственного фурмарьерита (табл. 23).

Т а б л и ц а 23

Химический состав искусственного фурмарьерита

Окислы	$\frac{\text{U}}{\text{Pb}} = 7$	$\frac{\text{U}}{\text{Pb}} = 8$	$\frac{\text{U}}{\text{Pb}} = 9$
UO_3	76,42	77,45	77,49
PbO	15,67	14,87	14,38
H_2O	7,21	7,41	7,63
С у м м а	99,30	99,73	99,48

Кривая нагревания (см. рис. 4, 7) имеет несколько эндотермических эффектов с пиками при 60, 290, 590 и 880° С. Первые три эффекта связаны с удалением воды (см. рис. 4, 8); эндотермический эффект при 880° С, по-видимому, связан с плавлением безводной окиси урана и свинца.

Билльетит $\text{BaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ba} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

Билльетит впервые был описан Вассом в 1947 г. как водный уранат бария. Скуп и Страдио (Schoep, Stradiot, 1949) считают его разновидностью беккерелита, в которой барий заместил часть урана (табл. 24).

Т а б л и ц а 24
Химический состав билльетита [вес. %]

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	82,88	83,08
BaO	7,41	7,38
H_2O	9,56	9,54

Протас (Protas, 1959) исследовал искусственный билльетит орторомбической сингонии со следующими параметрами: $a = 13,98 \text{ \AA}$, $b = 12,08 \text{ \AA}$, $c = 15,06 \text{ \AA}$; синтезированный минерал двусный; отрицательный, $2V = 35^\circ$; $Np = 1,730$, $Nm = 1,810$, $Ng = 1,815$; плеохроизм ясно выраженный от бесцветного по Np до желтого по Nm и Ng ; удельный вес $5,18 \pm 0,05$.

На кривой нагревания искусственного билльетита (см. рис. 4, 5) имеется несколько эндотермических эффектов с максимумами при 60, 115, 390, 780, 850, 980° С. Первые три эффекта, согласно данным дегидратации (см. рис. 4, 6) и по аналогии с беккерелитом, связаны с дегидратацией. Природа эффектов при 780, 850 и 980° С неясна. Как показывает кривая дегидратации искусственного билльетита в температурном интервале 60—125° С удаляется 2 молекулы воды, 125—230° С — 6 молекул и 230—425° С — 3 молекулы, или $(\text{OH})_6$. На основании этих данных Протас (Protas, 1959) приписывает билльетиту формулу $\text{Ba U}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \times 8\text{H}_2\text{O}$.

Ураносферит $2\text{UO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ураносферит — минерал довольно редкий, изучен пока мало. Он встречается в виде мелких кристаллов или плотных землистых скоплений. Удельный вес его 6,36; твердость 2—3; оптически положительный; двусный; $2V$ очень большой; $Ng = 2,05$, $Np = 1,955$.

Исследованный образец (табл. 25) образует плотные массы яично-желтого цвета с жирным блеском; полупрозрачный до непрозрачного. Удельный вес 6,12. В препарате под микроскопом наблюдаются субмикроскопические зерна со слабым двупреломлением желтовато-зеленого цвета. Показатели преломления больше 1,780;

Таблица 25

Химический состав исследованного ураносферита

Оксиды	Содержание (исследование)		Содержание (расчет), вес. %
	вес. %	пересчет на 100%	
UO ₃	49,08	51,2	52,39
Bi ₂ O ₃	40,17	42,16	42,67
PbO	0,90	0,94	
SiO ₂	1,093	—	—
CaO	0,30	—	—
CuO	0,87	—	—
Fe ₂ O ₃	0,67	—	—
Al ₂ O ₃	0,50	—	—
P ₂ O ₅	1,05	—	—
H ₂ O	5,50	5,7	4,94
Сумма	100,133	—	100,00

Таблица 26

Термогравиметрическое обезвоживание ураносферита

t, °C	Потери в весе, %
20—50	0,00
50—100	3,90
100—150	0,95
150—200	0,75
200—300	0,10
300—400	0,00
Сумма	5,70

рентгеноаморфен. Пересчет результатов химического анализа показывает, что исследованный ураносферит имеет формулу $2\text{UO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ *.

Термогравиметрически (табл. 26) установлено, что примерно 2 молекулы воды удаляются при температуре 50—100° С. Оставшаяся часть воды удаляется постепенно при 150—300° С.

Кривая нагревания ураносферита (см. рис. 2, обр. № 4) характеризуется тремя эндотермическими эффектами. Первый эффект, наиболее интенсивный, со ступенчатой остановкой при 110° С и максимумом при 220° С. Этот эффект соответствует дегидратации минерала. Вторая эндотермическая реакция с максимумом при 480° С, по-видимому, обусловлена распадом безводной окиси урана и висмута. Третий эндотермический эффект при 800° С вызван спеканием вещества, которое при 1000° С плавится без разложения.

Рентгенометрическим анализом установлено, что как природный минерал, так и продукты его нагревания при 100, 200, 300 и 400° С рентгеноаморфны (табл. 27). После нагревания при 600° С на порошкограммах появляются линии, отвечающие кубической решетке с параметром $a = 5,60 \text{ \AA}$. Кубическая структура характерна и для порошков минерала, прокаленных до 1000° С. Продукты, полученные при нагревании ураносферита в интервале температур 600—900° С, в течение нескольких минут полностью растворяются в разбавленной соляной кислоте. Анализ хими-

* Избыточное содержание воды в исследованном ураносферите по сравнению с теоретическим, по-видимому, связано с аморфным состоянием минерала, обуславливающим поглощение гигроскопической влаги.

ческих и физических свойств показал, что полученный продукт является уранатом висмута.

Т а б л и ц а 27

Данные рентгенометрических исследований ураносферита

Ураносферит при температуре (° С)			Синтетический уранат висмута	
20—400	600, 900, 1000		I	d/n
	I	d/n		
Рентгеноаморфен	10	3,24	10	3,24
	6	2,815	6	2,82
	8	1,989	8	1,99
	8	1,70	8	1,699
	6	1,285	6	1,286
	4	1,256	6	1,254
	6	1,143	6	1,151
	6	1,079	6	1,080
$a = 5,60 \text{ \AA}$			$a = 5,60 \text{ \AA}$	

Для проверки указанного предположения были проведены дополнительные экспериментальные работы, а именно: эквимольные количества Bi_2O_3 и дигидрата шестивалентного урана нагревали при 700°C в течение 8 ч. Полученный продукт красно-оранжевого цвета имел структуру, сходную со структурой прокаленного при 700°C ураносферита с параметром решетки $a = 5,60 \text{ \AA}$. При этом порошкограммы обоих веществ были идентичны (как по интенсивности линий, так и по величине межплоскостных расстояний).

Т а б л и ц а 28

Изменение цвета и структуры ураносферита при нагревании

t, °C	Цвет	Рентгенометрические данные
20	Бледно-желтый	Рентгеноаморфен
100—300	Бледно-оранжево-желтый	»
400—500	Ярко-оранжевый	»
600	Темно-оранжевый	Кубическая решетка с параметром $a=5,60 \text{ \AA}$
800	Красно-оранжевый	То же
900	Шоколадный	»
1000 *	Коричневый	»

* Вещество плавится.

При нагревании до 400°C происходит удаление воды; образовавшаяся безводная окись урана и висмута при 480°C распадается на UO_3 и Bi_2O_3 . Все эти продукты так же, как и исходный минерал, рентгеноаморфны (табл. 28). При нагревании до 600°C

начинается реакция в твердой фазе между UO_3 и Bi_2O_3 , в результате которой образуется уранат висмута. Нагретый до 800°C уранат висмута спекается, а при 1000°C плавится без разложения.

Анализ опубликованного в литературе и полученного авторами материала по гидроокислам урана позволяет сделать следующие выводы:

1. Природные простые гидроокислы урана можно разделить на две параллельные группы — кристаллические и аморфные. К первой относятся янтинит, скупит, параскупит, беккерелит; ко второй — гидронастуран и ургит. Как те, так и другие содержат от 1,5 до 2,5 молекул воды и до 5% PbO .

2. Сложные свинцово-урановые гидроокислы представляют собой непрерывный ряд соединений в системе $\text{UO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где содержание PbO колеблется от долей процента до 20%, а содержание воды — от 5 до 12%. Наиболее часто в природе встречаются дигидраты урана и свинца.

3. Все гидроокислы урана при нагревании легко отдают воду. Обезвоживание обычно носит ступенчатый характер и завершается образованием безводных окислов урана и свинца (UO_3 , PbO).

4. Некоторые кристаллические гидроокислы урана в отличие от аморфных наряду с молекулами воды содержат ионы гидроксила. В соответствии с этим обезвоживание кристаллических гидроокислов завершается при более высокой температуре (примерно 500 — 600°C), чем обезвоживание аморфных гидроокислов (300 — 400°C).

5. При термическом разложении простых кристаллических гидроокислов урана переход безводной трехокси урана в закись-окись происходит при температуре 700 — 800°C , тогда как для аморфных гидроокислов температура диссоциации трехокси урана примерно равна 500 — 600°C .

6. Гидраты окислов урана и свинца представляют собой сложные окислы, а не уранаты свинца (что доказано экспериментально). Из числа исследованных нами минералов к соединениям типа уранатов, по-видимому, можно отнести ураносферит.

7. Дифференциальные кривые нагревания гидроокислов урана позволяют судить о наличии в их составе четырехвалентного урана. Если в гидроокислах присутствует четырехвалентный уран, на кривых фиксируется экзотермический эффект, отражающий его окисление.

8. Конечным продуктом термического разложения простых гидроокислов урана (в интервале температур 600 — 1000°C) является U_3O_8 . При более высоких температурах (выше 1100°C) она переходит в UO_2 .

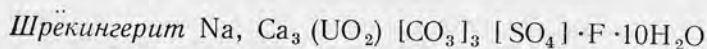
9. Конечными продуктами термического разложения сложных свинцово-урановых гидроокислов являются U_3O_8 (или UO_2 при температуре выше 1100°C) и PbO .

10. Конечным продуктом термического разложения урано-сферита является уранат висмута; он устойчив до момента плавления (1000° С).

11. Температура плавления простых гидроокислов урана, свободных от примесей, равна 2170° С. Присутствие примесей даже в небольших количествах (2—5%) значительно снижает температуру плавления гидроокислов.

Карбонаты и сульфат-карбонаты урана

В настоящее время известно более четырнадцать видов карбонатов и сульфат-карбонатов урана; большая часть из них изучена мало. Литературные сведения по результатам термического анализа карбонатов урана исчерпываются работами Бекка (Beck, 1950) и Протаса (Protas, 1959). В работе Бекка, посвященной термоаналитическому изучению большой группы карбонатов, приведены кривые нагревания шрёкингерита, ураноталлита и рётзерфор-дина, в работе Протаса — термограмма виартита.



Среди карбонатов урана наиболее распространенным минералом является шрёкингерит.

Термическому анализу были подвергнуты многочисленные образцы шрёкингерита из различных месторождений. Эталонная термограмма получена для минерала, представленного зелено-вато-желтыми таблитчатыми кристаллами (табл. 29). Он имеет

Т а б л и ц а 29

Химический состав шрёкингерита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
Na ₂ O	3,04	3,43
CaO	19,10	18,91
UO ₃	31,96	32,21
SO ₃	9,20	9,02
CO ₂	14,60	14,86
F	1,91	2,14
H ₂ O	19,90	20,27
С у м м а	99,71	100,84

перламутровый блеск; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мк) люминесценция сильная голубовато-зеленая; оптически двуосный, отрицательный, 2V малый (5—10°); $N_m = 1,540$.

Дифференциальная кривая нагревания шрёкингерита (рис. 5, обр. № 1, 2, 3) характеризуется несколькими эффектами. Первая,

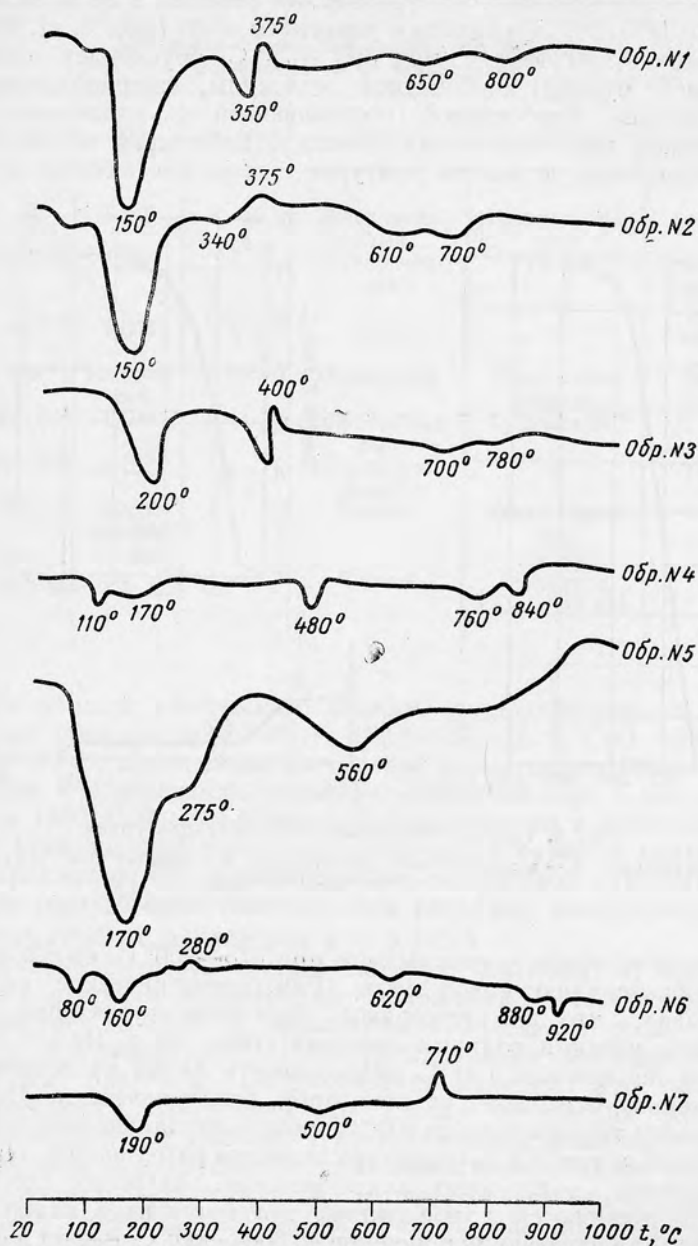


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания карбонатов урана:
 обр. № 1, 2, 3 — шрёкингерит; обр. № 4 — ураноталлит (Бекк, 1950);
 обр. № 5 — ураноталлит искусственный; обр. № 6 — виартит (Гиймен
 и Протас, 1959); обр. № 7 — рётцерфордин (Бекк, 1950).

наиболее интенсивная эндотермическая реакция в интервале температур 100—200° С связана с удалением воды (рис. 6, а). Второй эндотермический эффект (при 350—375° С) обусловлен распадом безводной сульфат-карбонатной молекулы, сопровождавшимся диссоциацией карбонатной составляющей с удалением CO_2 . Отмеченная эндотермическая реакция, небольшая по интенсивности, но очень четкая по контурам, сменяется небольшим экзо-

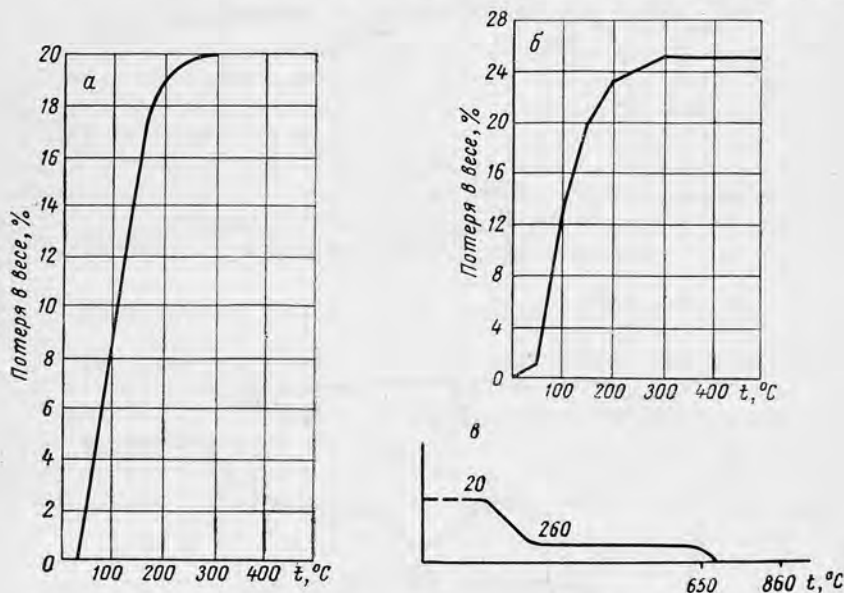


Рис. 6. Кривые обезвоживания карбонатов урана:

а — шрёкингерит; б — искусственный ураноталлит; в — виартит (по Джуллемину и Протасу, 1959).

термическим пиком с максимумом при 375—400° С, соответствующим образованию новой фазы. Рентгенометрическое изучение показывает, что для природного минерала характерна дебаеграмма с четкими тонкими линиями (табл. 30 и 31).

При температуре 100° С интенсивность линий на дебаеграмме значительно ослабевает, а некоторые линии исчезают. По мере повышения температуры до 300° С происходит дальнейшее ослабление линий, а при 325° С структура вещества разрушается. На рентгенограммах, полученных для порошков, нагретых при 450—500° С, появляются новые линии, приобретающие наибольшую четкость при нагревании порошков до 800—960° С. Расчет дебаеграммы показал, что вновь образовавшаяся структура соответствует кубической решетке ураната кальция с параметром $a = 5,38\text{—}5,39 \text{ \AA}$.

Изменение физических свойств шрёкингерита
в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Nm	$2V, \text{град}$	Цвет	Структура	Люминесценция
1	20	1,540	5—10	Зеленовато-желтый	Кристаллическая	Сильная
2	200	1,606	2	Тускло-желтый	То же	Ослабление интенсивности
3	320	1,606	2	То же	»	Слабая
4	350	Изотропный	—	Оранжевый	Разрушение решетки	Очень слабая
5	400—600	1,698	—	Ярко-оранжевый	Кубическая	Не люминесцирует
6	700—900	1,767	—	Тускло-оранжевый	»	То же
7	1000	Непрозрачный	—	Желтый	Новая структура	»
8	1200	То же	—	»	То же	»
9	1250	»	—	Черный	Структура UO_2 , $a=5,44\text{Å}$	»

При помощи химического анализа в прокаленном до 800°C продукте обнаружено 2,97% F, 13,5% SO_3 , 28% CaO , 52% UO_3 и 3,1% Na_2O . Дальнейшее нагревание вещества до $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$ приводит к образованию сульфат-ураната кальция и натрия.

При 1250°C уранат плавится с образованием в расплаве двух слоев. Нижний слой имеет зеленовато-серую окраску, верхний — ярко-оранжевую. На рентгенограмме, полученной для охлажденного до твердой фазы нижнего слоя расплава, фиксируются четкие линии UO_2 с параметром $a = 5,445\text{ Å}$.

Изучение фазового состава летучих компонентов, выделяющихся в процессе термического разложения, показало, что при температуре $20\text{—}100^\circ\text{C}$ выделяются 4 молекулы воды, $100\text{—}200^\circ\text{C}$ — 5,5 молекулы; полная дегидратация завершается при 250°C (см. рис. 6, а). Обезвоживание минерала (см. табл. 30) сопровождается изменением его цвета, оптических констант и люминесцентных свойств. Кристаллическая решетка соединения при этом не разрушается, хотя интенсивность линий на дебаеграмме значительно снижается. Это свидетельствует о цеолитном характере воды шрёкингерита. Разрушение кристаллической решетки минерала начинается при 350°C в связи с распадом карбонатной молекулы и удалением 14,6% CO_2 (определено тензиметрически). Одновременно с этим значительно снижается интенсивность люминесценции до полного ее исчезновения.

Данные рентгенометрических исследований шрёкингерита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		1000		1100	
		I	d/n	I	d/n
10	4,74	3	14,46	3	15,56
2	4,56	1/2	5,79	2	5,37
3	4,14	1	4,74	4	4,82
2	3,99	1	4,09	2	4,10
3	3,57	1	3,46	4	3,18
3	3,34	1	3,27	4	2,97
3	3,15	7	3,19	4	2,91
2	3,06	5	2,93	4	2,71
10	2,86	4	2,67	3	2,49
5	2,76	1	2,48	3	2,40
1	2,60	1	2,10	3	2,18
1	2,52	3	1,94	3	2,06
5	2,39	3	1,90	1	2,0
1	2,35	4	1,84	1	1,97
4	2,29	2	1,79	1	1,91
2	2,26	1	1,70	4	1,87
1	2,17	1	1,66	2	1,84
2	2,12	5	1,62	4	1,70
5	2,05	1	1,56	4	1,66
3	1,98	1	1,40	3	1,64
6	1,89	1	1,35	1	1,61
6	1,81	1	1,30	1	1,57
4	1,79	1	1,25	3	1,47
1	1,69	1	1,23	1	1,45
2	1,67	2	1,22	1	1,39
1	1,61	1	1,20	2	1,31
3	1,56	2	1,12	2	1,27
1	1,54	6	1,10	2	1,25
2	1,51	7	1,04	1	1,23
2	1,48	3	1,03	1	1,21
1	1,36	1	1,01	2	1,14
2	1,33	2	1,00	2	1,11
1	1,30	—	—	2	1,09
1	1,28	—	—	2	1,08
3	1,26	—	—	3	1,04
1	1,21	—	—	3	1,02
1	1,17	—	—	4	—
2	1,15	—	—	—	—
3	1,10	—	—	—	—
2	1,09	—	—	—	—

Ураноталлит $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 - 11\text{H}_2\text{O}$

Ураноталлит встречается в виде мелкокристаллических, радиальнолучистых, почковидных и чешуйчатых агрегатов желто-зеленого цвета; блеск стеклянный; удельный вес 2,1—2,4; люминесценция яркая голубовато-зеленая (типа шрёкингерита).

Для проведения полного комплекса физико-химических исследований авторы не располагали достаточным количеством природного ураноталлита мономинеральной фракции, поэтому изучался синтетический водный карбонат урана и кальция.

Т а б л и ц а 32

Химический состав синтетического ураноталлита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
CaO	15,2	16,58
UO ₃	39,2	41,20
CO ₂	20,6	19,02
H ₂ O	25,0	23,20
С у м м а	100,0	100,00

Т а б л и ц а 33

Результаты термогравиметрического анализа синтетического ураноталлита

t, °C	Потеря в весе, %
20—50	1,0
50—100	12,0
100—150	7,0
150—200	3,0
200—250	1,0
250—300	1,0
300—400	7,7
400—500	8,8
500—600	4,4
600—900	0

25% H₂O

20,9% CO₂

Полученное соединение (табл. 32) отличается от природного минерала более высоким содержанием воды; свежесажженный карбонат под микроскопом изотропен, $N = 1,535$, люминесценция отсутствует; после нагревания при 40° С в течение 1 ч люминесценция в ультрафиолетовых лучах (200—400 мик) сильная голубовато-зеленая (тип шрёкингерита). Рентгенометрический анализ показал, что исследованный синтетический карбонат имеет структуру ураноталлита (либегита).

Кривая нагревания природного ураноталлита (см. рис. 5, обр. № 4) получена Бекком (Беск, 1950) для образца из месторождения Иохимсталль (образец химически не анализировался). На термограмме имеется пять эндотермических эффектов при 110, 175, 475, 750 и 890° С, которые автором не расшифрованы. Лишь указывается, что рентгенограммы конечных продуктов термического разложения ураноталлита и шрёкингерита совершенно идентичны. Полученная нами термограмма для синтетического карбоната урана и кальция (см. рис. 5, обр. № 5) отличается от кривой нагревания природного минерала (см. рис. 5, обр. № 4) тем, что на ней отсутствуют эндотермические эффекты при 750 и 890° С, по-видимому, связанные с наличием примеси доломита.

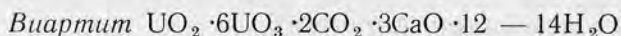
Термогравиметрическим анализом синтетического ураноталлита установлено (табл. 33), что 6 молекул воды выделяется

при 50—100° С, 4 молекулы — при 100—200° С; полная дегидратация завершается при 300° С. В интервале температур 300—600° С выделяется 20,9% CO₂. В процессе нагревания при различных температурах меняются цвет, структура и люминесцентные свойства карбоната. Результаты изучения этих свойств приведены в табл. 34. На основании проведенных исследований термограмма ураноталлита расшифровывается следующим образом: первая эндотермическая реакция связана с удалением цеолитной воды. При этом отмечается увеличение показателей преломления вещества, но структура соединения не изменяется. Разрушение кристаллической решетки наступает в момент декарбонатизации (300—600° С) с последующим образованием ураната кальция, рентгенограмма которого совершенно идентична порошкограмме шрёкингерита, нагретого до 900—1100° С.

Таблица 34

Изменение физических свойств синтетического ураноталлита в зависимости от температуры

№ опыта	t, °С	N	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,535	Желтый с зеленоватым оттенком	Кристаллическая, типичная для ураноталлита	Отсутствует
2	50	1,567	То же	Без изменений	Сильная
3	200	1,600	Ярко-желтый	То же	»
4	300	—	Желтый	Разрушение структуры	Отсутствует
5	400, 500, 600	—	»	Новая структура	То же
6	700—1000	1,767	Оранжево-желтый	То же	—



Виартит, описанный в 1959 г. Гийменом и Протасом (Guillemín, Protas, 1959), имеет следующие физические свойства: черный и фиолетово-черный цвет, черта коричнево-фиолетовая; блеск от матового на поверхности излома до стеклянного и субметаллического на плоскости излома; непрозрачный до полупрозрачного; твердость 3—4; удельный вес $4,69 \pm 0,003$; кристаллизуется в орторомбической сингонии; $a = 11,25 \text{ \AA}$, $b = 7,08 \text{ \AA}$, $c = 20,98 \text{ \AA}$, $a = b : c = 1,588 : 2,963$; оптически двусосный, отрицательный, $2V = 48^\circ$; удлинение отрицательное; N_p не измерено, $N_m = 1,89 \pm 0,02$, $N_g = 1,91 \pm 0,02$; плеохроизм от серого по N_p до фиолетового по N_m и лавандово-синего по N_g .

После пересчета результатов химического анализа авторы предложили следующую формулу для виартита: $\text{UO}_2 \cdot 6\text{UO}_3 \times$

$\times 2,9\text{CaO} \cdot 1,8\text{CO}_2 \cdot 11,4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 35). В отличие от известных до настоящего времени карбонатов виартит наряду с шестивалентным ураном содержит четырехвалентный уран.

Т а б л и ц а 35

Химический анализ виартита

Окислы	Обр. № 1		Обр. № 2	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества
UO ₃	70,6	0,246	70,7	0,247
UO ₂	10,7	0,040	10,1	0,037
CaO	6,6	0,120	6,3	0,111
CO ₂	3,6	0,075	3,4	0,069
H ₂ O	8,4	0,467	9,7	0,539
С у м м а	100,0		100,2	

Полученная термограмма (см. рис. 5, обр. № 6) характеризуется несколькими эффектами. Эндотермические пики с максимумом при 80 и 160° С связаны с удалением воды. Небольшое экзотермическое поднятие при 280° С обусловлено окислением присутствующего в составе минерала четырехвалентного урана. Эндотермическая реакция при 630° С соответствует декарбонатизации и переходу UO₃ в U₃O₈.

Рётзерфордин UO₂CO₃

Редко встречающийся карбонат урана — рётзерфордин — относится к числу мало изученных урановых минералов. Бекком (Beck, 1950) получена термограмма рётзерфордина из месторождения Морогоро (Мадагаскар). На ней фиксируется один эндотермический эффект с максимумом при 190° С (см. рис. 5, обр. № 7), по-видимому, связанный с диссоциацией карбоната и образованием безводной трехокси урана. Небольшое эндотермическое погружение при 540° С может быть обусловлено диссоциацией UO₃, а экзотермический эффект при 725° С — кристаллизацией U₃O₈.

Сульфаты урана

Сульфаты урана из-за исключительно легкой растворимости в природе встречаются редко.

В настоящее время в литературе описано восемь минеральных видов; из них термическому анализу подвергнуты уранопилит, циппент и иоганнит.

Уранопилит $6\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Исследованный уранопилит (табл. 36) образует мелкочешуйчатые агрегаты канареечно-желтого цвета со слабым зеленоватым оттенком; блеск шелковистый; твердость 1,75; удельный вес 3,9—4,2; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мкм) люминесценция желтовато-зеленая (типа отенита). Под микроскопом представлен мелкими призматическими кристаллами или радиально-лучистыми скоплениями золотисто-желтого цвета; угасание косое, $c : Ng = 26^\circ$; оптически двусосный, положительный; удлинение отрицательное; плеохроизм едва заметен; интерференционные окраски аномальные в сине-зеленых тонах; показатели преломления $N_g = 1,632\text{—}1,624$, $N_p = 1,620\text{—}1,612$.

Т а б л и ц а 36

Химический состав уранопилита		
Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	80,01	82,34
SO_3	4,4	3,84
SiO_2	0,9	—
H_2O	14,6	13,82
С у м м а	99,91	100,0

Т а б л и ц а 37

Результаты тензиметрического обезвоживания уранопилита	
$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—50	0
50—100	3,20
100—200	9,85
200—300	0,95
300—400	0,60
400—500	0
С у м м а	14,60

На кривой нагревания уранопилита (рис. 7, обр. № 201, 2, 76, 1) имеются два интенсивных эндотермических эффекта: первый (при 100—300° С) связан с удалением кристаллизационной воды, второй (при 600—800° С) соответствует диссоциации безводного сульфата урана на UO_3 и SO_3 . Кривая дегидратации уранопилита (рис. 8, а) показывает, что выделение воды начинается при 50° С. При температуре 50—100° С удаляется 3,5 молекулы воды, 11 молекул удаляется при 100—200° С. Полная дегидратация минерала завершается при 400° С (табл. 37) с образованием безводного сульфата урана. Дальнейшее нагревание до 600—800° С сопровождается диссоциацией сульфата урана с удалением SO_3 и концентрацией в твердой фазе U_3O_8 .

Химический анализ показал, что в продукте, нагретом до 400° С, содержится 93,8% U_3O_8 и 5,2% SO_3 , а в продукте, нагретом до 800° С, — 99,5% U_3O_8 и следы серы.

Рентгенометрическим анализом установлено, что четкая структура уранопилита (табл. 38) после нагревания до 100—200° С разрушается; одновременно минерал теряет свои люминесцентные свойства.

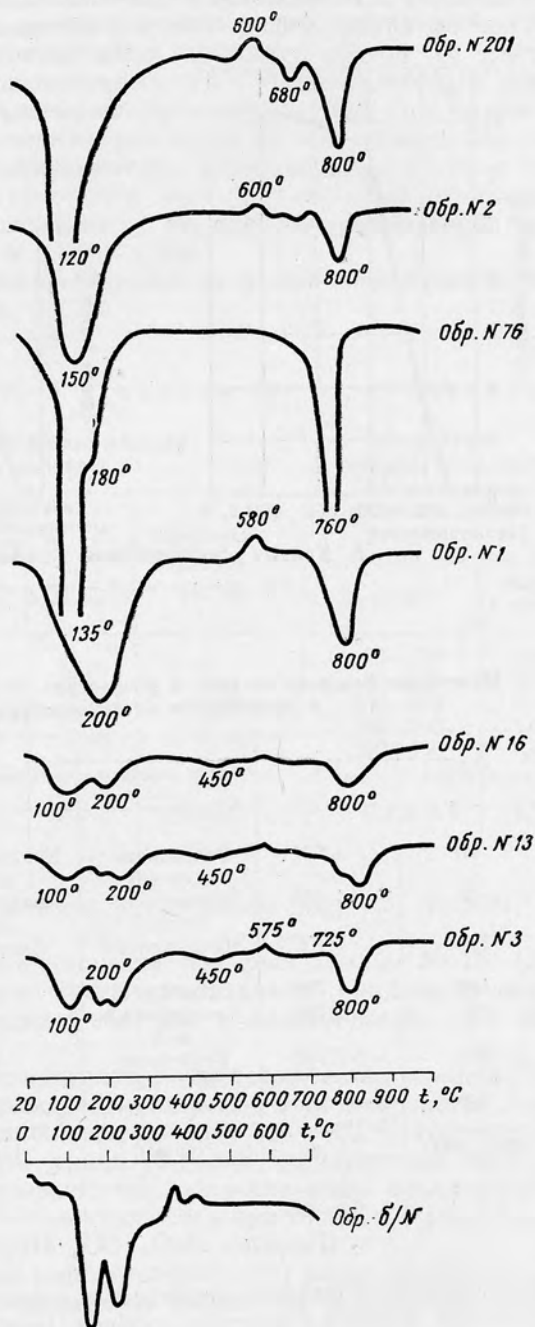


Рис. 7. Дифференциальные кривые нагревания сульфатов урана:

обр. № 201, 2, 76 и 1 — уранопилит; обр. № 16, 13 и 3 — циппеит; обр. 6/№ — иоганнит (Гиймен и Перриот, 1956).

Термические исследования уранопилита показывают, что в процессе нагревания физические и химические составы минерала значительно меняются. Яркоокрашенный исходный сульфат, легко растворяющийся в воде, после нагревания до 800°C переходит в темноокрашенный U_3O_8 .

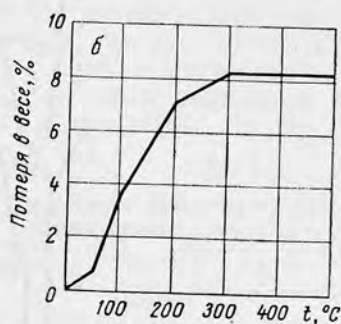
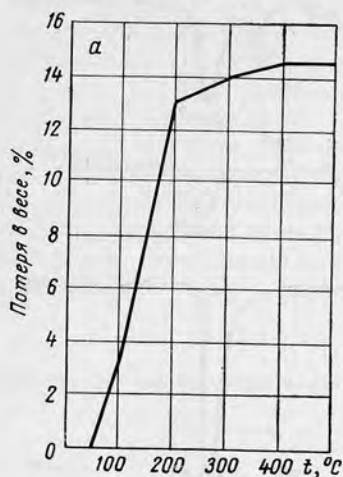


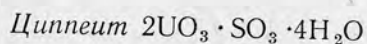
Рис. 8. Кривые обезвоживания сульфатов урана:

a — уранопилит; *б* — цинпеит.

