

Г. К. КРИВОКОНЕВА

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ БРАННЕРИТА В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 IX 1969)

Наиболее распространенным методом диагностики метамиктных минералов является рентгенографический анализ продуктов их прокаливания. В связи с этим необходимы точные и полные сведения о поведении метамиктных минералов при нагревании, и в частности о возможных фазовых превращениях. В данной статье излагаются результаты изучения фазовых превращений метамиктного браннерита в процессе прокаливания.

Исследованы образцы браннерита из Минералогического музея АН СССР (обр. № 67310) и из коллекции В. М. Поляковой (обр. №№ 213/11,

Таблица 1

Химический состав исследованных браннеритов

Компонент	Обр. № 67310	Обр. № 213/11	Компонент	Обр. № 67310	Обр. № 213/11
TiO ₂	35,09	30,65	ThO ₂	5,20	0,63
SiO ₂	0,18	1,80	TR ₂ O ₃	2,16	0,49
ZrO ₂	—	1,20	PbO	0,65	0,40
Al ₂ O ₃	0,12	0,64	Nb ₂ O ₅	1,55	1,82
Fe ₂ O ₃	0,43	—	WO ₃	—	2,93
FeO	1,36	0,70	H ₂ O ⁺	2,61	7,04
MgO	Сл.	0,85	H ₂ O ⁻	—	0,79
CaO	Не обн.	3,64			
UO ₂	35,66	33,48			
UO ₃	15,21	13,54	Σ	99,63	100,00

Примечание. Обр. № 67310: $(U_{0,53}^{4+}U_{0,22}^{6+}Th_{0,08}TR_{0,05}Fe_{0,07}^{2+}Pb_{0,01})_{0,98} \times (Ti_{1,87}Si_{0,01}Al_{0,01}Fe_{0,03}^{3+}Nb_{0,03})_{1,95} \cdot (O_{5,28}OH_{0,72})_{6,00} \cdot 0,23H_2O$
Обр. № 213/11: $(U_{0,51}^{4+}U_{0,20}^{6+}Ca_{0,27}Mg_{0,09}Fe_{0,04}^{2+}TR_{0,01}Pb_{0,01})_{1,13} \times (Ti_{1,62}Zr_{0,04}Si_{0,12}Al_{0,06}Nb_{0,06}W_{0,65})_{1,95} \cdot (O_{5,40}OH_{0,63})_{6,00} \cdot 1,35H_2O$

44/16, 102/3). Первый из них является продуктом пневматолито-гидротермального процесса, одним из наиболее ранних минералов молибденитовольфрамитово-кварцевой формации, и наблюдается он в микроклин-кварцевых прожилках в виде призматических кристаллов длиной от 0,5 до 5 см (1). Второй является продуктом средне- и низкотемпературного гидротермального процесса и встречается в виде сплошных масс, реже — скопления удлиненных призматических кристаллов длиной до 0,08 мм в цементе брекчий метаморфических и гранитоидных пород (2). Оба минерала сильно радиоактивны, метамиктны. Химический состав образцов приведен в табл. 1.

В естественном состоянии образцы рентгеноаморфны. При нагревании переходят в кристаллическое состояние (температура рекалесценции, по данным ДТА, 670—680°), причем процесс кристаллизации в вакууме и воздушной среде протекает по-разному.

Рентгенографическое исследование показало, что при отжиге метамиктных браннеритов в вакууме в интервале 600—1200° кристаллизуется

Таблица 2

Межплоскостные расстояния фазы X, образующейся в результате прокаливания метамиктного браннерита при 900° на воздухе (предполагаемый состав — UTi_2O_7) *

