

И. Г. ЖИЛЬЦОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Л. Н. КАРПОВА,
Г. А. ТАРХАНОВА, А. А. ВАЛУЕВА

О ДВУХ СТРУКТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЯХ БОЛТВУДИТА

Болтвудит впервые описан Фронделем (Frondel, 1956) как калиевый силикат уранила и детально изучен Хонеа (Honea, 1961) на материале из 21 месторождения США. Хонеа, кроме того, синтезировал натриевый, калиевый, натрий-калиевый и аммонийный аналоги природного минерала, порошкограммы которых отличались крайне незначительным набором отражений и характеристических значений межплоскостных расстояний (табл. 1).

За последние годы в зоне окисления урановых месторождений Советского Союза обнаружены силикаты уранила типа болтвудита, однако в ряде случаев они содержат значительную примесь натрия и по характеру дебаеграммы отличаются от описанного Хонеа К-болтвудита, тогда как синтетически полученные им калиевый, натриевый и натрий-калиевый аналоги имели совершенно идентичные порошкограммы, если судить по бедному набору межплоскостных расстояний, которыми они охарактеризованы.

Привлечение большого количества образцов из коллекций Черникова А. А., Бунтиковой А. Ф., Колченовой Е. В. подтвердило наличие среди природных болтвудитов двух разновидностей.

Болтвудиты, имевшиеся в нашем распоряжении, образуют рыхлые агрегаты, корочки, налеты, выполняют трещинки и находятся в теснейшем прорастании с другими, в том числе и урановыми минералами: ураноспинитом, уранофаном, бетауранотилом, фосфуранилитом, гидроокислами железа и глинистыми минералами. Это чрезвычайно затрудняет выделение чистого материала. Исследованные образцы представляли две разновидности болтвудита, причина структурных различий которых оставалась неясной.

В связи с этим нами были синтезированы К, Na и Na-K-болтвудиты по несколько видоизмененной методике Хонеа для сопоставления с природными разновидностями и выяснения влияния того или иного катиона на структуру минерала.

Синтез болтвудита различного катионного состава сводился к осаждению его при последовательном приливании к сантимолярному раствору ацетата уранила растворов соответствующих щелочных силикатов и едких щелочей при температуре 22° с последующим прогреванием полученной твердой фазы с водой в автоклаве при 200°.

Отступления от условий, характерных для зоны гипергенеза, связаны с необходимостью ускорения естественного процесса старения кремневого геля.

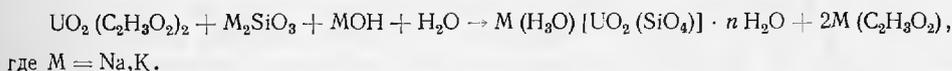
Таблица 1
Значения межплоскостных расстояний болтвудитов