Таблица 38

Изменение фазового состава и физических свойств уранопилита в зависимости от температуры

№ опыта	$t^{\circ}\text{C}$	N_g	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,624	Зеленовато-желтый	Кристаллическая	Сильная
2	50	1,629	Зеленовато-желтый	Кристаллическая	»
3	100	1,700	Ярко-желтый	Аморфный	Не люминесцирует
4	150	$>1,780$	Оранжевый	»	То же
5	200	$>1,780$	Ярко-оранжевый	»	»
6	400	$>1,780$	Коричнево-желтый	»	»
7	600	Непрозрачный	Темно-бурый	Слабая структура U_3O_8	»
8	800—1000	То же	Черный	U_3O_8	»



Исследованный цинпеит развивается в виде рыхлых землистых масс, тонких налетов и плотных корочек. Блеск минерала матовый

до шелковистого; твердость 2—2,1; удельный вес 3,4; окраска изменяется от светло-зеленовато-желтой и темно-желтой до оранжевой; люминесценция — от ярко-зеленовато-желтой (у светло-оранжевых разновидностей) до тускло-табачно-зеленой (у темно-желтых); оранжевые циппеиты не люминесцируют. Под микроскопом в проходящем свете наблюдаются мелкие удлиненные кристаллы; окраска желтая различных оттенков; плеохроизм от желтого по *Ng* до бесцветного по *Np*; оптически двуосный, отрицательный; удлинение положительное, показатель преломления $Ng = 1,627—1,650$, $Np = 1,613—1,630$.

Химический состав светло-желтой и оранжевой разновидностей приведен в табл. 39.

Т а б л и ц а 39

Химический состав светло-желтого
и оранжевого циппеита

Окислы	Содержание (исследование), вес. %		Содержание (расчет) вес. %
	светло- желтый	оранжевый	
UO ₃	75,30	75,02	79
SO ₃	14,97	14,17	11,05
Fe ₂ O ₃	0,02	0,20	—
H ₂ O	8,20	9,50	9,95
С у м м а	98,49	98,89	100,00

Т а б л и ц а 40

Результаты
тензиметрического
обезвоживания
циппеита [желтая
разновидность]

<i>t</i> , °C	Потеря в весе, %
20—50	0,65
50—100	3,10
100—200	3,40
200—300	1,05
300—400	0,00
С у м м а	8,20

Спектральным анализом установлены Mg, Ca, Zn, Si, Ba, Al, Mn, Mo, As, P.

Кривая нагревания циппеита (см. рис. 7, обр. № 16, 13, 3) характеризуется двумя последовательными эндотермическими эффектами дегидратации (табл. 40) с максимумами при 100 и 200° С.

Небольшие эндотермическая и экзотермическая реакции (300—500° С) связаны с удалением избыточной серной кислоты. Значительный эндотермический эффект при 700—800° С соответствует диссоциации сульфата урана. Кривая дегидратации минерала (см. рис. 8, б) показывает, что удаление воды осуществляется в два этапа — 2 молекулы удаляются при 100° С и 2 молекулы — при 200° С.

Люминесцирующие циппеиты (табл. 41) после нагревания при 200° С приобретают оранжевую окраску и становятся нелюминесцирующими.

Изменение фазового состава и некоторых физических свойств циппента в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Ng	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,627	Светло-желтый	Кристаллическая	Люминесцирует
2	50	1,631	»	»	»
3	100	1,700	Ярко-желтый	Аморфная	Не люминесцирует
4	200	$>1,780$	Оранжевый	»	То же
5	400	$>1,780$	Коричнево-желтый	»	»
6	600	$>1,780$	Коричнево-зеленый	Слабые линии U_3O_8	»
7	800	$>1,780$	Черный	U_3O_8	»

Иоганнит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Иоганнит — мало распространенный минерал. Он образуется в зоне окисления урановых месторождений в виде радиально-лучистых и почковидных агрегатов на стенках горных выработок. Цвет минерала травянисто-зеленый; не люминесцирует.

Гиймен и Пьерро (Guillemin, Pierrot, 1956) получили кривую нагревания синтетического иоганнита, который, подобно природному иоганниту, травянисто-зеленого цвета. Под микроскопом наблюдаются мелкие слегка округлые желто-зеленые прозрачные кристаллики; оптически двуосный, отрицательный; плеохроизм сильный от желто-зеленого по Ng до бесцветного по Np ; $Ng = 1,625 \pm 0,002$, $Np = 1,573 \pm 0,001$. Люминесценция отсутствует. На термограмме (см. рис. 7, обр. б/№2) видны два интенсивных эндотермических эффекта с максимумами при 150 и 200° С, соответствующими удалению кристаллизационной воды и гидроксильных ионов. Небольшие экзотермические эффекты при 370 и 410° С, по-видимому, вызваны присутствием пирита в анализированном образце.

Из всего сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Все исследованные сульфаты урана термически неустойчивы. Простые сульфаты урана при нагревании до 200—300° С обезвоживаются с образованием безводных сульфатов урана, которые устойчивы до 600—700° С. При более высокой температуре сульфат урана диссоциирует, SO_3 удаляется и в твердой фазе концентрируется U_3O_8 . Таким образом, конечным продуктом термического разложения простых сульфатов урана является U_3O_8 , который при 1100—1200° С переходит в UO_2 . Температура плавления простых сульфатов урана равна 2170° С (это температура плавления UO_2).

2. Природные сульфаты урана после нагревания до 100—200° С теряют свои люминесцентные свойства.

Фосфаты урана

Отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8 - 10\text{H}_2\text{O}$

Отенит — самый распространенный из вторичных минералов урана. Физико-химические исследования минерала были проведены на большом количестве образцов из различных месторождений.

В литературе описаны три гидратные формы уранилфосфата кальция: полноводная — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 - 12\text{H}_2\text{O}$; метаотенит I — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2} - 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; метаотенит II — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{O} - 6\text{H}_2\text{O}$.

Дегидратация полноводной формы отенита и переход в метаотенит I происходят при комнатной температуре в сухой атмосфере в течение нескольких часов. Метаотенит I легко регидратируется и переходит в полноводную форму. Переход метаотенита I в метаотенит II происходит при 80°C .

Эталонная кривая нагревания (рис. 9, обр. № 10) получена для отенита (табл. 42), представленного таблитчатыми кристаллами квадратной и восьмиугольной формы. Он имеет желтый цвет с зеленоватым оттенком; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мμ) люминесценция интенсивная желтовато-зеленая; показатели преломления $N_p = 1,594$, $N_g = 1,611$; оптически одноосный; отрицательный; плеохроизм от бесцветного по N_p до светло-желтого по N_g .

Т а б л и ц а 42

Химический состав отенита		
Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	62,39	62,70
Fe_2O_3	0,10	—
MgO	0,11	—
P_2O_5	15,45	15,50
CaO	6,85	6,10
H_2O	14,80	15,70
С у м м а	99,70	100,00

Т а б л и ц а 43

Результаты тензиметрического обезвоживания отенита	
$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—50	4,1
50—75	3,9
75—200	4,2
200—300	1,3
300—400	0,9
400—500	0,4
500—600	0
С у м м а	14,8

По характеру термических эффектов кривые нагревания отенитов из различных месторождений несколько отличаются друг от друга (в зависимости от содержания воды в минерале и условий получения термограмм). Так, свежесажженный искусственный отенит и образцы, только что извлеченные из выработок (т. е. полноводные формы отенита), дают термограммы с тремя достаточно четко выраженными эндотермическими эффектами дегидратации (см. рис. 9, обр. 6/№). Для образцов метаотенита I характерны

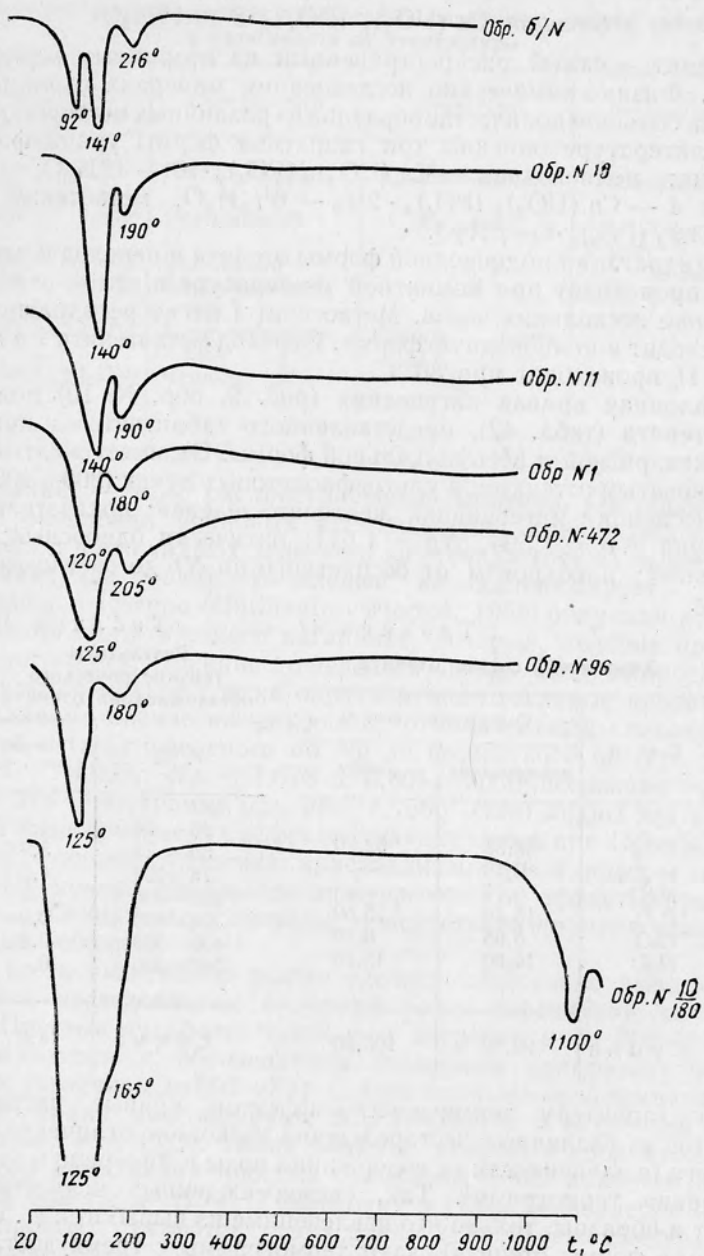


Рис. 9. Дифференциальные кривые нагревания отенита.

термограммы с двумя эндотермическими пиками дегидратации (см. рис. 9, обр. № 10, 10/180). Температурные интервалы первого эндотермического эффекта $60-90^{\circ}\text{C}$, второго — $125-145^{\circ}\text{C}$, третьего — $165-220^{\circ}\text{C}$. Небольшие колебания температуры эффектов на кривых нагревания зависят от условий их получения (скорость нагрева и чувствительность термической установки).

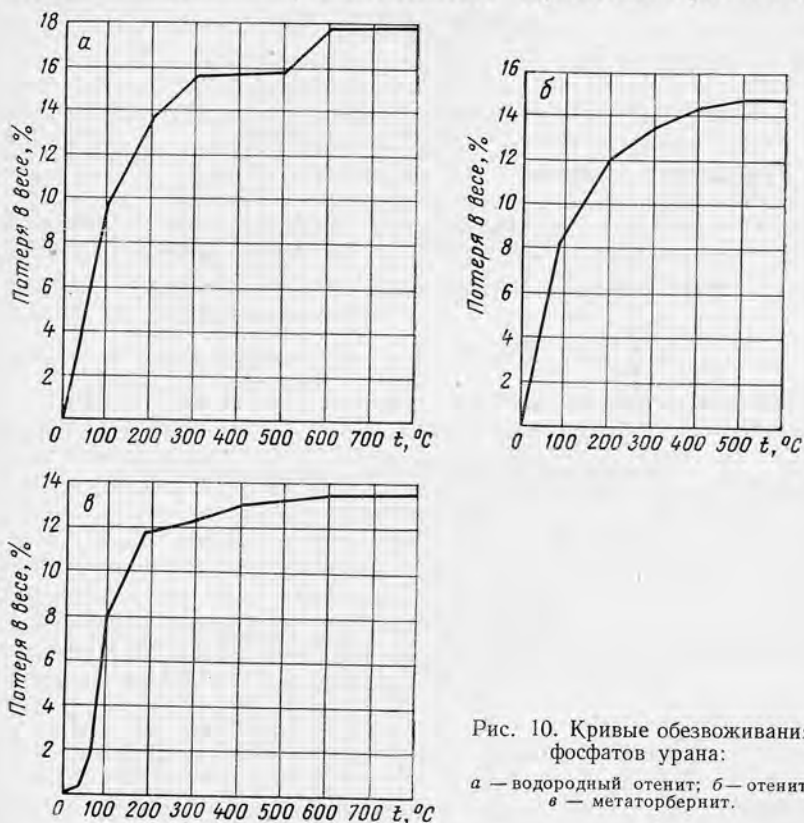


Рис. 10. Кривые обезвоживания фосфатов урана:

a — водородный отенит; *б* — отенит;
в — метаторбернит.

Так, на термограммах, записанных малочувствительными приборами, эндотермический эффект при $165-220^{\circ}\text{C}$ или совсем отсутствует, или проявляется в виде небольшой ступени. Эндотермический эффект при 1100°C связан с плавлением фосфата (см. рис. 9, обр. № 10/180). Тензиметрическое обезвоживание (табл. 43; рис. 10, *б*) показывает, что удаление воды начинается при 30°C . В интервале температур $30-50^{\circ}\text{C}$ выделяются 2 молекулы воды и образуется метаотенит I. Нагревание до 200°C приводит к потере еще 4 молекул воды с образованием метаотенита II, для которого характерны несколько иная структура и более высокие показатели преломления. Дальнейшее нагревание до 500°C сопровождается постепенным удалением оставшейся воды и образованием

Изменение физических свойств отенита в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Np	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,594	Желтый с зеленоватым оттенком	Структура отенита	Сильная
2	50	1,601	То же	Структура метатенита I	»
3	100—150	1,609	Тускло-зеленовато-желтый	Структура метатенита II	Резкое ослабление люминесценции
4	200—250	1,609	То же	То же	То же
5	300—700	1,612	»	»	»
6	800—1000	—	Серовато-зеленый	Структура пирофосфата урана и кальция	Не люминесцирует
7	1100	Плавление	Темно-серый	Структура U_3O_8 + дополнительные линии (пирофосфата кальция)	То же

Таблица 45

Данные рентгенометрических исследований отенита

Температура нагревания, $^\circ\text{C}$									
20		50		100—150		1000		1100	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	5,42	10	5,98	10	7,90	Средн.	5,62	1	5,48
2	4,15	2	5,35	2	5,25	»	4,67	2	4,97
2	3,92	1/2	4,84	2	4,42	»	4,10	2	4,82
10	3,58	2	4,12	10	4,03	»	3,42	2	4,64
4	3,21	10	3,56	5	3,50	Сильн.	3,35	6	4,20
4	2,87	5	3,44	4	3,21	Средн.	2,95	2	3,88
6	2,58	5	3,19	4	2,94	»	2,82	10	3,52
1/2	2,44	4	2,98	7	2,69	»	2,72	1	3,41
1/2	2,32	5	2,58	1	2,19	»	2,61	1	3,24
1/2	2,21	2	2,19	7	2,02	»	2,43	1	3,09
8	2,09	7	2,08	2	1,87	»	1,76	1	2,95
6	1,92	2	2,01	1	1,84	»	1,72	4	2,83
3	1,78	4	1,92	1	1,74	»	1,66	3	2,68
3	1,73	3	1,79	1	1,63	»	1,58	1	2,60
4	1,67	4	1,74	2	1,47	Слаб.	1,47	4	2,50
1	1,56	7	1,59	2	1,33	»	1,41	1ш	2,43
6	1,50	1/2	1,55	2	1,28	»	1,34	1	2,31
1/2	1,47	3	1,51	1	1,25	»	1,31	1	2,26
3	1,36	1	1,37	—	—	»	1,28	4	2,21
3	1,33	1	1,33	—	—	Средн.	1,26	2	2,07
1/2	1,29	1/2	1,17	—	—	»	1,24	2	2,05
1/2	1,28	—	—	—	—	Слаб.	1,21	1	2,02
2	1,17	—	—	—	—	»	1,18	2	1,98
—	—	—	—	—	—	Сильн.	1,16	2	1,94

безводного фосфата урана и кальция, который при 1100°C плавится с разложением и обособлением урана в виде U_3O_8 .

В отените содержится вода двух типов. Вода, удаляемая при нагревании до 75°C , легко вновь поглощается фосфатом и, следовательно, может быть отнесена к цеолитному типу. Вода, выделяемая при $75\text{—}500^{\circ}\text{C}$, по-видимому, относится к кристаллизационно-цеолитному типу, так как процесс дегидратации необратимый, а кристаллическая решетка вещества хотя и не разрушается, но заметно перестраивается (табл. 45). Дегидратация отенита при нагревании сопровождается изменением цвета и прозрачности минерала (табл. 44), а также значительным изменением его люминесцентных свойств. Интенсивность люминесценции резко снижается уже при нагревании до 100°C , а после нагревания при температуре 250°C ее уже нельзя наблюдать визуально. Подобное изменение интенсивности люминесценции позволяет отличить отенит от весьма сходного с ним по физическим свойствам ураноцирцита, который интенсивно люминесцирует при прокаливании до температуры 1000°C .

Водородный отенит $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2\text{PO}_4\cdot\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Водородный отенит впервые установлен и описан Грицаенко Г. С. в 1952 г. Природный водородный отенит найден в виде тонких просвечивающихся пластинок бледно-желтого цвета, со стеклян-ным блеском, совершенной спайностью по (001). В ультрафиолетовых лучах люминесценция интенсивная желто-зеленоватая.

Изучение физико-химических свойств природного водородного отенита нами не проводилось, так как не удалось выделить достаточное количество мономинеральной фракции. Изучение физико-химических свойств фосфатов уранила проводилось на синтезированном материале, свойства которого идентичны свойствам природного водородного отенита (табл. 46 и 47).

Т а б л и ц а 46

Оптические константы синтетического и природного водородного отенита

Оптические константы	Синтетический водородный отенит				Природный водородный, отенит	
	Росс	Харрис и Скотт	Е. Н. Леонова	В. И. Карпов	только что извлеченный из горных выработок	выдержанный при $30\text{—}40^{\circ}\text{C}$ в течение 42 ч
N_g	1,579	1,588	1,581	1,580	1,583	1,590
N_p	1,568	1,577	—	—	1,569	1,576
$2V$	Одноосный, отрицательный					

Кривая нагревания синтетического кислого фосфата уранила характеризуется наличием двух эндотермических эффектов. Первый эндотермический эффект (двухступенчатый) связан с дегидра-

тацией; он начинается резким спадом кривой с максимумом при 160 и 220° С. Второй эндотермический эффект в интервале температур 500—700° С обусловлен удалением водорода. Дальнейшее нагревание до 1000° С не сопровождается появлением новых эффектов.

Таблица 47
Химический состав
синтезированного
водородного отенита

Окислы	Содержание, вес. %
UO ₃	65,60
P ₂ O ₅	16,50
H ₂ O	17,90
Сумма	100,00

Таблица 48
Результаты тензиметрического обезвоживания
синтетического водородного отенита

t, °C	Потеря в весе, %	t, °C	Потеря в весе, %
20—50	4,0	400—500	0,10
50—100	5,75	500—600	2,00
100—200	4,00	600—700	0,00
200—300	2,00	700—800	0,00
300—400	0,05		
Сумма	15,80		2,10

Тензиметрическим анализом (табл. 48; см. рис. 10, а) установлено выделение воды по стадиям: 4 молекулы воды удаляются при 50° С, 3 молекулы — при 50—100° С, 2 молекулы — при 100—200° С и 1 молекула — при 200—300° С. Удаление воды (табл. 49) сопровождается резким увеличением показателей пре-

Таблица 49
Изменение физических свойств природного
и синтетического водородного отенита

№ опыта	Водородный отенит	t, °C	Np	Цвет порошка	Люминесценция
1	Природный	20	1,583	Светло-желтый	Сильная
	Синтетический	20	—	То же	»
2	Природный	110	1,606	»	Снижение интенсивности
	Синтетический	110	1,600	»	—
3	Природный	150	1,688	»	Резкое снижение интенсивности
	Синтетический	150	1,688	»	—
4	Природный	200	1,688	»	Слабая
	Синтетический	200	1,688	»	»
5	Природный	400	1,688	Желтый	Не люминесцирует
	Синтетический	400	1,688	»	То же
6	Природный	600	1,700	»	»
	Синтетический	600	1,700	»	»
7	Природный	900	>1,780	Темно-зеленый	»
	Синтетический	900	>1,780	То же	»

ломления вещества. Выделение водорода (при 500—600° С) приводит к разрушению кристаллической решетки ортофосфата с образованием пирофосфата урана.

Метаторбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Торбернит и метаторбернит являются широко распространенными вторичными минералами урана. Эталонная кривая нагревания получена для торбернита (табл. 50), представленного изумрудно-зелеными кристаллами, собранными в характерные розетки. Минерал не люминесцирует; средний показатель преломления $N_m = 1,623$. Спектральным анализом в метаторберните обнаружены примеси кальция, железа, свинца, мышьяка и алюминия, присутствующие в незначительных количествах (0,01—0,1 %).

Таблица 50

Химический состав метаторбернита		
Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	64,05	61,20
P_2O_5	14,03	15,10
CuO	8,08	8,30
H_2O	13,10	15,40
П. П. П. при 1000° С	0,03	—
С у м м а	99,29	100,00

Таблица 51
Результаты
тензиметрического
обезвоживания
метаторбернита

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—40	0,21
40—60	1,32
60—100	6,10
100—120	1,16
120—140	0,79
140—180	2,19
180—300	0,42
300—400	0,68
400—500	0,26
500—600	0,26
600—700	0,00
С у м м а	13,39

Кривая нагревания торбернита (рис. 11) характеризуется несколькими эндотермическими эффектами. Первое эндотермическое погружение имеет максимум при 120° С. Этот эффект на термограммах, полученных на малочувствительной установке, может проявляться в виде небольшой ступени. Второй, наиболее интенсивный эндотермический эффект фиксируется при 150—160° С. Третья эндотермическая реакция, небольшая по амплитуде, имеет максимум при 250—265° С. Незначительное экзотермическое поднятие при 820° С отмечается не на всех термограммах.

Тензиметрическое обезвоживание метаторбернита (табл. 51, см. рис. 10, в) показывает, что при нагревании до 60° С выделяется

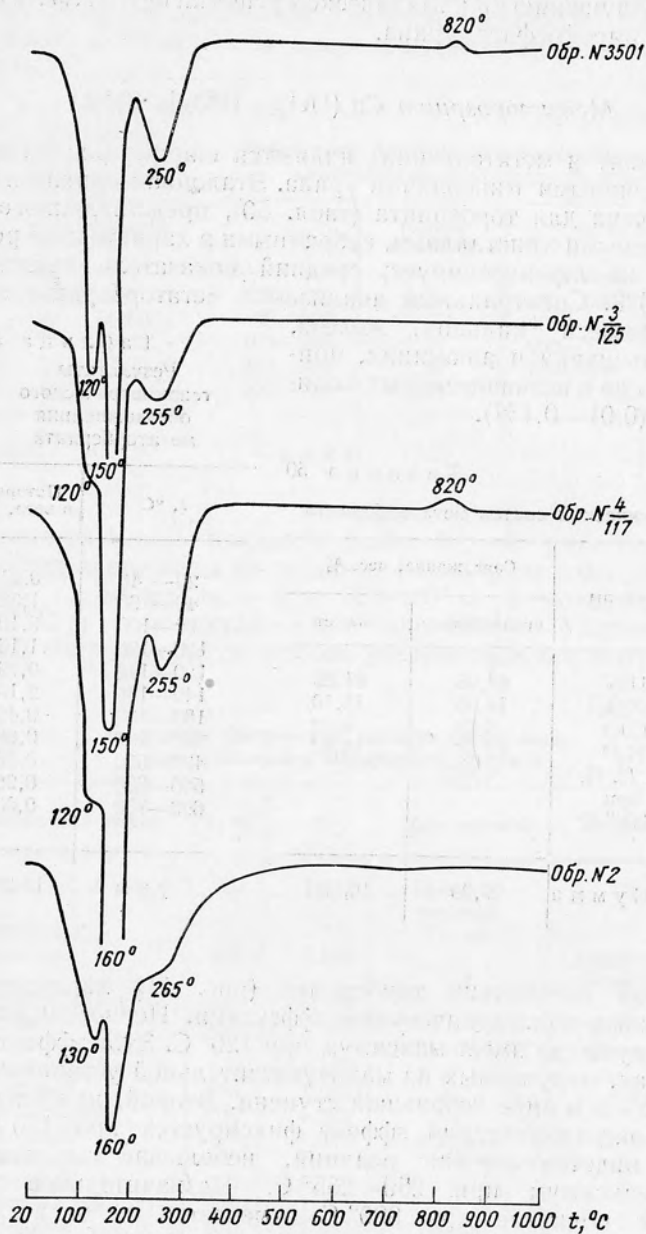


Рис. 11. Дифференциальные кривые нагревания торбернита.

1 молекула воды, до 120° С — 4,5 молекулы, до 180° С — 2 молекулы, остальная часть удаляется постепенно при нагревании до 600° С. Вода, выделяемая в интервале температур 20—75° С приводит к образованию метаторбернита I; при этом структура и кристаллооптические свойства минерала почти не изменяются (табл. 52). Эта вода может быть отнесена к цеолитному типу.

Т а б л и ц а 52

**Изменение некоторых физических свойств метаторбернита
в зависимости от температуры**

№ опыта	<i>t</i> , °С	<i>Nm</i>	<i>2V</i> , град	Цвет порошка	Структура
1	20	1,623	5	Изумрудно-зеленый	Структура отвечает метаторберниту I
2	100	1,626	25	Фиашково-зеленый	На дебаеграмме четко выраженные линии отсутствуют
3	150	1,638	—	Зеленый с желтоватым оттенком	На дебаеграмме несколько широких колец
4	200—400	1,638	—	Тускло-зеленовато-желтый	Восстановление кристаллической решетки
5	500—800	1,645	—	»	То же
6	1000	—	—	Тускло-зеленый	Наиболее интенсивные линии соответствуют U_3O_8

Удаление основной массы воды при 100—120° С приводит к разрушению кристаллической решетки, резкому изменению цвета и увеличению показателей преломления. Удалению этой порции воды также соответствует интенсивный эндотермический эффект на термограмме. Подобные изменения физических свойств минерала при дегидратации свидетельствуют о кристаллизационном характере воды, удаляющейся в указанном температурном интервале.

Полная дегидратация метаторбернита приводит к образованию безводного пирофосфата урана и меди (табл. 53), который устойчив при нагревании до 800° С; при более высокой температуре начинается частичное выделение урана в виде U_3O_8 . При 1125° С вещество плавится с разложением и обособлением урана в виде U_3O_8 .

Т а б л и ц а 53

Данные рентгенометрических исследований метаторбернита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		200		700	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
8	8,47	1	6,99	1	7,87
3	5,34	4	4,57	1	4,49
3	4,82	1	3,79	1	3,96
4	4,27	4	3,44	4	3,43
4	4,03	1	3,18	2	3,15
10	3,66	4	2,91	1	2,96
3	3,46	2	2,16	1	2,79
4	3,20	2	1,88	1	2,39
3	2,90	1	1,73	1	2,15
5	2,65	1	1,47	1	2,02
3	2,52	1	1,40	1	1,84
2	2,32	1	1,34	1	1,71
8	2,14	4	1,29	1	1,46
4	2,10	—	—	—	—
5	2,05	—	—	—	—
7	1,97	—	—	—	—
3	1,82	—	—	—	—
2	1,79	—	—	—	—
3	1,76	—	—	—	—
2	1,72	—	—	—	—
2	1,69	—	—	—	—
9	1,62	—	—	—	—
1	1,60	—	—	—	—
1	1,57	—	—	—	—
9	1,53	—	—	—	—
1	1,49	—	—	—	—
1	1,48	—	—	—	—
3	1,43	—	—	—	—
7	1,40	—	—	—	—
3	1,39	—	—	—	—
7	1,35	—	—	—	—
4	1,32	—	—	—	—
5	1,29	—	—	—	—
1	1,26	—	—	—	—
2	1,22	—	—	—	—
2	1,21	—	—	—	—
3	1,20	—	—	—	—
1	1,18	—	—	—	—
1	1,17	—	—	—	—
5	1,15	—	—	—	—
5	1,14	—	—	—	—
2	1,09	—	—	—	—
2	1,08	—	—	—	—
2	1,07	—	—	—	—
4	1,06	—	—	—	—
2	1,05	—	—	—	—
4	1,04	—	—	—	—
2	1,03	—	—	—	—
4	1,02	—	—	—	—
2	1,01	—	—	—	—
2	1,00	—	—	—	—

Ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ураноцирцит обычно имеет минералогическое значение. Эта-лонная кривая нагревания получена для минерала (табл. 54), представленного светло-зелеными таблитчатыми кристаллами, образующими друзы в пустотах барита и кварца. Под микроскопом видны хорошо ограниченные кристаллы (нередко с характерным полисинтетическим двойникованием). Показатели преломления $N_p = 1,610$ и $N_g = 1,623$; плеохроизм ярко выраженный от бесцветного по N_p до зеленовато-желтого по N_g ; двусный, 2V малый, оптически отрицательный; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мкм) люминесценция интенсивная желтовато-зеленая. Спектральным анализом установлено присутствие малых количеств (0,01—0,1%) Ca, Fe, Mg, Pb, As, Si, Cu.

Т а б л и ц а 54

Химический состав ураноцирцита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
BaO	12,5	15,0
UO ₃	57,2	56,7
P ₂ O ₅	13,8	14,0
H ₂ O	13,5	14,3
С у м м а	97,0	100,0

Т а б л и ц а 55

Тензиметрическое обезвоживание ураноцирцита

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—60	6,1
60—100	2,2
100—200	1,3
200—300	0,6
300—400	0,2
400—500	2,0
500—800	0,9
800—1000	0,0
С у м м а	13,3

Кривая нагревания ураноцирцита (рис. 12, обр. 6/№₁ и 10) характеризуется тремя эндотермическими эффектами: первый небольшой эндотермический эффект обычно проявляется в виде ступеньки при 75—120° С; второй эндотермический максимум при 120—180° С является наиболее интенсивным и четко проявляется на всех термограммах независимо от чувствительности регистрирующей установки; третий небольшой эндотермический эффект проявляется либо в виде ступенчатого изгиба кривой, либо небольшого эндотермического погружения с максимумом при 300° С.

Тензиметрическое обезвоживание (табл. 55; рис. 13, б) показало, что в диапазоне температур 20—60° С выделяется 4 молекулы воды, 60—100° С — 1 молекула, 100—400° С — одна молекула, 400—500° С — 1,5 молекулы и 0,5 молекулы выделяется постепенно при нагревании до 800° С. Из результатов изучения порошков ураноцирцита, прокаленных при температурах

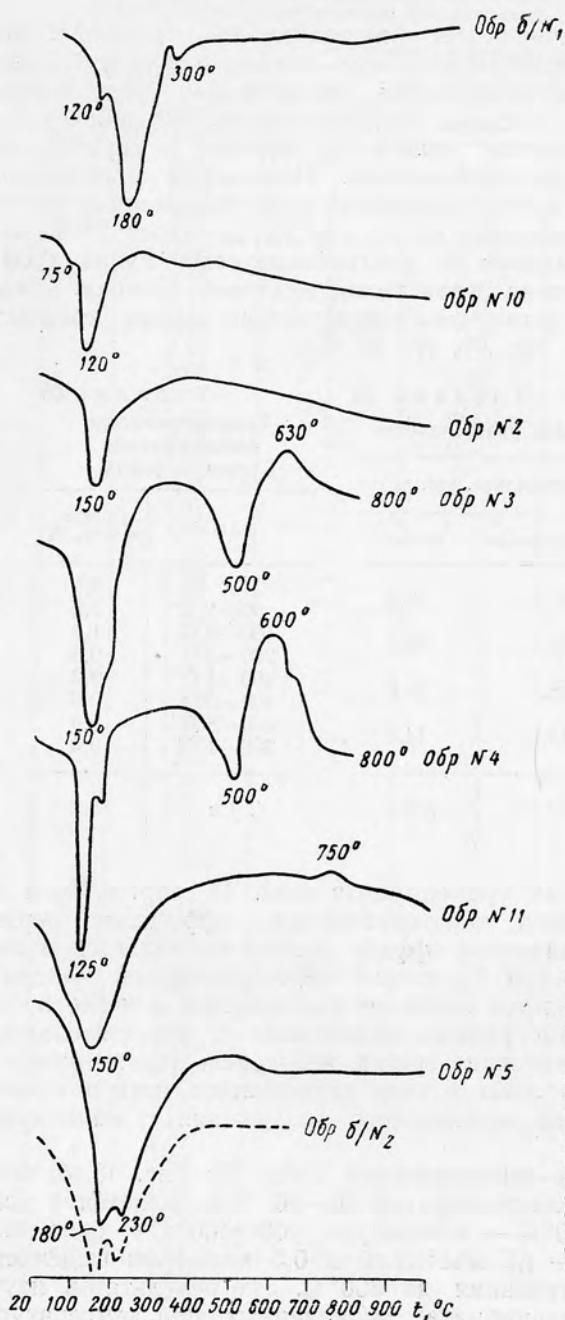


Рис. 12. Дифференциальные кривые нагревания фосфатов урана:

обр. б/№1 — ураноцирцит (Пулоу, 1957); обр. № 10 — ураноцирцит; обр. № 2 — бассеттит; обр. № 3 — синтетический уранилфосфат аммония; обр. № 4 — урамфит; обр. № 11 и 5 — сабугалит; обр. б/№2 — сабугалит (Джуллемин и Перриот, 1956).

