

М. М. ПОВИЛАЙТИС

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БРАННЕРИТЕ

До недавнего времени браннерит считался редким минералом, не имеющим практического значения. В последние годы, в связи с открытием в Канаде и США промышленных месторождений урана, в которых рудный компонент представлен браннеритом, интерес к этому минералу сильно возрос. В иностранной печати появился ряд статей, в которых приводятся данные об условиях его нахождения, физических и химических свойствах и генезисе. Выявляется, что браннерит распространен более широко, чем это представлялось раньше. Находки его зафиксированы в Канаде (FrondeI, 1958; Heinrich, 1958; Nuffield, 1954), США (Hess and Wells, 1920; Hewett, Stone and Levine, 1957), Франции, Испании, Марокко (Heinrich, 1958), Норвегии (Autenoboer and Skjerlie, 1957), Индии (Umama-neswararao and Krichnaswamy, 1956), Австралии (Whittle, 1954). Однако в связи с тем, что обнаруживаемые количества минерала большей частью очень невелики, зерна малы, а состав и физические свойства сильно варьируют, изучен он все еще недостаточно. В частности, до настоящего времени не установлена сингония минерала, мало или совершенно не исследованы действие реактивов диагностического травления, отражательная способность, показатели преломления, термические свойства, а также генезис минерала и характер его изменения.

В рудах молибдено-вольфрамовых месторождений наличие урансодержащих минералов не является исключительной редкостью, но первичные урановые минералы в них, среди которых браннерит, возможно, является наиболее распространенным, не изучены и даже не всегда точно диагностированы.

В какой-то мере восполняя этот пробел, приводим данные о браннерите, обнаруженном в одном из молибдено-вольфрамовых месторождений, и сравнение его с образцами, о которых имеются сведения в литературе

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ БРАННЕРИТА

Месторождение, о котором идет речь, генетически связано с лейкократовыми гранитами и представлено кварцевыми жилами и прожилками с обычной для месторождений молибденито- и вольфрамито-кварцевой формации ассоциацией минералов.

Браннерит встречается в жильных телах, относящихся к одному из ранних этапов минералообразования, более раннему, чем этапы вольфрамовой минерализации. Эти тела возникли преимущественно в результате заполнения трещин. Местами, при наличии в жильном заполнении микроклина, они имеют пегматоидный облик и не сопровождаются заметным

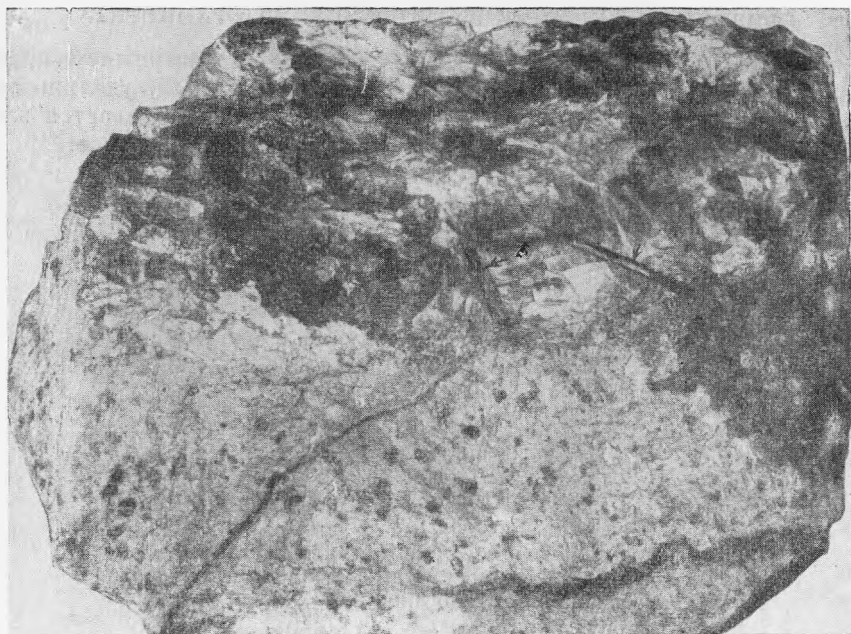


Рис. 1. Кристаллы браннерита (указаны стрелками) в прожилке кварца.
Увеличено

изменением вмещающих пород. Однако чаще жильное заполнение представлено кварцем, в котором можно встретить, помимо браннерита, мусковит, флюорит, берилл и пирит. Такие жильные тела являются пневматолито-гидротермальными образованиями и сопровождаются зонами измененных боковых пород, характер которых свидетельствует о привнес растворами щелочей (особенно калия), алюминия и бериллия.

Браннерит сосредоточен главным образом в жильном заполнении и лишь исключительно редко обнаруживается в измененных вмещающих породах в местах выклинивания жильных тел, не далее 1—2 см от последних. Являясь наиболее ранним из всех перечисленных минералов, он образует в них идиоморфные включения. Встречается в виде призматических кристаллов (рис. 1), на поверхности которых имеется грубая продольная штриховка. Форма их поперечных сечений липзовидная. Некоторые кристаллы срослись вдоль оси удлинения. Форма поперечных сечений таких сростков сердцевидная. Хорошо оформленные головки наблюдаются чрезвычайно редко. Кристаллов, подходящих для гониометрических измерений, не обнаружено.

Вокруг вкрапленников браннерита в жильном заполнении заметны ореолы радиально-лучистых трещин, стенки которых покрыты серовато-бурым налетом. Длина трещин превосходит поперечник кристаллов приблизительно в семь раз. Кварц около выделений браннерита приобрел темно-дымчатую окраску, бледно-розовый флюорит — черно-фиолетовую, микроклин — коричневатую-красную.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАННЕРИТА

Браннерит имеет смоляно-черный цвет, блеск его жирный, твердость немного выше 5, излом неровный или плоско-раковистый, удельный вес, по определению М. Е. Казаковой, — 5,49. Минерал притягивается электромагнитом при напряжении 30 в. Состояние его метамиктное.