К-болтвудит						Na-болтвудит				Na-K-болтвудит				
обр. 1, синтетический			(Нопеа, 1961) природный		(Нопеа, 1961) синтетический		обр. 2, синтетический		обр. 4959, природный		обр. 3 синтетический		обр. 970, природный	
hkl	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
—	—	—	7,53	20	—	—	6,93	1	—	—	—	—	—	—
100	6,76	10	6,81	100	6,84	100	6,64	10	6,70	10	6,751	10	6,751	6
012	6,30	4	6,40	50	6,35	50	6,45	3	—	—	6,296	4	—	—
102	—	—	—	—	—	—	5,875	5	5,90	4	—	—	—	—
103	5,42	3	5,45	50	5,47	40	—	—	—	—	5,444	3	5,341	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,146	2	—	—
111	4,70	7	4,74	40	4,74	30	—	—	4,757	4	4,717	8	4,757	5
—	—	—	4,32	40	4,35	20	4,417	5	—	—	4,493	1	4,659	3
113	4,27	3	4,11	20	4,11	10	4,044	1	—	—	4,306	3	4,217	3
114	3,90	3	3,91	10	3,88	20	3,864	6	3,869	3	3,780	4	3,927	6
115	3,74	3	3,75	10	3,75	10	—	—	—	—	—	—	3,671	1
020	3,49	8	3,54	70	3,55	80	3,553	1	—	—	3,525	9	3,595	2
200	3,39	6	3,40	90	3,41	60	3,457	1	3,482	4	—	—	3,493	4
—	—	—	—	—	—	—	3,417	8	3,401	5	3,401	7	3,381	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,342	4
120	3,11	9	3,13	50	3,16	80	3,040	7	3,069	3	3,126	10	3,211	4
—	—	—	3,07	10	3,09	10	—	—	—	—	—	—	—	—
123	2,945	8	2,95	80	2,96	70	2,962	7	2,975	3	2,953	9	2,883	3
213	2,888	6	2,91	70	2,91	60	2,903	10	2,902	10	2,902	8	2,983	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,779	1	—	—
0,0.10	2,703	3	2,69	10	—	—	2,552	2	2,575	1	2,715	2	2,709	2
216	2,531	3	2,53	30	—	—	2,521	2	2,500	2	2,531	3	2,643	2
0,28	2,434	4	2,45	50	—	—	2,484	3	—	—	2,439	6	2,515	1
—	—	—	2,34	40	—	—	—	—	—	—	2,349	2	—	—
301	2,238	1	2,26	50	—	—	—	—	—	—	2,258	3	2,292	2
131	2,202	6	2,21	40	—	—	2,216	1	—	—	2,206	8	2,206	6
—	—	—	—	—	—	—	2,177	2	2,182	5	—	—	—	—
219	2,141	1	2,16	20	—	—	2,162	4	—	—	2,160	2	—	—
—	—	—	2,14	30	—	—	—	—	—	—	2,130	1	2,134	1
226	2,101	2	2,11	20	—	—	2,100	1	—	—	—	—	2,105	4
—	—	—	2,08	10	—	—	2,059	4	—	—	—	—	—	—
0,0.11	2,033	3	2,05	30	—	—	2,035	3	—	—	2,037	4	—	—
136	1,985	1	1,994	20	—	—	—	—	—	—	1,992	3	1,985	2
—	—	—	1,983	20	—	—	1,959	2	—	—	—	—	—	—
315	1,941	2	1,950	30	—	—	—	—	—	—	1,952	3	1,955	1
—	—	—	1,935	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
229	1,892	8	1,900	60ш	—	—	—	—	—	—	1,900	7ш	—	—
2,1.12	—	—	1,874	10	—	—	1,862	7	1,875	4	1,870	1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1,844	2	1,854	2	—	—	—	—
—	1,828	1	1,820	20	—	—	1,816	2	—	—	1,820	4	1,823	3
—	—	—	1,780	10	—	—	1,771	2	—	—	1,783	4	1,779	3
0,40	1,760	6ш	1,764	60	—	—	1,744	2	1,732	2	1,762	6	1,762	1
—	1,726	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,732	2
—	1,712	4	1,700	30	—	—	1,719	3	—	—	1,708	5	—	—
—	1,656	3	1,658	30	—	—	1,664	3	—	—	1,656	5	1,660	2
—	—	—	1,627	20	—	—	1,642	3	1,650	1	1,627	1	—	—
—	1,613	1	1,602	20ш	—	—	1,607	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,580	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,573	2	1,566	10	—	—	1,569	1	—	—	1,556	2	—	—

Таблица 1 (окончание)