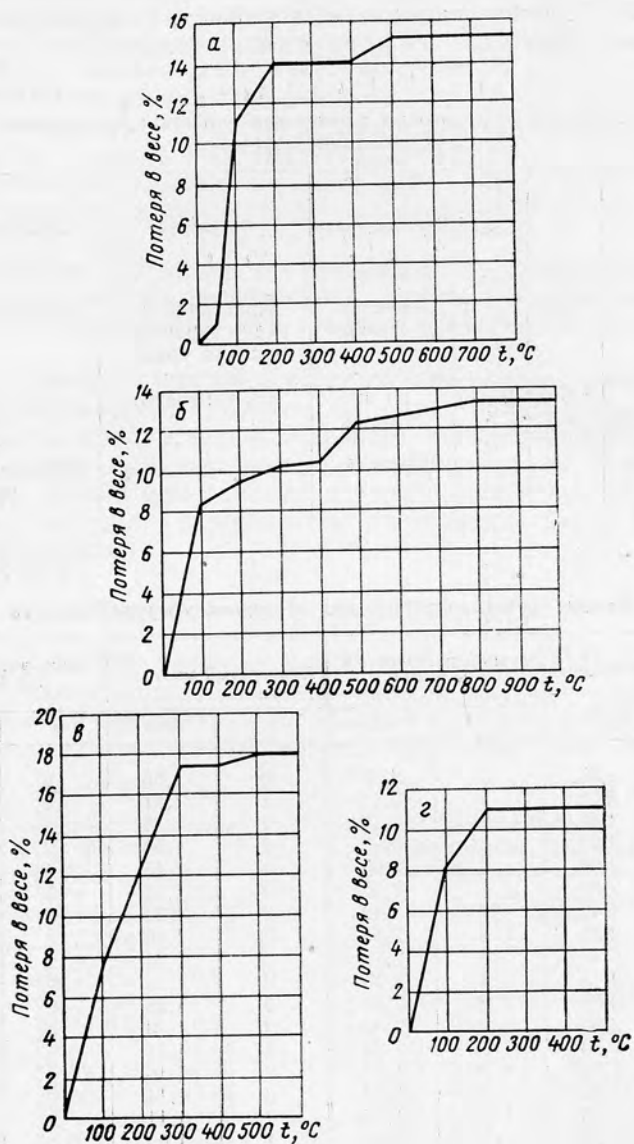


Рис. 13. Кривые обезвоживания фосфатов урана:

а — бассетит; б — ураноцирцит; в — сабугалит; г — урамфит.

100—1200° С (табл. 56) следует, что его показатели преломления в процессе нагревания не изменяются. Кристаллическая структура также совершенно не изменяется до момента диссоциации фосфата (при 1100° С). Дебаегранмы всех порошков, нагретых до 1100° С, совершенно одинаковы во всех деталях (табл. 57).

Т а б л и ц а 56

Зависимость некоторых физических свойств ураноцирцита от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	N_p	$(-2) V, \text{град}$	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,610	10—15	Зеленова- то-желтый	Кристалличе- ская, характер- ная для урано- цирцита	Люминесцирует
2	100	1,610	10—15	То же	Без изменения	»
3	300—800	1,610	5	Желтый	» »	»
4	1000	1,610	5	»	» »	»
5	1150	—	—	Черный	Структура UO_2	Не люминесци- рует

Т а б л и ц а 57

Данные рентгенометрических исследований ураноцирцита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000° С		Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000° С	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
10	3,69	10	3,69	8	1,65	8	1,65
4	3,22	4	3,22	1	1,61	1	1,61
1	3,12	1	3,12	2	1,56	2	1,56
3	2,93	3	2,93	2	1,51	2	1,51
9	2,69	9	2,69	4	1,45	4	1,45
1	2,52	1	2,52	3	1,42	3	1,42
2	2,42	2	2,42	3	1,39	3	1,39
3	2,35	3	2,35	3	1,36	3	1,36
8	2,19	8	2,19	2	1,34	2	1,34
4	2,13	4	2,13	4	1,28	4	1,28
7	2,09	2	2,09	2	1,25	2	1,25
5	2,00	2	2,00	3	1,23	3	1, 3
2	1,93	2	1,93	4	1,21	4	1,21
1	1,83	1	1,83	2	1,16	2	1,16
2	1,82	2	1,82	3	1,14	3	1,14
5	1,75	5	1,75	2	1,11	2	1,11
2	1,69	2	1,69	1	1,09	1	1,09

Нагревание ураноцирцита при высоких температурах в отличие от других фосфатов не приводит к образованию пирофосфатов. Уранилфосфат бария устойчив до момента плавления (1100° С).

Изучение охлажденного расплава показало, что плавление происходит с разложением и обособлением урана в виде UO_2 (это подтверждается рентгенометрически). Определение интенсивности люминесценции ураноцирцита показывает, что минерал интенсивно люминесцирует при нагревании до 1000°C . Интенсивность люминесценции несколько снижается при 125°C , а полное отсутствие ее характерно лишь для порошков, нагретых до температуры выше 1100°C (табл. 56). Такое постоянство физических свойств ураноцирцита можно объяснить наличием в его составе катиона бария, имеющего большой ионный радиус (1,38) и обуславливающего образование прочной структуры минерала без участия координационной воды.

Сохранение структуры обуславливает и устойчивость иона уранила при высоких температурах. Кроме того, в данном случае барий, по-видимому, является сильным активатором люминесценции.

На основании результатов исследования можно сделать вывод, что эндотермические эффекты на термограмме ураноцирцита объясняются дегидратацией. Характер изменений физико-химических свойств при дегидратации свидетельствует о цеолитном характере воды в минерале: вода, удаляющаяся при нагревании минерала, мгновенно и полностью поглощается вновь в момент его охлаждения.

Бассетит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Водный фосфат уранила и железа — бассетит (табл. 58) — является малораспространенным минералом. Он представлен пластинчатыми кристаллами желтовато-бурого цвета с перламутровым блеском; не люминесцирует; кристаллы полупрозрачны

Таблица 58

**Химический состав
бассетита**

Окислы	Содержание, вес. %
MgO	0,5
CaO	0,3
BaO	0,9
FeO	7,08
Fe_2O_3	2,32
P_2O_5	14,82
SiO_2	1,30
UO_3	60,01
H_2O	13,00
Сумма	100,23

Таблица 59

**Тензиметрическое
обезвоживание бассетита**

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—50	1,2
50—100	9,9
100—200	3,0
200—300	0,0
300—400	0,0
400—500	1,2
500—800	0,0
Сумма	15,3

и непрозрачны. В иммерсионных препаратах под микроскопом цвет буровато-желтый; $Np = 1,570$, $Ng = 1,579$; плеохроизм слабый от светло-буровато-желтого по Np до темно-буровато-желтого по Ng ; оптически двуосный, отрицательный.

На кривой нагревания бассетита (см. рис. 12, обр. № 2) фиксируются интенсивный эндотермический эффект с максимумом при 150°C и пологое экзотермическое поднятие в интервале температур $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$.

Тензиметрическое обезвоживание (табл. 59; см. рис. 13, а) показывает, что выделение воды начинается с 50°C и завершается при 200°C . Некоторое количество воды удаляется в интервале температур $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$. На рентгенограмме природного минерала линии диффузные и слабые. Бассетит, нагретый до 100°C , рентгеноаморфен (табл. 60). После нагревания до 160°C на порошкограмме появляются линии новой структуры, характерные также для порошков, нагретых до 600°C . В интервале температур $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ устойчива новая структура, соответствующая безводному

Т а б л и ц а 60

Изменение некоторых физических свойств бассетита
в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^{\circ}\text{C}$	Ng	Цвет порошка	Структура
1	20	1,579	Светло-буровато-желтый	Кристаллическая, отвечает структуре бассетита
2	100	1,600	Желто-бурый	Аморфная
3	200	1,638	»	На порошкограмме слабые линии новой структуры
4	300—600	1,648	Медно-красный	То же
5	700	1,680	Коричнево-красный	Новая структура пиррофосфата железа и урана
6	900	1,696	»	То же
7	1075	Плавление	Темно-бурый	Структура U_3O_8

пиррофосфату железа и урана (табл. 61). При 1075°C вещество плавится; охлажденный стекловидный расплав имеет темно-бурый, почти черный цвет. При изучении под микроскопом (в иммерсионных препаратах) было обнаружено обособление урана в виде черных окислов, по составу соответствующих U_3O_8 (определено рентгенометрически).

Термоаналитические исследования показывают, что основная масса воды, содержащейся в бассетите, удаляется при температуре $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$; следовательно, эндотермический эффект на термограмме связан с дегидратацией минерала. Обезвоживание сопро-

вождается разрушением кристаллической решетки и резким увеличением показателей преломления, что свидетельствует о кристаллизационном характере воды. Для расшифровки природы экзотермического эффекта изучалось поведение железа. Оказалось, что в природном минерале содержится двухвалентное железо, а в продукте, прокаленном при 500° С, — трехвалентное. Очевидно, что экзотермический эффект на термограмме связан с окислением железа.

Т а б л и ц а 61
Данные рентгенометрических исследований бассетита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000° С	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
Оч. слаб.	8,60	Слаб.	5,11
» »	4,80	Сильн.	4,12
» »	4,27	Слаб.	3,84
Слаб.	3,44	Сильн.	3,50
Средн.	2,91	Слаб.	3,26
Слаб.	2,45	Сильн.	2,93
»	2,20	»	2,79
»	2,14	Слаб.	2,67
»	1,92	Средн.	2,41
»	1,74	»	1,72
Оч. слаб.	1,63	»	1,47
Слаб.	1,56	»	1,44
Средн.	1,37	»	1,29
Слаб.	1,25	Сильн.	1,15

Сабугалит $\text{HAl}(\text{UO}_2)_4 \cdot [\text{PO}_4]_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Сабугалит (табл. 62) встречается в зоне окисления пегматитовых месторождений урана в виде таблитчатых кристаллов и плотных корочек; цвет его лимонно-желтый до светло-желтого. Исследованный нами сабугалит образует порошковатые скопления и корочки лимонно-желтого цвета (удельный вес 3,1). Показатели преломления $N_p = 1,560$, $N_g = 1,578$ *; плеохроизм слабый от желтого по N_g до бесцветного по N_p ; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мкм) люминесценция сильная желтовато-зеленая.

В результате спектрального анализа в минерале были обнаружены As, Mg, S в количестве от 0,01 до 0,1%.

На кривой нагревания сабугалита (см. рис. 12, обр. № 11, 5, б/№₂) первая эндотермическая реакция дегидратации начинается резким спадом кривой при 50—60° С с максимумом при 150—180° С. Вторая эндотермическая реакция с максимумом при

* Некоторое отличие оптических констант исследованного сабугалита от описанных в литературе, по-видимому, объясняется повышенным содержанием воды.

230—250° С также связана с удалением воды. На кривых нагревания она наблюдается либо в виде четко очерченного эндотермического прогиба, либо небольшого ступенчатого изгиба, что зависит от условий записи (чувствительности термической установки и скорости нагревания).

По данным термогравиметрического анализа (табл. 63; см. рис. 13, в), удаление воды осуществляется в следующих температурных пределах: до 100° С — 7 молекул, до 200° С — 4,5 молекулы, до 300° С — 4,5 молекулы.

Таблица 62

Химический состав сабугалита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO ₃	62,48	64,41
Al ₂ O ₃	3,06	2,87
P ₂ O ₅	15,50	15,99
CaO	0,50	—
H ₂ O	18,00	16,73
С у м м а	99,54	100,00

**Таблица 63
Термогравиметрическое
обезвоживание сабугалита**

t, °C	Потеря в весе, %
20—100	7,5
100—200	5,0
200—300	5,0
300—400	0,0
400—500	0,5
500—600	0,0
С у м м а	18,0

Рентгенометрические исследования показывают, что удаление 7 молекул воды не сопровождается существенными изменениями структуры соединения: вода эта носит цеолитный характер. Удаление последующих порций кристаллизационной воды приводит к резкому изменению оптических констант (табл. 64) и структуры минерала (табл. 65).

**Изменение физических свойств сабугалита
в зависимости от температуры**

Таблица 64

№ опыта	t, °C	Ng	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,578	Зеленовато-желтый	Кристаллическая	Сильная
2	100	1,590	То же	Изменение межплоскостных расстояний	Ослабление люминесценции
3	200	1,596	Тускло-зеленовато-желтый	Метасабугалит II	Не люминесцирует
4	400	1,621	То же	То же	То же
5	500	1,621	Желтый	» »	»
6	600—700	1,623	»	» »	»
7	800	—	Тускло-зеленый	Новая структура	»
8	900	—	Серовато-зеленый	То же	»

Рентгенометрические данные сабугалита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый до температуры (°C)					
		200		800		1000	
		<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
10	9,7	—	—	2	9,0	2	9,0
1	5,36	10	8,2	10	8,2	8	8,2
10	4,86	—	—	2ш.	4,56	2	4,57
10	3,47	8	3,45	10	4,11	10	4,16
5ш.	3,24	8	3,21	6	3,47	6	3,50
4	2,92	8	2,92	6	3,24	2	3,22
5	2,64	—	—	6	2,95	6	2,96
6	2,40	—	—	—	—	1ш.	2,61
8	2,19	—	—	—	—	2ш.	2,43
4	2,11	4ш.	2,17	4ш.	2,17	1	2,17
7	1,936	—	—	1ш.	2,07	6ш.	2,08
4	1,797	1ш.	1,906	1ш.	1,910	—	—
7	1,729	—	—	—	—	1	1,858
1ш.	1,641	—	—	1ш.	1,760	4	1,761
6ш.	1,539	—	—	1	1,720	3	1,721
10ш.	1,481	—	—	—	—	2ш.	1,579
2ш.	1,426	—	—	2ш.	1,281	4	1,283
6ш.	1,381	—	—	—	—	—	—
2ш.	1,331	—	—	—	—	—	—
2	1,280	—	—	—	—	—	—
2	1,229	—	—	—	—	—	—
2ш.	1,157	—	—	—	—	—	—
1ш.	1,113	—	—	—	—	—	—
2ш.	1,096	—	—	—	—	—	—

Урамфит $(\text{NH}_4)_2 (\text{UO}_2)_2 [\text{PO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Урамфит (табл. 66) впервые описан Некрасовой З. А. (1957). Минерал встречается в виде мелкоагрегатных скоплений и сплошных корочек по трещинкам в угле в ассоциации с водородным отенитом. Кристаллизуется в форме квадратных табличек; цвет бутылочно-зеленый до бледно-зеленого; блеск стеклянный; прозрачен; удельный вес 3,7; оптически одноосный до слабодвуосного; $N_p = 1,564$, $N_m = Ng = 1,585$; плеохроизм от бледно-зеленого по Ng и Nm до бесцветного по Np ; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мкм) люминесценция умеренная желтовато-зеленая.

Кривая нагревания минерала (см. рис. 12, обр. № 4) характеризуется несколькими эндотермическими эффектами. Первый эндотермический эффект имеет ступенчатый характер с двумя максимумами при 125 и 175° С и соответствует постепенному удалению воды. Второй эндотермический пик с максимумом при 500° С вызван диссоциацией уранилфосфата с удалением аммиака.

Экзотермический пик при 600° С обусловлен кристаллизацией новой фазы.

Результаты термогравиметрического (табл. 67; см. рис. 13, г) анализа показывают, что в интервале температур 30—100° С удаляются 4 молекулы воды, при 100—200° С — 2 молекулы. Интенсивность люминесценции минерала при этом заметно снижается.

Таблица 66

Химический состав урамфита

Окислы	Содержание, вес. %
UO ₃	68,70
NH ₄	4,60
P ₂ O ₅	15,63
H ₂ O	11,00
С у м м а	99,93

Таблица 67

Термогравиметрический анализ урамфита

t, °С	Потеря в весе, %
20—100	8 } H ₂ O
100—200	3 }
200—300	0,09 } NH ₃
300—400	0,12 }
400—500	4,40 }
500—600	0,02 }

Удаление воды не сопровождается изменением кристаллической решетки фосфата (табл. 69), что свидетельствует о ее цеолитном характере. Разрушение решетки наступает при 400—600° С и сопровождается удалением NH₃. Вновь образованное соединение является пирофосфатом урана и не люминесцирует (табл. 68).

Таблица 68

Изменение физических свойств урамфита в зависимости от температуры

№ опыта	t, °С	Nm	Цвет порошка	Структура	Люминесценция
1	20	1,585	Желто-зеленый	Кристаллическая	Люминесцирует
2	100	1,585	То же	То же	То же
3	200—300	1,586	Лимонно-желтый	»	»
4	400	Изотропизированный	Светло-желтый	Разрушается	Не люминесцирует
5	600	То же	То же	Без изменений	То же
6	900	> 1,767	Темно-зеленый	Новая структура	»

В заключение отметим, что урамфит, по-видимому, нередко встречающийся вместе с другими фосфатами урана, не диагностируется, поскольку он по своим физическим свойствам и внешнему виду сходен со многими из них.

Рентгенометрические данные уранилфосфата аммония

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		250		600	
I	d/n	I	d/n	I	d/n
6	5,62	5	5,62	1	5,39
5	5,06	4	5,06	5	4,39
—	—	1	4,72	5	3,57
2	4,39	3	4,39	1	3,38
3	4,21	2	4,16	1	3,31
2	3,96	1—2	3,94	6	3,07
10	3,84	9	3,78	2	2,90
2	3,68	9	3,68	1	2,76
6	3,592	1	3,56	1	2,49
10	3,339	10	3,32	1	2,22
1	3,206	—	—	2	2,09
5	3,034	6	3,09	2	1,95
2	2,892	1	2,88	2	1,91
8	2,791	1	2,79	3	1,81
—	—	2	2,74	3	1,76
1	2,702	—	—	—	1,70
4—5	2,613	4	2,60	—	1,62
4	2,543	5	2,53	—	1,458
1	2,502	—	—	—	1,39
7	2,448	7—8	2,43	—	1,18
1	2,390	—	—	—	—
2	2,312	4	2,30	—	—
8	2,273	5	2,26	—	—
9—10	2,205	7	2,194	—	—
1—2	2,164	—	—	—	—
9	2,117	6	2,108	—	—
10	2,072	5	2,038	—	—
10	2,015	—	—	—	—
2	1,949	5	1,940	—	—
4	1,882	—	—	—	—
2	1,855	4	1,864	—	—
9—8	1,826	8	1,816	—	—
9	1,797	8	1,791	—	—
8	1,766	8	1,756	—	—
9	1,711	—	—	—	—
10	1,608	1	1,598	—	—
4	1,584	2	1,581	—	—
1	1,563	—	—	—	—
4	1,513	5	1,507	—	—
4	1,480	—	—	—	—
4	1,450	1	1,458	—	—
10	1,420	—	—	—	—
1	1,392	2	1,403	—	—
3	1,372	7	1,367	—	—
2	1,359	6	1,349	—	—
—	—	5	1,316	—	—
3	1,298	1	1,292	—	—
3	1,281	—	—	—	—
7—8	1,260	1	1,254	—	—
4	1,241	1	1,24	—	—

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		250		600	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
3	1,223	1	1,23	—	—
8	1,205	—	—	—	—
8	1,198	7—8	1,190	—	—
3	1,188	—	—	—	—
2	1,174	2	1,17	—	—
9	1,44	1	1,16	—	—
8	1,40	—	1,13	—	—
9	1,129	—	—	—	—
9	1,116	—	—	—	—
7	1,102	—	1,10	—	—
7	1,09	—	—	—	—
8	1,085	—	1,08	—	—
5	1,073	—	—	—	—
4	1,065	—	1,06	—	—
3	1,054	—	1,04	—	—
10	1,043	—	—	—	—
4	1,033	—	—	—	—
9	1,021	—	—	—	—
8	1,019	—	1,01	—	—
7	1,010	—	1,00	—	—
—	1,002	—	—	—	—
—	0,998	—	—	—	—
—	0,992	—	—	—	—

Простым и надежным диагностическим методом может служить термографический метод, так как кривая нагревания урамфита весьма яркая и резко отличная от термограмм других урановых слюдок.

Арсенаты урана

Метацейнерит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Метацейнерит и ураноспинит — наиболее распространенные арсенаты урана. Метацейнерит образует слюдоподобные тонко-чешуйчатые, звездчатые, порошковатые агрегаты изумрудного и яблочно-зеленого цвета. Люминесценция отсутствует. Исследованный метацейнерит (табл. 70) образует таблитчатые кристаллы яблочно-зеленого цвета; показатели преломления $N_p = 1,6135 \pm \pm 0,005$, $N_g = 1,640$; плеохроизм от бледно-зеленого по N_g до бесцветного по N_p ; оптически одноосный, отрицательный.

Полученная эталонная кривая нагревания (рис. 14, обр. № 2/127) характеризуется присутствием нескольких термических эффектов. В интервале температур 40—200° С имеются три эндотермических прогиба с максимумами при 100, 140 и 180° С. При 970° С наблюдается эндотермическое погружение, которое

Таблица 70
Химический состав метацейнерита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO ₃	56,7	56,10
CuO	7,3	7,70
As ₂ O ₅	20,9	22,20
H ₂ O	14,8	14,00
Сумма	99,7	100,00

Таблица 71
Тензиметрическое обезвоживание метацейнерита

t, °C	Потеря в весе, %
20—50	1,3
50—100	8,2
100—200	4,5
200—300	0,5
300—400	0,2
400—500	0,1
500—600	0,00
Сумма	14,8

завершается экзотермическим поднятием. Тензиметрическое обезвоживание метацейнерита (табл. 71, рис. 15, а) показывает,

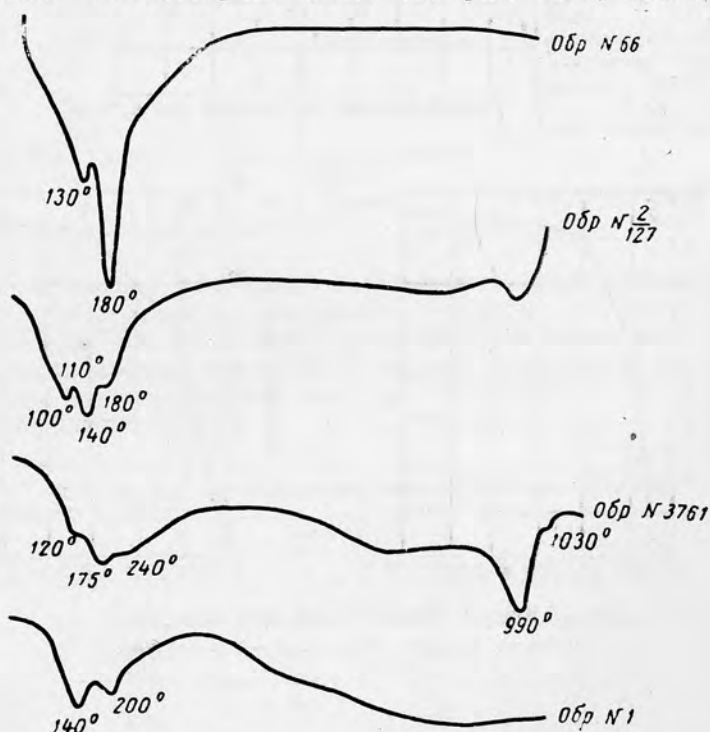


Рис. 14. Дифференциальные кривые нагревания арсенатов урана: обр. № 66—трёгерит; обр. № 2/127 — метацейнерит; обр. № 3761—ураноспинит; обр. № 1—натриевый ураноспинит (Копченова и Скворцова, 1958).

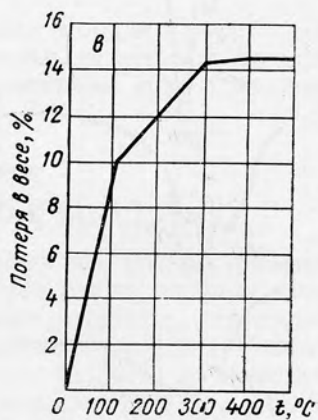
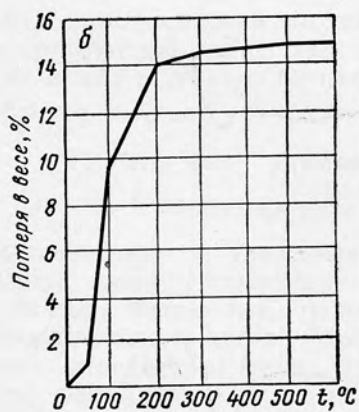
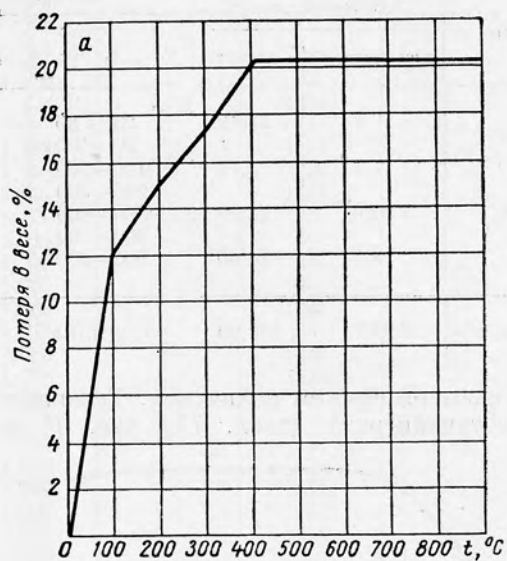


Рис. 15. Кривые обезвоживания арсенатов урана:
 а — трёггерит; б — метацейнерит; в — ураноспинит.

что 1 молекула воды удаляется при 20—50° С, 2 молекулы — при 50—75° С, 2 молекулы — при 75—100° С и 2,5 молекулы — при 100—200° С. Оставшиеся 0,5 молекулы воды удаляется постепенно в температурном интервале 200—500° С. После нагревания до 75° С структура минерала не изменяется. Следовательно первые 3 молекулы воды имеют цеолитный характер. На рентгенограммах порошков, нагретых до 200 и 300° С, на сильном фоне сохраняются лишь интенсивные линии (табл. 72), т. е. происходит разрушение решетки. Кристаллизация новой, безводной фазы медного арсената урана отмечается после нагревания до 500° С (табл. 73). При 970° С арсенат плавится с разложением и обособлением U_3O_8 .

Т а б л и ц а 72

Изменение некоторых физических свойств метациейнерита
в зависимости от температуры

№ опыта	t, °С	Ng	Цвет	Структура
1	20	1,640	Зеленый	Структура метаторбер- нита
2	200	1,668	Светло-зеленый	На дебаеграмме имеется несколько линий на сильном фоне
3	300	1,700	Грязно-зеленый	То же
4	400	1,712	»	Новая структура
5	500—700	1,750	Светло-зеленый	»
6	900	1,780	Бурый	»
7	1000	—	Черный	Структура U_3O_8

На основании сказанного выше термограмму метациейнерита можно расшифровать следующим образом: эндотермические эффекты при 100, 140 и 180° С связаны с удалением воды. Эндотермический эффект при 970° С вызван плавлением безводного арсената. Экзотермический пик при 1000—1200° С соответствует кристаллизации U_3O_8 .

Т а б л и ц а 73

Данные рентгенометрических исследований метациейнерита

Температура, °С					
20		600		900	
I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	4,34	6	3,58	1	4,72
1	4,08	2	3,34	1	3,939
10	3,70	3	3,04	10	3,56
2	3,54	1	2,91	3	3,32
4	3,29	1	2,50	1	3,18
1	2,97	1	2,12	1	2,92

Температура, °C					
20		600		900	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
2	2,68	2	1,94	1	2,81
1	2,51	3	1,79	2	2,65
1	2,41	1	1,709	4	2,52
6	2,17	—	—	2	2,41
4	2,07	—	—	4	2,23
8	1,98	—	—	1	2,14
1	1,864	—	—	4	2,00
1	1,795	—	—	1	1,929
8	1,647	—	—	1	1,843
1	1,602	—	—	1	1,819
8	1,566	—	—	6	1,790
6	1,424	—	—	4	1,743
1	1,395	—	—	4	1,671
7	1,379	—	—	6	1,598
1	1,352	—	—	4	1,568
1	1,322	—	—	3	1,447
1	1,240	—	—	1	1,426
1	1,224	—	—	6	1,333
4	1,172	—	—	2	1,273
2	1,157	—	—	2	1,245
1	1,125	—	—	2	1,214
2	1,089	—	—	2	1,185
—	—	—	—	4	1,114

Трёгерит $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Исследованный трёгерит (табл. 74) представлен тонкочешуйчатыми кристаллами светло-лимонно-желтого цвета с перламут-

Таблица 74

Химический состав трёгерита		
Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	60,84	65,81
As_2O_5	18,96	17,63
H_2O	20,20	16,56
С у м м а	100,00	100,00

Таблица 75

Тензиметрическое обезвоживание трёгерита	
<i>t</i> , °C	Потеря в весе, %
20—100	12,2
100—200	3,0
200—300	2,0
300—400	3,0
400—900	0
С у м м а	20,2

ровым блеском; не люминесцирует; плеохроизм слабый от бесцветного по *Np* до бледно-желтого по *Ng*; $Np = 1,558$, $Ng = 1,585$; удлинение положительное; оптически отрицательный, $2V$ —малый.

По величине показателей преломления изученный трёгерит отличается от описанных в литературе, что объясняется повышенным содержанием в нем воды. Как показывает кривая нагревания (см. рис. 14, обр. № 66) дегидратация трёгерита начинается при низких температурах. На дифференциальной кривой нагревания отмечается эндотермическое погружение с максимумом при 130°C , за которым следует интенсивный эндотермический эффект при 180°C , завершающийся ступенчатыми остановками при 275 и 335°C . Дальнейшее нагревание до 1000°C не сопровождается появлением новых термических эффектов.

Из табл. 75 следует, что в интервале температур 20 — 100°C выделяется 8 молекул воды, 100 — 200°C — 2 молекулы, 300°C — 1,4 молекулы. Полная дегидратация трёгерита завершается при 400°C . Структура минерала при нагревании до 100°C сохраняется без изменений (табл. 76); после нагревания до 200°C

Т а б л и ц а 76

Изменение физических свойств трёгерита
в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^{\circ}\text{C}$	Ng	$2V, град$	Цвет порошка	Структура
1	20	1,585	5—10	Лимонно-желтый	Кристаллическая
2	100	1,597	5—10	»	»
3	200	1,621	20—25	Желтый	Ослабление интенсивности линий на рентгенограмме
4	400	1,626	25—30	Тускло-желтый	Новая структура
5	500	1,626	25—30	Светло-желтый	Без изменений
6	700	1,626	25—30	Тускло-желтый	» »
7	800	1,684		Зеленовато-желтый	» »
8	1000	Непрозрачный		Черный	Структура U_3O_8

отмечается ослабление интенсивности линий на рентгенограмме. Безводному арсенату урана соответствует новая структура (табл. 77), устойчивая при нагревании до 800°C . При 900°C начинается диссоциация арсенатной молекулы на окись мышьяка и урана. Длительное нагревание при 900°C приводит к полному удалению окиси мышьяка и концентрации в твердой фазе U_3O_8 .

На рентгенограмме порошка, нагретого до 1000°C , фиксируются четкие линии U_3O_8 .

Рентгенометрические данные трёгерита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре (°C)			
		400		800	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
2	5,48	10	4,41	2ш.	4,27
8	4,99	8	3,52	2	3,84
1ш.	4,51	8	3,28	2	3,51
1	3,78	6	2,99	1	3,16
10	3,51	6	2,84	2	3,05
1	3,32	1ш.	2,45	2	2,88
1	2,88	1ш.	2,21	1ш.	2,35
2	2,62	1ш.	1,91	1ш.	2,16
4ш.	2,46	1ш.	1,881	2ш.	2,08
4ш.	2,20	2ш.	1,771	4	1,775
4	2,11	—	—	4	1,584
2	2,00	—	—	—	1,430
2	1,858	—	—	—	—
4	1,764	—	—	—	—
1	1,663	—	—	—	—
4	1,583	—	—	—	—
4	1,220	—	—	—	—
1	1,176	—	—	—	—
1	1,157	—	—	—	—
2	1,099	—	—	—	—

Ураноспинит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Термическому анализу подвергнут ураноспинит (см. табл. 77), имеющий желтый цвет с зеленоватым оттенком; блеск стеклянный, удельный вес 3,15; люминесценция сильная желтовато-зеленая; оптические константы $N_g = 1,612$, $N_m = 1,6105$, $N_p = 1,568$.

Химическим анализом определено содержание следующих окислов:

UO_3 57,08

CaO 5,20

As_2O_5 22,63

H_2O 14,29

С у м м а 99,20

Спектральным анализом установлены небольшие количества Fe, Mg и Al, присутствующие в минерале в качестве механической примеси. На кривой нагревания ураноспинита (см. рис. 14,

обр. № 3761) фиксируется трехфазовый эндотермический эффект с максимумами при 120, 175 и 240° С, связанный со ступенчатой дегидратацией минерала. Эндотермический эффект при 990° С обусловлен плавлением арсената.

Термогравиметрическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что удаление 6 молекул воды в интервале температур 50—110° С не сопровождается изменением структуры минерала, что свидетельствует о цеолитном характере воды. Люминесцентные свойства также не изменяются (табл. 78).

Т а б л и ц а 78

**Изменение некоторых физических свойств ураноспинита
в зависимости от температуры**

№ опыта	t, °С	Np	Ng	Цвет порошка	Люминесценция	Структура
1	20	1,568	1,612	Желтый с зеленоватым оттенком	Яркая желтовато-зеленая	Кристаллическая, характерная для ураноспинита
2	100	1,573	1,612	Светло-зеленый	Без изменений	Без изменений
3	200	1,584	1,624	Грязно-зелено-вато-желтый	Ослабление интенсивности люминесценции	Ослабление линий на рентгенограмме
4	300	1,584	1,624	То же	Дальнейшее ослабление интенсивности люминесценции	То же
5	400	1,588	1,628	Желтый с зеленоватым оттенком	Яркая желтовато-зеленая	Структура исходного минерала
6	500	1,591	1,628	То же	То же	Ослабление линий на рентгенограмме
7	600	1,600	1,632	Соломенно-желтый	Яркая зеленая	
8	700	1,672	1,684	Желтый с оранжевым оттенком	Значительное ослабление люминесценции	—
9	800	>1,767	>1,767	Оранжевый	Очень слабая грязно-желтая	Новая структура
10	900	>1,767	>1,767	Две фазы: темно-зеленый и желтовато-оранжевый	Не люминесцирует	То же
11	1000	>1,767	>1,767	Серовато-коричневый	То же	Структура U ₃ O ₈

Таблица 79
Термогравиметрическое
обезвоживание
ураноспинита

$t, ^\circ\text{C}$	Потеря в весе, %
20—110	10,0
110—200	2,05
200—300	2,00
300—400	0,24
400—500	0,00
Сумма	14,29

При 800—900° С образуется новая структура (табл. 80), соответствующая безводному арсенату урана и кальция. При 900—

Удаление последующих 2 молекул воды в интервале температур 200—300° С (табл. 79) приводит к ослаблению интенсивности линий на рентгенограмме и заметному уменьшению интенсивности люминесценции. Вода эта также носит цеолитный характер. При нагревании до 400° С происходит заметное усиление интенсивности линий на рентгенограмме, а также значительное увеличение интенсивности люминесценции. При этом как бы полностью восстанавливается структура и люминесцентные свойства исходного минерала (эти свойства сохраняются с некоторым ослаблением до 800° С).