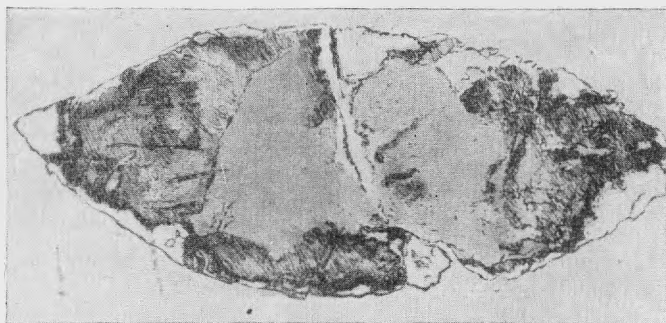


Рис. 2. Неоднородность зерна браннерита, выявленная структурным травлением. Светлая кайма вокруг зерна и прожилки в нем — вторичные продукты. Сильно увеличено

Сплавление порошка минерала с фтористым натрием дает бесцветную эмаль, ярко светящуюся в ультрафиолетовых лучах лимонно-желтым светом. В полированных шлифах браннерит серый. Отражательная способность его для желтого света, по определению Ю. С. Бородаева, составляет 15,4¹.

Обычными реактивами диагностического травления, а также кипящими серной и соляной кислотами браннерит не травится. Для структурного травления его применялись реактивы, предложенные Г. П. Барсановым (1957) для структурного травления метамиктных минералов: концентрированная $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ и концентрированная $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$. Первый реактив действует чрезвычайно быстро: за одну-две минуты интенсивно затравливает поверхность шлифа, не выявляя при этом структуры браннерита; второй реактив действует медленно (30 — 60 мин.), выявляя тонкую структуру браннерита.

В результате структурного травления минерала выявлено, что браннерит имеет неоднородное строение (рис. 2): одни участки его зерен, особенно граничащие с замещающими его минералами, затравлены сильнее, другие — слабее. Иногда слабее травящиеся участки имеют округлую форму. В одном из шлифов в браннерите выявились мелкие игольчатые включения, имеющие ту же отражательную способность, но затравившиеся слабее, чем прилегающие участки браннерита. В некоторых местах такие включения имеют довольно четкую границу с незатравленными участками.

Браннерит изотропный, в очень тонких прозрачных шлифах (около 0,02 мм) при одном николе просвечивает; окраска под микроскопом коричневая, неравномерная: заметны многочисленные мелкие, густо окрашенные участки. В некоторых шлифах в зернах минерала наблюдаются слабо выраженные продольные зоны с окраской различной интенсивности.

¹ Измерено на приборе МФ-2, приспособленном для определения отражательной способности, с применением сурьмяно-серебряного фотоэлемента (ФЭСС-У-3); в качестве эталона использован сфалерит.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БРАННЕРИТА

В табл. 1 приведен химический состав изученного нами браннерита. Пересчет данных анализа приводит к следующей формуле

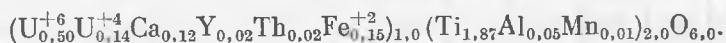


Таблица 1

Химический состав браннерита

Компоненты	Содержание, %	Молекулярные количества	Атомные количества (× 1000)	
			кислорода	катионов
SiO ₂	0,10	0,002	—	—
TiO ₂	40,09	0,502	1004	502
Al ₂ O ₃	0,60	0,006	18	12
Fe ₂ O ₃	0,03	—	—	—
FeO	2,90	0,041	41	41
MnO	0,23	0,003	3	3
MgO	Нет	—	—	—
CaO	1,75	0,031	31	31
UO ₂	10,00	0,037	74	37
UO ₃	38,19	0,134	402	134
PbO	0,74	0,003	3	3
Nb ₂ O ₅	0,79	0,003	15	6
ThO ₂	1,34	0,005	10	5
TR ₂ O ₃ *	0,50	0,002	6	4
H ₂ O	2,77	0,154	—	—
Сумма	100,03			

Аналитик — М. Е. Казакова.

* Редкие земли, по данным рентгенохимического анализа (аналитик И. Б. Боровский), относятся к группе иттрия.

В табл. 2 для сравнения приведен химический состав других образцов браннерита. Пересчет данных каждого анализа приводит к следующим формулам¹:

- $(U_{0,45}^{+6}U_{0,14}^{+4}Ca_{0,20}Y_{0,13}Th_{0,06}Pb_{0,004})_{1,0}(Ti_{1,85}Fe_{0,15}^{+2})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,39}^{+6}U_{0,13}^{+4}Ca_{0,17}Y_{0,15}Ce_{0,01}Th_{0,10}Pb_{0,05})_{1,0}[Ti_{1,73}Fe_{0,13}^{+3}(Nb, Ta)_{0,02}Al_{0,08} \times U_{0,04}^{+6}Mg_{0,02}]_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,45}^{+6}U_{0,15}^{+4}Ca_{0,21}Th_{0,01}Fe_{0,09}^{+2}Pb_{0,01})_{0,9}(Ti_{1,81}Fe_{0,19}^{+2})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,42}^{+6}U_{0,14}^{+4}Ca_{0,22}Th_{0,12}Fe_{0,09}^{+2}Pb_{0,02})_{1,0}(Ti_{1,84}Fe_{0,16}^{+2})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,33}^{+6}U_{0,32}^{+4}Ca_{0,23}Ce_{0,15}Th_{0,06}Pb_{0,01})_{1,1}(Ti_{1,74}Fe_{0,15}^{+2}U_{0,06}^{+4}Mg_{0,05})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,73}^{+6}U_{0,21}^{+4}Ca_{0,21}(Ce, Y)_{0,04}Th_{0,02}Pb_{0,004})_{1,0}(Ti_{1,72}Fe_{0,18}^{+2}U_{0,06}^{+4})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,15}^{+6}U_{0,43}^{+4}Ca_{0,08}Ce_{0,08}Th_{0,07}Fe_{0,08}^{+2})_{0,9}Ti_{2,1}O_{6,0}$
- $(U_{0,36}^{+6}U_{0,19}^{+4}Ca_{0,24}Ce_{0,08}Th_{0,06}Pb_{0,02})_{2,0}(Ti_{2,00}Fe_{0,03}^{+2})_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,18}^{+6}U_{0,32}^{+4}Ca_{0,18}Ce_{0,17}Th_{0,001}Fe_{0,21}^{+2}Pb_{0,003})_{1,0}Ti_{2,0}O_{6,0}$
- $(U_{0,63}^{+6}Ca_{0,24}Ce_{0,04}Th_{0,04}Pb_{0,05})_{1,0}(Ti_{1,87}U_{0,07}^{+4})_{1,9}O_{6,0}$

¹ Анализ 5 пропущен ввиду неполноты аналитических данных.