К-болтвудит						Na-болтвудит						Na-K-болтвудит			
обр. 1. синтетический			(Хонеа, 1961) природный		(Хонеа, 1961) синте- тический		обр. 2, синте- тический		обр. 4959, природный		обр. 3, синте- тический		обр. 970, природный		
hkl	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	
—	—	—	1,550	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	1,530	20	—	—	1,533	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	1,515	30ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	1,504	5	1,502	30ш	—	—	—	—	—	—	1,502	4	—	—	
—	—	—	1,455	10	—	—	1,458	2	1,469	2	1,476	3	1,466	2	
—	1,437	2	1,438	10	—	—	—	—	—	—	1,447	2	1,442	1	
—	—	—	1,411	30	—	—	—	—	—	—	1,403	1	—	—	
—	—	—	1,393	10	—	—	1,389	1	—	—	1,393	1	—	—	
—	1,372	1	1,378	20	—	—	—	—	—	—	1,380	3	1,376	4	
—	1,360	3	1,356	10ш	—	—	1,352	2	—	—	1,358	2	—	—	
—	—	—	1,335	20	—	—	—	—	—	—	1,333	1	—	—	
—	—	—	1,311	20	—	—	1,301	1	—	—	—	—	—	—	
—	1,291	5	1,297	40ш	—	—	—	—	—	—	1,294	6	1,291	3	
—	—	—	1,270	5	—	—	1,270	3	—	—	—	—	—	—	
—	1,239	3	1,242	20ш	—	—	—	—	—	—	1,240	2	1,246	3	
—	—	—	—	—	—	—	1,226	1	—	—	1,227	2	—	—	
—	1,195	3	—	—	—	—	1,198	1	—	—	1,193	4	—	—	
—	1,176	3	—	—	—	—	1,180	2	—	—	1,176	3	1,188	4	
—	—	—	—	—	—	—	1,157	2	—	—	1,160	2	1,156	6	
—	1,148	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,151	5	—	—	
—	1,131	1	—	—	—	—	1,136	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1,121	1	—	—	1,122	1	—	—	
—	1,112	2	—	—	—	—	1,104	1	—	—	1,115	4	—	—	
—	1,088	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,087	3	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,074	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,052	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,045	3	—	—	
—	1,041	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,040	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,031	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,025	1	—	—	

Расчет исходных компонентов проводился по следующей схеме реакций:



Рентгенографически среди синтетических болтвудитов также устанавливаются две разновидности, каждая из которых идентифицируется с двумя разновидностями природных болтвудитов.

В табл. 1 даны значения межплоскостных расстояний (камера РКУ-114, Fe-излучение) образцов, представляющих эти разновидности. При сопоставлении с результатами химического анализа (табл. 2) можно установить, что в первую группу входит синтетический натриевый болтвудит и природный болтвудит обр. 4959, содержащий по данным спектрального анализа больше 1% натрия. Вторая группа включает в себя синтетические калиевый и калий-натриевый болтвудиты, имеющие идентичные дебаегранмы. В эту же группу попадают природный калиевый болтвудит, описанный Хонеа, и имеющийся в нашем распоряжении природный натрий-калиевый болтвудит обр. 970.

Таблица 2
Химический анализ болтвудита

Компоненты	К-болтвудит			Na-болтвудит						Na-K-болтвудит					
	обр. 1, синтетический			(Нопеа, 1961), природный			обр. 2, синтетический			обр. 3, синтетический			обр. 970 — природный		
	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. * кол.	мол. отн.	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. ** кол.	мол. отн.
UO ₃	66,23	2320	2,2	58,68	2430	2,4	66,98	2340	2,2	65,52	2230	1,9	57,07	966	1,9
SiO ₂	14,99	2490	2,3	12,74	2460	2,4	14,32	2380	2,3	13,67	2280	1,9	18,80	1216	2,3
Al ₂ O ₃	Нет			Нет			Нет			Нет			4,55		
Fe ₂ O ₃	»			»			»			»			0,28		
CaO	»			»			»			»			2,80		
MgO	»			»			»			»			0,66		
PbO	»			»			»			»			0,32		
CuO	»			9,61			»			»			Нет		
Na ₂ O	»			0,33			6,43	1040	1	2,14	346	0,3	2,59	418	0,8
K ₂ O	11,32	1210	1	8,03	1000	1	Нет			8,42	865	0,7	1,62	103	0,2
SO ₃	Нет			2,12			»			Нет			Нет		
CO ₂	0,72			Нет			»			»			»		
H ₂ O ⁻	4,89						4,00			4,55					
H ₂ O ⁺	2,40	4050	3,4	7,33	3730	3,8	8,36	6750	6,8	5,47	5560	4,6	10,90	1903	3,6
H. ост.	Нет			0,53			Нет			Нет			Нет		
Σ	100,55			99,37			100,09			99,47			99,69		
Формула	K (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) · 0,2H ₂ O			K (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,4H ₂ O			Na (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 1,9H ₂ O			(Na _{0,3} K _{0,7}) (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,8H ₂ O			(Na _{0,8} K _{0,2}) (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,3H ₂ O		