Рентгенометрические данные ураноспинита

Таблица 80

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 900 °С	
l	d/n	l	d/n
6	10,5	1	5,51
8	5,09	1	4,78
1	4,53	2	4,09
2	3,93	1	3,95
10	3,56	1	3,75
8	3,38	10	3,62
3	2,94	1	3,30
1	2,81	1	3,21
1	2,79	1	3,02
6	2,72	2	2,81
6	2,54	2	2,55
6	2,44	4	2,38
1	2,27	4	2,23
1	2,21	4	1,988
2	2,16	2	1,794
4	2,06	4	1,733
6	1,900	4	1,681
6	1,794	2	1,603
2	1,760	1	1,565
6	1,675	4	1,445
6	1,602	4	1,400
1	1,587	2	1,331
4ш.	1,544	2	1,271
4ш.	1,392	3	1,248
2ш.	1,352	2	1,223
2ш.	1,259	2	1,194
2ш.	1,187	2	1,135
8ш.	1,158	—	1,120
—	1,129	—	—

1000° С начинается плавление вещества с разложением и обособлением урана в виде U_3O_8 , что хорошо фиксируется рентгенометрически.

Натриевый ураноспинит $(Na_2, Ca)(UO_2)_2 I(As, P)O_4 I_2 \cdot 5H_2O$

Натриевый ураноспинит (табл. 81) описан Копченовой Е. В. и Скворцовой К. В. (1957). Он обнаружен в зоне окисления урановых месторождений в ассоциации с метацейнеритом, трегеритом и другими вторичными минералами урана и мышьяка. Авторы настоящей работы натриевый ураноспинит не исследовали, приводимые данные полностью заимствованы у Копченовой Е. В. и Скворцовой К. В. (1957). Натриевый ураноспинит образует вытянутые тонкотаблитчатые кристаллы от желто-зеленого до лимонно- и соломенно-желтого цвета; блеск стеклянный; оптически двусный, отрицательный, с очень малым углом оптических осей; $Ng = 1,612$; $Np = 1,585$; плеохроизм: Np — бесцветный, $Nm = Ng$ — желтый. Ярко люминесцирует в ультрафиолетовых лучах (200—400 мкм) желтовато-зеленым цветом.

Т а б л и ц а 81

Химический анализ натриевого ураноспинита

Окислы	Содержание, вес. %	Окислы	Содержание, вес. %
UO_3	58,29	MgO	Следы
P_2O_5	1,65	Na_2O	3,91
As_2O_3	20,84	K_2O	0,00
SiO_2	2,39	H_2O^+	3,49
Al_2O_3	0,91	H_2O^-	6,00
Fe_2O_3	0,57		
CaO	1,87	С у м м а	99,92

Кривая нагревания натриевого ураноспинита (см. рис. 14, обр. № 1), приводимая в работе Копченовой Е. В. (1957), получена для единственного образца и не может считаться эталонной. Она характеризуется наличием одного двухступенчатого эндотермического эффекта с максимумами при 150 и 200° С, связанного с удалением воды.

Ванадаты урана

Тюямунит $Ca(UO_2)_2 [VO_4]_2 \cdot 8H_2O$

Тюямунит наряду с карнотитом является наиболее распространенным минералом среди ванадатов урана. Изученный нами тюямунит (табл. 82) представлен порошковатыми и пластинчатыми

агрегатами зеленовато-желтого цвета; в ультрафиолетовых лучах (200—400 мк) не люминесцирует; оптически двуосный, отрицательный, $N_p = 1,673$, $N_g = 1,780$; плеохроизм: N_p — бесцветный, N_g — зеленовато-желтый.

Т а б л и ц а 82

Химический состав тюямунита	
Окислы	Содержание, вес. %
CaO	7,36
UO ₂	59,83
V ₂ O ₅	18,71
H ₂ O	14,90
С у м м а	100,80

Т а б л и ц а 83

Тензиметрическое обезвоживание тюямунита	
t , °C	Потеря в весе, %
20—50	5,9
50—100	5,7
100—200	0,3
200—300	2,8
300—400	0,2
400—600	0,0
С у м м а	14,9

На кривой нагревания (рис. 16, обр. № 1 и 2) фиксируются два эндотермических эффекта с максимумами при 100—140 и 270—280° С и незначительное экзотермическое поднятие при 500° С. На кривой обезвоживания тюямунита (табл. 83, рис. 17, а) наблюдаются два ярко выраженных максимума: от 40 до 100° С (удаление 6 молекул воды) и от 200 до 300° С (удаление 2 молекул воды). В соответствии с этим первая эндотермическая реакция на термограмме, очевидно, связана с удалением воды цеолитного типа, вторая — с выделением кристаллизационно-цеолитной воды.

В процессе нагревания тюямунита происходит изменение цвета и структуры минерала. Порошки, нагретые до 200° С, имеют желтый цвет с зеленоватым оттенком; при этом структура соединения остается неизменной.

На рентгенограммах порошков, нагретых до 300° С (табл. 84), появляются новые линии, свидетельствующие об изменении структуры минерала. Подобная картина сохраняется и для интервала температур 400—500° С.

Дальнейшее нагревание до 600° С сопровождается образованием новой структуры — безводного ванадата урана и кальция соломенно-желтого цвета.

На термограмме кристаллизация новой фазы фиксируется небольшим экзотермическим поднятием при 500° С. Ванадат, нагретый до 800—1000° С, имеет серовато-зеленую окраску и новую структуру.

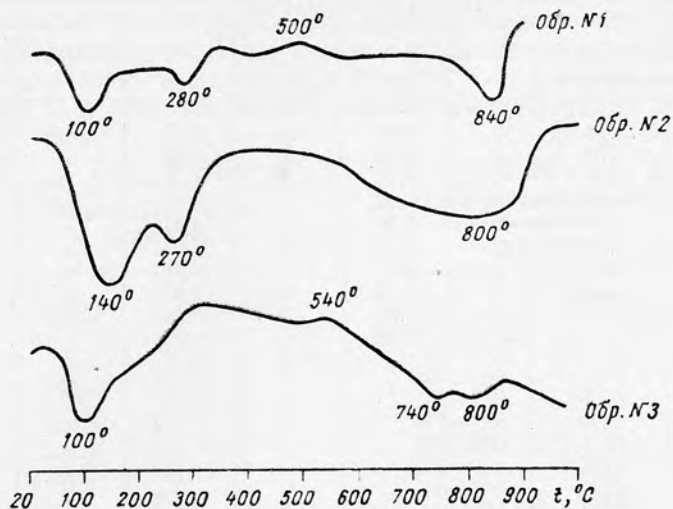


Рис. 16. Дифференциальные кривые нагревания ванадатов урана:
обр. № 1 и 2 — туюмунит; обр. № 3 — карнотит.

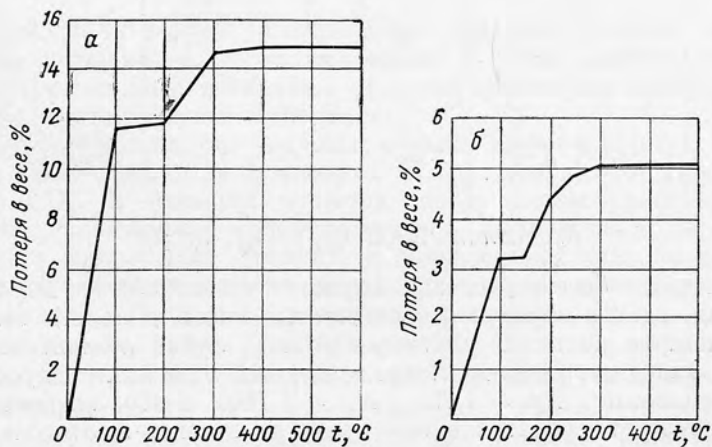


Рис. 17. Кривые обезвоживания ванадатов урана:
а — туюмунит; б — карнотит.

Данные рентгенометрических исследований тьюмунита

Температура нагреваия, °C							
20		300		600		1000	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
10	10,28	10	9,65	6	6,35	Средн.	5,45
2	5,70	1	6,46	6	5,06	»	4,60
10	5,13	2	5,44	6	4,11	Сильн.	4,13
8	3,40	10	4,92	1	3,61	Средн.	3,58
2	3,24	8	3,30	1	3,41	»	3,45
1	2,55	2	3,15	6	3,24	»	3,33
6	2,04	1	2,47	6	3,15	»	3,16
—	—	1	2,10	1	3,01	»	3,06
—	—	2	2,02	2	2,88	Слаб.	2,71
—	—	2	1,98	1	2,79	»	2,65
—	—	—	—	2	2,72	»	2,45
—	—	—	—	1	2,37	Средн.	2,16
—	—	—	—	1	2,18	»	2,07
—	—	—	—	1	1,914	Слаб.	2,02
—	—	—	—	1	1,803	Сильн.	1,95
—	—	—	—	1	1,761	Слаб.	1,899
—	—	—	—	1	1,718	»	1,818
—	—	—	—	1	1,685	»	1,782
—	—	—	—	1	1,621	Средн.	1,734
—	—	—	—	1	1,567	Слаб.	1,720
—	—	—	—	1	1,472	»	1,643
—	—	—	—	—	—	Слаб.	1,616
—	—	—	—	2	1,276	»	1,599
—	—	—	—	2	1,237	»	1,573
—	—	—	—	1	1,181	Средн.	1,419
—	—	—	—	3	1,124	»	1,379
—	—	—	—	—	—	»	1,325
—	—	—	—	—	—	»	1,282
—	—	—	—	—	—	»	1,254
—	—	—	—	—	—	Слаб.	1,142
—	—	—	—	—	—	Средн.	1,079

Карнотит $K_2(UO_2)_2 [VO_4]_2 \cdot 3H_2O$

Авторами был исследован карнотит (табл. 85) из штуфного образца, где он образует порошковые массы и налеты зеленовато-желтого цвета. В ультрафиолетовых лучах люминесценция очень слабая грязно-желтовато-зеленая; оптически двуосный, отрицательный; $N_p = 1,752$, $N_g = 1,780$; слабо выраженный плеохроизм от серовато-желтого по N_p до лимонно-желтого по N_g . Химическому анализу был подвергнут образец, содержащий небольшую примесь карбоната, так как получить совершенно чистую фракцию минерала не удалось.

Спектральным анализом было установлено присутствие в небольших количествах (0,01—0,1%) Na, Fe, Cu, Pb и Al. На кривой нагревания карнотита (см. рис. 16, обр. № 3) фиксируется один

четкий эндотермический эффект в интервале температур 50—200° С, связанный с удалением воды. Небольшой двухфазный эндотермический эффект при 740—820° С соответствует диссоциации доломита, присутствующего в качестве механической примеси.

Термогравиметрическим анализом (табл. 86) установлено, что 2 молекулы воды удаляются при 50—100° С и 1 молекула — при 100—200° С (с образованием безводного ванадата урана и калия).

Т а б л и ц а 85

Химический состав карнотита	
Оксиды	Содержание, вес. %
K ₂ O	9,85
CaO	0,96
MgO	0,79
UO ₃	61,99
V ₂ O ₅	19,85
H ₂ O	5,03
CO ₂	1,43
С у м м а	99,90

Т а б л и ц а 86

Термогравиметрическое обезвоживание карнотита	
t, °С	Потеря в весе, %
20—50	1,58
50—100	1,60
100—150	0,0
150—200	1,30
200—250	0,40
250—300	0,15
300—400	0,0
С у м м а	5,03

Термоаналитические исследования урановых слюдов, проведенные авторами, а также имеющиеся в ранее опубликованной литературе данные позволяют отметить некоторые особенности, присущие этой группе минералов:

1. Установлено, что урановые слюдки имеют слоистую структуру. Слои состоят из тетраэдров [PO₄], [AsO₄], [VO₄] и октаэдров UO₆. В больших пустотах между слоями расположены катионы, окруженные молекулами воды. Количество воды, содержащейся в урановых слюдках, в значительной степени зависит от ионного радиуса катиона, входящего в состав минерала наряду с уранилом. Поскольку кислотные радикалы [PO₄], [AsO₄], [VO₄], как и группы уранила, имеют большой эффективный радиус (2,5—3,5 Å) и большое координационное число, а радиусы ионов большинства катионов значительно меньше (0,8—1,3 Å), то устойчивые решетки образуются при условии, если катионы окружены *n* молекулами воды, и чем меньше радиус катиона, тем больше воды может содержаться в слюдках. В зависимости от этого меняется также и роль воды в структуре минерала. Сказанное опровергает ранее господствовавшее мнение о присутствии в слюдках воды только цеолитного типа, высказанное на основании способности слюдок регидратироваться (после дегидратации).

Нуфильдт и Милн (Nufieldt, Milne, 1953) на основании рентгено-структурного изучения фосфатов уранила установили зависимость количества воды от величины ионного радиуса катионов. Они выделяют два ряда фосфатов и арсенатов уранила:

- 1) полноводные формы, содержащие от 8 до 12 молекул воды;
- 2) метаформы с 8 и меньше молекулами воды.

Полноводные формы присущи фосфатам, в состав которых входит катион, имеющий малый ионный радиус (Mg, Al). Катионам с промежуточным ионным радиусом присущи как первые, так и вторые формы. Наконец, если катион имеет большой ионный радиус, то фосфаты и арсенаты принадлежат только ко второй группе.

2. Все исследованные урановые слюдки термически неустойчивы. В процессе нагревания до 100—300° С происходит постепенное удаление воды. На дифференциальных кривых нагревания удалению воды соответствуют эндотермические эффекты (в большинстве случаев трехфазные). Интенсивность эндотермических пиков неодинакова для термограмм, записанных на различных установках, и зависит от чувствительности последних. Наиболее интенсивно проявляется эндотермический эффект с максимумом при 110—120° С.

3. Общий облик кривых нагревания для всех фосфатов урана однотипен. Особое место занимает термограмма урамфита, на которой, помимо интенсивных эндотермических эффектов дегидратации при 100—300° С, имеется достаточно интенсивный эндоэффект при 500° С, связанный с диссоциацией фосфата урана и аммония, сопровождающейся удалением аммиака. Отличительной особенностью термограммы бассетита, содержащего двухвалентное железо, является пологий экзотермический эффект, отвечающий окислению двухвалентного железа до трехвалентного. Продуктами термического разложения фосфатов урана и кальция, урана и меди, а также кислого фосфата урана (водородного отенита) в интервале температур 400—900° С являются пирозфосфаты соответствующих металлов. Особое место среди фосфатов урана занимает ураноцирцит (фосфат урана и бария), который в процессе нагревания до 1000° С не претерпевает каких-либо существенных превращений. Его физические свойства и химическое строение не меняются в указанном температурном интервале.

Специфической особенностью ураноцирцита является сохранение люминесцентных свойств при прокаливании до 1000° С, что позволяет легко отличить ураноцирцит от сходного с ним отенита, который после нагревания до 250° С теряет свои люминесцентные свойства.

4. Температура плавления исследованных фосфатов урана колеблется в пределах от 1100 до 1150° С. Плавление сопровождается разложением и обособлением урана в виде U_3O_8 , что легко устанавливается оптическим и рентгенометрическим методами (Амбарцумян Ц. Л., 1956).

5. Для исследованных арсенатов урана характерны сходные по рисунку дифференциальные кривые нагревания. Особое место занимает трёгерит, для которого характерна термограмма, существенно отличающаяся от кривых нагревания сложных арсенатов отсутствием эндотермического эффекта при 960 и 990° С, связанного с плавлением арсената урана и меди (метацейнерит) и урана и кальция (ураноспинит). В процессе термического разложения трёгерита после дегидратации образуется безводный арсенат урана, который устойчив при нагревании до 1000° С. Длительное нагревание арсената урана в условиях высоких температур (1000—1100° С) сопровождается его диссоциацией с удалением As_2O_3 и концентрацией в твердой фазе U_3O_8 . Метацейнерит и ураноспинит имеют относительно низкую температуру плавления (960—990° С). Температура плавления ураниларсената равна температуре плавления UO_2 , поскольку задолго до плавления, как отмечалось выше, происходит диссоциация арсената урана.

Силикаты урана

Казолит $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$

Казолит является широко распространенным силикатом урана. Он встречается в виде призматических и игольчатых кристаллов, а также скрытокристаллических и порошковатых агрегатов. Эталонная кривая нагревания (рис. 20, обр. № 4747), получена для казолита (табл. 87), представленного игольчатыми кристаллами, образующими радиально-лучистые агрегаты; цвет янтарно-желтый; блеск стеклянный; удельный вес 5,87; не люминесцирует.

Таблица 87

Химический состав исследованного казолита		
Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO_3	48,16	48,70
PbO	38,28	38,00
SiO_2	9,03	10,23
CaO	0,20	—
CuO	0,09	—
Ag_2O	0,01	—
H_2O	4,00	3,07
Сумма	99,77	100,00

Таблица 88

Результаты термогравиметрического анализа казолита	
$t, ^\circ C$	Потеря в весе, %
20—50	0,0
50—100	0,14
100—200	3,62
200—300	0,45
300—400	0,00
400—500	0,10
Сумма	4,31

Спектральным анализом обнаружены от 0,01 до 0,1% Al, Bi, Fe и As. Кривая нагревания казолита (см. рис. 20, обр. № 4747 и 4) характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Первая эндотермическая реакция в интервале температур 100—200° С связана с удалением воды (табл. 88; рис. 18, в). Второе пологое

эндотермическое погружение в интервале температур 650—800° С обусловлено разложением безводного силиката урана и свинца с образованием ураната свинца.

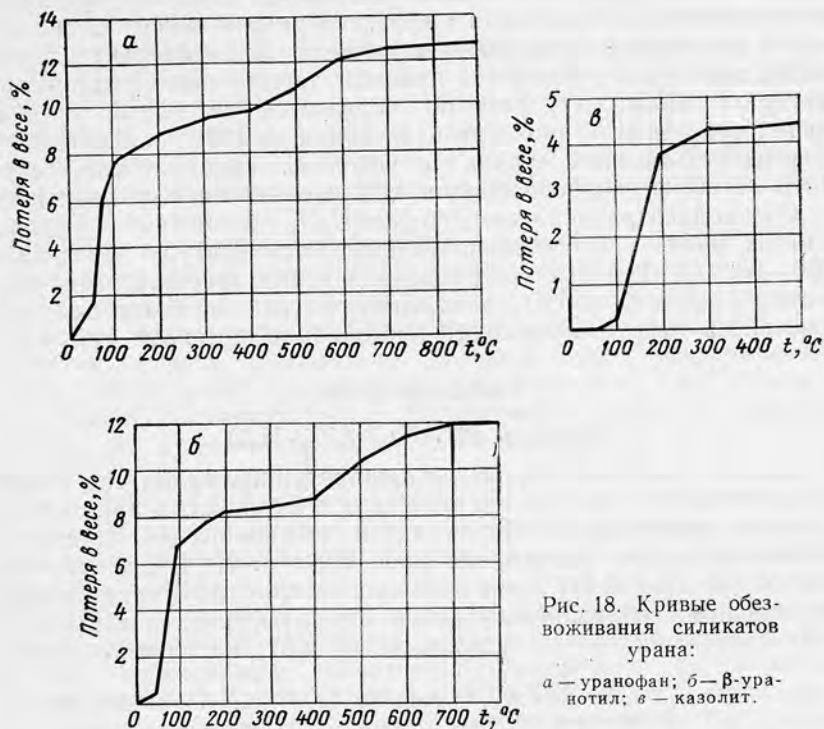


Рис. 18. Кривые обезвоживания силикатов урана:

а — уранофан; б — β-уранотил; в — казолит.

Изучение порошков минерала, нагретых при различной температуре, показывает (табл. 89), что нагревание до 100° С не вызывает заметного изменения цвета и других физических свойств. После нагревания до 200° С структура минерала изменяется.

Таблица 89

Изменение физических свойств казолита в зависимости от температуры

t, °C	Цвет	Структура
20	Янтарно-желтый	Характерная для казолита
100	»	Без изменений
200	Тускло-янтарно-желтый	Небольшие изменения структуры
400	Бледно-оранжево-желтый	То же
600	»	Структура ураната свинца
800	Ярко-оранжевый	Без изменений
1000	Зеленый	» »

На рентгенограммах одни линии исчезают, другие удваиваются. Подобные изменения характерны и при нагревании до 600°C . В результате микроскопического изучения порошков установлено, что игольчатая форма кристаллов, их цвет и однородность сохраняются при нагревании до 600°C . При более высокой температуре однородность вещества нарушается и на фоне сохранившихся игольчатых кристаллов желтого цвета появляется новообразованная фаза в виде эмульсионной вкрапленности. Рентгенометрически фиксируется появление новой структуры — структуры ураната свинца. Таким образом, нагревание казолита при высоких температурах ($600\text{--}800^{\circ}\text{C}$) приводит к разложению силиката урана и свинца с последующим образованием ураната свинца (табл. 90).

Т а б л и ц а 90

Рентгенометрические данные казолита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000°C	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	4,64	2	5,07
3	4,17	2	4,32
2	3,82	2	3,66
5	3,52	8	3,33
1	3,34	8	3,25
10	3,22	2	3,15
3	3,05	2	2,89
5	2,89	4	2,81
2	2,72	2	2,20
2	2,46	8	2,01
1	2,39	4	1,745
4	2,17	2	1,711
1	2,03	8	1,685
5	1,95	4	1,665
1	1,91	1	1,623
3	1,87	1	1,433
1	1,84	1	1,387
1	1,82	1	1,329
5	1,73	3	1,300
3	1,67	2	1,251
1	1,65	2	1,179
1	1,528	2	1,152
1	1,497	2	1,100
3	1,484	3	1,070
2	1,366	2	1,046
3	1,326	—	—
2	1,297	—	—
3	1,180	—	—
3	1,147	—	—
2	1,087	—	—
1	1,075	—	—

Уранофан и β -уранотил $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Уранофан — наиболее широко распространенный минерал из класса силикатов урана. Авторами получены кривые нагревания уранофана и β -уранотила, взятых из различных месторождений. Химический состав образцов, для которых получены эталонные термограммы, приведен в табл. 91.

Т а б л и ц а 91

Химический состав уранофана и β -уранотила

Уранофан		β -уранотил	
окислы	содержание, вес. %	окислы	содержание, вес. %
SiO_2	13,80	SiO_2	14,80
CaO	6,31	CaO	7,90
UO_3	66,10	UO_3	64,77
Fe_2O_3	0,32	Fe_2O_3	0,10
Al_2O_3	0,06	MgO	0,20
H_2O	12,80	H_2O	11,92
С у м м а	99,39	С у м м а	99,69

На кривой нагревания уранофана (рис. 19) отмечается небольшой эндотермический эффект при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и интенсивный эндоэффект при $160\text{--}190^\circ\text{C}$.

В интервале температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается пологое эндотермическое погружение, а при $720\text{--}750^\circ\text{C}$ — экзотермический пик. На термограмме β -уранотила (см. рис. 19) первый эндотермический эффект с максимумом при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ более интенсивен, чем на термограмме уранофана, а второй, незначительный, обычно выражен в виде уступа при $190\text{--}200^\circ\text{C}$. Последующие эндотермическое погружение и экзотермический пик аналогичны термоэффектам на кривой нагревания уранофана.

Результаты тензиметрического обезвоживания уранофана и β -уранотила (табл. 92) позволяют связать эндотермические эффекты на термограммах обоих минералов с дегидратацией. β -уранотил в интервале температур $20\text{--}50^\circ\text{C}$ теряет 0,5 молекулы воды, $50\text{--}80^\circ\text{C}$ — 2 молекулы, $80\text{--}100^\circ\text{C}$ — 1 молекулу; 1 молекула выделяется постепенно при нагревании до температуры 400°C . В температурном интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ удаляется 1,5 молекулы воды. Для уранофана картина несколько иная: 1 молекула воды выделяется при $20\text{--}50^\circ\text{C}$, 2 молекулы — $50\text{--}70^\circ\text{C}$, 1 молекула — до 100°C . В интервале $100\text{--}400^\circ\text{C}$ удаляется 1 молекула и последняя молекула — при $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Рентгенометрический анализ (табл. 94) показывает, что дебаграммы уранофана и β -уранотила

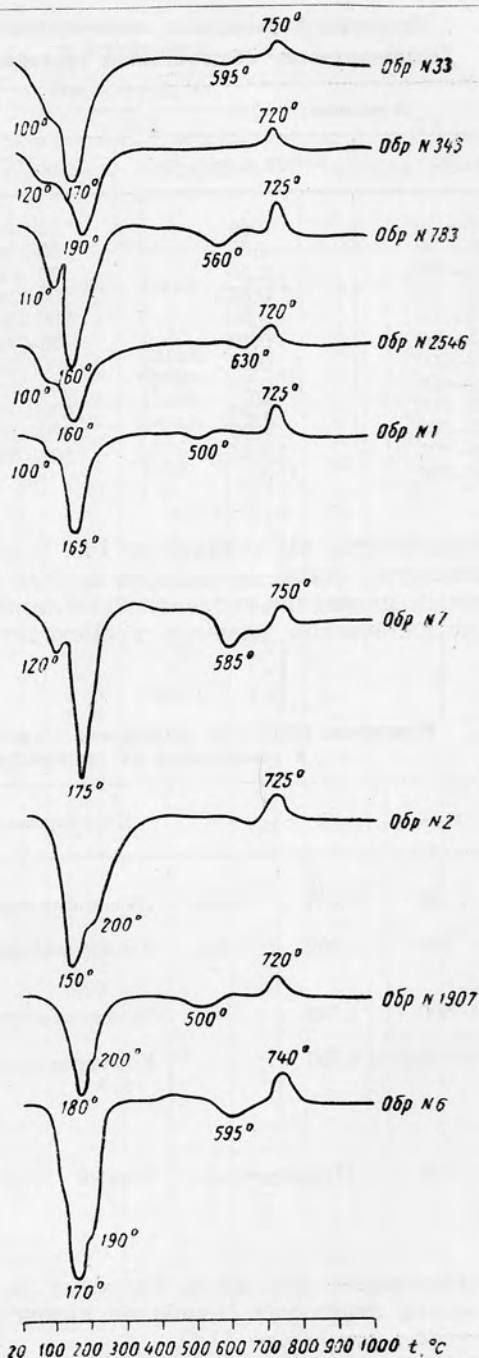


Рис. 19. Дифференциальные кривые нагревания силикатов урана:

обр. № 33, 343, 783, 2546, 1, 7 — уранофан; обр. № 2, 1907, 6 — β-уранотил.

Тензиметрическое обезвоживание уранофана и β -уранотила

β -уранотил		Уранофан	
$t, ^\circ\text{C}$	потери в весе, %	$t, ^\circ\text{C}$	потери в весе, %
20—50	0,54	20—50	1,65
50—80	4,05	50—70	4,25
80—100	2,35	70—100	1,90
100—150	0,82	100—200	1,10
150—200	0,51	200—300	0,60
200—260	0,10	300—400	0,30
260—300	0,08	400—500	0,85
300—400	0,24	500—600	1,25
400—500	1,60	600—700	0,30
500—600	1,00	700—800	0,10
600—700	0,55	800—900	0,0
700—800	0,0	—	—

почти аналогичны. Нагревание до 100°C не влияет на структуру этих силикатов; после нагревания до 200°C на порошкограммах наблюдается изменение интенсивности линий (табл. 93). Разрушение кристаллической решетки происходит при $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

Таблица 93

Изменение некоторых физических свойств β -уранотила в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	N_g	N_p	Цвет порошка	Структура
1	20	1,694	1,666	Лимонно-желтый	Структура β -уранотила
2	200	1,692	1,652	Тускло-желтый	Изменение интенсивности линий на дебаграмме
3	500	1,780	—	Оранжево-желтый	Разрушение кристаллической решетки
4	800—1000	$> 1,780$	—	Коричнево-желтый	Наиболее интенсивные линии на рентгенограмме соответствуют структуре U_3O_8
5	1100	Непрозрачный	—	Черный	Структура UO_2 , $a = 5,36 \text{ \AA}$

На дебаграмме порошков, нагретых до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, фиксируется новая структура, наиболее интенсивные линии которой соответствуют структуре U_3O_8 .

**Данные рентгенометрических исследований уранофана
и β-уранотила**

Температура, °C											
20				1000				1100			
уранофан		β-уранотил		уранофан		β-уранотил		уранофан		β-уранотил	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
8	8,47	3	4,51	2	4,59	Слаб.	4,56	1	4,70	10	3,10
10	7,61	1	4,29	5	4,12	»	4,16	1	4,14	8	2,68
3	6,39	2	4,09	2	3,75	»	3,75	1	4,02	9	1,62
5	5,26	8	3,84	8	3,42	Сильн.	3,42	3	3,39	7	1,34
7	4,72	6	3,48	2	2,90	Средн.	3,18	8	3,06	7	1,23
10	3,89	2	3,34	8	2,63	Слаб.	2,89	1	2,94	8	1,19
12	3,61	6	3,17	4	2,06	Сильн.	2,63	6	2,65	8	1,09
7	3,47	4	3,01	2	1,99	Средн.	1,97	9	1,88	—	1,03
2	3,28	5	2,80	6	1,94	Слаб.	1,79	10	1,61	—	—
8	3,17	5	2,56	2	1,80	»	1,71	3	1,33	—	—
8	2,97	3	2,36	10	1,77	»	1,59	4	1,22	—	—
8	2,88	2	2,19	2	1,71	»	1,54	4	1,19	—	—
2	2,66	2	2,11	1	1,67	—	—	—	—	—	—
2	2,61	4	2,07	2	1,59	Средн.	1,39	6	1,09	—	—
1	2,49	2	2,00	1	1,54	»	1,30	6	1,02	—	—
1	2,41	4	1,96	2	1,44	—	—	—	—	—	—
1	2,26	5	1,92	7	1,42	Слаб.	1,22	—	—	—	—
4	2,19	4	1,87	2	1,38	»	1,14	—	—	—	—
6	2,09	3	1,83	4	1,32	Средн.	1,09	—	—	—	—
3	2,06	3	1,78	—	1,28	—	—	—	—	—	—
3	1,97	2	1,76	9	1,25	—	—	—	—	—	—
3	1,95	3	1,73	4	1,23	—	—	—	—	—	—
3	1,90	2	1,68	3	1,22	—	—	—	—	—	—
3	1,88	1	1,65	4	1,21	—	—	—	—	—	—
2	1,82	4	1,61	2	1,15	—	—	—	—	—	—
2	1,77	2	1,58	2	1,14	—	—	—	—	—	—
2	1,74	1	1,54	2	1,12	—	—	—	—	—	—
2	1,71	2	1,52	9	1,11	—	—	—	—	—	—
3	1,65	1	1,47	6	1,08	—	—	—	—	—	—
2	1,60	1	1,45	4	1,04	—	—	—	—	—	—
2	1,57	1	1,37	8	1,00	—	—	—	—	—	—
1	1,53	3	1,34	9	0,99	—	—	—	—	—	—
2	1,49	1	1,30	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,45	2	1,27	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,44	2	1,25	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,38	3	1,17	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,36	1	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,33	1	1,13	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,29	1	1,11	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2	1,26	2	1,08	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2	1,18	2	1,06	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,15	1	0,98	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,13	1	0,97	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2	1,11	2	0,94	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1	0,93	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—

Температура, °С											
20				1000				1100			
уранофан		β-уранотил		уранофан		β-уранотил		уранофан		β-уранотил	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	2	0,905	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2	0,86	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Проведенные физико-химические исследования уранофана и β-уранотила показывают, что в них содержится вода двух типов.

При нагревании до 300—400° С удаляется цеолитная вода и одновременно происходят неглубокие изменения физических свойств минералов (табл. 93).

Вода, выделяющаяся при 400—600° С, является прочно связанной, и ее удаление приводит к разрушению кристаллической решетки силиката. Вода, эта, по-видимому, относится к конституционному типу и входит в состав минерала в виде ионов OH или H₂O. В соответствии со сказанным формулу исследованного силиката урана и кальция можно выразить в виде Ca(UO₂)₂(SiO₄)₂(OH)₂·5H₂O или Ca(H₃O)₂(UO₂)₂(SiO₄)₂ × 4H₂O (Fron del, 1958).

В результате полной дегидратации и разрушения кристаллической решетки происходит распад силикатной молекулы с частичным обособлением урана в виде U₃O₈ (установлено рентгенометрически). Небольшой эндотермический пик на термограммах уранофана и β-уранотила связан с кристаллизацией U₃O₈.