Химический состав

Номера анализов	Химический состав													
	CaO	MgO	PbO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ThO ₂	UO ₂	UO ₃	H ₂ O
1	2,90	—	0,20	2,90	—	—	—	3,90	0,60	39,00	4,10	10,30	33,50	2,00
2	2,41	0,22	2,60	—	2,48	1,07	0,29	4,33	0,50	35,22	6,78	8,87	31,43	2,00
3	3,04	—	0,72	5,17	—	—	Нет	Следы	—	36,68	7,59	10,16	32,67	0,52
4	3,07	—	1,23	4,47	—	—	»	»	Следы	37,38	7,81	9,63	31,83	0,35
5	—	—	—	—	—	—	»	»	»	37,96	8,41	40,95	—	1,14
6	2,99	0,45	0,35	2,55	—	2,12	5,57	Следы	1,07	31,92	3,41	23,52	21,63	4,51
7	2,74	—	2,34	3,11	—	—	1,10	—	0,16	32,45	1,20	51,76**	—	2,35
8	1,10	—	0,10	—	1,80	—	3,70	—	—	43,80	4,50	29,90	11,40	1,00
9	3,45	Нет	1,22	—	0,58	—	3,24	—	2,17	41,72	4,18	13,62	26,86	2,08
10	2,64	»	1,60	—	4,30	—	7,35	—	—	42,30	0,60	22,44	13,53	5,57
11	2,80	—	2,36	—	—	—	1,25	—	2,85	31,80	2,35	Нет	42,36	—
12	2,70	—	3,20	5,40	—	—	0,40	1,80	3,30	35,20	0,30	—	43,30	—
13	2,80	—	—	2,40	—	—	—	6,50	0,50	32,90	5,00	8,20	32,00	2,6
14	—	—	2,79	—	1,37	—	1,43	3,71	—	35,13	12,81	—	31,83	9,95
15	3,37	—	3,52	—	0,91	1,24	—	2,80	0,52	37,20	1,45	42,86	—	—
16	2,70	0,82	1,75	1,28	2,73	1,24	—	9,75	2,25	39,60	9,15	Следы	26,74	H ₂ O-0,05 H ₂ O+2,35
17	0,24	—	0,27	—	0,48	—	—	0,13	1,45	37,77	5,12	14,10	39,48	—
18	—	0,68	0,31	—	0,25	—	—	—	0,21	42,05	3,96	16,45	35,41	0,04
19	0,80	—	—	—	1,27	—	—	4,94	0,79	36,12	3,12	41,07	9,21	—
20	4,10	—	0,10	—	1,80	—	3,70	—	—	43,80	4,50	29,9	11,4	1,00
21	0,46	0,10	0,07	—	2,07	0,46	—	4,76	0,10	39,82	5,10	20,65	24,16	0,12
22	1,75	Нет	0,74	2,90	0,03	0,60	—	0,50	0,10	40,09	1,34	10,00	38,19	2,77

* В оригинале сумма 96,17%.

** Приведена U₂O₇.

Таблица 2

браннерита (в вес. %)

Потери при прок., %	Другие компоненты	Сумма	Уд. вес.	Литературный источник
—	SrO — 0,1%; BaO — 0,3%; CO ₂ — 0,2%; ZrO ₂ — 0,2%; (Ta, Nb) ₂ O ₅ — сотые доли процента, отмечается также содержание гелия	100,20	5,42	Hess, Wells, 1920
—	(La, Di) ₂ O ₃ — 0,46%; (Ta, Nb) ₂ O ₅ — 1,40%	100,06	5,41	Соболева, Пудовкина, 1957
—	—	96,55	5,04	
—	—	95,77	5,40	
—	—	88,46*	4,02	
—	—	100,09	5,43	
—	BaO < 0,01%; SrO < 0,01%;	97,21	5,17	D'Arcy, 1949
—	—	97,30	4,35—5,05	Соболева, Пудовкина, 1957
—	Нерастворимый остаток — 0,16%	99,28	5,12	
—	—	100,33	4,3	
10,40	—	96,17	—	
3,70	SnO ₂ — 1,3%	100,6	4,82	Branche, Chervet, Guillemin, 1951
—	Pb, Nb, Ni, Bi, Zr и Ta, определенные количественно спектральным анализом (в пределах от 0,1 до 1% каждый)	98,2	5,43	Pabst, 1954
—	Остаток Sc ₂ O ₃ — 0,19% P ₂ O ₅ — 0,13%	99,34	4,2	Whittle, 1954
4,33	V ₂ O ₅ — 0,03%	98,23	5,10	Umamaneswararao, Krichnaswamy, 1956
—	—	100,41	4,76	Hewett, Stone, Levine, 1957
—	(Nb, Ta) ₂ O ₅ — 0,46%	99,50	5,88	И. Д. Старынкевич-Борнеман (устное сообщение)
0,55	(Nb, Ta) ₂ O ₅ — 0,14%; S — 0,12%	100,17	—	Е. В. Кузнецова (устное сообщение)
2,53	SnO ₂ — 0,12%; (Nb, Ta) ₂ O ₅ — 0,15%	100,02	5,83—5,82	
—	—	100,3	—	
0,98	(Nb, Ta) ₂ O ₅ — 0,82%; K ₂ O — 0,32%; Na ₂ O — 0,12%	100,13	5,60—5,63	Данные автора
—	MnO — 0,23%; Nb ₂ O ₅ — 0,79%	100,03	5,49	

