



300
ЛЕТ СПбГУ



XX CrystChemXRD & Spectroscopy
VI OrganicMineralogy

XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов

VI Международное совещание по органической минералогии

Санкт-Петербург, 17-21 июня 2024

100 лет кафедре кристаллографии СПбГУ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА

Иванова М.К., Назарчук Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
zbarska@inbox.ru

Вторичные урановые минералы группы метаотенита, $M[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_2] \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}$; $T = \text{As}$ или P) формируются на разных этапах образования зон окисления урановых месторождений [1]. Из-за особенно низкой растворимости в нейтральных растворах и повсеместного присутствия источников фосфора уранил фосфаты играют одну из ключевых ролей в процессах миграции урана в геологической и техногенной среде [2].

Они могут самопроизвольно дегидратироваться на воздухе, сохраняя кристалличность, в то время как некоторые оптические свойства изменяются [3, 4, 5].

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения метаторбернита, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, метацейнерита, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и метаураноцирцита, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии.

Метаторбернит и метацейнерит изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе $P4/nmm$. Метаураноцирцит кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1$. В кристаллической структуре минералов полиэдры UO_6 и TO_4 ($T = \text{P}, \text{As}$), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)]^-$, между которыми располагаются атомы меди и молекулы воды.

По данным монокристалльной терморентгенографии тепловое расширение минералов резко анизотропно: $\alpha_{11} = 0.4$, $\alpha_{33} = 22.3$, $\alpha_V = 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для метаторбернита, $\alpha_{11} = 16.3$, $\alpha_{33} = 23.8$, $\alpha_V = 56.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для метацейнерита и $\alpha_{11} = 29.9$, $\alpha_{22} = 13.5 \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{33} = 40.8$, $\alpha_V = 33.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для метаураноцирцита. Анизотропия теплового расширения минералов согласуется с анизотропией изменения длин связей в катионных полиэдрах. По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100, 120 и 240 °С.

При изучении теплового расширения метацейнерита и метаураноцирцита установлено два этапа дегидратации при 30 и 300 °С и 50 и 160 °С. Отметим, что полученные результаты порошковой терморентгенографии для температур первых этапов дегидратации минералов сходятся с результатами монокристалльных экспериментов (90 ± 10 °С и 30 ± 10 °С для метаторбернита и метацейнерита соответственно).

[1] Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. *Недра, Москва*, **1975**, 158. [2] Cretaz F., Szenknect S., Clavier, N., Vitorge P., Mesbah A., Descostes M., Poinssot C., Dacheux N. Solubility properties of synthetic and natural metatorbernite. *J. Nucl. Mater.*, **2013**, 442, 195–207. [3] Gaubert M. P. Produits de déshydratation de quelques phosphates et orientation du chlorure de baryum sur les minéraux du groupe de l'autunite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, **1904**, 27, 222–233. [4] Hallimond A. F. The crystallography and dehydration of Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1916**, 17, 326–339. [5] Hallimond A. F. Meta-torbernite I, its physical properties and relation to Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1920**, 19 (89) 43–47.