Аналитик Сгибнева А. Ф.

* — за вычетом бропантита — Si₄SO₄(OH)₄.

** — за вычетом уранофана, каолинита и серицита.

При очень большом сходстве рентгенограмм установленных разновидностей, что свидетельствует об однотипности их кристаллических структур, данные таблицы обнаруживают определенные черты различия, которые выражаются в изменении значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений. Это может быть связано с особенностями состава и с определенной структурной перестройкой, что, естественно, изменяет размеры элементарной ячейки и, возможно, ее симметрию. Однако последнее можно лишь предполагать, поскольку кристаллическая структура болтвудита не решена.

Шашкиным Д. П. и Черешковым А. А. определены размеры ромбической элементарной ячейки и пространственная группа калий-натриевого болтвудита одного из отечественных месторождений. Эти данные позволили нам провести индентификацию порошкограмм изучаемого К-болтвудита и оценить параметры его элементарной ячейки, которые оказались равными $a=6,77 \text{ \AA}$; $b=7,00 \text{ \AA}$; $c=27,03 \text{ \AA}$; ($v=1280,95$). Сопоставляя « $hkl-d$ » различных болтвудитов, можно констатировать увеличение d_{100} , d_{020} от Na через Na—K к К-разновидности, что связано с большим ионным радиусом калия равным $1,33 \text{ \AA}$ по сравнению с $0,97 \text{ \AA}$ — у натрия. Однако дальнейшее сопоставление структур затруднено отсутствием монокристалльных характеристик Na-разновидности и неоднозначностью индентификации порошкограмм при таких больших параметрах.

Изучение природных и синтетических болтвудитов показало близость их физических и оптических характеристик. Цвет соломенно-желтый, желтый, блеск стеклянный, матовый. Удельный вес природного болтвудита равен $3,49-4,20$, синтетического — $3,68-3,82$. Люминесценция в ультрафиолетовых лучах у природного болтвудита отсутствует, у синтетического — слабая желтовато-зеленая. Под микроскопом в природном болтвудите наблюдаются агрегаты мелких зерен, призматические кристаллики размером в сотые и тысячные доли мм. Плеохроизм слабый от желтого до светло-желтого, $n_g=1,702-1,706$, $n_m=1,694$ (?), $n_p=1,662-1,666$. Погасание прямое, двупреломление низкое. Синтетический болтвудит под микроскопом представлен агрегатом призматических зерен желтого цвета размером в тысячные доли мм; $n_{cp}=1,662-1,666$ — для натриевого болтвудита, $n_{cp}=1,658$ — для калиевого, $n_{cp}=1,666-1,670$ — для натрий-калиевого болтвудита.

Пересчет химических анализов болтвудитов приводит к формуле минерала, аналогичной полученной Хонеа (1961) с соотношением K (Na) : U : Si = 1 : 1. Синтетический и природный болтвудиты смешанного катионного состава имеют обратное соотношение натрия и калия — синтетический $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 3 : 7$, а природный $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8 : 2$.