12. $(U_{0,61}^{+6}Ca_{0,19}Y_{0,06}Ce_{0,01}Th_{0,004}Fe_{0,06}^{+2}Pb_{0,06})_{1,0}(Ti_{1,76}Fe_{0,24}^{+2})_{2,0}O_{6,0}$
13. $(U_{0,48}^{+6}U_{0,04}^{+4}Ca_{0,21}(Ce, Y)_{0,20}Th_{0,08})_{1,0}(Ti_{1,75}Fe_{0,14}^{+2}U_{0,09}^{+4})_{2,0}O_{6,0}$
14. $(U_{0,47}^{+6}Y_{0,14}Ce_{0,05}Th_{0,21}Sc_{0,01}Pb_{0,05})_{0,9}(Ti_{1,86}Fe_{0,08}^{+3})_{1,9}O_{6,0}$
15. $(U_{0,63}^{+6}Ca_{0,03}Y_{0,10}Th_{0,02}Pb_{0,07})_{0,9}(Ti_{1,90}Fe_{0,05}^{+3})_{1,95}O_{6,0}$
16. $(U_{0,36}^{+6}Ca_{0,18}(Ce, Y)_{0,26}Th_{0,13}Pb_{0,03})_{1,0}(Ti_{1,86}Fe_{0,13}^{+3}Fe_{0,07}^{+2}Mg_{0,07})_{2,1}O_{6,0}$
17. $(U_{0,54}^{+6}U_{0,20}^{+4}Ca_{0,02}(Ce, Y)_{0,004}Th_{0,08}Pb_{0,004})_{0,84}[Ti_{1,85}Fe_{0,02}^{+3}(Nb, Ta)_{0,01}]_{1,9}O_{6,0}$
18. $(U_{0,47}^{+6}U_{0,23}^{+4}Th_{0,06}Pb_{0,004})_{0,8}[Ti_{1,97}Fe_{0,01}^{+3}Mg_{0,06}(Nb, Ta)_{0,004}]_{2,0}O_{6,0}$
19. $(U_{0,13}^{+6}U_{0,59}^{+4}Ca_{0,06}Y_{0,18}Th_{0,04}Sn_{0,004})_{1,0}[Ti_{1,91}Fe_{0,07}^{+2}U_{0,05}^{+4}(Nb, Ta)_{0,004}]_{2,0}O_{6,0}$
20. $(U_{0,15}^{+6}U_{0,43}^{+4}Ca_{0,28}Ce_{0,08}Th_{0,06})_{1,0}(Ti_{2,04}Fe_{0,09}^{+2})_{2,1}O_{6,0}$
21. $(U_{0,33}^{+6}U_{0,29}^{+4}Ca_{0,03}Y_{0,16}Th_{0,07}Pb_{0,001})_{0,9}[Ti_{1,90}Fe_{0,11}^{+2}(Nb, Ta)_{0,02}Mg_{0,01}]_{2,0}O_{6,0}$
22. $(U_{0,50}^{+6}U_{0,14}^{+4}Ca_{0,12}Y_{0,02}Th_{0,02}Fe_{0,15}^{+2}Pb_{0,01})_{1,0}(Ti_{1,87}Nb_{0,02}Al_{0,05}Mn_{0,01})_{2,0}O_{6,0}$

Как видно из изложенного, состав анализированных браннеритов соответствует формуле AB_2O_6 , первоначально выведенной в работе Ф. Хесса и Р. Уэллса (Hess, Wells, 1920)¹. В группу А входят катионы, радиус которых составляет от 0,79 до 1,32 Å (U^{+6} , U^{+4} , Ca, TR, Th, Pb, иногда Sc), в группу В входят катионы, имеющие радиус от 0,57 до 0,79 Å (Ti, Fe^{+2} , Fe^{+3} , часто Nb, Ta, иногда часть U^{+4} , а также Mg, Mn, Sn).

В группе А резко преобладает уран, в группе В — титан. Идеальная формула браннерита UTi_2O_6 . Обычно U^{+6} значительно преобладает над U^{+4} . Редкие земли представлены элементами либо иттриевой, либо цериевой группы, либо присутствуют совместно и те и другие, причем преобладают элементы иттриевой группы. Титан чаще всего замещается железом. Незначительный избыток катионов группы В в некоторых образцах, по-видимому, можно объяснить наличием в анализированном материале примеси вторичных продуктов, обогащенных, как это будет видно из дальнейшего изложения, титаном.

Сравнение химического состава изученного нами браннерита и других образцов показывает, что описываемый браннерит беден редкими землями и торием и богат ураном. Большим содержанием урана обусловлен повышенный удельный вес его. Здесь уместно отметить, что удельный вес искусственного браннерита, соответствующего формуле UTi_2O_6 , еще выше и составляет 6,1 (Öztunalı, 1959).

Бедность торием и редкими землями и повышенное содержание марганца в изученном нами браннерите обусловлены геохимическими особенностями провинции. Несмотря на то, что рудообразующие растворы содержали редкие земли не только иттриевой, но и цериевой группы, в состав браннерита вошли только первые. Вторые связались с фосфором в виде монацита, редкие зерна которого приурочены к измененным вмещающим породам.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАННЕРИТА

Для получения кривой нагревания была взята навеска растертого в порошок браннерита. В качестве эталона применялся порошок окиси магния. Нагревание производилось в электропечи в двухкамерном фарфоровом тигле. Для измерения температуры применялась платино-платино-

¹ Формула $A_3B_5O_{18}$, приводимая в ряде справочников и руководств последних лет (Дэна и др., 1954; Гецева, Савельева, 1956; Соболева, Пудовкина, 1957; Сидоренко, 1960), не соответствует вышеприведенным аналитическим данным.

родиевая термопара. Запись температур велась фоторегистрирующим пирометром Курнакова. Образец нагревался до 900° со скоростью нагрева 10° в минуту.

Характер кривой нагревания показан на рис. 3. С начала нагревания до температуры 180° кривая находится несколько ниже нулевой точки. Этот продолжительный эндотермический эффект, вероятно, обусловлен потерей содержащейся в минерале воды. Судя по характеру кривой нагревания, вода в минерале не связанная. При дальнейшем нагревании до 670° температура образца в каждый данный момент соответствует температуре эталона.

При температуре около 670° начинается экзотермический эффект взрывного характера, достигающий своего максимума при 720° и сопровождающийся рекалесценцией. Этот экзотермический эффект можно связать с укрупнением частиц, слагающих минерал, так как после прокаливания до указанной температуры методом Дебая удается получить рентгенограмму браннерита (см. табл. 4).

При 770° происходит еще один, очень незначительный экзотермический эффект с максимумом при 790° . После нагревания цвет порошка минерала из темно-коричневого превращается в зеленовато-желтый. Для выяснения причин экзотермического эффекта при 770° произведен неполный химический анализ прокаленного при 900° браннерита. Сравнение данных неполного химического анализа прокаленного материала (аналитик И. Д. Старинкевич-Борнеман) и непрокаленного браннерита показало, что после прокаливания в минерале изменилось соотношение четырех- и шестивалентного урана (табл. 3).