I	d, Å	hkl	d _{выч.} , Å	I	d, Å	hkl	d _{выч.} , Å
54	4,9	110	4,85	36	1,846	320	1,845
11	4,6	012	4,61	22	1,832	041	1,831
81	3,92	003	3,92	20	1,765	141; 322	1,760; 1,760
13	3,42	U_2O_5				042	1,768
27	3,34	103	3,34	16	1,732	026	1,734
				28	1,690	225	1,687
22	3,24	рутил		47ш	1,670	209; 323	1,671; 1,669
100	3,19	200	3,19	36	1,595	400	1,595
15	3,10	121	3,09	43	1,541	402	1,539
19	2,84	311	2,84	7	1,506	235	1,503
77ш	2,47	030; 203	2,47; 2,475	17ш	1,482	243; 005	1,484; 1,483
		123	2,48	5	1,392	037	1,390
15	2,42	031; 220	2,42; 2,42	12	1,364	137	1,361
45	2,30	130; 024	2,305	20	1,340	208; 430	1,336; 1,340
			2,305	8	1,311	009; 252	1,308; 1,311
6	2,26	131	2,26	10	1,245	502; 425	1,247; 1,244
6	2,22	105	2,21	6	1,237	060; 406	1,236; 1,2375
13	2,13	115; 132	2,13; 2,145	17	1,208	440; 161	1,209; 1,207
6	2,10	033; 301	2,09; 2,09	9	1,182	522; 442	1,182; 1,184
27	2,00	302; 311	2,00; 2,01	12	1,158	039; 407	1,156; 1,157
36	1,962	006	1,962	5	1,123	505; 354	1,122; 1,124
14	1,930	231; 312	1,927; 1,931	7	1,098	157	1,096
14	1,893	034	1,893	9	1,063	600	1,063

* $a = 6,380 \pm 0,003$; $b = 7,415 \pm 0,003$; $c = 11,77 \pm 0,01$ Å.

собственно браннерит. Начало кристаллизации — около 600°. Дебаеграмма образца, прокаленного в вакууме при 900°, была проиндиферирована на основе параметров элементарной ячейки искусственного браннерита, определенных Пэтчеттом и Нафилдом на монокристалле (3). Параметры решетки исследуемого браннерита, уточненные по найденным индексам, оказались равными $a = 9,805 \pm 0,002$, $b = 3,756 \pm 0,001$, $c = 6,876 \pm 0,002$ Å, $\beta = 118^\circ 35' \pm 12'$. Соответствующие осевые отношения $a : b : c = 2,610 : 1 : 1,831$ очень близки осевым отношениям, полученным Т. А. Яковлевской в результате гониометрических измерений природных кристаллов метамиктного браннерита (обр. № 1): $a : b : c = 2,580 : 1 : 1,889$, $\beta = 119^\circ 30'$ (1).

Следовательно, кристаллическая структура, формирующаяся в процессе отжига метамиктного браннерита в вакууме, идентична первоначальной дометамиктной структуре браннерита.

Кристаллизация описываемых образцов при отжиге на воздухе также начинается около 600° с формирования структуры браннерита, но в ходе дальнейшего нагревания происходит образование новых фаз. Рентгенографический анализ обр. № 67 310 показал, что при температуре выше 700° совместно с браннеритом кристаллизуются следующие дополнительные фазы: при 800° — небольшое количество U_2O_5 ; при 900° — U_2O_5 и неизвестная фаза, названная нами фазой X; при 1000° — фаза X; при 1100 и 1200° — U_2O_5 . Те же фазы наблюдаются и в продуктах прокаливания обр. №№ 213/11, 44/16 и 103/2, но в них фазовые превращения характеризуются большей завершенностью. Наиболее детально был исследован обр. № 213/11. Если после прокаливания при 700° он еще дает слабую дифракционную картину браннерита (на дебаеграмме присутствует также несколько слабых линий U_2O_5), то после отжига при 800° браннерит на рентгенограммах уже не фиксируется. Рентгеновский фазовый анализ обнаруживает, что продукты прокаливания образца 213/11 при 800° состоят из смеси U_2O_5 , рутила и фазы X, а в результате отжига при 900° образуется почти чистая фаза X (см. табл. 2). Кристаллизация этой фазы происходит и при 1000°, но уже совместно с браннеритом. Отжиг образца при 1100° приводит к образованию браннерита и небольшого количества U_2O_5 , при 1200° — чистого браннерита.