Купроскладовскит Cu (UO₂) Si₂O₇·6H₂O

[Cu (H₃O)₂ (UO₂)₂ (SiO₄)₂·3H₂O]

Купроскладовскит образует порошковатые, плотные, радиально-лучистые и почковидные скопления бледно-зеленого и фисташково-зеленого цвета. Полупрозрачный до прозрачного. Люминесценция отсутствует. Под микроскопом обнаруживаются игольчатые кристаллы с положительным удлинением. Интерференционные окраски аномальные. Плеохроизм ярко выраженный от бесцветного по *Np* до светло-зеленого по *Ng*; *Np* = 1,654 — 1,662, *Ng* = 1,666 — 1,672. Химический анализ исследованного купроскладовскита приводится в табл. 95. Спектральным анализом в минерале установлены Ca, Pb, Ni и Co от 0,001 до 0,01 %. На кривой нагревания купроскладовскита (рис. 20, обр. № 1) первая эндотермическая реакция имеет максимум при 140° С, вторая —

160°C, третья—220° С. Все эти эффекты вызваны дегидратацией минерала. Небольшое эндотермическое погружение при 640° С

Таблица 95
Химический состав купроскладовскита

Окислы	Содержание, вес. %	
	исследование	расчет
UO ₃	62,40	65,03
SiO ₂	14,05	13,65
CuO	10,05	9,04
Fe ₂ O ₃	1,10	—
H ₂ O	12,10	12,28
С у м м а	99,70	100,00

Таблица 96
Термогравиметрическое обезвоживание купроскладовскита

t, °C	Потеря в весе, %
50—100	7,00
100—200	1,00
200—300	1,10
300—400	0,24
400—500	1,60
500—600	1,06
600—700	0,10
С у м м а	12,10

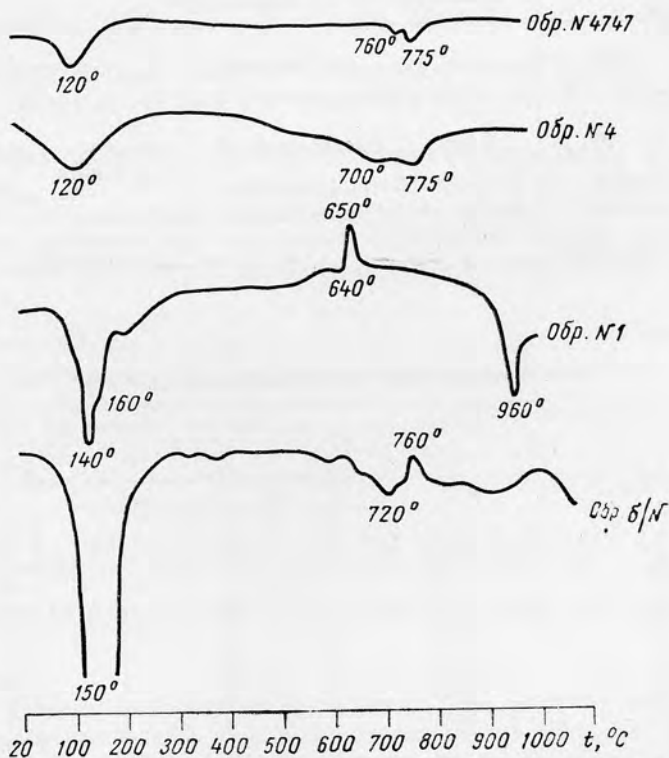


Рис. 20. Дифференциальные кривые нагревания силикатов урана:

обр. № 4747 и 4 — казолит; обр. № 1 — купроскладовскит; обр. 6/№ — ненадквит.

обусловлено удалением высокотемпературной воды (группа OH) и разрушением кристаллической решетки минерала. Резко очерченный экзотермический пик с максимумом 650°C соответствует образованию новых фаз. Эндотермическая реакция при 960°C обусловлена плавлением вещества.

Термогравиметрически (табл. 96) установлено, что 3,5 молекулы воды выделяется при нагревании до 100°C , 1 молекула — до $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, 2,5 молекулы выделяются в интервале температур $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Удаление низкотемпературной ($100\text{--}300^{\circ}\text{C}$) цеолитной воды сопровождается лишь небольшими изменениями оптических свойств минерала (табл. 97). Удаление высокотемпературной (гидроксильной) воды приводит к разрушению кристаллической решетки и распаду силиката урана и меди на соответствующие окислы. На рентгенограммах порошка, нагретого до $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, наряду со структурой U_3O_8 фиксируется решетка CuO (см. табл. 97 и 98).

Т а б л и ц а 97

Изменение физических свойств купросклововскита
в зависимости от температуры

№ опыта	$t, ^{\circ}\text{C}$	Nm	Цвет порошка	Структура
1	20	1,666	Бледно-зеленый	Структура купросклововскита
2	200	1,672	Темно-зеленый	То же
3	600	Изотропизирован	Грязно-зеленый	Разрушение кристаллической решетки
4	$800\text{--}900$	—	»	Структура $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{CuO}$

Т а б л и ц а 3

Рентгенометрические данные купросклововскита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000°C	
I	d/n	I	d/n
10	7,71	1	4,61
5	5,91	8	4,14
5	4,74	2	3,45
10	4,08	1	3,36
7	3,47	7	3,24
4	3,23	1	2,74
4	3,17	2	2,64
10	2,92	8	2,56
6	2,67	1	2,29
5	2,60	5	2,07
6	2,19	1	1,935
2	2,16	2	1,873
4	2,09	6	1,759

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при 1000° С	
I	d/n	I	d/n
4	2,06	2	1,722
5	2,01	2	1,709
5	1,888	1	1,677
5	1,797	3	1,629
5	1,759	3	1,520
5	1,731	1	1,468
8	1,627	1	1,422
5	1,582	4	1,401
3	1,491	3	1,386
5	1,463	8	1,280
8	1,429	3	1,239
—	—	2	1,187
—	—	1	1,129
—	—	1	1,108
—	—	4	1,094
—	—	4	1,079
—	—	8	1,053

Ненадкевит (U^{4+} , Y, Ce, Th) U^{6+} (Ca, Mg, Pb) $[SiO_4]_2[OH]_4 nH_2O$

Сложный силикат четырех- и шестивалентного урана — ненадкевит — впервые описан Поликарповой В. А. в 1956 г. (табл. 99 и 100).

Минерал образует субмикроскопические кристаллы (0,001 — 0,05 мм). Цвет его от черного, зелено-черного, коричневого, красно-бурого до оранжевого и желтого; блеск стеклянный до жирного; удельный вес колеблется от 4,81 для черной разновидности до 3,56 для желтой; показатели преломления от 1,716—1,781 до 1,618.

Таблица 99

Химический состав ненадкевита (Поликарпова В. А., 1957)

Цвет минерала	Содержание, вес. %										
	MgO	CaO	PbO	Fe ₂ O ₃	TR ₂ O ₃	ThO ₂	SiO ₂	UO ₃	H ₂ O (140 °C)	H ₂ O (1000 °C)	Сумма
Черный	0,7	4,04	7,42	2,85	0,70	0,34	12,55	66,10	2,64	3,1	100,44
Оранже- вый	0,86	7,40	5,90	8,00	0,65	0,30	11,20	60,20	1,8	4,50	100,81
Желтый	10,85	9,10	5,10	2,00	1,01	Следы	21,29	44,09	4,70	2,32	100,21

На кривых нагревания ненадкевита (см. рис. 20, обр. 6/№) один экзотермический и два эндотермических эффекта. Первая интенсивная эндотермическая реакция при 100—200° С связана с выделением низкотемпературной воды (табл. 101).

Рентгеноспектральный анализ ненадkevита

Y	Dy	Yb	La	Ce	Pr, Nd	Th	Ti	V	Cr	Ni	Sn, W
0,31—1,30	0,05	0,01—0,001	0,05	0,05	0,05—0,07	0,01—0,34	0,05—0,3	0,02	0,03	0,02	0,03

Таблица 101

Термогравиметрическое обезвоживание ненадkevита

t, °C	Потеря в весе, %		
	черный	оранжевый	желтый
20—100	0,64	0,80	2,70
100—200	2,00	2,50	2,10
200—300	0,00	0,20	0,30
300—400	0,3	0,40	0,30
500—600	2,00	1,90	1,00
600—700	0,80	0,50	0,62
Сумма	5,74	6,30	7,02

Вторая эндотермическая реакция при 600—700° С соответствует удалению высокотемпературной воды, присутствующей в минерале в виде гидроксила. Вслед за эндотермической реакцией фиксируется небольшой экзотермический пик при 760—780° С, обусловленный кристаллизацией. На рентгенограммах светлых разновидностей ненадkevита наблюдается четкая дифракционная картина. Темные разновидности в естественном состоянии рентгеноаморфны. После нагревания их до 600—700° С на рентгенограммах отчетливо проявляется дифракционная картина (табл. 102), аналогичная картине для светлых ненадkevитов в естественном состоянии. При нагревании ненадkevита до температуры выше 680° С на рентгенограммах наблюдается ослабление дифракционной картины, связанное с разрушением кристаллической решетки минерала, обусловленным удалением гидроксильной группы. Дальнейшее нагревание до 710—800° С приводит к образованию новой структуры, соответствующей структуре сложного окисла урана — оксида X.

На основе изучения физико-химических свойств силикатов урана можно сделать следующие выводы:

1. Силикаты урана относятся к термоактивным соединениям. В процессе нагревания их физические и химические свойства существенно меняются.

2. Дифференциальные кривые нагревания всех исследованных силикатов достаточно типичны для каждого минерального вида и могут служить дополнительным средством для их диагностики. Следует отметить, что кривые нагревания силикатов имеют некоторое сходство. В частности, для них характерен наряду с эндотермическими эффектами, связанными с удалением низкотемпературной воды (100—300° С), эндотермический эффект, обусловленный выделением гидроксильной группы OH (500—600° С), сопровождающимся разрушением кристаллической решетки соединения с образованием новых фаз.

Т а б л и ц а 102

Рентгенометрические данные ненадкевита

Ненагретый минерал		Минерал, нагретый при температуре более 680° С	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	5,26	2	5,91
4	4,65	1	3,69
0,5	4,16	1	3,52
1	3,79	3	3,36
4	3,50	10	3,20
1	3,29	1	3,09
2	3,20	3	2,95
3	3,06	10	2,70
10	2,90	4	2,51
1	2,47	3	2,20
0,5	2,39	8	1,97
1	2,08	3	1,869
1	1,96	3	1,830
6	1,883	6	1,688
1	1,810	4	1,640
4	1,746	1	1,616
0,5	1,689	1	1,547
0,5	1,655	8	1,485
1	1,597	8	1,450
1	1,534	1	1,351
0,5	1,482	1	1,337
1	1,456	3	1,308
1	1,400	3	1,278
1	1,360	2	1,259
1	1,320	6	1,187
1	1,283	4	1,137
1	1,229	—	—
1	1,178	—	—
1	1,152	—	—

3. Для силикатов урана и кальция — уранофана и β-уранотила — после полной дегидратации, сопровождающейся распадом силиката урана и кальция, характерно частичное обособление урана в виде U_3O_8 .

4. Силикат урана и свинца — казолит — содержит лишь низко-температурную воду цеолитного типа, удаление которой не сопровождается разрушением кристаллической решетки соединения. Разложение безводного силиката происходит при нагревании минерала в температурном интервале 650—800° С с образованием ураната свинца. Силикат урана и меди — купроскладовскит — наряду с водой цеолитного типа содержит гидроксильную воду, удаление которой (при 640° С) приводит к разрушению кристаллической решетки минерала и распаду силиката с образованием U_3O_8 и CuO .

2. УРАНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Титано-тантало-ниобаты являются одной из наиболее сложных групп в минералогии и с давних пор привлекают к себе внимание исследователей.

В результате кристаллохимических исследований была установлена изоструктурность ряда тантало-ниобатов с окислами. Это позволило отнести титанаты и тантало-ниобаты к классу сложных окислов, состав которых после опубликования работ Махачки (1932) изображают в виде $A_m B_p X_q$, где в группах А и В объединены катионы, близкие по размеру. Следует указать, что в этих сложных окислах связи между катионами группы А и кислородом и между катионами группы В и кислородом могут быть различными. В связи с этим некоторые исследователи рассматривают титано-тантало-ниобаты как комплексные соединения, состав которых в общем виде изображается как $A_m [B_p (O, OH, F)_q] \cdot nH_2O$.

Титано-тантало-ниобаты характеризуются рядом специфических особенностей.

1. Одной из наиболее характерных особенностей титано-тантало-ниобатов является широкое распространение среди них метамиктных образований, т. е. минералов, имеющих форму кристаллов, но являющихся по существу аморфными.

Рентгеноструктурные исследования показывают, что «степень метамиктности» различных титано-тантало-ниобатов различна: в природе встречаются все переходные разновидности от нацело рентгеноаморфных минералов к кристаллическим. При нагревании метамиктных минералов восстанавливается нормальная дифракционная картина.

2. Титано-тантало-ниобаты отличаются весьма сложным химическим составом; обычно они содержат большое количество химических элементов, которые относятся к литофильным и реже — к сидерофильным.

Все катионы, входящие в состав титано-тантало-ниобатов, объединяются в две группы, различающиеся по величине ионного радиуса:

группа А — катионы с ионными радиусами около 0,9—1,1 Å и более (Ca, Na, Y, TR, Th, U и в меньшей степени K, Pb, Ba, Sr и др.);

группа В — катионы с относительно малыми ионными радиусами, не превышающими 0,7—0,8 Å (Ti, Nb, Ta, W, а также Al, Si, P и др.).

Железо в зависимости от степени окисления может быть отнесено к группе А (двухвалентное) либо к группе В (трехвалентное).

Следует отметить, что состав метамиктных минералов обычно более сложный, нежели состав кристаллических минералов.

3. В рассматриваемых минералах широко развиты как изовалентные, так и гетеровалентные изоморфные замещения. При этом гетеровалентные замещения более типичны для метамиктных минералов, в то время как в кристаллических титано-тантало-ниобатах чаще всего проявляется изовалентный изоморфизм.

4. Среди титано-тантало-ниобатов выделяется несколько структурных типов:

- 1) перовскита *,
- 2) пироклора,
- 3) фергусонита,
- 4) симпсонита,
- 5) ильменорутила,
- 6) тапиолита-моссита,
- 7) колумбита-танталита,
- 8) стибийотанталита-бисмутотанталита,
- 9) эвксенита,
- 10) эшинита,
- 11) приорита-бломстрандина,
- 12) самарскита,
- 13) ампангабеита,
- 14) ферсмита,
- 15) торолита.

При этом обращает на себя внимание тесная связь между составом рассматриваемых минералов и их структурой. Так, по мере увеличения соотношения атомных количеств катионов группы А и атомных количеств кислорода сингония титано-тантало-ниобатов понижается. С понижением сингонии минералов наблюдается закономерное увеличение одного из параметров элементарной ячейки.

5. При пересчете данных химических анализов титано-тантало-ниобатов на их структурные формулы установлено, что эмпирические формулы минералов в ряде случаев отличаются от общепринятых теоретических формул. Наиболее значительные отличия фиксируются в структурном типе пироклора, где атомное количество катионов в группе А (m) для многих минералов бывает значительно меньшим, чем должно быть по формуле. При этом существует вполне определенная зависимость между дефицитом катионов в группе А и количеством анионов в группе X.

* В данной работе рассматриваются лишь те титано-тантало-ниобаты, в составе которых присутствует уран.

Все минералы с большим дефицитом катионов в группе А характеризуются высоким содержанием воды.

Учитывая вышесказанное, титано-тантало-ниобатам целесообразно приписать формулу $A_{m-z}B_pX_{q-z} \cdot nH_2O$.

6. Метамиктные минералы в естественном состоянии рентгеноаморфны, но при нагревании до высокой температуры (порядка 400—900° С) переходят вновь в кристаллическое состояние и могут быть подвергнуты обычным оптическим и рентгеноструктурным исследованиям.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических титано-тантало-ниобатов и их прокаленных аналогов показывает, что после нагревания метамиктные минералы приобретают в большинстве случаев ту же кристаллическую структуру, что и кристаллические разновидности, т. е. после нагревания до определенной температуры восстанавливается их кристаллическая структура. Процесс перехода метамиктных минералов при нагревании в кристаллическое состояние всегда сопровождается выделением значительного количества тепла, т. е. носит ярко выраженный экзотермический характер. Вследствие этого на дифференциальных кривых нагревания метамиктных минералов всегда наблюдается четко выраженный экзотермический эффект, соответствующий температуре превращения метамиктного вещества в кристаллическое. Следует указать, что температура рекристаллизации для каждого минерального вида титано-тантало-ниобатов довольно постоянна.

7. Большая часть титано-тантало-ниобатов очень сходны по своим физическим свойствам и макроскопически друг от друга практически мало отличаются, а некоторые из них вообще без специальных методов исследования (в частности, рентгеноструктурных и термических) не могут быть диагностированы. Это обстоятельство крайне затрудняет проведение минералогических работ, особенно в полевых условиях.

Метамиктные минералы независимо от сингонии кристаллов, в форме которых они встречаются, являются оптически изотропными. Они характеризуются отсутствием спайности, имеют раковистый излом; обычно полупрозрачны или слабо просвечивают; блеск у этих минералов стеклянный, иногда смолистый; окрашены титано-тантало-ниобаты в черный, темно- и красно-бурый, реже — желтовато-бурый и желтый цвет. Многие метамиктные титано-тантало-ниобаты отличаются от их кристаллических аналогов пониженным удельным весом. При нагревании и переходе их в кристаллическое состояние часто происходит увеличение плотности минералов.

В последние годы для диагностики титано-тантало-ниобатов стали широко применять термический анализ, поэтому уже теперь накоплен значительный материал о термических свойствах минералов.

В настоящей работе используются материалы по термическим исследованиям титано-тантало-ниобатов, полученные Амбарцу-

мян Ц. Л., Барсановым Г. И., Ивановой В. П., Рыбаковой Л. И., Соболевой М. В., Калитой А. П. и др. (при исследовании было получено около 300 дифференциальных кривых нагревания и около 50 кривых обезвоживания рассматриваемых минералов).

В основу работы положены многочисленные кривые нагревания титано-тантало-ниобатов, полученные при их детальном минералогических исследованиях.

С методической стороны весьма интересным является тот факт, что независимо от условий опытов характер кривых нагревания для каждого минерального вида сохраняется и температуры термических эффектов являются примерно постоянными (наблюдаются отклонения на 50° , что находится в пределах точности метода). Разница заключается только в том, что на кривых нагревания, полученных из больших навесок, термические эффекты проявляются более отчетливо.

По характеру дифференциальных кривых нагревания титано-тантало-ниобаты четко делятся на две группы:

1. Кристаллические разновидности титано-тантало-ниобатов дают кривые нагревания, на которых отсутствуют резкие экзо- и эндотермические эффекты. Термические реакции, протекающие в этих минералах, обычно связаны с реакциями окисления (экзотермические эффекты) и с выделением воды (эндотермические остановки). И те и другие отражаются на кривых в виде плавных изгибов.

2. Метамиктные титано-тантало-ниобаты характеризуются дифференциальными кривыми нагревания с резко выраженными экзо- и эндотермическими эффектами. На кривых нагревания этих минералов четко фиксируются экзотермические пики, связанные с рекристаллизацией минерала и полиморфными превращениями, и эндотермические эффекты, обусловленные выделением воды. Минералы различных структурных типов характеризуются вполне определенной температурой перехода в кристаллическое состояние, в связи с чем по месту эффекта на термической кривой можно диагностировать изучаемые минералы. Термические исследования также позволяют установить области устойчивости кристаллической и метамиктной фаз и судить о степени метамиктности минерала.

Кубические титано-тантало-ниобаты

Структурный тип пирохлора

В результате рентгеноструктурных исследований минералов структурного типа пирохлора, проведенных Сидоренко Г. А. (Гинзбург и др., 1958, 1960), установлено, что среди рассматриваемых минералов наряду с кристаллическими разновидностями встречаются и метамиктные; при этом существует закономерная связь между агрегатным состоянием вещества и его структурой. Кристаллические разновидности, представленные обычно

пирохлорами и микролитами, характеризуются большими размерами элементарной ячейки (10,45—10,38 Å), а размеры элементарной ячейки метамиктных разновидностей несколько меньше (10,39—10,35 Å). Все остальные минералы структурного типа пирохлора имеют еще меньшие размеры элементарной ячейки (10,37—10,25 Å) и встречаются исключительно в метамиктном состоянии.

Рентгеновские исследования позволили установить зависимость размеров элементарной ячейки минералов от их состава, главным образом от содержания TiO_2 : по мере увеличения в минералах содержания титана размер элементарной ячейки уменьшается (Гинзбург и др. 1958, 1960).

Минералы структурного типа пирохлора характеризуются крайне непостоянным химическим составом. Среди них можно выделить танталовые, ниобиевые и титано-ниобиевые члены. Рассматриваемые минералы резко различаются друг от друга по соотношению ионов групп А и Х при заметно меньших изменениях катионов группы В.

Танталовые члены представлены микролитом, неотанталитом, джалмаитом. Для этих минералов весьма характерны невысокие содержания TiO_2 , не превышающие 2,5% (обычно менее 1%), при содержании Ta_2O_5 от 63,4 до 80,5%. Лишь в неотанталите количество Ta_2O_5 снижается до 57,7% из-за повышенного содержания Nb_2O_5 (22%). Содержание Nb_2O_5 в этих минералах колеблется от 0,4 до 8,5% и лишь в одном случае составляет 16,8%.

Микролиты по существу являются танталатами кальция и натрия (табл. 103). Следует подчеркнуть, что микролиты обычно не содержат радиоактивных элементов. Однако в отдельных анализах содержание UO_2 составляет 4,0—4,4%.

Неотанталит представляет собой ниобо-танталат, в котором катионы группы А представлены Na, Fe и Mn. Минерал содержит значительное количество воды (6,3% против 0,3—2,0% в микролитах).

Джалмаит относится к урановым членам этого ряда и содержит 2,7—7,2% CaO, 8,0—15,2% UO_2 и около 1% Na_2O . Этот минерал обычно содержит повышенное количество воды (2,8—8,0%).

Ниобиевые члены структурного типа пирохлора представлены собственно пирохлором, обручевитом и самирезитом. Эти минералы характеризуются незначительным содержанием Ta_2O_5 (от 0,15 до 7,3%) и имеют в своем составе до 8,75% TiO_2 . При этом в пирохлорах постоянно фиксируется ZrO_2 в количестве до 5,0, редко до 6,7%. Содержание Nb_2O_5 колеблется от 37,3 до 66,4%.

Пирохлоры являются ниобатами кальция и натрия. Существуют три разновидности пирохлоров: первичные, метамиктные и измененные (см. табл. 104). Содержание CaO в пирохлорах колеблется от 12,5 до 20,0%, изредка снижается до 9,0 и даже до 4,0—4,5%; Na_2O содержится от 2,5 до 7,9%.

Весьма характерным для пирохлоров является постоянное содержание ThO_2 до 4,5% (изредка до 7,5—9,3%). Уран практически отсутствует (UO_2 не более 1%). Лишь в метамиктных и измененных пирохлорах отмечается постоянное присутствие урана (содержание UO_2 достигает 4,0 и даже 10%).

Содержание редкоземельных элементов в пирохлорах весьма непостоянно. Обычно в первичных пирохлорах редкоземельные элементы составляют 1—2,5%, реже — 4—5,0%; в метамиктных содержание их колеблется в более широких пределах (от 0,6 до 7,0% и в отдельных случаях до 9,8%); в измененных пирохлорах — от 0,4 до 14,0%. По содержанию Nb и Ta пирохлоры малоразличимы. Содержание в них Nb_2O_5 колеблется от 48,8 до 66,4%, а Ta_2O_5 достигает 5,9%. Содержание TiO_2 в первичных пирохлорах составляет 1,5—4,3%, в то время как в метамиктных и измененных разновидностях TiO_2 содержится больше (от 2,5 до 10,5%). Эти три выделенные группы пирохлора существенно отличаются по содержанию фтора, воды и кремнекислоты. Для первичных пирохлоров типично высокое содержание фтора (3,3—5,4%) при низком содержании воды (не более 2,15%). Метамиктные пирохлоры содержат небольшие количества и фтора (до 2,5%), и воды (до 3,0%), в то время как измененные пирохлоры характеризуются низкими содержаниями фтора (до 2,8%) и высоким содержанием воды (2,4—8,7%). Очень показательно в этом отношении и присутствие кремнекислоты, которая является постоянным компонентом в измененных пирохлорах и содержится в них в повышенных количествах (от 1,9—5,5%), а в первичных и метамиктных пирохлорах она встречается не всегда и в меньших количествах (обычно до 1,5%).

Таким образом, по химическому составу пирохлоры можно разделить на три группы, различающиеся условиями образования, — первичные, метамиктные и измененные.

При этом первичные пирохлоры характеризуются химическим составом, близким к теоретическому, и относятся к насыщенным и слабо дефектным разновидностям с $A = 2,0$ — 1,5. Эти пирохлоры всегда находятся в кристаллическом состоянии.

Измененные пирохлоры существенно отличаются по химическому составу от первичных и обычно являются дефектными ($A = 1,5$ —1,0), а в ряде случаев среди них встречаются и сильно дефектные разновидности с $A = 0,85$. Среди них развиты и метамиктные и кристаллические разновидности.

Обручевит является урано-редкоземельным членом натриево-кальциевых ниобатов. В его состав входят: от 2,7 до 5,0% CaO , до 2,5% Na_2O , 9,7—10,5% UO_2 , от 10,2 до 15,4% редкоземельных элементов при содержании от 37,3 до 45,3% Nb_2O_5 , 2,0—7,3% Ta_2O_5 и 2,7—6,3% TiO_2 (следует отметить содержания Fe_2O_3 в количестве от 3,5 до 6,3%).

Самирезит представляет собой ниобат урана и свинца (21,2% UO_2 и 7,35% PbO) при содержании 45,8% Nb_2O_5 , 3,7% Ta_2O_5 .

Химический состав минералов

Минерал	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	CaO
Микролит	0,65—8,5 (16,8)	63,4—80,5	Следы 0,9	—	—	6,8—15,5
Неотанталит	22,0	57,7	—	4,6	—	—
Джалмаит	0,4—2,7	65,3—72,3	0,2—2,5	—	—	2,7—7,2
Кристаллический пирохлор	58,6—66,4	До 3,2	1,5—4,3 (7,3)	—	—	13,8—20,0
Метамиктный пи- рохлор	48,0—65,6	До 5,5	(0,75) 2,4—10,5	—	—	10,2—19,2
Измененный пи- рохлор	(43,8) 52,1—66,3	До 5,9	(0,5) 3,0—8,75	—	—	4,0—12,5 (14,4)
Обручевит	37,3—45,3	2,0—7,3	2,7—6,3	3,5—6,3	—	2,7—5,0
Самирезит	45,8 (48,5)	3,7	6,7	—	7,35	—
Эльсвортит	34,2—42,7	4,3—6,6— —8,65	4,6—10,5			(8,6) 11,5—13,6
Бетафит	30,0—37,4	Следы 1,5 (4,0)	15,0—20,8	0,5—2,9 (5,3)	Следы — —2,5	2,8—4,2 (11,6)
Менделеевит	36,7—39,5	1,9—3,8	13,5—14,0	—	0,6—1,0	10,8—13,4
Гатчеттолит	21,0—42,0 (16,4)	10,0—29,8	(1,2—1,6) 8,8—15,0	—	—	3,2—8,9 (13,3—13,6)
Бломстрандит	23,3—24,7	22,3—28,5	5,4—10,8	—	—	3,2—4,0
Титан-бетафит	8,5—11,75	7,6—12,85	32,3—35,0	5,5—7,0	0,3—1,7	6,6—9,0
Пандаит	67,0	0,2	3,9	—	—	1,35
Шетелигит	8,65	20,0	18,7	—	—	10,7

структурного типа пирохлора

Na ₂ O	ThO ₂	UO ₂	TR ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	F	MnO	BaO	SiO
0,7—5,3	Следы — 0,3	Следы—1,6 (4,0—4,4)	Следы — 1,6	Следы — 0,95	0,3—2,0	До 3,0	—	—	—
2,5	—	Следы	—	1,3	6,3	—	2,9	—	—
0,8—1,0	—	8,0—15,2	0,15—0,4	1,0—1,5	2,7—8,0	До 1,3	—	—	—
4,8—7,9	0,4—4,4	Следы —1,0	1,0—5,0	0,1—1,5	0,1— —2,15	3,3—5,4	—	—	—
2,9—6,3	1,8—9,3	(0,2—0,4) 1,8—4,0 (10,14)	0,6—9,8	0,15—1,1 (2,5)	0,4—3,0	До 2,5 (3,6)	—	—	—
2,5—4,3	0,2—6,3	Следы —3,83	0,4—14,0	(1,0) 1,9—5,5	(1,8) 2,4—8,7	0,6—2,8	—	—	—
0,2—2,4	1) 0,1—0,3 2) 2,42— —4,7	9,7—10,5	10,2—15,4	0,4—0,7	—	До 0,6	—	—	—
—	—	21,2	—	—	—	—	—	—	—
До 0,4	1,5—3,0 Следы	12,9—19,1	0,2—2,4	—	—	—	—	—	—
—	1,1—1,3	(18,7—20,3) 26,4—28,6	1,0—4,7	—	—	—	—	—	—
—	Следы — —0,3	19,7—25,9	0,9—1,0	—	—	—	—	—	—
До 1,4	0,1—1,0	(10,8) 12,0—25,5	0,1—1,1 (5,9)	—	—	—	—	—	—
—	—	13,9—18,1	2,8—4,9	—	—	—	—	—	—
—	Следы — —0,1	(9,6) 15,5—20,2	3,3—6,0	—	—	—	—	—	—
0,3	0,6	—	2,0	0,4—0,6	—	—	—	12,5	6,4
—	—	—	6,0	0,9	4,0	—	—	—	—

и 6,7% TiO_2 . Принадлежность самирезита к структурному типу пирохлора достоверно не установлена.

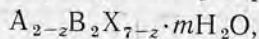
Титано-ниобиевые члены отличаются большим непостоянством химического состава (см. табл. 104). В зависимости от содержания в них тантала можно выделить бедные танталом минералы — эльсвортит, бетафит, менделеевит, в которых содержится не более 4,5% Ta_2O_5 (в эльсвортитах иногда повышается до 6,5—8,5%), и разновидности со значительным содержанием тантала (гатчеттолит, блонстрандит), где количество Ta_2O_5 обычно составляет 10—30%. Эльсвортит в отличие от бетафита и менделеевита содержит меньшие количества титана (от 0 до 10% против 13,5—20,8%). Богатая титаном разновидность — титан-бетафит из месторождения Танген (Норвегия) — содержит 32,3—35,0% TiO_2 , 8,5—11,75% Nb_2O_5 и 7,6—12,85% Ta_2O_5 .

Рассматриваемые минералы не имеют существенных различий и по составу катионов группы А. Следует лишь отметить, что эльсвортиты и менделеевиты характеризуются несколько более высоким содержанием окиси кальция, а в бетафитах отмечается повышенное количество UO_2 .

К структурному типу пирохлора относится описанный в 1959 г. весьма своеобразный гидратированный бариево-стронциевый пироклор с $a_0 = 10,562 \text{ \AA}$ (см. табл. 103) — пандант.

Условно к данному структурному типу отнесен минерал шетелит, который по составу катионов группы В близок к титан-бетафиту, а по соотношению катионов группы А приближается к пирохлорам (см. табл. 103).

Пересчеты значительного числа химических анализов минералов структурного типа пирохлора (Гинзбург и др., 1960) позволили предложить для них следующую общую формулу:



где z — дефицит катионов в группе А и анионов в группе Х.

При этом следует подчеркнуть, что атомные количества катионов группы А меняются в широких пределах от 2,0 до 0,5, т. е. минералы характеризуются наличием дефицита катионов в группе А.

По дефициту катионов в группе А все рассматриваемые минералы можно разделить на три группы:

Насыщенные и слабо дефектные	Дефектные	Сильно дефектные
$A=2,0-1,5$	$A=1,5-1,0$	$A=1,0-0,5$
Пирохлор	Измененный пирохлор	Измененный пирохлор
Микролит	Микролит	
	Джалмаит	Джалмаит
	Эльсвортит	Бетафит
	Гатчеттолит	Блонстрандит
	Менделеевит	Пандант
	Обручевит	Самирезит
		Неотанталит

Следует указать, что все минералы с большим дефицитом катионов в группе А характеризуются большим содержанием воды.

Физические свойства рассматриваемых минералов тесно связаны с их химическим составом и особенностями их строения.

Из табл. 104 следует, что минералы структурного типа пирохлора можно разделить на три группы, которые отличаются по физическим свойствам:

- 1) микролит, пирохлор (кристаллические);
- 2) джалмаит, пирохлор метамиктный и менделеевит;
- 3) все прочие минералы (обручевит, эльсвортит, гатчеттолит, бетафит и титан-бетафит).

Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее резко отличаются по свойствам минералы первой и третьей групп. При этом микролит и пирохлор (кристаллические) имеют химический состав, близкий к теоретическому, и относятся к насыщенным и слабо дефектным разновидностям с $A = 2,0-1,5$. Они имеют высокие показатели преломления и повышенные размеры элементарной ячейки, а также характеризуются отсутствием экзотермических эффектов на кривых нагревания.

Третья группа минералов (обручевит, эльсвортит, гатчеттолит, бетафит и титан-бетафит), для которых характерен наиболее непостоянный химический состав, относится к сильно дефектным разновидностям, у которых A снижается до 0,5. Эти минералы встречаются исключительно в метамиктном состоянии и обычно содержат значительное количество воды; они имеют пониженные размеры элементарной ячейки, пониженные показатели преломления и отличаются специфическими кривыми нагревания. Эльсвортит и обручевит имеют резко пониженный удельный вес (не более 3,9).

Эта группа минералов отличается большим непостоянством окраски — здесь имеются как светлоокрашенные разновидности (желтые и лимонно-желтые), так и бурые различных тонов и даже темные разновидности черного цвета.

Минералы второй группы — джалмаит, менделеевит и метамиктный пирохлор — имеют физические свойства промежуточного характера. Среди рассматриваемых минералов резко обособляются по удельному весу танталовые члены — микролиты и джалмаиты, которые имеют максимальные значения удельного веса.

По другим физическим свойствам минералы структурного типа пирохлора практически не различимы. Так, все они имеют кристаллы в виде октаэдров, иногда в комбинации с кубом; блеск у них алмазный до смолистого, излом раковистый, весьма хрупкие; твердость от 5 до 6.

Некоторые различия у этих минералов отмечаются по степени магнитности. Заметной магнитностью среди них обладает менделеевит. Слабой магнитностью отличаются минералы переменного состава, и совсем немагнитны пирохлор, микролит, джалмаит.