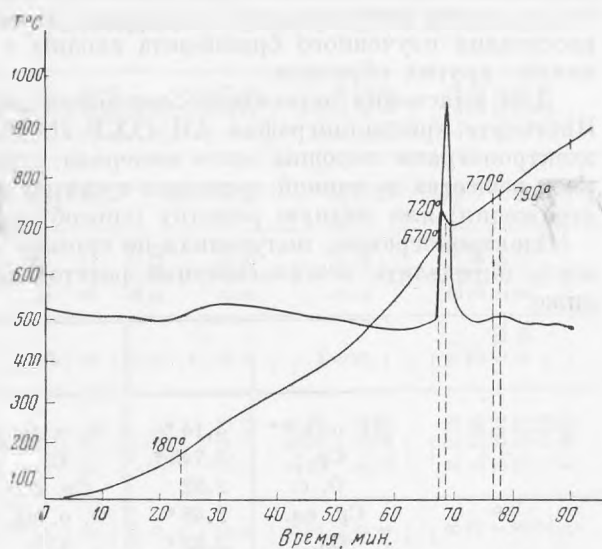


Рис. 3. Кривая нагревания браннерита

Таблица 3

Данные неполного химического анализа браннерита до и после прокаливания при 900°

Компоненты	Содержание, %	
	до прокаливания	после прокаливания
UO ₂	10,00	2,97
UO ₃	38,19	46,56

На основании этих данных можно предположить, что экзотермический эффект при температуре 770° вызван окислением четырехвалентного урана до шестивалентного.

МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ БРАННЕРИТА

Браннерит рентгеноаморфный. Рентгенограмму браннерита без предварительного прокаливания образца получить не удалось.

После десятиминутного прокаливания при температуре 900° от порошка браннерита получена, по методу Дебая-Шеррера, рентгенограмма с многочисленными, но очень слабыми линиями, расчет которой дал межплоскостные расстояния, приведенные в табл. 4. В этой же таблице для сравнения приведены межплоскостные расстояния прокаленных при 900° браннеритов из других месторождений. Как видно из этих данных, межплоскостные расстояния изученного браннерита сходны с межплоскостными расстояниями других образцов.

Для выяснения агрегатного состояния непрокаленного браннерита в Институте кристаллографии АН СССР Л. И. Татаринова получила ряд электронограмм порошка этого минерала. Препараты готовились осаждением вещества из тонкой суспензии в спирте на медную пластинку (способ отражения) или медную решетку (способ прохождения).

Электронограмма, полученная по способу прохождения, дала возможность определить межплоскостные расстояния браннерита, приведенные ниже:

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
О. о. с.**	4,14 *	О. о. сл.	1,69
Ср.	3,745 *	С.	1,622 *
О. с.	2,82	Ср. с.	1,55
Ср. сл.	2,48 *	О. о. сл.	1,406
Сл.	2,23 *	С.	1,268
О. о. сл.	2,07 *	Ср.	1,156
О. о. с.	1,99	О. о. сл.	0,946
О. сл.	1,87 *	То же	0,897
То же	1,764*		

* Наличие примеси эталона (парафин) не позволяет с уверенностью связывать эту линию с браннеритом.

** В этой и следующих таблицах: о. — очень; с. — сильная; ср. — средняя; сл. — слабая.

Трудность получения снимков, малая интенсивность линий и широкий фон говорят о большой степени дисперсности вещества. Лишь незначительная доля частиц достигает величины $5 \cdot 10^{-7}$ см, большая же часть вещества, по-видимому, диспергирована почти до молекулярного состояния.

Для уточнения температуры, при которой укрупняются частицы, и для решения вопроса, не происходит ли при этом полиморфного превращения минерала, были получены электронограммы порошка непрокаленного браннерита и браннерита, прокаленного при температурах 590, 710 и 840°. Прокаливание в данном случае проводилось нами при температурах несколько более низких, чем температуры начальных стадий экзотермических эффектов, обозначенные на рис. 3. Это обусловлено тем, что при получении термической кривой равновесного состояния системы при температурах, соответствующих начальным моментам экзотермических эффектов, не достигалось.

Интенсивность дифракционных линий и межплоскостные расстояния, полученные путем расчета этих электронограмм, приведены в табл. 5. Для сравнения в этой же таблице приведены данные М. Д. Каркханавала

Таблица 4

Межплоскостные расстояния прокаленных образцов браннерита
(результаты расчета рентгенограмм)

По А. Пабсту (Pabst, 1954)						По Р. В. Гепевой и К. Т. Савельевой (1956) *				По М. В. Собо- левой и И. Л. Пудовкиной (1957)		По М. Д. Каркханавала (Karkhanavala, 1959) **		По О. Оптунали (Öztunalı, 1959)		По данным автора	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
4	6,03	3	5,88	3	6,07	5	6,52	—	—	—	—	26	6,000	5	6,06	—	—
6	4,73	5	4,70	5	4,70	4	4,73	3	4,73	4	4,62	82	4,720	8	4,756	—	—
3	4,32	2	4,29	2	4,31	1	4,33	1	4,30	—	—	22	4,310	5	4,281	—	—
—	—	—	—	—	—	5	4,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	3,41	10	3,41	10	3,42	10	3,44	10	3,43	7	3,381	100	3,418	10	3,452	Ср.	3,43
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,351	—	—
6	3,32	6	3,29	6	3,32	4	3,33	3	3,34	5	3,322	60	3,308	2	3,288	Ср.	3,32
—	—	—	—	—	—	3	3,24	—	—	—	—	13	3,243	1	3,254	—	—
—	—	—	—	—	—	4	3,18	—	—	2	3,178	7	3,19	2	3,142	Сл.	3,192
3+	3,02	3	2,98	3	3,02	—	—	5	3,04	2	3,000	7	3,04	4	3,029	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	3,001	7	2,995	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	2,944	—	—	—	—
5	2,92	5	2,90	5	2,91	6	(2,889)	7	2,911	5	2,884	45	2,905	—	—	Сл.	2,916
4	2,75	4	2,74	4	2,76	5	2,734	6	2,761	4	2,788	27	2,755	6	2,772	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	9	2,635	—	—	—	—	1	2,729	—	—
4	2,508	4	2,491	4	2,511	3 д.	2,522	5	2,523	—	—	5+	2,55	4	2,536	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2,499	22	2,504	—	—	—	—
6	2,462	7	2,449	7	2,455	7 д.	(2,463)	5	2,456	5	2,448	29	2,455	5	2,466	Ср. дв.	2,461
1	2,432	2	2,429	2	2,426	2 д.	2,430	1	2,433	—	—	14	2,429	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,307	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2,294	—	—
6	2,276	6	2,270	7	2,276	8	2,278	8	2,278	6	2,258	24	2,275	4	2,281	Сл.	2,282
2	2,161	2	2,158	2	2,151	2 ш.	2,151	3	2,166	3	2,148	4	2,160	2	2,151	—	—
1+	2,078	1	2,067	1	2,080	1 ш.	2,087	1	2,104	1 ш.	2,091	7	2,075	2	2,084	—	—
4	2,032	4	2,021	4	2,029	3 д.	2,036	4	2,037	4 ш.	2,023	16	2,027	2	2,050	О. сл.	2,024
2	2,014	1	2,000	2	2,017	2 л.	2,006	2	2,013	—	—	12	2,010	2	2,025	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,950	—	—	—	—	1	1,925	—	—