Таблица 3

Фазовые превращения браннерита в процессе отжига

№ обр.	Содержание, вес. %			Фазы, образующиеся в процессе отжига						
	UO ₂	UO ₃	ThO ₂	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
В вакууме										
67 310				Браннерит слабо раскристалл.	Браннерит		Браннерит			Браннерит
213/11				То же	То же		То же			То же
На воздухе										
67310	35,66	15,24	5,20	Браннерит слабо раскристалл.	Браннерит слабо раскристалл.	Браннерит + U ₂ O ₃	Браннерит + фаза X + U ₂ O ₃	Браннерит + фаза X	Браннерит + U ₂ O ₃	Браннерит + U ₂ O ₃
213/11	33,48	13,54	0,03	То же	Браннерит + U ₂ O ₃ + рутил	Фаза X + U ₂ O ₃ + рутил	Фаза X	То же	То же	Браннерит
44/16	23,97	7,90	—	» »			Фаза X + U ₂ O ₃ + рутил			
102/3	3,66	18,79	—	» »			Фаза X	Фаза X + браннерит	Браннерит	То же
Анализ данных М. М. По-вилайтис (1961)	10,00	38,19	1,34				Браннерит + фаза X			
Анализ данных (*)	44,07	9,21	0,85			Браннерит + U ₂ O ₃ + рутил + фаза X				

Выявленные фазовые превращения браннерита при отжиге на воздухе обусловлены процессами окисления — восстановления урана, входящего в состав минерала. Как показали химические анализы, окисление урана происходит до 900° (при 900° весь уран в минерале находится в шестивалентном состоянии), а при температурах выше 900° начинается обратный процесс — восстановления урана. По мере окисления урана структура браннерита (U⁴⁺Ti₂O₆) становится неустойчивой и формируются фазы, в состав которых входит U⁶⁺. Анализ дебаегграммы фазы X показал, что кристаллическая структура этой фазы является производной структурного типа U₂O₃ — UTa₂O₆, имеет ромбическую симметрию и характеризуется следующими размерами элементарной ячейки: $a = 6,380 \pm 0,003$, $b = 7,415 \pm 0,003$, $c = 11,77 \pm 0,01$ А. Возможная пространственная группа P₂,22. Почти чистая фаза X получается в результате прокаливании образца 213/11 при 900°, т. е. в том случае, когда весь уран, согласно химическому анализу, находится в шестивалентной форме. По-видимому, фаза X представляет собой соединение U⁶⁺Ti₂O₇.

Образование промежуточных кристаллических фаз (U₂O₃, рутила, фазы X) в процессе термообработки браннерита установлено впервые. Однако такие фазы получались в аналогичных опытах и прежде, но не были отмечены исследователями (см. соответствующие дебаегграммы в работах (*, 4)).

Общая схема фазовых превращений браннерита в процессе отжига на воздухе представлена в табл. 3, из которой видно, что возникновение указанных фаз не зависит от соотношения UO₂ / UO₃ в исходном образце.

Образцы №№ 213/11, 44/16, 102/3 в отличие от других исследованных браннеритов, не содержат тория. По-видимому, Th обладает способностью стабилизировать структуру браннерита (соединение ThTi₂O₆ изоструктурно браннериту (*)), поэтому в указанных образцах фазовые превращения характеризуются большей завершенностью.

Кристаллические фазы с структурой, производной от структуры U₂O₃,

дебаегранмы которых схожи с дебаегранмой фазы X, были синтезированы А. И. Комковым в системе $U_3O_8 - Nb_2O_5$ (⁶) и М. Гасперэн в системе $U_3O_8 - Ta_2O_5$ (⁷). По-видимому, фазы, подобные фазе X, могут образовываться при термической обработке метамиктных существенно урановых титано-тантало-ниобатов, и это нужно иметь в виду при диагностике последних.

Автор выражает глубокую благодарность Г. А. Сидоренко за помощь в работе и В. М. Поляковой за предоставление минералогического материала.

Поступило
11 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Повилайтис, Т. А. Яковлевская и др., Зап. Всесоюз. минералогич. общ., ч. 97, в. 2, 1968. ² Я. Д. Готман, В. М. Полякова, А. К. Мигута, ДАН, 179, № 2 (1968). ³ J. E. Patchett, E. W. Nuffield, Canad. Min., 6, 483 (1960). ⁴ Е. П. Андропова, Тр. Всесоюз. н.-и. геол. инст., сборн. Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР, 1951. ⁵ R. Ruh, A. D. Wadsley, Acta cryst., 21, № 6 (1966). ⁶ А. И. Комков, Сборн. Рентгенография минер. сырья, в. 5, 1966. ⁷ M. Gasperin, Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 83, № 1—3 (1960).