Физические свойства минералов структурного типа пирохлора

Минерал	Микролит	Пирохлор	Джалмаит	Пирохлор	Менделеевит	Обручевит	Эльсвор-тит	Гатчет-толит	Бетафит	Титан-бетафит
Агрегатное состояние	Кристаллические			Метамиктные			Метамиктные			
Термические свойства	Без термических эффектов			С одним экзотермическим эффектом			С 2 эндо- и 1 экзотермическими эффектами			
Размер элементарной ячейки	10,45—10,38	10,40—10,38	10,40—10,38	10,39—10,35	10,28—10,27	10,36—10,35	10,34—10,26			10,26—10,25
Удельный вес	6,3—6,5 5,1—6,0	4,0—4,75	5,75—6,25	4,05—4,55	4,1—4,5	3,65—3,9	3,35—3,90	4,15—4,9	4,05—4,10	4,25
Показатель преломления	2,02—2,09 1,92—2,0	2,06—2,18	1,97—2,06	1,93—2,03	2,07—2,095	1,83—1,89	1,78—1,92	1,91—1,99	1,915	1,78—1,82
Цвет	Зеленый, бурый, желтый, лимонно-желтый	Бурый, красно-бурый	Бурый, желто-бурый	Бурый, красно-темно-бурый	Шоколадный	Темно-бурый, красно-бурый, бутылочно-зеленый	Грязно-желтый, лимонно-желтый, светло-бурый	Лимонно-желтый, бурый, темно-бурый, желто-бурый, черный	Темно-бурый, зеленоватый	Темно-бурый до бурого черного
Количество катионов в группе А	2,0—1,5 1,5—1,0	2,0—1,65	1,5—0,65	1,95—1,5	1,8—1,4	1,20—0,9	1,8—1,10	1,4—1,15	0,9—0,5	0,7—0,55

В проходящем и отраженном свете минералы структурного типа пирохлора не отличаются какими-либо особенностями, позволяющими их легко диагностировать. Лишь в тех случаях, когда данные минералы встречаются в виде хороших кристаллов, их возможно достаточно уверенно отнести к структурному типу пирохлора, так как в прозрачных шлифах они четко отличаются от минералов структурного типа перовскита; в пределах же рассматриваемого типа в проходящем свете можно лишь определять кристаллические разновидности микролита и пирохлора по отсутствию

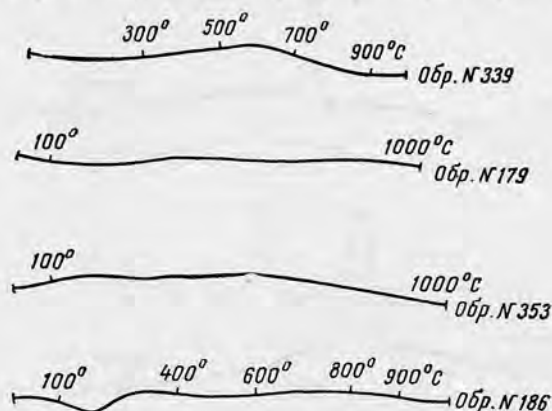


Рис. 21. Дифференциальные кривые нагревания кристаллического пирохлора (обр. № 339), микролита (обр. № 353, 179) и измененного пирохлора (обр. № 186).

у них окраски при одном николе. Все остальные минералы обычно имеют золотистый и различные оттенки бурого цвета.

Проведенные термические исследования минералов структурного типа пирохлора позволили установить, что этот метод наряду с рентгеноструктурным анализом очень важен для диагностики рассматриваемых минералов.

Минералы структурного типа пирохлора при нагревании ведут себя по-разному. Так, по характеру дифференциальных кривых нагревания можно выделить три группы минералов:

1) минералы, не имеющие каких-либо термических эффектов (их дифференциальная кривая практически представляет прямую линию), — кристаллические пирохло́ры и микролиты (рис. 21);

2) минералы с экзотермическим эффектом в области температур порядка 500°C — метамиктные пирохло́ры, джалмаит, менделеевит и пандайт (рис. 22 и 23);

3) минералы с двумя эндотермическими и одним экзотермическим эффектом — гатчетолит, эльсвортит, обручевит, бетафит, титан-бетафит (рис. 24).

1. Кристаллические пирохло́ры и микролиты дают дифференциальные кривые нагревания двух типов.

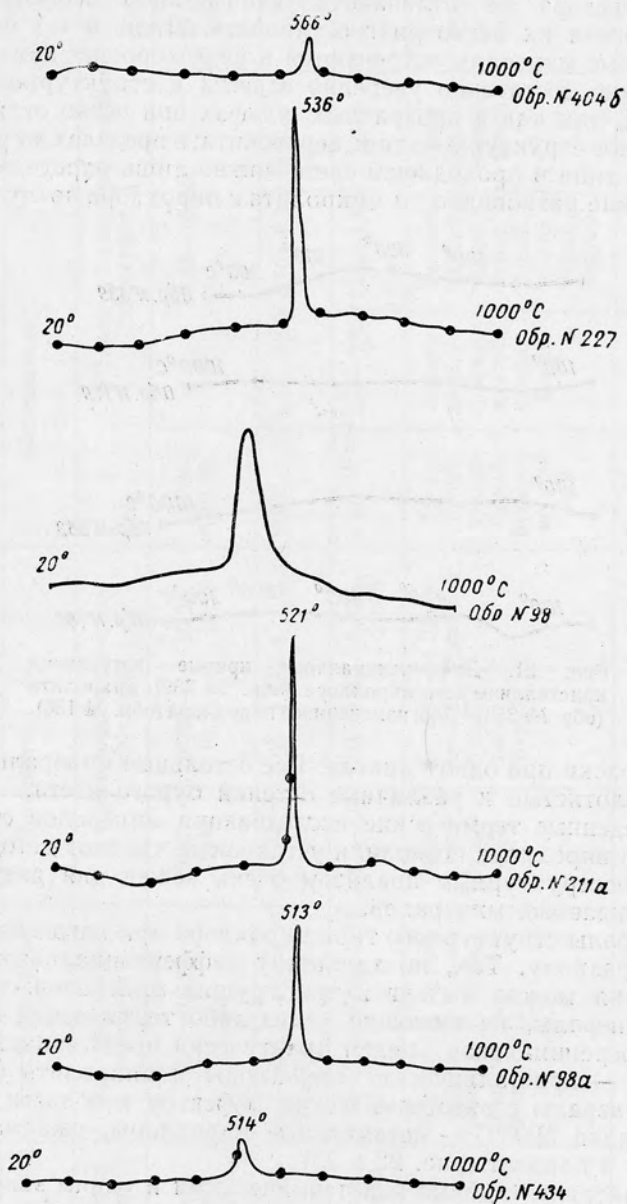


Рис. 22. Дифференциальные кривые нагрева метамиктных пирохлоров.

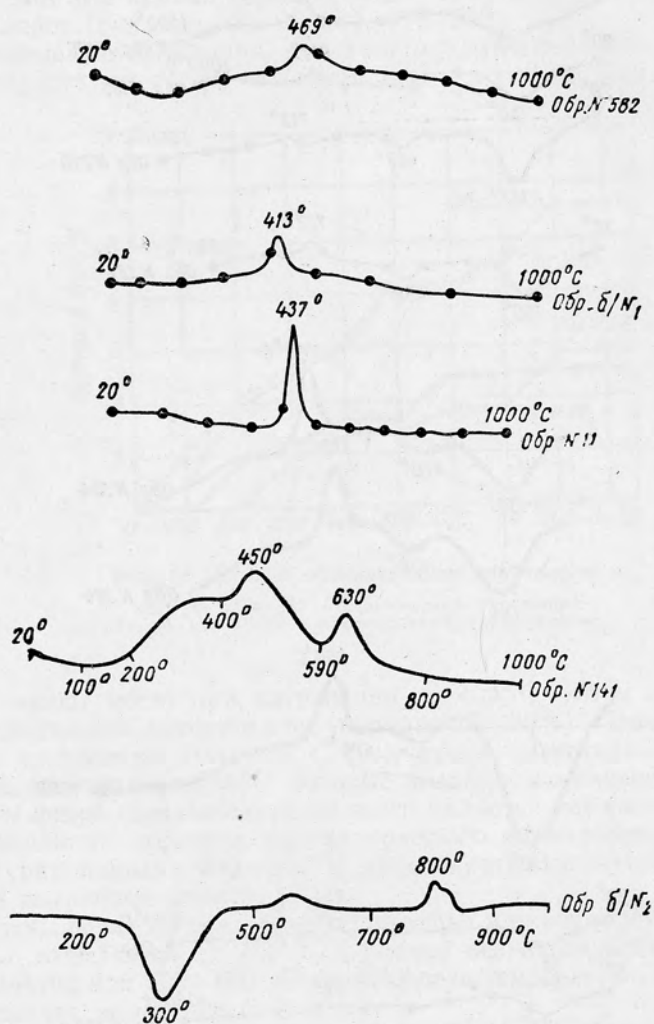


Рис. 23. Дифференциальные кривые нагрева:
 обр. № 582 — джалмаит; обр. б/№1, обр. № 11, 141 — менделеевит;
 обр. б/№2 — пандит (Джегер, 1959).

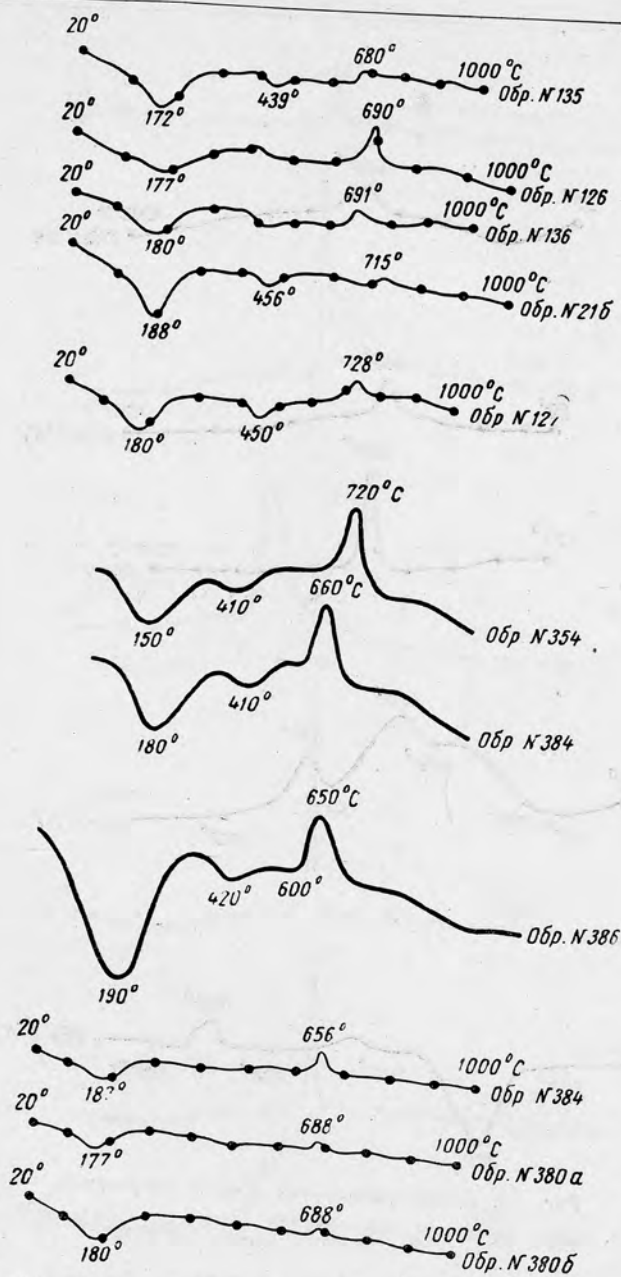


Рис. 24. Дифференциальные кривые нагревания гатчеттолита (обр. № 126), эльсвортита (обр. № 135, 136, 384, 380а, 380б), обручевита (обр. № 216, 127), бетафита (обр. № 386), титанбетафита (обр. № 354).

Кривые первого типа не имеют пиков и практически представляют прямую линию, на которой иногда в интервале температур 50—300° С наблюдается едва заметный пологий эндотермический прогиб, свидетельствующий о выделении небольшого количества воды. Этот тип кривой характерен для обычных кристаллических пирохлоров (рис. 21, обр. № 339, 179, 353).

Кривые обезвоживания, полученные в атмосфере CO₂ (рис. 25), свидетельствуют о том, что наибольшие потери в весе (от 50 до

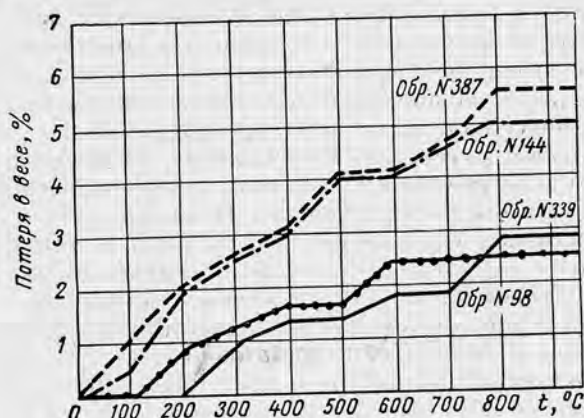


Рис. 25. Кривые обезвоживания пирохлоров:

обр. № 98 и 387 — метамиктные пирохлоры;
обр. № 144 и 339 — кристаллические пирохлоры.

70%) имеют место при нагревании до 400° С, затем отмечается дополнительная потеря в весе (порядка 15—20%). Наконец, в области температур 700—800° С отмечаются значительные потери в весе, достигающие 30%, которые вызваны, по-видимому, выделением фтора (доказательством этого является тот факт, что при прокаливании образцов кристаллических пирохлоров при температурах порядка 700—800° С неоднократно отмечалось разьедание кварцевых ампул).

Таким образом, вода, присутствующая в пирохлорах, большей частью выделяется до 400° С и только незначительная часть ее выделяется при 500—600° С. В интервале температур 700—800° С происходит выделение фтора.

Кривые второго типа имеют четкий эндотермический прогиб с максимумом при 150—200° С (см. рис. 21, обр. № 186); кривые нагревания такого типа наблюдаются у измененных пирохлоров, у которых этот эндотермический эффект обусловлен наличием повышенных количеств воды.

Кривые обезвоживания таких минералов, приведенные Бонштедт-Куплетской Э. М. (1951) и Бородиным Л. С. (1959),

свидетельствуют о равномерном и постепенном выделении воды в значительном температурном интервале ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$).

2. Метамиктный пирохлор, джалмаит и менделеевит дают кривые, характеризующиеся отчетливо выраженным экзотермическим эффектом в области температур порядка 500°C (см. рис. 22, 23).

Метамиктный пирохлор (см. рис. 22) в отличие от кристаллических разновидностей на дифференциальных кривых нагревания имеет резко выраженный экзотермический эффект с максимумом от 510 до 565°C , который обусловлен процессом рекристаллизации. Переход из метамиктного состояния в кристаллическое происходит достаточно быстро и фиксируется в очень узком температурном интервале, не превышающем обычно 100°C . Кривые нагревания этих минералов показывают, что величина пика у них колеблется в большом интервале. По-видимому, интенсивность проявления этого экзотермического эффекта в первую очередь зависит от степени метамиктности минерала. Возможно, что в некоторых случаях частичное уменьшение высоты пика в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ вызвано выделением некоторого количества воды.

В ряде случаев на кривых нагревания метамиктных пирохлоров отмечаются дополнительные экзотермические эффекты, которые незначительны по величине, но достаточно отчетливы. Было высказано предположение (Гинзбург и др., 1960), что эти экзотермические эффекты обусловлены появлением новых фаз, которые возникают в процессе нагревания минералов и связаны со спецификой их состава.

Подобные наблюдения отмечены в статье Сёрума (Sörum, 1956) по минералогии месторождения Сёв (Норвегия).

На кривых нагревания метамиктных пирохлоров, помимо экзотермических пиков, часто улавливается небольшой эндотермический прогиб в интервале $100\text{--}300^\circ\text{C}$, связанный с выделением воды.

На кривых обезвоживания (см. рис. 25, обр. № 98 и 387), полученных для минералов, находящихся в атмосфере CO_2 , фиксируется постепенное выделение воды в интервалах от 100 до 400 или 500°C , а после 600°C вообще потерь в весе не фиксируется. При наличии фтора фиксируются потери в весе в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Процессы рекристаллизации на форме кривых не отражаются.

Кривые обезвоживания, приведенные Бонштедт-Куплетской (1951), также указывают на постепенные и равномерные потери в весе на протяжении значительного интервала температур (до 900°).

Имеется всего одна кривая нагревания достоверного джалманта (см. рис. 23, обр. 582), охарактеризованного в результате химического анализа (Матиас, 1960). Эта кривая весьма сходна с кривой нагревания метамиктных пирохлоров, но только температура рекристаллизации его несколько ниже (около 470°C). В интервале

20—400° С четко проявляется эндотермический эффект. При этом наибольшее количество воды выделяется при 200° С.

Для менделеевита установлены два типа кривых нагревания. Один из них отличается от рассмотренных для метамиктных пирохлоров лишь пониженной температурой экзотермического эффекта, варьирующего в пределах 410—440° С, и не имеет других эффектов (см. рис. 23, обр. 6/№₁ и 11).

Второй тип кривой (см. рис. 23, обр. № 141) фиксирует отчетливо проявленный эндотермический эффект с максимумом 150—170° С и два экзотермических максимума: при 450° С и 630° С.

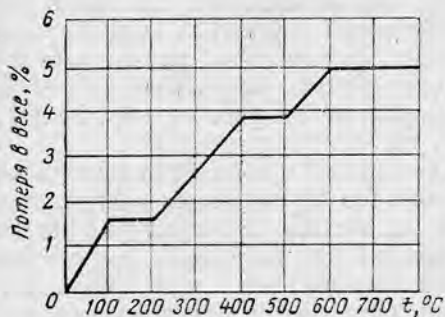


Рис. 26. Кривая обезвоживания менделеевита.

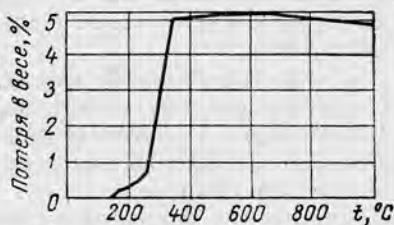


Рис. 27. Кривая обезвоживания пандаита (Джегер, 1959).

Экзотермический пик при температуре 450° С проявлен очень резко. Он связан с переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Второй максимум, фиксирующийся при 630° С, несколько меньше по величине, но достаточно отчетливый. Природа его в настоящее время неясна.

Для второй разновидности менделеевита построена кривая обезвоживания (рис. 26), которая характеризуется выделением 30% воды при нагревании до 100° С. В интервале от 200 до 600° С продолжается постепенное и непрерывное выделение воды. При дальнейшем нагревании потеря в весе уже не отмечается.

Кривая пандаита, по данным Джегера, характеризуется резко выраженным эндотермическим эффектом при температуре 330° С и имеет два экзотермических эффекта при температуре 540° С и 800—820° С (рис. 23, обр. 6/№₂). Кривая обезвоживания (рис. 27) показывает, что дегидратация минерала заканчивается при температуре 350° С. Автор считает, что вода входит в минерал в виде H_2O , а не в виде группы OH . Эти данные подтверждаются результатами исследования пандаита методом инфракрасной спектроскопии.

3. Гатчеттолит, эльсвортит, обручевит, бетафит, титан-бетафит дают кривые, характеризующиеся одним типом дифференциальных кривых нагревания (см. рис. 24); они ведут себя при нагревании резко отлично от ранее рассмотренных, хотя и принадлежат к тому же структурному типу.

Как было показано выше, для них характерны непостоянный химический состав, присутствие в различных количествах титана, редких земель, урана и, главное, высокое содержание воды. Эти минералы дают кривые, отличающиеся следующими особенностями:

1) кривые нагревания этих минералов характеризуются эндотермическим эффектом, охватывающим широкий интервал температур (от 20 до 300—350° С) с максимумом при 170—190° С, что свидетельствует о постепенном удалении воды;

2) в интервале 400—500° С наблюдается второй, менее отчетливо выраженный, эндотермический эффект с максимумом при 430—460° С, всегда имеющий подчиненный характер относительно первого. На некоторых кривых нагревания он отсутствует (преимущественно у эльсвортитов; см. рис. 24, обр. № 384, 380а, 380б);

3) экзотермический эффект, связанный с переходом минералов в кристаллическое состояние, обычно значительно слабее, чем у пироксенов и протекает при более высоких температурах (около 650—730° С). Слабый экзотермический пик на кривых нагревания может быть объяснен тем, что значительное количество тепла, выделяемого при рекристаллизации, расходуется на удаление воды.

Орсель и Леви (Orsel, Levy, 1953), изучавшие бетафиты Мадагаскара, указывают, что температура рекристаллизации этих минералов довольно устойчива и рекристаллизация имеет место при температуре 680° С, что вполне соответствует приведенным выше данным. Интенсивность явления (величина экзотермического пика), по их мнению, обусловлена процессами изменения минерала;

4) на некоторых кривых нагревания при температурах 850—950° С наблюдается небольшой (второй) экзотермический эффект, связанный скорее всего с образованием новой фазы;

5) рассматриваемые минералы характеризуются наличием значительного количества воды, содержание которой в них колеблется в очень широких пределах (от 4,8 до 17%). Следует отметить, что минералы структурного типа пироксена содержат максимальное количество воды, которое отмечено в тантало-ниобатах;

6) на кривых потерь в весе (рис. 28) отчетливо видно, что уже в начале нагревания происходит весьма интенсивное удаление воды, которое продолжается до 500—600° С. В этом температурном интервале потери в весе составляют от 70 до 100%, причем наибольшие потери в весе отмечаются до температуры 300° С, когда удаляется примерно 60% всей воды. Последнее обстоятельство обуславливает наибольшую величину первого эндотермического эффекта (примерно при 200° С) по сравнению со вторым (при 450° С). В дальнейшем при нагревании до температуры 700° С происходит постепенное удаление оставшейся воды. Аналогичные кривые обезвоживания приведены А. П. Калитой (1959) для обручевита и редкоземельного бетафита.

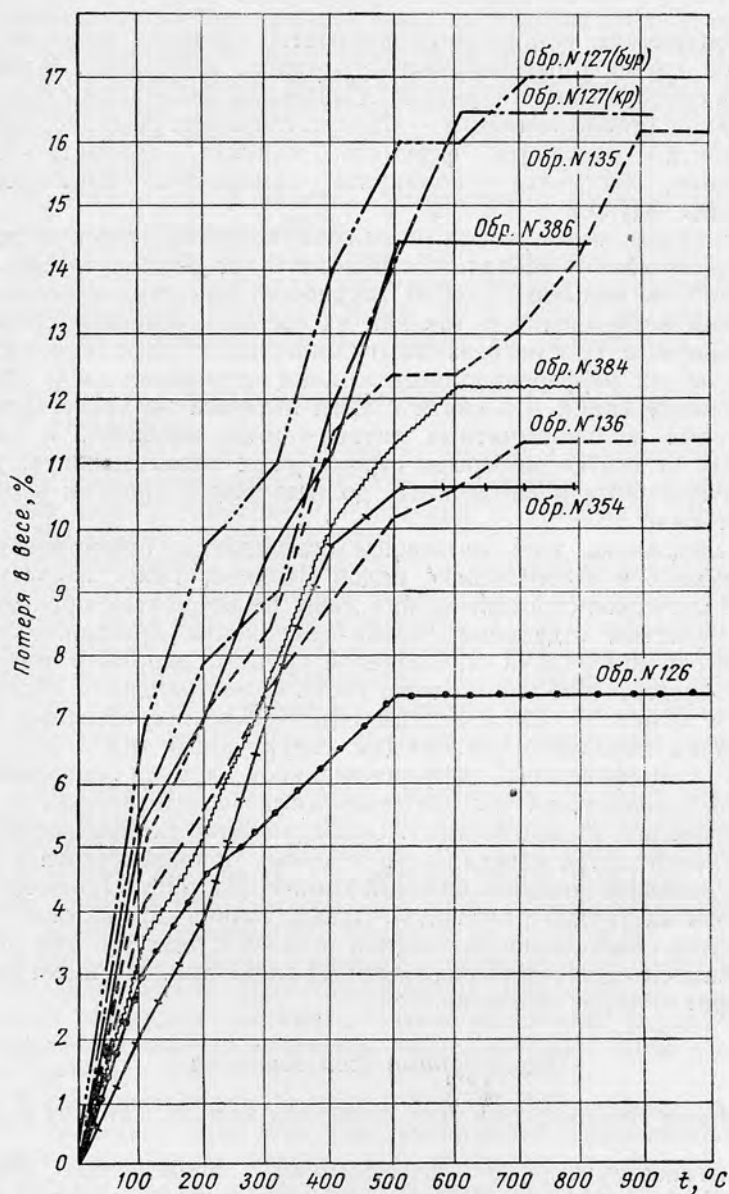


Рис. 28. Кривые обезвоживания облучевита (обр. № 127), эльсвортита (обр. № 135, 136 и 384), бетафита (обр. № 386), титанбетафита (обр. № 354).

Ромбические титано-тантало-ниобаты

Ромбические титано-тантало-ниобаты являются наиболее обширной группой рассматриваемого класса минералов. В ромбической сингонии кристаллизуются минералы различных структурных типов: стибиотанталита — бисмутотанталита (подкласс ABO_4), колумбита — танталита, ферсмита, эшинита, приорита — блонстрандина, эвксенита — поликраза, самарскита, ампангабента (подкласс AB_2O_6).

Минералы, имеющие четко выраженную кристаллическую структуру (колумбит — танталит, стибиотанталит — бисмутотанталит, ферсмит), не вызывают особых трудностей при химико-минералогических исследованиях, так как их состав и основные свойства уже выяснены. При нагревании эти минералы не дают термических эффектов; их дифференциальные кривые нагревания носят характер прямых линий и в связи с этим интереса не представляют.

Группа же метамиктных титано-тантало-ниобатов, к числу которых относятся минералы структурных типов эшинита, приорита, эвксенита и самарскита, до настоящего времени изучена весьма мало.

Исследование этих минералов осложняется существованием изоморфных и полиморфных рядов (Комков, 1959); изучать их кристаллическое строение можно лишь по продуктам прокаливания. Известны отдельные случаи сохранения кристаллической структуры минералами описываемой группы, например эвксенитом (Нефедов, 1956 и Соколова, 1959), блонстрандином (Комков, 1959) и эшинитом. Проведенные термические исследования этих минералов показали, что каждый структурный тип характеризуется специфической дифференциальной кривой нагревания, которая в совокупности с рентгеновскими исследованиями позволяет проводить их диагностику. Особенно четко по кривым нагревания различаются минералы структурных типов эвксенита и приорита, имеющие довольно близкий химический состав (химическим анализом их трудно различить). Однако точная диагностика этих минералов совершенно необходима в связи с тем, что они резко различаются составом редкоземельных элементов, что имеет большое практическое значение.

Структурный тип эшинита

К этому структурному типу относятся эшинит, синисит и линдокит *.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные Сидоренко Г. А., показали, что эшиниты являются самостоятельным минеральным видом со специфической структурой, для которой характерны постоянные значения межплоскостных расстояний,

* Линдокит описывается исключительно по литературным данным.

относительных интенсивностей и размеров элементарных ячеек. Элементарная ячейка эшинита имеет следующие средние размеры: $a_0 = 5,37 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,92 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

При прокаливании метамиктных эшинитов в ряде случаев восстановлению кристаллической структуры предшествует образование кубической фазы с элементарной ячейкой размером $a_0 = 10,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Синисит — новый минерал, найденный в Китае и описанный в 1957 г. Го Чен-цзи (1957).

Рентгеновские исследования этого минерала, проведенные Сидоренко Г. А., показали, что в естественном состоянии минерал рентгеноаморфен. Нагретый до 600, 900 и 1000° С, он дал идентичные рентгенограммы, которые позволили отнести его к группе эшинита.

Линдоцит, впервые описанный в 1927 г. Эльсвортом, отнесен им к эвксениту.

Батлер (1957), исследуя линдоцит, пришел к выводу, что по химическим свойствам минерал ближе к эшиниту, чем к эвксениту. Батлер спектрографически определил в линдоците содержание редкоземельных окислов и тория.

По содержанию ThO_2 (10,77%) и по составу редкоземельных окислов (преимущественным развитием пользуются неодимий и церий) линдоцит близок к эшиниту. Однако линдоцит все же морфологически отличается от эшинита. В связи с этим интересны данные Батлера, подтверждающие, что линдоцит частично замещает колумбит и, по-видимому, является псевдоморфозой по нему.

Минералы структурного типа эшинита имеют общую формулу AB_2O_6 .

При пересчете результатов химических анализов этих минералов следует учитывать, что они содержат значительное количество редкоземельных элементов, в связи с чем разделение их приобретает для данных минералов первостепенное значение. Совершенно необходимо знать и степень окисления железа, которое влияет на соотношение катионов групп А и В.

Химический состав минералов структурного типа эшинита представлен в табл. 105. Как видно из этой таблицы, рассматриваемые минералы являются титано-ниобатами редких земель с преимущественным развитием редкоземельных элементов цериевой группы.

В этих минералах содержание Nb_2O_5 и TiO_2 колеблется в больших пределах. При этом при увеличении содержания ниобия падает содержание титана. Максимальное содержание Nb_2O_5 (41,43%) и соответственно минимальное содержание TiO_2 (16,39%) отмечается в линдоците. Минимальные содержания Nb_2O_5 (16,87—20,85%) и максимальные содержания TiO_2 (24,96—35,07%) фиксируются в синисите. Рассматриваемые минералы характеризуются резко отличающимися друг от друга отношениями Nb_2O_5 к TiO_2 .

Химический состав минералов

Минерал	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	WO ₃
Эшинит	23,85— 36,90	0—6,97	17,10— 24,73	0— 0,30	0— 0,18	1,50 2,92	0— 3,80	0— 3,84	0— 0,08
Синисит	16,87— 20,85	1,06— 2,75	24,96— 35,07	—	—	2,19— 4,44	1,27— 2,38	0,04— 0,68	—
Линдокит	41,43	3,84	16,39	0,04	0,12	1,32	0,13	0,07	—

Причем у синисита это отношение всегда меньше единицы, а у эшинита и линдокита — больше.

Содержания Ta₂O₅ в этих минералах невелики и не превышают 4%; также в небольших количествах присутствуют в них железо (от 1,50 до 4,5%) и Al₂O₃ (до 3,8%).

Существенную роль в этих минералах играют редкоземельные элементы и окислы урана и тория. При этом эшинит и линдокит содержат только двуокись тория в количестве 9,5—20,5%, а в синисите наряду с ThO₂ (5,64—8,29) отмечаются и окислы урана (5,54—6,92). В этих минералах отмечаются значительные содержания редкоземельных элементов, колеблющиеся от 21 до 34%, а содержания окиси кальция не превышают 5%.

Физические свойства минералов структурного типа эшинита имеют много общих черт с другими титано-тантало-ниобатами.

Рассматриваемые минералы встречаются преимущественно в метамиктном состоянии. Лишь в последнее время установлена кристаллическая разновидность эшинита. Цвет этих минералов от черного до разных оттенков бурого; блеск стеклянный до алмазного, жирный; излом раковистый; светло-бурые разновидности эшинита и кристаллическая его разновидность имеют неровный (занозистый) излом; спайность у эшинитов отмечается систематически по (100); удельный вес этих минералов колеблется в интервале от 4,65 до 5,36.

Оптические свойства рассматриваемых минералов мало характерны; минералы в проходящем свете изотропны; цвет их от золотистого и золотисто-бурого (у синисита) до бурого и темно-бурого и темно-красного (у эшинита). Эшинит обладает довольно высокими показателями преломления, колеблющимися от $2,33 \pm 0,03$ до 2,375. Показатель преломления синисита зависит от окраски минерала: у светлой разновидности $N = 2,23$, а у темной — 2,36; у линдокита $N = 2,19$.

В отраженном свете минералы имеют невысокую отражательную способность, равную 13,0—16,5 (похожи на вольфрамит); изотропны; внутренние рефлексы бурые различных оттенков;

структурного типа эшинита

ΣY_2O_3	Ce_2O_3	ThO_2	UO_2	CaO	MgO	FeO	K_2O	Na_2O	PbO	MnO
—	18,98— 33,99	9,51— 20,34	—	2,02— 5,35	0— 0,56	1,14— 4,28	0— 0,14	0— 2,56	0— 0,12	0— 0,22
4,97— 8,33	16,83— 18,79	5,64— 8,29	5,54— 6,92	1,19— 2,57	Следы— 0,55	—	—	—	До 1,3	0,02 0,15
(18,22) 8,35	(4,34) 12,70	(4,95) 10,77	0,71	4,86	0,13	0,77	—	—	0,37	0,59

темные разновидности с красными внутренними рефлексами. Эшинит и синисит являются слабомагнитными.

В результате термических исследований эшинитов было установлено, что минерал имеет вполне определенную температуру перехода из метамиктного состояния в кристаллическое, что позволяет по кривой нагревания отличить эшиниты от других титано-тантало-ниобатов.

Дифференциальные кривые нагревания эшинитов (рис. 29) характеризуются весьма плавным эндотермическим эффектом приблизительно при 200°C . Величина этого эндотермического эффекта меняется в зависимости от степени гидратации минерала. На одних кривых нагревания он проявлен весьма слабо (почти незаметно), на других он виден достаточно отчетливо. Переход из метамиктного состояния в кристаллическое фиксируется резким экзотермическим эффектом в виде острого пика. Термическая реакция, связанная с рекристаллизацией вещества, происходит в коротком температурном интервале (в пределах 50°) с максимумом при $765\text{—}815^\circ\text{C}$. В ряде случаев этому экзотермическому эффекту предшествует побочная термическая реакция, выраженная достаточно отчетливо. Иногда побочный экзотермический эффект дает самостоятельный пик, разобщенный с главным температурным интервалом в $20\text{—}25^\circ$. На некоторых кривых нагревания появляется незначительный экзотермический эффект (несколько выше 900°C), природа которого не выяснена.

Кривые обезвоживания эшинитов (рис. 31) показывают, что эшиниты содержат небольшие количества воды, которая целиком выделяется при нагревании до 600°C , после чего потерь в весе уже не отмечается.

Удаление воды из эшинитов происходит в несколько стадий, причем вода начинает выделяться либо с самого начала, либо со $100\text{—}200^\circ\text{C}$. Основное количество воды выделяется при нагревании до $300\text{—}400^\circ\text{C}$, когда потери в весе составляют от 45 до 65 %.

У кристаллического эшинита на кривой нагревания термических эффектов нет.