Новые данные о браннерите

По А. Пабсту (Pabst, 1954)						По Р. В. Гецовой и К. Т. Савельевой (1956) *			
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
8	1,903	7	1,903	8	1,903	6	1,903	8	1,906
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,864	5	1,857	6	1,861	6	1,862	5	1,861
1	1,778	1	1,779	1	1,776	10	1,765	10	1,768
3	1,735	3	1,731	3	1,729	4 p.	(1,732)	3 p.	(1,735)
—	—	—	—	—	—	3	1,711	—	—
3	1,702	2	1,704	4	1,700	3	1,701	4	1,704
—	—	—	—	—	—	3	1,687	—	—
—	—	2	1,684	—	—	1 ш.	1,672	4	1,686
6	1,625	7	1,618	6	1,623	7	1,624	9	1,625
2	1,609	2	1,598	4	1,609	3	1,605	4	1,609
1	1,588	—	—	2	1,585	1	1,582	—	—
5	1,570	—	—	5	1,569	—	—	—	—
—	—	6	1,565	—	—	8	1,567	7 д.	1,563
2	1,557	2	1,545	3	1,557	2	1,560	—	—
—	—	—	—	1	1,489	—	—	—	—
2 д.	1,484	3 д.	1,477	2	1,481	6—7	1,480	3	1,480
2	1,458	2	1,457	2—	1,461	2 ш.	1,456	3	1,457
3	1,444	2	1,441	2+	1,440	1	1,441	3 ш.	1,447
1+	1,413	2—	1,410	2—	1,411	1	1,420	—	—
5 д.	1,370	4 д.	1,369	4+д.	1,371	3 ш.	1,375	5	1,374
2	1,311	3	1,308	3—	1,308	—	—	3	1,309
2	1,287	2	1,286	1+д.	1,289	—	—	2	1,289
1	1,267	1+	1,263	2—	1,268	—	—	—	—
3	1,253	3	1,247	3	1,255	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1—	1,242	—	—	—	—
3	1,229	4	1,227	3	1,230	6	1,230	—	—

* Приведены линии с интенсивностью 4 и более, а также некоторые более слабые линии.

** Очень слабые линии нами не приведены.

Таблица 4 (окончание)

74

По М. В. Соболевой и И. Л. Пудовкиной (1957)		По М. Д. Каркханавала (Karkhanavala, 1959) **		По О. Оптунали (Öztunali, 1959)		По данным автора	
I	d	I	d	I	d	I	d
9	1,902	21	1,906	2	1,907	Сл.	1,909
—	—	22	1,901	—	—		
—	—	11	1,892	—	—		
7	1,859	15	1,863	2	1,886	О. сл.	1,871
2	1,782	3—	1,774	1	1,797	О.о.сл.	1,776
3	1,726	5+	1,734	—	—		
—	—	—	—	—	—		
4	1,699	8	1,707	—	—		
—	—	—	—	—	—		
2	1,662	12	1,692	—	—	Сл.	1,666
10 ш.	1,623	17	1,620	—	—	Ср.	1,627
—	—	12	1,603	—	—		
—	—	10	1,599	—	—		
—	—	11	1,570	—	—	Сл.	1,571
—	—	11	1,567	—	—		
10 ш.	1,557	9	1,552	—	—		
—	—	3+	1,486	—	—		
4	1,482	5+	1,480	—	—		
5	1,433	4	1,456	—	—		
—	—	7	1,440	—	—		
4	1,406	—	—	—	—		
7	1,368	—	—	—	—	Сл.	1,374
3	1,306	—	—	—	—		
2	1,282	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—		
5	1,250	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—		
3	1,228	—	—	—	—		

М. М. Повидылис

повторяющиеся в разных образцах.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния браннерита
(результаты расчета электрограмм)

По данным автора *												По данным М. Д. Каркханавала			
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	a	I	d	I	d
														Ср. с.	4,67
												С. ш.	4,16	О. сл.	3,46
												Сл.	3,30	Ср.	2,50
														О. сл.	2,10
О. сл.	2,11	Сл.	2,11	О. сл.	2,10							Ср. сл. ш.	2,01		
О. сл.	1,83	О. сл.	1,83					О. сл.	1,89	Сл.	1,88			Ср. сл.	1,94
О. сл.	1,68	О. сл.	1,66	О. сл.	1,70	О. сл.	1,72	О. сл.	1,69	Ср. сл.	1,68			О. сл.	1,73
О. сл.	1 54	О. сл.	1,53					О. сл.	1,565	О. о. сл.	1,58	О. сл.	1,60	Сл.	1,59
				О. сл.	1,485	О. сл.	1,51	О. сл.	1,488	Сл.	1,47	Сл.	1,46	—	—
О. сл.	1,38	О. сл.	1,38	О. сл.	1,392	О. сл.	1,392	О. сл.	1,373	Ср.	1,36			О. сл.	1,38
		О. сл.	1,29	О. сл.	1,29	О. сл.	1,295	О. сл.	1,275	О. сл.	1,25	О. сл.	1,30	О. сл.	1,27
О. сл.	1,19	О. сл.	1,18	О. сл.	1,205	О. сл.	1,204	О. сл.	1,18	О. о. сл.	1,20	О. о. сл.	1,22	О. о. сл.	1,13
										О. сл.	1,133	О. о. сл.	1,15		
										О. о. сл.	1,075				
										Сл.	1,015				
										О. о. сл.	0,96				

* Электрограммы получены методом отражения; в качестве эталона применялась окись магния. I и II—браннерит непрокаленный; III и IV—браннерит, прокаленный в течение 25 мин. при 590°; V — браннерит, прокаленный в течение 13 мин. при 710°; VI — браннерит, прокаленный в течение 13 мин. при 840°; VII — браннерит непрокаленный; VIII — браннерит, прокаленный при 1000°.

