

Высокотемпературная кристаллохимия минералов группы метаотенита**Научный руководитель – Назарчук Евгений Васильевич****Иванова Марина Константиновна***Студент (магистр)*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zbarska@inbox.ru

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

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения минералов группы метаотенита: 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 $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии.

Метаторбернит, метацейнерит и метаураноцирцит кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе $P4/nmm$. В кристаллических структурах минералов полиэдры UO_6 и TO_4 ($T = \text{P}, \text{As}$) (рис. 1a,b), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)]^-$ (рис. 1c), между которыми располагаются атомы Cu, Ba и молекулы воды (рис. 1d).

Порошковая терморентгенография проводилась в диапазоне от -180 до 300 °C. Шаг по температуре составлял 10 °C. Монокристалльные эксперименты проводились в диапазоне температур от 100 до 300 K. Минералы весьма неустойчивы на воздухе и способны дегидратироваться при комнатных условиях.

По данным монокристалльной терморентгенографии рассчитаны значения основных компонент тензора теплового расширения (КТР) ($\alpha_{11} = 12(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, $\alpha_{33} = 25.2(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, $\alpha_V = 48(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) для метаторбернита и ($\alpha_{11} = 8.1(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{33} = 18(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, $\alpha_V = 35(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) для метацейнерита, что иллюстрирует резко анизотропный характер расширения минералов. Для метаураноцирцита, по причине быстрого распада кристалла при нагревании не удается достоверно рассчитать значения КТР.

По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100 , 120 и 240 °C. При изучении теплового расширения метацейнерита и метаураноцирцита установлено два этапа дегидратации при 30 и 300 °C, и 50 и 160 °C соответственно.

Источники и литература

- 1) Burns P.C. U6+ minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Mineral.* 2005, 43, 1839-1894.
- 2) Cretaz, F.; Szenknect, S.; Clavier, N.; Vitorge, P.; Mesbah, A.; Descostes, M.; Poinssot, C.; Dacheux, N. Solubility properties of synthetic and natural meta-torbernite. *J. Nucl. Mater.* 2013, 442, 195–207.

Иллюстрации

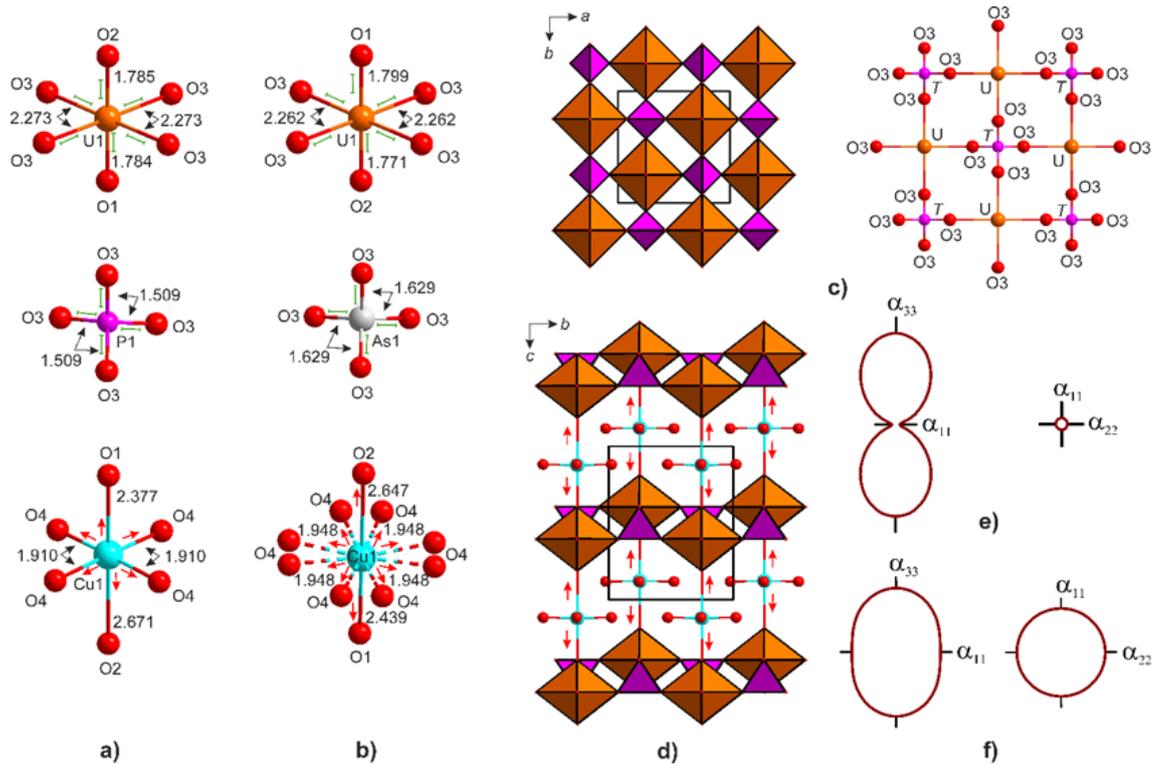


Рис. : 1. Координация катионов в структурах метаторбернита (а) и метацейнерита (б). Проекция кристаллических структур минералов на плоскость ab (с) и bc (d) (полиэдры UO6 – коричневые, TO4 – темно-фиолетовые). Центральные сечения фигур главных коэффициентов теплового расширения в диапазоне 100-300 К для метаторбернита (е) и метацейнерита (f). На проекциях структур стрелками показаны изменение длин связей (красными стрелками отмечены связи, увеличивающиеся при нагревании, зелеными линиями – не изменяющиеся)