Принимая кристаллохимическую формулу Хонеа — $\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{UO}_2) \cdot (\text{SiO}_4)\text{H}_2\text{O}$, что дает молекулярный вес $438,2$, и найденные параметры элементарной ячейки, которые позволяют оценить ее объем равным $1280,95 \text{ \AA}^3$, можно определить число формульных единиц в элементарной ячейке; оно равно ~ 8 , но при $d=4,3-4,4 \text{ \AA/cm}^3$. Это несколько выше экспериментально найденного, что вполне естественно, так как по существу это значение удельного веса относится к величине рентгеновской плотности ρ , которая практически всегда выше экспериментальной, подверженной влиянию ряда факторов (пузырьки, трещинки и прочие механические дефекты). Целочисленность Z подтверждает правильность найденных параметров и формулы минерала. При формуле $\text{K}(\text{UO}_2) \cdot (\text{SiO}_3\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ ($M=420,2$) Z еще ближе к 8.

Пока структура болтвудита не решена, можно лишь с некоторой долей достоверности, следуя Штруппу, говорить о его кристаллохимическом родстве с казолитом, что подтверждается однотипным характером фазового превращения при прокаливании: и тот, и другой минералы переходят в уранаты, в то время как уранофан и бетауранотил разрушаются

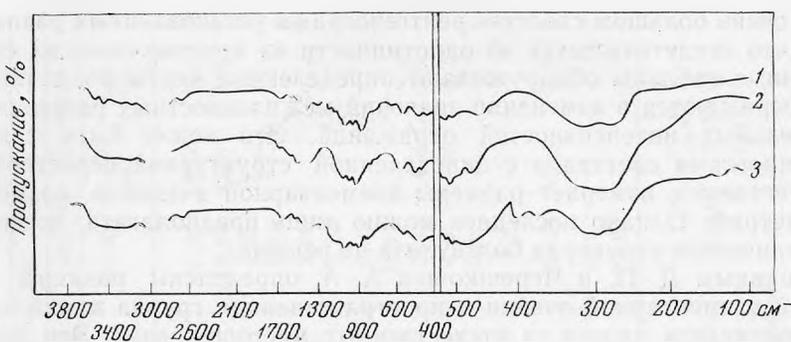


Рис. 1. ИК-спектры болтвудитов

1 — Na-болтвудит синтетический, обр. 1; 2 — K-болтвудит синтетический, обр. 2; 3 — Na—K-болтвудит природный, обр. 970 (с механической примесью кварца)

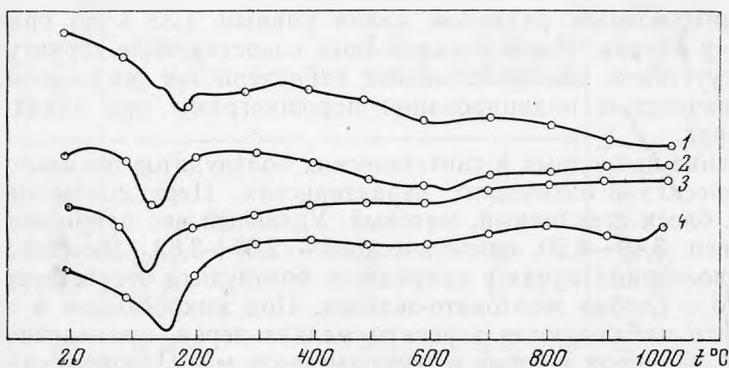


Рис. 2. Кривые нагревания болтвудитов

1 — Na-болтвудит синтетический, обр. 1; 2 — K-болтвудит синтетический, обр. 2; 3 — Na—K-болтвудит синтетический, обр. 3; 4 — Na—K-болтвудит природный, обр. 970

ся с образованием U_3O_8 , что свидетельствует о более прочной связи $(UO_2)^{2+}$ с катионом в болтвудите и казолите, чем в уранофане и бета-уранотиле. Следует особо отметить, что образованные при прокаливании уранаты также отражают особенности состава двух выделенных разновидностей болтвудита: прокалывание Na разновидности приводит к образованию $Na_2U_2O_7$, K и Na-K-разновидностей — к образованию фазы со структурой $K_2U_2O_7$ (ASTM, 13—80).