(Karkhanavala, 1959). На основании проведенных нами исследований можно считать, что резкое укрупнение частиц происходит в интервале температур 710—840°. Как уже указывалось, именно в этом интервале (при температуре 720°) достигает своего максимума и экзотермический эффект взрывного характера, следовательно, пик на кривой нагревания, соответствующий этой температуре, обусловлен укрупнением частиц.

Как видно из полученных нами данных, приведенных в табл. 5, различие межплоскостных расстояний прокаленного и непрокаленного браннерита настолько невелико, что не дает оснований говорить о диморфизме минерала. Поэтому вопрос о диморфизме минерала, поставленный М. Д. Каркханавала (1959), остается открытым.

Сравнение межплоскостных расстояний браннерита, полученных путем расчета рентгено- и электронограмм, показывает их сходство. Расхождение величин межплоскостных расстояний не превышает 2%, что вполне допустимо при слабой интенсивности линий и широком фоне полученных дебаеграмм. Сходство величин межплоскостных расстояний говорит о том, что при прокаливании порошка минерала происходит укрупнение частиц, которые становятся уловимыми не только для электронных, но и для рентгеновских лучей.

СНИМКИ БРАННЕРИТА ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПОМ

В целях сопоставления структуры браннерита до и после прокаливании очень важно было изучить этот минерал под электронным микроскопом. В лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР под руководством Г. С. Грицаенко получен ряд снимков браннерита по методу реплик. Некоторые снимки непрокаленного браннерита дали исключительно интересные результаты: они обнаружили наличие в минерале множества тончайших

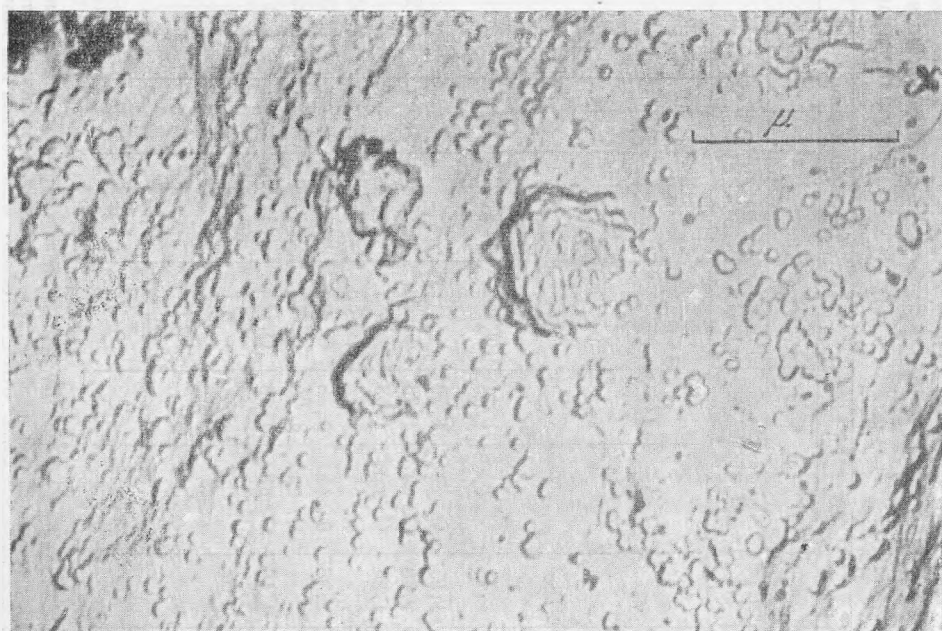


Рис. 4. Изометрические включения в браннерите, имеющие кристаллографическую огранку. Снимок сделан под электронным микроскопом. Увел. 28 000

изометрических включений, имеющих кристаллографическую огранку (рис. 4). По своим размерам (доли микрона) они неуловимы для рентгеновских лучей, но вполне могли обусловить появление линий на электронограммах. На снимках браннерита, прокаленного до 590 и 840°, подобные включения не обнаружены.

Имеющиеся данные не дают оснований определенно утверждать, что изученный браннерит представляет собой систему из двух фаз (метамиктной и кристаллической), о составе этих фаз и их поведении при нагревании — сведений для этого пока еще мало. Но имеющиеся данные показывают, что для изучения браннерита (и других метамиктных минералов) применение электронной микроскопии совместно с электронографией раскрывает новые возможности.

ПРОДУКТЫ РАЗРУШЕНИЯ БРАННЕРИТА

Изученный браннерит всегда в той или иной степени замещен вторичными минералами, которые образуют рубашку на его кристаллах, иногда пересекают их в виде прожилков (см. рис. 2) или слагают псевдоморфозы (рис. 5). Эти вторичные минералы наблюдаются также в прожилках наряду с неизменными пиритом, сфалеритом и сульфосолями висмута и местами сцементированы жильным кварцем, на основании чего можно предположить, что минералы, замещающие браннерит, имеют гипогенное происхождение.

Окраска агрегатов зерен вторичных минералов желтовато-серая до желтой, блеск матовый.

Строение упомянутых агрегатов псевдоколломорфное, что хорошо видно в прозрачных шлифах, а также в полированных, где оно особенно подчеркивается при травлении их теми же реактивами структурного травления, которые применялись для браннерита. На главную массу зерен не действуют ни обычные реактивы диагностического травления, ни кипящие серная и соляная кислоты.