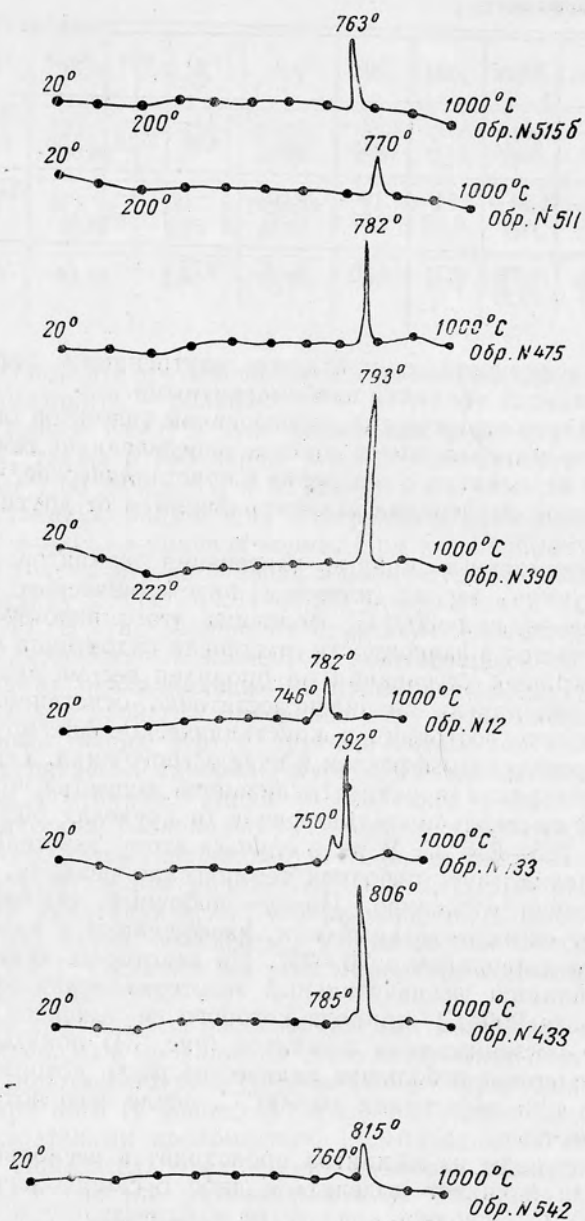


Рис. 29. Дифференциальные кривые нагревания эшинитов.



Рис. 30. Дифференциальная кривая нагревания синисита (обр. № 204).

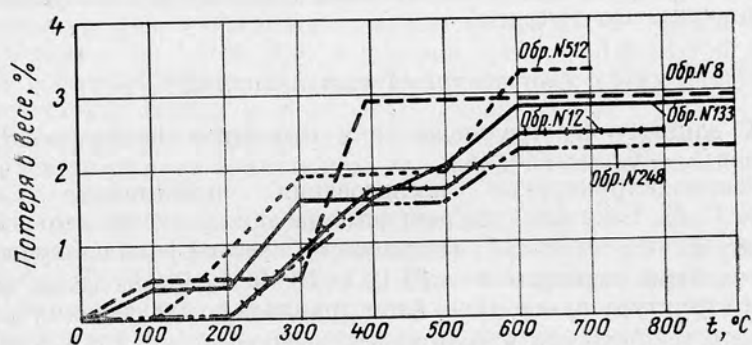


Рис. 31. Кривые обезвоживания эшинитов.

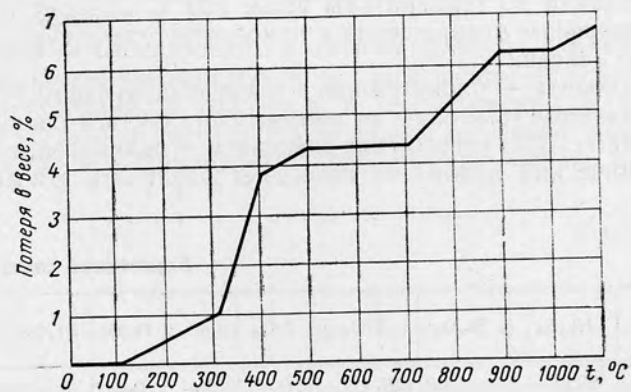


Рис. 32. Кривая обезвоживания синисита.

Кривая нагревания синисита (рис. 30) характеризуется четким экзотермическим эффектом с максимумом при $725-730^{\circ}\text{C}$. Кривая обезвоживания (рис. 32) свидетельствует о значительном содержании в нем воды, которая удаляется в широком температурном интервале (со 100 до 1100°C). Выделение воды происходит неравномерно. Сначала в интервале $100-300^{\circ}\text{C}$ выделяется небольшое количество воды (около 15%); при нагревании от 300 до 420°C происходит интенсивное выделение воды, в результате чего отмечаются значительные потери в весе (около 45%). После этого в пределах $400-500^{\circ}\text{C}$ удаляется примерно 5% воды, после чего до 700°C потерь в весе не отмечается. Затем от 700 до 900°C снова наблюдается существенная потеря в весе (около 30%), а после перерыва в 100° между $1000-1100^{\circ}\text{C}$ выделяется оставшаяся вода (5%).

Таким образом, синисит является гидратированной урановой разновидностью эшинита.

Структурный тип приорита

К данному структурному типу относится изоморфный ряд приорита — бломстрандина.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные Сидоренко Г. А., показали, что рекристаллизация ромбического соединения сопровождается образованием кубической фазы с элементарной ячейкой размером $a = 10,12 - 10,19 \text{ \AA}$. Ромбическая фаза имеет структуру приорита — бломстрандина со следующими параметрами ромбической элементарной ячейки: $a_0 = 5,12 - 5,22 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,89 - 11,00 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,32 - 7,37 \text{ \AA}$.

Как было указано выше, Комков А. И. (1959) установил, что при нагревании до температуры выше 700°C приорит претерпевает полиморфные превращения и приобретает структуру, соответствующую эвксениту.

Ряд приорита — бломстрандина имеет общую формулу AB_2O_6 . Рассматриваемые минералы по химическому составу очень близки к минералам структурного типа эвксенита — поликраза, и практически химический анализ не позволяет различать эти минералы

Химический состав минералов

Минерал	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	WO_3
Приорит	29,62— 36,68	0—5,68	21,41— 21,95	0— 2,62	0— 0,29	0— 2,00	0— 2,80	0,54— 2,49	0— 0,01
Бломстрандин	15,08— 27,70	0,62— 5,37	26,1—39,0	0— 0,50	0,06— 0,20	—	0 0,05	0— 0,40	—

между собой. Однако эти две группы минералов уверенно диагностируются при помощи рентгеновского метода и особенно резко различаются по кривым нагревания.

Ряд приорита — бломстрандина относится к титано-ниобатам редких земель преимущественно иттриевого состава (табл. 106).

Приориты и бломстрандины представляют изоморфный ряд минералов, различающихся между собой по соотношению Nb_2O_5 к двуокиси титана. У бломстрандинов это отношение меньше единицы, а у приоритов — больше единицы. Содержание тантала в них незначительно. Существенную роль в этих минералах играют редкоземельные элементы иттриевой группы, содержание которых у приорита колеблется в пределах 21,4—26,0%, а у бломстрандина — от 25,75 до 36,55%. В составе этих минералов систематически отмечаются торий и уран. При этом наблюдается отчетливая тенденция к увеличению этих компонентов в бломстрандине. Двуокиси тория в приорите содержится от 0,65 до 2,5, а в бломстрандине — от 1,2 до 8,5, а окислов урана — 1,6—4,4 и 2,5—5,35 % соответственно. В заметных количествах в этих минералах присутствует железо (в отдельных случаях 6%).

В составе редкоземельных элементов иттрий и редкие земли иттриевого состава значительно преобладают над цериевой группой.

Исходя из данных химического анализа для приорита — бломстрандина, можно предложить следующую формулу: $(TR, Ca, Th, U)_{0,8-1} (Ti, Nb)_2O_6$. При этом следует иметь в виду, что бломстрандин характеризуется незначительным дефицитом катионов в группе А, что связано с повышенным содержанием в нем титана по сравнению с приоритом.

Приориты — бломстрандины очень близки по физическим свойствам к эвксениту — поликразу, близким к ним по химическому составу.

Приорит — бломстрандин практически можно отличать между собой только химическим путем по соотношению ниобия к титану. Другими методами, в том числе и рентгеновским, в настоящее время их различить нельзя. Эти минералы встречаются как в метамиктном, так и в кристаллическом состоянии, однако преимуще-

Т а б л и ц а 106

структурного типа приорита

ΣY_2O_3	ThO_2	UO_2	CaO	MgO	FeO	K_2O	Na_2O	PbO	MnO
21,43— 26,08	0,66— 2,48	1,60— 4,40	0,39— 4,22	0,15— 0,56	0— 6,01	0— 0,65	0— 0,21	0— 2,06	0— 0,19
25,75— 36,55	1,21— 8,48	2,48— 5,35	Следы— 2,06	Следы— 0,80	1,43— 4,30	0— 0,19	0— 0,90	0— 0,84	0— 0,30

ственным развитием пользуются метамиктные разновидности. Цвет их от бурого различных оттенков до буро-черного; блеск стеклянный; излом раковистый; спайность отсутствует; удельный вес приорита — бломстрандина от 4,60 до 5,35; электромагнитны.

Оптические свойства приорита — бломстрандина мало типичны; в проходящем свете метамиктные разности изотропны, кристаллические анизотропны; цвет их от золотистого до золотистого и красно-бурого; часто окраска пятнистая (реже эти минералы окрашены в темно-красный цвет); показатели преломления их колеблются в широких пределах от 2,14 до 2,33.

В отраженном свете минералы бесцветны; отражательная способность у них 13,2—16,0 (ниже сфалерита); изотропны. Внутренние рефлексы отчетливо видны у светлых разностей и слабо заметны у темноокрашенных. Цвет их бурый различных оттенков до красного. Минералы в шлифах имеют таблитчатую форму выделений, что позволяет отличать их от сходных по отражательной способности минералов кубической формы структурного типа перовскита. Полируются они хорошо.

Термические исследования показали, что ряд приорита — бломстрандина характеризуется температурой перехода из метамиктного состояния в кристаллическое, близкой к температуре рекристаллизации метамиктных пироксенов.

На кривых нагревания приорита — бломстрандина (рис. 33) фиксируется эндотермическая реакция, проявленная в температурном интервале от 20 до 300° С с максимумом около 200° С. Этот эндотермический эффект, связанный с выделением воды, выражен отчетливо в виде плавных незначительных по величине прогибов.

В интервале температур от 400 до 600° С приориты — бломстрандины переходят из метамиктного состояния в кристаллическое. В связи с этим на их кривых нагревания появляются весьма отчетливые экзотермические эффекты, максимумы которых лежат в пределах от 475 до 530° С. Величина пика резко колеблется, что, по-видимому, связано со степенью метамиктности образцов. Процесс рекристаллизации происходит в узком температурном интервале (100—150° С).

На кривых нагревания приорита — бломстрандина отмечается еще одна экзотермическая реакция с максимумом при 640—750° С, которая проявлена неодинаково в различных образцах. Следует подчеркнуть, что она всегда проявляется менее резко, чем основной экзотермический пик, связанный с рекристаллизацией вещества. Скорее всего рассматриваемый экзотермический пик связан с превращением приорита в эксенит.

Кривые обезвоживания приоритов — бломстрандинов (рис. 34) свидетельствуют о наличии в минералах сравнительно небольшого количества воды; при этом сразу вода не выделяется. Вода начинает выделяться лишь при нагревании от 200—300° С и продолжает выделяться до 600° С, т. е. выделение воды происходит

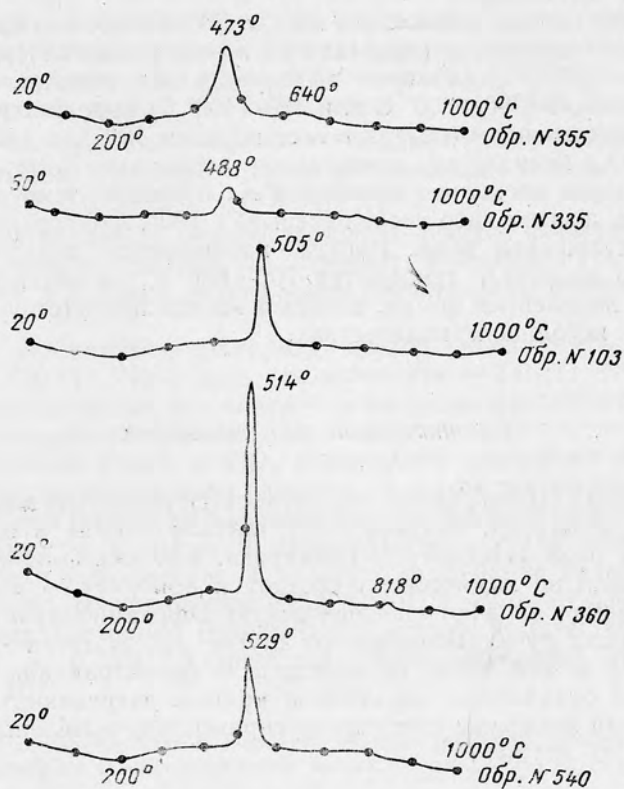


Рис. 33. Дифференциальные кривые нагрева приоритов.

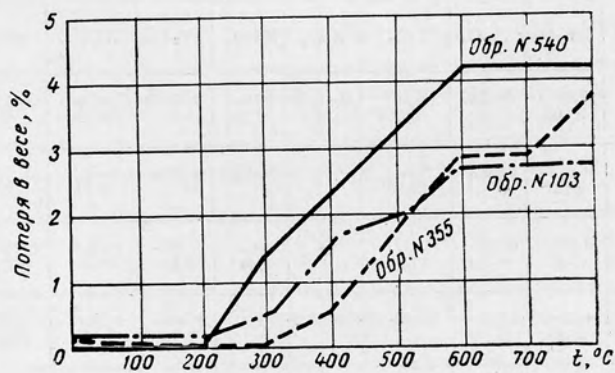


Рис. 34. Кривые обезвоживания приоритов.

в период рекристаллизации минерала, но в более широком температурном интервале.

В одном случае вначале (от 200 до 300° С) происходит весьма интенсивное выделение воды (потери в весе равны 35%), а затем с 300 до 600° С равномерно выделяется вся оставшаяся вода; иногда вначале (200—300° С или 300—400° С) выделяется небольшое количество воды (потери в весе порядка 10%), а затем с 400 или 300° С начинается интенсивное выделение (потери около 40%), которое несколько снижается в следующем температурном интервале, а затем либо после перерыва в 100°, либо сразу же удаляется оставшаяся вода. Иногда наблюдаются потери в весе образца в интервале температур 700—800° С, по-видимому, связанные с выделением фтора, который иногда присутствует в приоритах в небольших количествах.

Структурный тип эвксенита

К данному структурному типу относится несколько минералов: эвксенит, поликраз, тантэвксенит, танталполикраз и эшвегент. Минералы ряда эвксенита — поликраза, как уже было отмечено, очень близки по химическому составу к приориту — блонстрандину. Однако они дают специфическую дифракционную картину в рентгеновых лучах, отличную от других групп титано-тантало-ниобатов и в том числе от приорита — блонстрандина (от них они также отличаются характером кривых нагревания). Таким образом, эти минералы совершенно справедливо выделены в самостоятельную группу.

Химический состав минералов

Минерал	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	SnO ₂	Fe ^m O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ(Y, Er) ₂ O ₃
Эвксенит	27,64— 39,08	0—2,65	17,37— 26,45	0—1,76	0,00— 0,20	0—3,50	Следы— 4,32	0—1,62	18,46— 35,54
Поликраз	18,37— 27,31	0—5,37	0,4— 34,96	—	0—0,55	0—2,63	0—0,76	0—3,33	18,79— 35,40
Тантэвксенит	3,83— 15,27	22,95— 47,31	14,17— 21,05	—	0,14— 0,44	1,18— 1,53	0—0,31	0,13— 0,90	16,36— 17,48
Тантал- поликраз	4,35— 18,49	12,12— 23,10	25,68— 30,73	0,03	0,03	1,40— 6,76	0,28— 0,76	0,03— 1,10	14,48— 28,07
Эшвегент	25,17	21,58	18,75	—	—	2,05	—	—	27,28

Рентгеноструктурные исследования, проведенные Сидоренко Г. А., * показали, что эвксенит встречается в природе преимущественно в метамиктном состоянии. В большинстве случаев рескристаллизация ромбической фазы сопровождается образованием кубической в относительно малых количествах; размеры элементарной ячейки ее колеблются в пределах от 10,14 до 10,24 Å. Размеры элементарных ячеек ромбических фаз изменяются в небольших пределах (средние значения $a = 5,53 \pm 0,05$ Å; $b = 14,59 \pm 0,04$ Å; $c = 5,17 \pm 0,02$ Å).

Рассматриваемые минералы имеют общую формулу AB_2O_6 . По химическому составу они относятся к редкоземельным ниоботитанатам, в которых редкие земли представлены иттриевой группой.

Для эвксенита — поликраза можно предложить формулу $(TR, U, Ca)(Ti, Nb)_2O_6$, а для эшвегента — $TR(Ti, Nb, Ta)_2O_6$.

Минералы ряда эвксенита — поликраза различаются между собою отношением Nb к Ti.

Отношение Nb_2O_5 к TiO_2 в эвксените колеблется от 1 до 2, а в поликразе всегда менее единицы. При этом тантал присутствует в них в незначительных количествах (до 5,5%). Однако известные разновидности с высоким содержанием тантала — танталовый поликраз и тантэвксенит, в которых содержание пятиокси тантала равно соответственно 12,0—23,0 и 23,0—47,5%. В этих минералах постоянно присутствует железо, количество которого доходит до 6,75%. Химический состав минералов представлен в табл. 107.

* Исследованию были подвергнуты образцы эвксенита. Вопрос о существовании поликраза в настоящее время неясен.

Таблица 107

структурного типа эвксенита

ΣCl_2O_3	ThO_2	UO_2	CaO	MgO	Fe_2O	K_2O	Na_2O	PbO	MnO
—	1,54— 4,60	4,78— 16,40	0,48— 3,89	0—0,25	1,10— 3,49	0—0,09	0—0,18	0—1,35	0—0,23
—	1,30— 5,29	2,48— 19,47	Следы— 3,53	Следы— 3,92	2,47— 4,79	0—0,52	0—0,29	0—1,10	0—0,60
7,22— 9,54	Следы— 2,86	3,35— 4,16	0,97— 2,22	—	—	—	—	Следы— 1,71	0,28— 0,35
0,20— 3,53	0,97— 1,76	6,42— 10,51	0,09— 2,94	Следы— 0,35	Следы— 0,51	—	—	0,20— 1,07	Следы— 0,34
—	0,57	1,96	—	—	—	—	—	—	—

Из табл. 107 видно, что существенную роль в составе этих минералов играют редкоземельные элементы, представленные преимущественно иттриевой группой и иттрием. Помимо редких земель, в их составе постоянно отмечаются U, Th и Ca. Следует подчеркнуть, что танталовые члены этой группы менее радиоактивны (в тантал-поликразе отмечается пониженное содержание лишь ThO_2 , а в тантэвксените оба компонента присутствуют в небольших количествах). Эшвегит, который в настоящее время очень мало изучен и отнесен к этой группе условно, скорее всего является тантэвксенитом.

Минералы встречаются чаще всего в метамиктном состоянии. В последние годы описаны кристаллические разновидности эвксенита (Нефедов, 1956; Соколова, 1959).

Цвет этих минералов от бурого и красно-бурого до черного с зеленоватым и бурым оттенком; блеск чаще всего стеклянный, хотя имеются разности и с полуметаллическим и жирным блеском; излом раковистый, спайности нет; удельный вес от 4,5 до 5,9; наибольший удельный вес (5,4—5,9) типичен для танталовых аналогов — тантэвксенита, эшвегита и тантал-поликразы.

Оптические свойства рассматриваемых минералов очень близки к оптическим свойствам других титано-тантало-ниобатов, особенно эшинита, приорита — блонстрандина. Показатели преломления колеблются для эвксенита от 2,06 до 2,20, для поликразы — 2,23—2,248, для эшвегита — 2,15—2,20. По нашим данным, показатель преломления эвксенита доходит до 2,33 (измерен в сероселеновых сплавах).

Минералы в проходящем свете изотропны. Для кристаллического эвксенита Нефедов Е. И. (1956) приводит следующие данные: двусный; положительный; $2V = 70^\circ$; $N_p = 2,18 \pm 0,02$; $N_m = 2,21$ (вычисленный), $N_g = 2,26 \pm 0,02$, $N_g - N_p = 0,08$; цвет минералов в проходящем свете от золотистого до бурого; изредка красно-бурый (есть разновидности эвксенита темно-красного цвета, похожие на эшинит); в отраженном свете эвксенит не обладает сколько-нибудь специфическими особенностями; отражательная способность его 12,0—16,0; бесцветен; изотропен; хорошо полируется; внутренние рефлексy заметны в воздухе; цвет бурый различной интенсивности до темно-красного; слабомагнитен.

Кривые нагревания эвксенита (рис. 35) характеризуются двумя эндотермическими и одним экзотермическим эффектом. Такой тип кривых нагревания характерен также для ряда минералов структурного типа пирохлора (обручевита, эльсвортита, гатчеттолита, бетафита, титан-бетафита). При этом у последних минералов более отчетливо проявлен эндотермический эффект при температурах около 200°C , а у эвксенита более резко выявляется вторая эндотермическая реакция в области температур около 450°C . Отмечается также некоторая разница в температуре экзотермического эффекта, у эвксенита он несколько сдвинут в сторону увеличения температуры рекристаллизации ($735\text{—}770^\circ \text{C}$ против $650\text{—}730^\circ \text{C}$).

На дифференциальных кривых нагревания отчетливо выявляется плавный незначительный по величине эндотермический

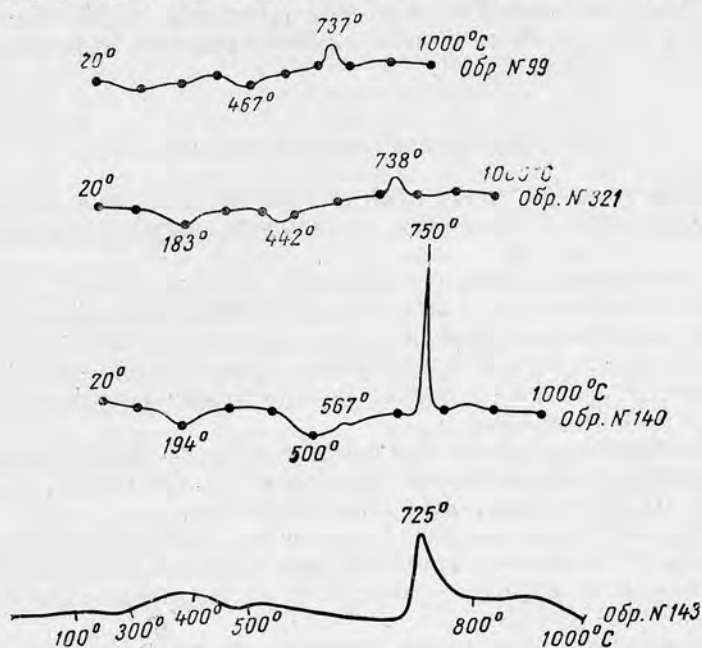


Рис. 35. Дифференциальные кривые нагревания эвксенитов.

эффект с максимумом около 200°C и более резко проявленный второй эндотермический эффект с большей глубиной прогибания при максимуме $440-500^{\circ}\text{C}$. Обе эти термические реакции связаны с поглощением тепла в результате выделения воды. В ряде случаев первая эндотермическая реакция отсутствует, что связано с тем, что выделение воды начинается в минерале со $100-300^{\circ}\text{C}$.

Кривые обезвоживания эвксенитов (рис. 36) указывают на достаточно высокое содержание воды (5–6%). Вода начинает удаляться из этих минералов лишь со $100-300^{\circ}\text{C}$. Выделение ее происходит равномерно, но

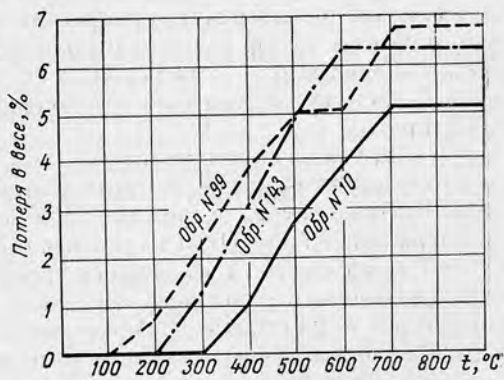


Рис. 36. Кривые обезвоживания эвксенитов.

лишь со $100-300^{\circ}\text{C}$. Выделение ее происходит равномерно, но

более интенсивно в интервале температур 200—600° С и 300—700° С. Выше 700° С потеря в весе не отмечается.

Поздняя начальная температура выделения воды обуславливает четкое проявление второго эндотермического эффекта с максимумом в области 450° С.

Структурный тип самарскита

К данному структурному типу относятся следующие минералы: самарскит, кальциосамарскит, ишикавант, плюмбониобит, фитингофит и хлопинит*.

Эти минералы имеют структурную формулу AB_2O_6 . Однако в связи с особенностями химического состава, главным образом с неопределенностью роли железа и урана, степень окисления которых установить в самарскитах практически невозможно, возникают большие затруднения при пересчете результатов анализов этих минералов.

В настоящее время в минералогических справочниках самарскиты относятся к различным типам: $A_3B_4O_{14}$ (Махачки), $A_2B_5O_{14}$ (Уэллс), AB_2O_6 (Дэна), $A_4(B_2O_7)_3$ (Бетехтин).

Сопоставление имеющихся химических анализов самарскитов показало, что более вероятной для них является формула AB_2O_6 , которая в развернутом виде может быть представлена как $(TR, U, Fe^{2+}, Ca)(Nb, Ta, Fe^{3+})_2O_6$.

При пересчете результатов анализов всегда следует обращать особое внимание на соотношение двух- и трехвалентного железа, на состав редких земель и степень окисления урана.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные Сидоренко Г. А., показали, что самарскиты, хлопинит и кальциосамарскит находятся обычно в метамиктном состоянии. Прокаливание самарскитов вызывает перекристаллизацию в ромбический сложный окисел, который с повышением температуры переходит во вторую модификацию. Переход этот осуществляется непрерывно, но температура полиморфного превращения меняется от образца к образцу.

По химическому составу минералы структурного типа самарскита характеризуются тантало-ниобиевым составом и практически содержат мало титана (не более 3,1% TiO_2). Максимальное содержание TiO_2 (10,0%) отмечается в хлопините — титановом аналоге самарскита. В отличие от других титано-тантало-ниобатов рассматриваемые минералы содержат повышенные количества железа (до 23,0% FeO). Максимальное количество железа обнаружено в фитингофите, в котором в связи с этим отсутствуют кальций и торий и значительно снижено содержание редкоземельных элементов и урана.

* Ишикавант, плюмбониобит и фитингофит описываются здесь исключительно по литературным источникам.

Минералы структурного типа самарскита имеют очень пестрый состав катионов группы А. При этом максимальное содержание редкоземельных элементов отмечается в самарскитах, а минимальное — в фитингофите. Наибольшее содержание урана характерно для ишикаваитов. Минимальные содержания урана отмечаются в фитингофите и хлопините. Самарскиты содержат повышенное количество тория; в кальциосамарскитах отмечаются максимальные содержания CaO (до 7,56%). Плюмбониобит содержит максимальное количество PbO (до 7,5%). В хлопините отмечается минимальное содержание железа (сравнительную характеристику рассматриваемых минералов см. в табл. 108).

Минералы рассматриваемого типа по физическим свойствам сходны с другими титано-тантало-ниобатами.

Наиболее детально изучен самарскит. Он имеет призматический (иногда таблитчатый габитус). Большой интерес представляют закономерные сростания его с колумбитом, которые обусловлены совпадением определенных структурных элементов обоих минералов, отвечающим условиям эпитаксии. Это явление было впервые описано в 1842 г., но в дальнейшем Бреггер принял сростки самарскита и колумбита за новый минерал и назвал его оннеродитом. Позднее он также пришел к выводу, что это сростки самарскита и колумбита (Григорьев, 1945).

Для ишикаваита Дэна (1951) указывает таблитчатую форму кристаллов.

Хлопинит обычно встречается в виде мелкорассеянных вкрапленников или в виде плотных масс.

Минералы структурного типа самарскита известны только в метамиктном состоянии. Цвет их черный и буровато-черный. При этом черные разновидности обычно непрозрачны, а разновидности с буроватым оттенком в тонких сколах просвечивают бурым и иногда красно-бурым цветом. Блеск у них стеклянный, а также смолистый; излом раковистый; спайность отсутствует; удельный вес колеблется в относительно широком интервале (4,48—6,40), при этом пониженный удельный вес отмечается у кальциосамарскита и плюмбониобита, а повышенная величина удельного веса типична для ишикаваита (6,2—6,4). Удельный вес остальных членов (самарскит, хлопинит, фитингофит) колеблется от 5,50 до 5,85.

Оптические свойства, как и для большинства метамиктных титано-тантало-ниобатов, мало характерны.

Показатели преломления для рассматриваемых минералов колеблются в широких пределах. Наименьший показатель преломления у кальциосамарскита 2,015—2,095. У хлопинита и самарскита соответственно 2,11—2,28 и 2,10—2,33.

Самарскиты в проходящем свете черные, непрозрачные (в отличие от эшинита). В редких случаях края просвечивают красно-бурым цветом. Хлопинит темно-красный, похожий на эшинит, но в отличие от него обладает микрозернистой структурой.

Минерал	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	SnO_2	WO_3
Самарскит	18,40— 45,90	5,13— 37,87	0,10— 3,10	—	0,19— 4,69	0,12— 0,56 (1,52)	0,14— 1,12	0,11— 1,48	До 2,25
Кальциоса- марскит	27,56— 50,48	1,81— 19,34	1,43— 2,70	(3,01— 8,09— 12,55)	0,16— 0,65 (4,69)	0,60— 2,40	0,02—0,79 (2,96)	0,15— 1,49	0— следы —5,51
Ишикавант	(21,58) 29,60— 36,80	(31,07) 15,00— 22,28	0,21— 2,75	9,80— 10,18 *	0,62— 1,50	0,16— 0,30	До 2,15	0,51— 1,20	—
Плюмбо- ниобит	46,03— 46,15	1,20— 1,18	0,90— 1,20	—	0,17— 0,28	0— 0,28	Следы	—	0—0,15
Фитингофит	51,00	—	1,84	—	—	—	0,96	—	—
Хлопинит	39,92	7,37	10,01	8,16	—	0,61	—	—	—

* Или Fe^{2+} .** Или Fe^{3+} .

Кальциосамарскит, как и многие титано-тантало-ниобаты, характеризуется пятнистой окраской — золотистой и золотисто-бурой до красной-бурой. Все эти минералы изотропны.

В отраженном свете рассматриваемые минералы практически нельзя отличить от других титано-тантало-ниобатов, особенно от эшинита, приорита — блонстрандина и эквксенита. Все они бесцветны; отражательная способность от 11,2 до 16,0; хорошо полируются; в скрещенных николях изотропны; внутренние рефлексы видны с трудом (в краях и около трещинок); цвет красно-бурый; магнитны; степень магнитности их такова же, как у ильменита.

В результате термических исследований минералов структурного типа самарскита (самарскит, кальциосамарскит, хлопинит) были получены два типа кривых нагревания (рис. 37):

1) с одним экзотермическим эффектом — для самарскита и хлопинита (см. рис. 37, обр. № 132, 23, 576);

2) с двумя экзотермическими эффектами — для самарскита, кальциосамарскита (см. рис. 37, обр. № 327, 91, 538, 539, 473).

И те и другие кривые нагревания имеют плавный прогиб незначительной величины с максимумом эндотермической реакции от 150 до 220° С (реакция связана с выделением воды).

На кривых нагревания первого типа экзотермический эффект проявлен очень резко — в виде узкого высокого пика, температура которого 660—700° С. Этой главной экзотермической реак-

BeO	TR ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	CaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ²⁺ O	MgO	MnO
—	11,00— 24,74	3,83— 16,87	0,36— 6,26	0,27— 1,25	До 2,04	0,16— 0,36	Следы— 0,29	5,40— 14,77	До 1,03	До 2,40
0,26— 0,64	4,75— 14,83	10,06— 16,44 (20,20)	0,81— 3,34	1,53— 7,56	0,35— 0,98	До 1,88	Следы— 0,08	—	0,02— 0,19	0,04— 0,86
—	7,60— 12,87	17,17— 24,62	0— 2,00	0,67— 0,86	0—0,51	—	—	7,95— 11,78**	0,54— 1,13	0,40— 2,11
—	14,12— 14,26	13,60— 13,72	0— 0,06	2,84— 3,05	7,55— 7,62	—	—	5,15— 5,70	—	0,11— 0,28
—	8,14	8,85	—	—	—	—	—	23,00	0,83	2,67
0,03	17,65	8,12	2,22	0,96	0,19	0,24		1,83	0,13	0,21

ции предшествует побочный экзотермический эффект («порожек») при температуре 635—655° С. Переход минерала в кристаллическое состояние совершается в пределах менее 100°.

Кривые нагревания второго типа характеризуются значительно меньшей величиной термических эффектов. На этих кривых нагревания проявлены экзотермические реакции в двух температурных интервалах с максимумами 525—595° С и 705—730° С.

Последняя экзотермическая остановка имеет раздвоенный характер, где максимумы пиков отстоят друг от друга на 25—35°. Со вторым экзотермическим эффектом связан переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Рентгеновские исследования образца, прокаленного до разных температур, показали, что при температуре 600° С самарскит является еще рентгеноаморфным.

Этот дополнительный эффект при 530—595° С лежит в пределах температурного интервала 550—600° С, когда по рентгеновским данным (Сидоренко, 1958), в уранинитах UO₂ переходит в U₃O₈. Таким образом, эту термическую реакцию, сопровождающуюся значительным выделением тепла, может быть, следует считать моментом перехода урана в высокую степень окисления. Кривые обезвоживания самарскитов (рис. 38) свидетельствуют о невысоких содержаниях воды, которая целиком выделяется до 600° С.