Поскольку структура казолита имеет слоистый характер, можно предположить, что в структуре болтвудита имеются также $(UO_2)(SiO_4)$ -слои, заряд такого слоя равен 2. Компенсировать его не может один катион калия или натрия, поэтому в формулу, по предложению Хонеа, вводится оксоний. Наличие его не подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1), но, если связь между H^+ и H_2O недостаточно сильна, она может и не проявляться в ИК-спектре. Однако возможен и другой состав слоя, допускающий замещение одного из ионов кислорода (SiO_4) -тетраэдра на (OH) -группу. Это снижает общий заряд слоя, который вполне компенсирует один ион K^+ . Присутствие в структуре иона $(OH)^-$ более оправдано химически.

В области поглощения $400-4000\text{ см}^{-1}$ ИК-спектр характеризуется колебаниями ионов уранила и $(SiO_4)^{4-}$ с учетом влияния на них катионов решетки, а также колебаниями водных группировок. Судя по ИК-спектрам, болтвудит является ортосиликатом уранила с кристаллизационной молекулярной водой. Длинноволновая область ($500-600\text{ см}^{-1}$) отража-

ет взаимосвязь катиона с другими элементами структуры. Спектры поглощения K- и Na-болтвудитов индивидуальны, вследствие различий строения уранил-силикатных слоев, которые определяются характером катиона. Структура Na-K-болтвудита является производной по структуре K-болтвудита.

Таким образом, рентгенографически доказано и подтверждено методом ИК-спектроскопии существование среди болтвудитов двух разновидностей. Первая образуется при натриевом составе катионной части минерала. Замещение натрия на калий ведет к изменению кристаллической структуры (полиморфизм или политипия — без решения структур сказать трудно), вследствие большой разницы величин ионных радиусов этих элементов и весьма ограниченного изоморфизма между ними вообще. Болтвудит смешанного натрий-калиевого катионного состава имеет такую же структуру, как и чисто калиевый, независимо от соотношения Na : K, т. е. даже незначительная примесь калия меняет характер структуры натриевого болтвудита.

Кривые ДТА (рис. 2) обнаруживают довольно «легкий» уход воды из природных и синтетических болтвудитов: уже при 150°, что свидетельствует о слабости связи воды в структуре. Образование ураната, обнаруженное рентгенографически по продуктам прокаливания, не фиксируется при 600° на термических кривых, что можно объяснить постепенным характером этого превращения без значительных изменений потенциальной энергии фаз.

* * *

1. Болтвудит — водный ортосиликат уранила и щелочного катиона встречается в природе в двух структурных разновидностях, имеющих различный катионный состав — натриевый и калиевый или натрий-калиевый.

2. Структурные разновидности болтвудита, подтвержденные данными ИКС, относятся, вероятно, к одному структурному типу, но различаются параметрами элементарной ячейки и, как следствие, набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений порошковых диаграмм, что позволяет проводить их рентгенографическую диагностику.

3. Наиболее вероятная формула болтвудита — $(\text{Na}, \text{K})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$; связь воды в структуре слабая, наличие оксония или гидроксила требует дополнительных подтверждений.

ЛИТЕРАТУРА

- Fron del Clifford, Ito. Lun. Boltwoodite a neu uranium silikate mineral.*— Science, 124, 931, 1956. alkali uranyl silicate.— Amer. Mineral., 46, N 1, 1961.
- Honea R. M. New data on boltwoodite an* ASTM — Американская рентгенометрическая картотека, вып. 13, Филадельфия, 1963.