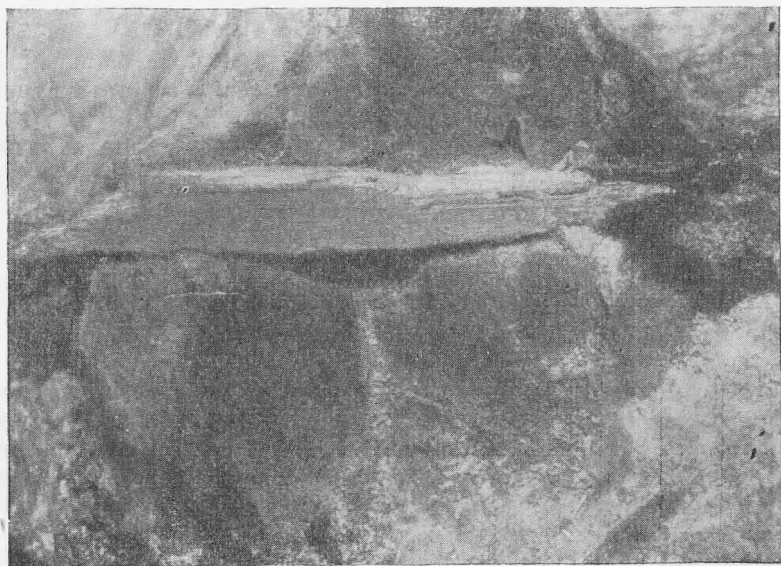


Рис. 5. Псевдоморфоза вторичных продуктов по браннериту.
Сильно увеличено

Рубашка замещающих браннерит минералов состоит из слоев зерен разной величины (меньше 0,1 мм). Слои имеют ширину в сотые доли миллиметра и располагаются примерно параллельно контурам участков незамещенного браннерита и по трещинам, ранее пересекавшим браннерит, проникая в последний в виде заливов и почковидных образований. В промежутках между слоями с различными направлениями строение агрегатов вторичных минералов почковидное. Местами внутри неизмененного браннерита, вблизи его границ с замещающими минералами, также наблюдаются почковидные агрегаты последних (поперечник от 0,01 до 0,1 мм). Почковидные агрегаты имеют концентрическое строение.

Обычно преобладает один из замещающих минералов. Вторичные минералы под микроскопом имеют окраску от зеленовато-желтой до желтой и желтовато-серой; изредка встречаются почти бесцветные. Преобладает ярко-желтый минерал с очень высоким рельефом. Зерна его настолько малы, что в скоплениях кажутся изотропными. Более крупные зерна имеют высокое двупреломление. Средний показатель преломления, измеренный в сплавах, $2,24 \pm 0,03$. Есть почти бесцветные зерна, с хорошей спайностью в одном направлении и прямым по отношению к трещинкам спайности погасанием, высоким двойным лучепреломлением и с показателем преломления, более высоким, чем у канадского бальзама, и более низким, чем у упомянутого вторичного желтого минерала.

Результаты расчета дебаеграммы вторичных продуктов, замещающих браннерит, приведены ниже:

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
Ср.	3,505	Сл.	1,678
Сл.	2,375	Ср.	1,491
Ср.	1,909	Сл.	1,274
Сл.	1,708		

Межплоскостные расстояния вторичных продуктов, по нашим данным, сходны с межплоскостными расстояниями анатаза. Этот факт отмечает и Фрондель (Frondel, 1958).

Химический состав вторичных продуктов (в %), анализ которых выполнен М. Е. Казаковой, следующий:

SiO ₂	0,53	FeO	1,19	Nb ₂ O ₅	2,52
TiO ₂	66,14	MgO	0,16	ThO ₂	4,98
TR ₂ O ₃	1,89	CaO	1,20	H ₂ O ⁺	4,73
Al ₂ O ₃	2,30	PbO	0,20	H ₂ O ⁻	1,82
Fe ₂ O ₃	8,45	U ₃ O ₈	2,82		

Сумма 98,93

Ввиду невозможности отобрать достаточно чистый материал для химического анализа, не удалось вывести из данных его химическую формулу ни для одного из вторичных минералов. Однако из приведенных данных химизм изменения первичного минерала выявляется довольно четко. Происходили вынос и рассеивание урана и обогащение вторичного продукта титаном, железом, торием, редкими землями и водой.

Возможно, что часть урана, входившего в состав браннерита, фиксирована в метаторберните. Последний встречается здесь очень редко в виде единичных чешуек на стенках трещин, пересекающих вмещающие породы

и жильные тела, содержащие фосфаты, и пространственно ассоциируется с продуктами гипергенного разрушения этих минералов.

В заключение пользуемся возможностью выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Ф. В. Чухрову за ряд ценных указаний, доктору геолого-минералогических наук Г. С. Грицаенко, впервые получившей снимки браннерита под электронным микроскопом, М. Е. Казаковой, И. Д. Старынкевич-Борнеман, И. Б. Боровскому, Ю. С. Бородаеву и Л. И. Татариновой, аналитические данные которых использованы в работе, а И. Д. Старынкевич-Борнеман еще и за ряд ценных советов, Э. М. Бонштедт-Куплетской и Л. Н. Беловой, просмотревшим рукопись и сделавшим ряд ценных замечаний.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Барсанов Г. П. Структурные особенности строения метамиктных ниобо-танталатов. — Труды Минер. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. Госгеолтехиздат, 1956.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. 1, полутом 2. Изд-во Иностран. лит-ры, 1951.
- Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Соболева М. В., Пудовкина И. Л. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957.
- Autenobog T. V. a. Skjerlie F. J. Brannerite, a new mineral in Norway. Norges geol. undersøkelse, № 200, 1957.
- Branche G., Chervet J., Guillemin C. Nouvelles espèces uranifères françaises. Bull., Soc. franç. minéral., 74, № 7—12, 1951.
- D'Arcy G. Mineralogy of uranium and thorium bearing minerals. RMO-563 (U. S. Atomic Energy Commission), 1949.
- Fron del C. Systematic mineralogy of uranium and thorium. Bull. Geol. Survey. Gr. Brit., 1064, 1958.
- Heinrich E. W. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. N. Y., Toronto, London, 1958.
- Hess F. a. Wells R. Brannerite a new uranium mineral. J. Frankl. Inst., 189, № 2, 1920.
- Hewett D. F., Stone J. a. Levine H. Brannerite from San Bernardino County, California. Amer. Mineralogist, 42, № 1-2, 1957.
- Nuffield E. W. Brannerite from Ontario, Canada. Amer. Mineralogist., 39, № 5-6, 1954.
- Karkhanavala M. D. X-ray and electron diffraction study of brannerite from Rajasthan. J. Sci. a. Industr. Res. № 1, 1959.
- Öztunali Ö. Über die Struktur von Brannerit. Neues Jahrb. Mineral., H. 8, 1959.
- Pabst A. Brannerite from California. Amer. Mineralogist, 39, № 1-2, 1954.
- Ramdohr P. Die «Pronto-Reaktion». Neues Jahrb. Mineral. 1957, H. 10/11, 1958.
- Umananeswararao G. V. a. Krichnaswamy R. Brannerit from Rajasthan. J. Sci. a. Industr. Res. № 9, 1956.
- Whittle A. W. G. Petrology of Crocker's Well uranium deposit: South Australia. Bull. Gr. Brit., Geol. Survey, № 30, 1954.