При этом в образцах, в которых выделение воды начинается раньше (0—100° С), раньше заканчивается и процесс ее выделения

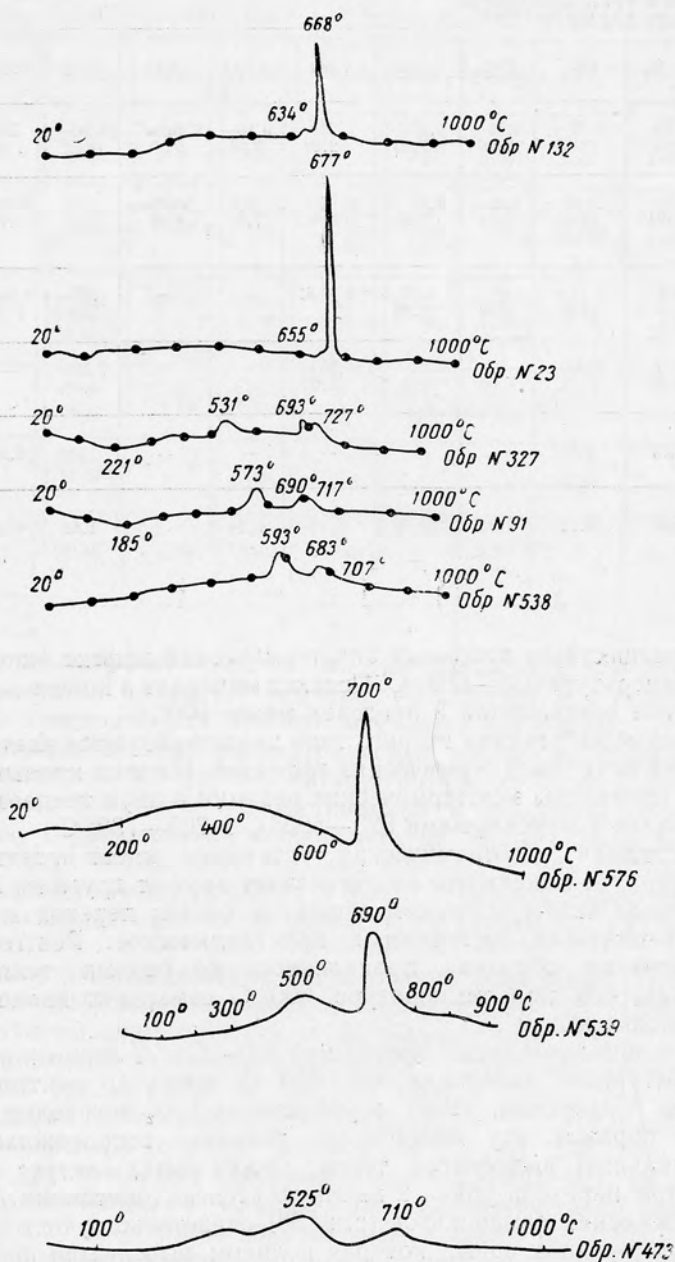


Рис. 37. Дифференциальные кривые нагрева самарскитов.

(300—400° С). Там, где выделение воды начинается с 200° С, процесс ее выделения кончается к 500—600° С. В последнем слу-

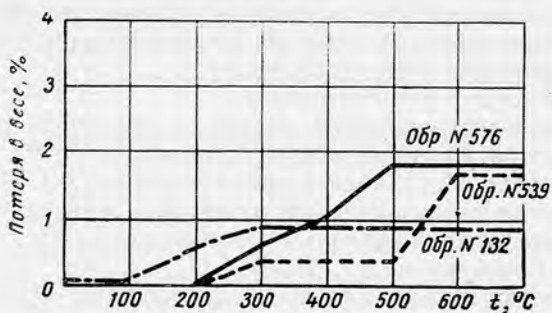


Рис. 38. Кривые обезвоживания самарскита.

чае при температуре от 200 до 300° С выделяется незначительное количество воды, затем до 500° С выделения воды не происходит, а в интервале 500—600° С выделяется основное количество воды или вода постепенно выделяется от 200 до 500° С.

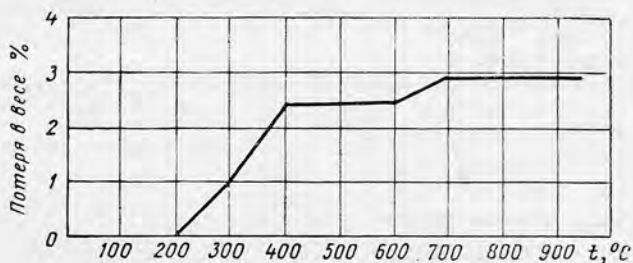


Рис. 39. Кривая обезвоживания хлопинита.

В хлопините (рис. 39) отмечается повышенное количество воды. При этом до 200° С вода не выделяется, с 200 до 400° С выделяется основное количество воды. Затем в интервале 400—600° С потеря в весе не отмечается, а от 600 до 700° С выделяется оставшаяся вода.

Структурный тип фергусонита

К данному структурному типу, кроме самого фергусонита, относятся форманит (танталовый член), ризерит (титанистый фергусонит) и так называемый желтый иттротанталит. По-видимому, к этой же группе следует отнести собственно иттротанталит.

Проведенные рентгеноструктурные исследования (Гинзбург и др., 1960) показали, что минералы группы фергусонита встречаются чаще всего в метамиктном состоянии и являются рентге-

ноаморфными. Однако в последние годы (Комков, 1957; Горжевская и др., 1960) установлено наличие кристаллических разновидностей фергусонита. Обычно это фергусониты из гранитов и некоторых пегматитов, не затронутых процессами метасоматоза.

В настоящее время выделяются две модификации фергусонита:

1) α -фергусонит (тетрагональный);

2) β -фергусонит (моноклинный).

При рентгеноструктурном изучении образцов, нагретых до разных температур, проведенном Сидоренко Г. А., было установлено наличие обоих полиморфных модификаций. При этом температура рекристаллизации фергусонитов и температура их полиморфных модификаций различны для образцов из различных месторождений (Гинзбург и др., 1960).

Изучение характера фазовых превращений показывает, что рекристаллизация этих минералов приводит к восстановлению тетрагональной структуры, которая с повышением температуры переходит в моноклинную, чаще всего через стадию, когда присутствовали обе фазы:

Модификация фергусонита	a	b_0	c_0
α -фергусонит, тетрагональный (средн. из 20 замеров)	$5,16 \pm 0,03$		$10,90 \pm 0,05$
β -фергусонит, моноклинный (средн. из 12 замеров)	$5,05 \pm 0,02$	$10,94 \pm 0,03$	$5,27 \pm 0,02$ ($\beta = 85^\circ 35' \pm 0,20'$)
α -фергусонит	5,15		
β -фергусонит	5,12	10,89	5,20 10,89 $88^\circ 10'$

Минералы структурного типа фергусонита по химическому составу относятся к редкоземельным тантало-ниобатам, которые имеют общую формулу ABO_4 .

Рассматриваемые минералы имеют преимущественно ниобиевый (фергусонит), реже — тантало-ниобиевый состав. Танталовые разновидности — форманиты — в природе встречаются редко. Содержание титана в этих минералах не превышает 2,5%, за исключением ризерита (титанового фергусонита), в котором содержится 6% TiO_2 .

По содержанию катионов группы А рассматриваемые минералы очень близки между собой. Все они являются существенно редкоземельными; содержание редкоземельных элементов (включая иттрий) колеблется от 30,5 до 46%. В этих минералах присутствуют незначительные количества CaO (до 4,2%).

Содержания урана и тория очень непостоянны; в сумме окислы этих элементов дают 11,5%, причем определенных соотношений между ними нет. Однако чаще уран преобладает над торием.

Иттротанталиты, которые на основании рентгеноструктурных исследований отнесены к группе фергусонита (Гинзбург и др.,

1960), отличаются пониженным содержанием редкоземельных элементов (17—19,5%); в отличие от других минералов данного структурного типа в них отмечаются повышенные содержания окислов железа (3,0—7,5%), которые в общем всегда ниже содержаний железа в самарскитах (в них значительные содержания железа всегда сочетаются с высокими содержаниями урана, в то время как в иттротанталитах окислов урана содержится не более 4,5%).

В результате пересчета данных химических анализов фергусонитов была получена следующая формула: $(Y, Yb, Dy, Nd)(Nb, Ta, Ti)O_4$.

Фергусониты, лишенные типично выраженных морфологических свойств, могут быть легко приняты за другие тантало-ниобаты. Для фергусонита типична боченковидная форма кристаллов, грани которых имеют тонкую двойниковую штриховку. Среди фергусонитов встречаются как метамиктные, так и кристаллические образования. Спайность обычно отсутствует, иногда выражена довольно ясно по (001); цвет варьирует от желтого до бурого различных оттенков (почти до черного), иногда минералы имеют зеленоватый оттенок; излом полураковистый и раковистый; удельный вес колеблется от 4,18 до 7,03; при этом четко обособляется танталовый член — форманит — с удельным весом 6,23—7,03, а у остальных минералов удельный вес не более 6,03; низкий удельный вес (4,1—4,3) имеют гидратированные фергусониты.

Оптические свойства также мало выразительны. В прозрачных шлифах минералы имеют золотистый, золотисто-бурый и красно-бурый цвет; иногда окраска их пятнистая, чаще встречаются золотистые и золотисто-бурые зерна с пятнами красно-бурого цвета; показатель преломления колеблется от 2,07 до 2,20; минерал изотропен и анизотропен; в отраженном свете бесцветны, изотропны; имеют ясные внутренние рефлексы светло-бурого до желто-бурого цвета; отражательная способность 12,3—14,1; полируются хорошо.

При термическом изучении фергусонитов и ризеритов было установлено, что дифференциальные кривые нагревания кристаллического фергусонита не имеют каких-либо термических эффектов (рис. 40, обр. 6/№).

Метамиктные фергусониты и ризерит характеризуются двумя типами кривых нагревания (рис. 40).

1. Кривые нагревания с одним экзотермическим эффектом (рис. 40, обр. № 4, 104, 118, 128, 192, 229, 251) практически не имеют эндотермических эффектов, связанных с выделением воды. В интервале температур от 550 до 750°С у фергусонитов наблюдается четкий экзотермический эффект, характер которого так же, как и температура максимума реакции, меняется. В одних случаях это довольно острый пик, а в других экзотермический эффект принимает характер «горба». Этот эффект связан с переходом

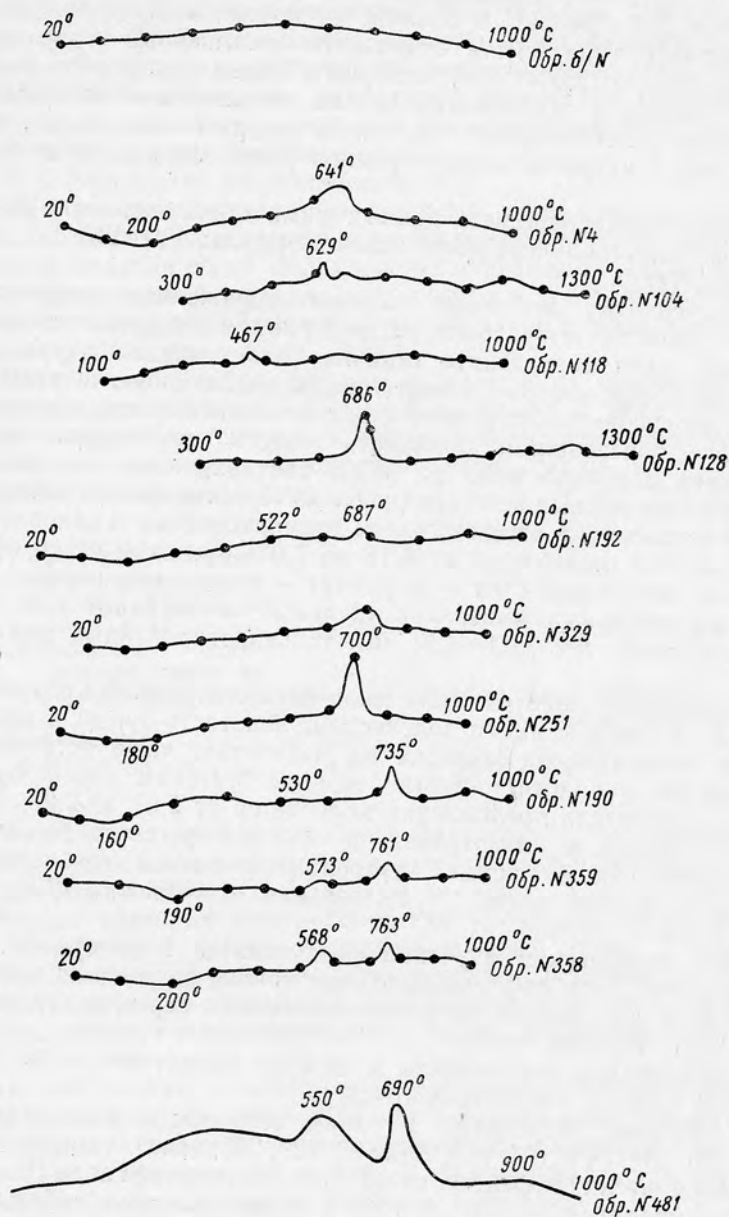


Рис. 40. Дифференциальная кривая нагревания фергусонита:
обр. б/№ — кристаллический фергусонит; все остальные образцы — мета-
миктные фергусониты.

минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. В двух образцах, прокаленных до 1300°C , зафиксированы еще два экзотермических эффекта, незначительных по величине, один из которых соответствует началу сосуществования двух полиморфных модификаций фергусонита ($1000\text{--}1025^{\circ}\text{C}$), а другой связан только с образованием моноклинной фазы ($1120\text{--}1180^{\circ}\text{C}$).

2. Кривые нагрева с двумя экзотермическими эффектами (рис. 40, обр. № 190, 359, 358, 481) всегда имеют эндотермический

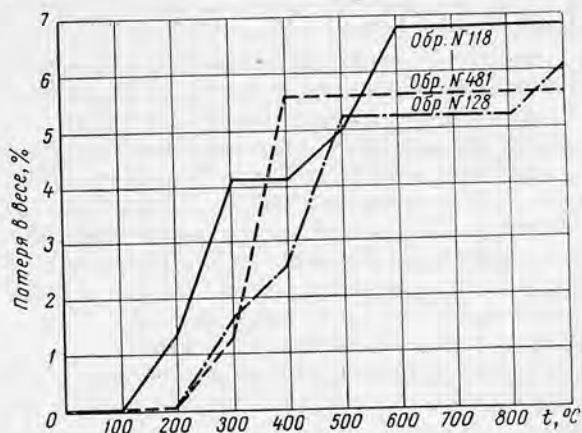


Рис. 41. Кривые обезвоживания фергусонитов.

эффект в виде весьма плавного прогиба с максимумом при $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$, который связан с выделением воды.

Экзотермические реакции протекают в двух температурных интервалах: $400\text{--}675^{\circ}\text{C}$ (с максимумом $460\text{--}575^{\circ}\text{C}$) и $550\text{--}800^{\circ}\text{C}$ (с максимумом $595\text{--}765^{\circ}\text{C}$).

Обычно эти экзотермические реакции связаны между собою и разделены довольно постоянным температурным интервалом, близким к 200°C . Обычно первый эффект проявлен слабее, чем последующий; второй экзотермический эффект связан с переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Природа первой экзотермической реакции осталась невыясненной. Систематически на кривых нагрева этого типа отмечается слабый экзотермический эффект, связанный с появлением высокотемпературной моноклинной модификации.

Кривые обезвоживания фергусонитов показывают, что фергусониты характеризуются повышенными содержаниями воды (рис. 41). Выделение воды начинается со $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ и идет интенсивно до $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, после чего обычно потеря в весе не устанавливается. Однако в одном случае зафиксировано удаление воды в интервале от 800 до 900°C (тогда потери в весе составляют примерно 20%).

ВЫВОДЫ

Из сказанного выше следует, что дифференциальные кривые нагревания титано-тантало-ниобатов являются достаточно характерными и могут служить одним из важнейших средств диагностики рассматриваемых минералов.

Особенно отчетливо преимущества термического анализа проявляются при исследовании минералов структурного типа эвксенита и приорита, которые по химическому составу чрезвычайно близки и неразличимы между собою. Однако, как было указано выше, эти минералы характеризуются резко отличающимися друг от друга дифференциальными кривыми нагревания, что подтверждается данными рентгеновских исследований.

Исследования показывают, что метамиктные минералы при нагревании восстанавливают исходную структуру. При этом рекристаллизация вещества сопровождается выделением тепла. Реакция эта необратима. Повторное нагревание рекристаллизованного вещества дает кривую нагревания, подобную кривой, полученной для кристаллических разновидностей титано-тантало-ниобатов, представляющей практически прямую линию.

Нагревание минералов, находящихся в метамиктном состоянии, сопровождается также изменением их физических свойств (увеличением удельного веса, показателей преломления и двупреломления, твердости).

Экзотермические реакции, связанные с переходом титано-тантало-ниобатов из метамиктного состояния в кристаллическое, наблюдаются в сравнительно узком температурном интервале (от 400 до 800° С), но, несмотря на это, минералы различных структурных типов характеризуются строго определенным положением экзотермического эффекта на дифференциальных кривых нагревания. Величина пика, связанная с количеством тепловой энергии, выделяющейся при этом процессе, колеблется для каждого минерального вида в довольно широких пределах и, по-видимому, связана со степенью их метамиктности. Острота пика свидетельствует о том, что процесс перехода в кристаллическое состояние происходит чрезвычайно быстро (в пределах температурного интервала порядка 50—100° С).

Дифференциальные кривые нагревания минералов с двумя эндотермическими и одним экзотермическим эффектом, как правило, характеризуются меньшей величиной экзотермического пика, что противоречит их глубоко метамиктному состоянию. По-видимому, величина этого экзотермического эффекта в какой-то мере компенсируется предшествующей эндотермической реакцией, которая сопровождается значительным поглощением тепла.

В табл. 109 приводятся температуры экзо- и эндотермических эффектов в главнейших типах титано-тантало-ниобатов.

Кривые обезвоживания титано-тантало-ниобатов также являются достаточно характерными. По этим кривым можно судить,

**Температуры, характеризующие максимумы термических реакций
в титано-тантало-ниобатах**

Минерал	Эндотермические реакции	Экзотермические реакции		
		дополнительная	«порожек»	главная
Лопарит	200			460
Менделеевит				410—440
Пирохлор метамиктный	160—200			510—565
Приорит—бломстрандин	200			475—530
Эшинит 1	200			745—795
» 2	200		735—785	755—815
Самарскит, хлопинит 1	200		635—655	670—680
» 2		530—595	665—695	705—730
Обручевит, эльсвортит, гатчеттолит, бетафит, титан-бетафит	200 и 450			655—730
Эвксенит	200 и 450			735—770
Фергусонит	160—200	465—575		595—765

с одной стороны, о количестве воды, присутствующей в минерале, а с другой — о ее поведении в процессе нагревания.

По количеству воды среди титано-тантало-ниобатов резко обособляется группа минералов структурного типа пирохлора, обладающая дефицитом катионов в группе А (бетафит, обручевит, гатчеттолит, эльсвортит и др.). Эти минералы отличаются значительными содержаниями воды, обычно превышающими 10%.

Остальные изученные титано-тантало-ниобаты характеризуются значительно более низкими содержаниями воды (не превышает 7%). Среди них резко пониженным содержанием воды обладают самарскиты (1—2% до 3% в хлопините), эшиниты (около 2—3%) и приориты (около 3—4%). Повышенное содержание воды отмечается в эвксенитах, фергусонитах и синисите (около 5—7%). В пирохлорах содержание воды колеблется от 2 до 5%.

Как видно из приведенных данных, количество воды в минералах является величиной довольно постоянной и в связи с этим также может служить определенным диагностическим признаком.

Характер выделения воды в процессе нагревания титано-тантало-ниобатов также различен. В одних минералах интенсивное выделение воды происходит на начальных стадиях нагревания (структурный тип пирохлора, включая собственно пирохлоры), в других минералах (особенно четко это проявляется в эвксените) выделение воды начинается лишь со 100—300° С.

Основная масса воды (50—75%) в минералах структурного типа пирохлора удаляется в интервале 20—300° С. Выделение ее начинается сразу же при нагревании, но особенно быстро протекает при температуре порядка 170—200° С. В этих минералах

имеется и более высокотемпературная вода, выделяющаяся от 400 до 600° С (с максимумом около 450° С). Однако количество ее всегда незначительно и редко превышает 20% от общего содержания.

Проведенное изучение пироксенов (метамиктного и кристаллического), бетафита и обручевита методом инфракрасной спектроскопии (Гинзбург и др. 1960) показало отсутствие в этих минералах воды в форме гидроксильной группы, а также кристаллизационной воды. На основании изучения инфракрасных спектров делается вывод о наличии в исследованных минералах воды в форме молекул H_2O , не занимающих определенного положения в кристаллической структуре. К аналогичным выводам пришел и Джергер (Jager, 1959) при изучении панаита.

В эвксенитах выделение воды начинается лишь со 100—300° С. Количество низкотемпературной воды в них не превышает 20—75%, а иногда она вообще отсутствует в эвксените. Основное количество воды (порядка 70—80%) в этих минералах удаляется в интервале 400—600° С с максимумом при 450° С.

Приведенные данные по обезвоживанию минералов хорошо увязываются с их кривыми нагревания. Так, в минералах структурного типа пироксена наиболее резко проявлен эндотермический максимум при температуре 170—200° С, который обусловлен преимущественным развитием низкотемпературной воды и интенсивным выделением ее в самом начале нагревания минерала. В эвксените более четко проявляется второй эндотермический эффект при максимуме 450° С, связанный с выделением значительных количеств более высокотемпературной воды в интервале температур 400—600° С.

Проведенные исследования позволяют выделять в титано-тантало-ниобатах два типа воды: низкотемпературную и более высокотемпературную.

Количество низкотемпературной воды в титано-тантало-ниобатах зависит в первую очередь от степени их изменения; по-видимому, воду этого типа следует считать адсорбционной.

Более высокотемпературная вода имеет иной характер и отличается вполне определенными свойствами. Так, по мере удаления этой воды резко возрастает диэлектрическая проницаемость минералов и увеличивается их удельный вес. Характер этой воды еще недостаточно изучен, но следует заметить, что она весьма типична для многих метамиктных минералов. Возможно, вода этого типа заполняет в кристаллической решетке свободные промежутки, образовавшиеся в результате выноса катионов крупного размера. Таким образом, эту воду необходимо отличать от низкотемпературной адсорбционной воды. Условно ее можно назвать водой метамиктных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Амбарцумян Ц. Л. Термические исследования некоторых урановых минералов. Сб.: «Вопросы геологии урана». М., Атомиздат, 1957.
- Амбарцумян Ц. Л. Термическое разложение шрекингерита. «Зап. Львовск. минералог. о-ва», 11 (1957).
- Барсанов Г. П. Принцип современной классификации минералов. «Тр. Минералогического музея АН СССР», вып. 9 (1959).
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Бородин Л. С., Назаренко И. И. О пирохлоре из жильных образований Ловозерского и Хибинского щелочных массивов. «Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов», вып. 2 (1959).
- Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Гостеолтехиздат, 1956.
- Гецева Р. В. Гидронастуран и ургит — новые минералы группы гидрокислов урана. «Атомная энергия», 3 (1956).
- Гецева Р. В., Цыбульская М. С. и др. Новые данные о гидронастуране и ургите (в печати).
- Гинзбург А. И., Горжевская С. А. и др. О химическом составе кубических титано-тантало-ниобатов. «Геохимия», 5 (1958).
- Гинзбург А. И., Горжевская С. А. и др. Титано-тантало-ниобаты. Геология месторождений редких элементов, вып. 10. М., Гостеолтехиздат, 1960.
- Гинзбург А. И., Горжевская С. А. и др. О химическом составе тетрагональных титано-тантало-ниобатов. «Геохимия», 1 (1960).
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. и др. β -Фergusonит — новая модификация фергусонита. «Геология месторождений редких элементов», вып. 9 (1960).
- Го Чен-Цзи, Чжун Чжи-чен. Синисит — новый минерал, урансодержащий титанат. «Кэсюэ Тунвао», 12 (1957) (кит.); Р. Ж., 11 (1958), реф. 19 339.
- Григорьев Д. П. Закономерное срастание самарскита и колумбита с Ильменских гор. «Зап. Всесоюз. минералог. о-ва», ч. 74, № 1 (1945).
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С. и др. Система минералогии, т. I, полутом II. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
- Иванова В. П., Биндуль Ф. Я. Ускоренный дифференциальный термический анализ с применением полярографа СГМ-8. «Информ. сб. ВСЕГЕИ», № 1 (1955).
- Калита А. П. Новые данные о некоторых минералах жилы Аллакурти № 1. «Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов», вып. 2 (1959).
- Кац Дж., Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
- Комков А. И. О минералах серий эвксенитполиараза и приорита—бломстрандина. «Докл. АН СССР», 126, № 3 (1959).

- Комков А. И. О фергусоните. «Зап. Всесоюз. минералог. о-ва», ч. 86, вып. 4 (1957).
- Копченова Е. В., Скворцова К. В. Натриевый ураноспинит. Тр. Второй международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях. Докл. советских ученых (Женева, 1958).
- Макаров Е. С., Линева И. М. и др. О настуране и уранините. «Геохимия», 3 (1960).
- Матис В. В. Джалмаит — урансодержащий микролит из натро-литиевых пегматитов. Геология месторождений редких элементов, вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. Госгеолтехиздат, 1957.
- Некрасова З. А. Водный фосфат уранила и аммония (урамфит). Сб.: «Вопросы геологии урана». М., Атомиздат, 1957.
- Нефедов Е. И. Новые данные о фергусоните и эвксените. «Информ сб. ВСЕГЕИ», № 3 (1956).
- Поликарпова В. А. Ненадкевит — новый силикат урана. «Атомная энергия», 3 (1956).
- Поликарпова В. А. Новые данные о ненадкевите. Сб.: «Вопросы геологии урана». М., Атомиздат, 1957.
- Сидоренко Г. А. Рентгенографическое изучение природных окислов урана. «Геохимия», № 1 (1958).
- Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Соколова Е. П. Некоторые новые данные по исследованию эвксенита. «Зап. Всесоюз. минералог. о-ва», II сер., ч. 88, вып. 4, (1959).
- Сыромятников Ф. В. Новый прибор для фотографической регистрации кривых нагревания (пирограф). Исследование минерального сырья. ВИМС, 1955.
- Цветков А. И. Динамическое взвешивание при нагревании как метод фазового анализа минеральных образований. Тр. IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1951.
- Черников А. Водородный стениит. Тр. Второй международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях. Докл. советских ученых (Женева, 1958).
- Андерсен F. The structure of U_3O_8 determined by Neutron diffraction. Acta crystallogr., 11, 612 (1958).
- Beck C. Differential thermal analyses carbonat minerals. Amer. Mineralogist., 35 (1950).
- Beintema J. On the composition and the crystallography of Autunite and the Meta-autunites. Recil des Travaux chimiques des Pays-Bas et Belgique, 57 (1938).
- Brooker E. X., Nuffield E. N. Studies of radioactive compounds IV-Pitchblende from Lake Athabaska. Amer. Mineralogist, 31, 5—6 (1952).
- Butler J. Rare earth and thorium in Lyndochite. Amer. Mineralogist, 42, 9—10 (1957).
- Conybeare C., Ferguson R. Metamict pitchblende from Goldfields, Saskatchewan and observations on some ignited pitchblendes. Amer. Mineralogist, 35 (1950).
- Dawson etc. Some aspects of the system uranium trioxide-water. J. Chem. Soc., Sept., 1956.
- Elsworth H. V. Lyndochite — a new mineral of the euxenite-polycrase group from Lyndoch. Amer. Mineralogist, 41 (1956).
- Fron del C. Mineral composition of gummite. Amer. Mineralogist, 41 (1956).
- Fron del C., Weeks A. Recent progress in the descriptive mineralogy of uranium. Second united Nations International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy, 1958.

- Gronvold F. Crystall structure of uranium oxide (U_3O_8). *Nature*, **4106**, 162 (1948).
- Guillemin C. Contribution a la mineralogie des arseniates, phosphates et vanadates de cuivre. *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, LXXIX, 1—3 (1956).
- Guillemin C., Pierrot R. Nouvelle metode de synthese de la Iohannite. *Bull. Soc. franc. minéral et cristallogr.*, LXXIX, 1—3 (1956).
- Guillemin C., Protas J. Ianthinite et wyartite. *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, LXXXII, 1—3 (1959).
- Heystek H., Schmidt E. The technique of differential Thermal Analysis and its Application to some South African Minerals. *Transactions and Proceedings of the Geological Society of South Africa*. January to december, 1953.
- Jager E., Niggly E., Van der Veen A. A hydrated barium-strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika. *Mineralogical Magazine*, **32** (1959).
- Kerr P., Kulp J. Differential thermal analyse. *Amer. Mineralogist*, **33** (1948).
- Leo G. Autunite from Mt. Cpokane, Washington. *Amer. Mineralogist*, **45** (1960).
- Machatschki F. Die Pyrochlor romeite gruppe. *Chem. Erde*, **7**, 56 (1932).
- Milne J. Studies of radioactive compounds. III— U_3O_8 . *Amer. Mineralogist*, **36** (1951).
- Nuffieldt F., Milne J. Studies of Raioactive compounds VI, Metauranocircite. *Amer. Mineralogist*, **38** (1953).
- Orsel J., Levy C. Analyse thermique de la betafite, mineral metamict. *Note. Comp. rend.*, 236 (1953).
- Palache C., Berman H. Oxidation products of pitchblende from Great Bear Lake. *Amer. Mineralogist*, **18** (1933).
- Protas J. Contribution a l'etude des oxydes d'uranium hydrates. *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, LXXXII, 7—9 (1959).
- Pulou R. Meta-uranocircite d'entrayques. *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, LXXX, 1—3 (1957).
- Schoep A., Stradiot S. Paraschoepite and eppian-thinite, two new uranium minerals from schinkolobwe. *Amer. Mineralogist*, **34** (1949).
- Sörum H. Contribution to the mineralogy of Sove deposit. X-ray and Thermal Studies of the Niobium minerals. *Kgl. Norske Vidensk Solskab for Lande*, Bd. 28, 23 (1956).
- Zachariasen W. Reports CP-1249, Jan. 22, 1944, CK-1367, Feb., 25, (1944).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
I. Методика работ	5
II. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов	6
1. Урановые минералы	—
Безводные окислы урана	8
Настуран и уранинит	12
Простые гидроокислы урана	13
Гидронастуран $(U_{1-x}^{4+}U_x^{6+})O_{2+x} \cdot nH_2O$	15
Ургит $UO_3 \cdot nH_2O$	17
Янтинит $2UO_2 \cdot 7H_2O$ ($UO_2 \cdot 5UO_3 \cdot 10,56H_2O$)	18
Скупит $4UO_3 \cdot 9H_2O$	20
Беккерелит $7UO_3 \cdot 11H_2O$	22
Кальциевый беккерелит $CaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8H_2O$	23
Сложные гидроокислы урана	—
Гидроокислы урана и свинца	29
Фурмарьерит $PbO \cdot 4UO_3 \cdot 5H_2O$	30
Биллетит $BaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ ($Ba \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$)	—
Ураносферит $2UO_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$	34
Карбонаты и сульфат-карбонаты урана	—
Шрекингерит $Na, Ca_3(UO_2)_3[CO_3]_3[SO_4] \cdot F \cdot 10H_2O$	39
Ураноталлит $Ca_2(UO_2)[CO_3]_3 \cdot 8 - 11H_2O$	40
Виартит $UO_2 \cdot 6UO_3 \cdot 2CO_2 \cdot 3CaO \cdot 12 - 14H_2O$	41
Рётзерфордин UO_2CO_3	—
Сульфаты урана	42
Уранопилит $6UO_3 \cdot SO_3 \cdot 16H_2O$	44
Циппеит $2UO_3 \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$	46
Иоганнит $Cu(UO_2)_2[SO_4]_2[OH]_2 \cdot 6H_2O$	47
Фосфаты урана	—
Отенит $Ca(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 8 - 10H_2O$	51
Водородный отенит $H_2O(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$	53
Метаторбернит $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$	57
Ураноцирцит $Ba(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$	61
Бассетит $Fe(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot nH_2O$	63
Сабугалит $NaAl(UO_2)_4[PO_4]_4 \cdot 16H_2O$	65
Урамфит $(NH_4)_2(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 6H_2O$	68
Арсенаты урана	—
Метасейнерит $Cu(UO_2)_2[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$	72
Трёгерит $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	74
Ураноспиннит $Ca(UO_2)_2[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$	77
Натриевый ураноспиннит $(Na_2, Ca)(UO_2)_2[As, P]O_4]_2 \cdot 5H_2O$	—
Ванадаты урана	—
Тюямунит $Ca(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 8H_2O$	—
Карнотит $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$	80

Силикаты урана	83
Казолит $\text{Pb}(\text{UO}_2)\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
Уранофан и β -уранотил $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	86
Купроскладовскит $\text{Cu}(\text{UO}_2)\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
Ненадкевит $(\text{U}^{4+}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Th}) \text{U}^{6+}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Pb})[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	93
2. Урансодержащие минералы	96
Кубические титано-тантало-ниобаты	99
Структурный тип пирохлора	—
Ромбические титано-тантало-ниобаты	116
Структурный тип эшинита	—
Структурный тип приорита	122
Структурный тип эксенита	126
Структурный тип самарскита	130
Структурный тип фергусонита	135
Выводы	140
Литература	143

Ц. Л. Амбарцумян, Г. И. Басалова,
С. А. Горжевская, Н. Г. Назаренко,
Р. П. Ходжаева

*ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
УРАНОВЫХ И УРАНСОДЕРЖАЩИХ
МИНЕРАЛОВ*

Редактор Г. М. Пчелинцева
Техн. редактор Е. И. Мазель
Корректоры: Н. А. Смирнова,
М. В. Пословская

Сдано в набор 22/V 1961 г.

Подписано в печ. 31/VII 1961 г.

Бумага 60×92/16 Физич. печ. л. 9,25

Уч.-изд. л. 8,68.

Заказ изд. 537. Тираж 3100 экз.

T-08721 Цена 43 коп. Зак. 607

Госатомиздат, Москва, В-180,

Старомонетный пер., 26а.

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза.

Ленинград, ул. Моисеенко, 10