

УДК 548.736.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАУРАНОЦИРЦИТА $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$

© 2003 г. А. В. Барина, Р. К. Расцветаева, Г. А. Сидоренко, Н. В. Чуканов,  
член-корреспондент РАН Д. Ю. Пуцаровский, М. Пазеро, С. Мерлино

Поступило 13.11.2002 г.

Ураноцирцит с идеализированной формулой  $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  впервые описан Вейсбахом в 1877 г. [1] как псевдотетрагональный минерал, хотя кристаллографические и оптические данные указывали на ромбическую симметрию. Минерал образует тонкопластинчатые светло-зеленые кристаллы с квадратными очертаниями и совершенной спайностью по (001) и ясной по (100) и (010). По внешнему виду и некоторым свойствам ураноцирцит похож на широко распространенный отенит и, как следствие, часто не отмечается минералогами.

Ураноцирцит относится к наиболее распространенной минеральной группе уранила  $[UO_2]^{2+}$ , называемой “урановыми слюдками” за их четко выраженную слоистую морфологию и совершенную спайность. Группа объединяет фосфаты и арсенаты уранила с соотношением  $(UO_2)^{2+} : (As,P)O_4 = 1$  и общей кристаллохимической формулой  $M(UO_2)_2[(P, As)O_4]_2 \cdot nH_2O$ , где  $M = Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Na, Cu, Ba, K, Co, Zn$ . В лабораторных условиях синтезирован полный ряд твердых растворов от фосфата до арсената. В природных же условиях формируются преимущественно фосфатные урановые слюдки с изоморфной примесью арсенат-аниона или арсенатные с примесью фосфат-аниона. В обоих случаях изоморфные замещения среди межслоевых катионов крайне ограничены, а среди минералов встречаются ассоциации двух слюдок лишь с различными межслоевыми катионами.

Для урановых слюдок характерны как минимум две гидратные формы с количеством молекул воды 10–12 и 6–8 на формульную единицу, причем последняя (метаформа) более стабильна.

Форма кристаллов различных слюдок, как правило, четко тетрагональная, что соответствует их тетрагональной симметрии и кристаллической структуре типа “отенита–ураноспинита” или “метаотенита–метаураноспинита”. Однако при “хорошей внешней форме” природных образований они редко оказываются пригодными для структурных исследований, которые, как правило, проводят на синтетических аналогах урановых слюдок. Исходной для решения структур урановых слюдок до сих пор является модель структуры отенита и метаотенита, предложенная еще в 1938 г. [2] и уточненная в дальнейшем для метаотенита [3]. Позже были получены структурные решения для метаторбернита [4], метацейнерита [5] и трейдголдита [6], а также синтезированных аналогов. При этих исследованиях выявлена более низкая симметрия ряда урановых слюдок вплоть до триклинной (торбернит), как следствие характерных для слюдок полиморфизма и политипии. Для бариевой урановой слюдки ураноцирцита известны лишь данные по симметрии и параметрам элементарной ячейки [7, 8]. Для ураноцирцита выделяются его полиморфные разновидности – ураноцирцит-I и -II, метаураноцирцит и метаураноцирцит-I и -II с различной симметрией – от тетрагональной ( $P4/nmm$ ,  $P4_2$ ) до моноклинной. Нет определенности также и в составе образцов: количество молекул воды на формульную единицу изменяется в широких пределах.

Поэтому актуальным было изучение структуры метаураноцирцита, найденного авторами в зоне окисления настуран-сульфидного месторождения Бота-Бурум (Южный Казахстан) в ассоциации с натриевым ураноспинитом [9] в виде вытянутых ортогональных светло-зеленых кристаллов. Первичная гидротермальная минерализация представлена преимущественно настураном и сульфидами при наибольшем распространении арсенипирита, пирита и галенита. Во вторичной минерализации

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской Академии наук, Москва

Всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья им. Н.М. Федоровского,  
Москва

Институт проблем химической физики  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.

Университет Пизы, Италия

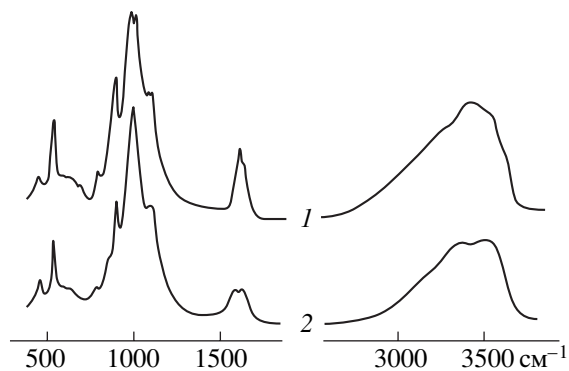


Рис. 1. ИК-спектры исходного ураноцирцита (1) и продукта его дегидратации (получен путем растирания образца) (2).

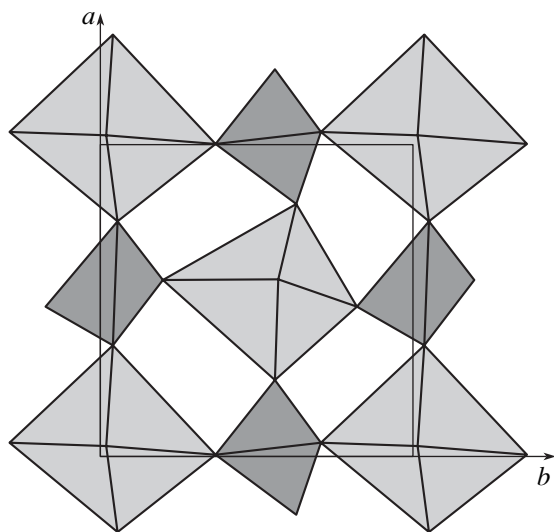


Рис. 2. Слой  $[UO_2PO_4]^-$  в проекции на (001).

преобладают арсенаты уранила – ураноспинит, скородит, метацейнерит, трегерит, арсенсидерит.

Рентгеноспектральный анализ исследуемого образца выполнен с использованием электронно-зондового микроанализатора САМЕВАХ-MBX, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Link AN 10000 с полупроводниковым (Si-L) детектором. В качестве эталона сравнения использовали черниковит, что позволило оценить следующее содержание оксидов: BaO = 13.54; K<sub>2</sub>O = 0.41; CuO = 0.41; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 15.03; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.19; UO<sub>3</sub> = 61.18; Σ = 90.76. Поскольку под действием электронного пучка в вакууме происходит не только переход в метаформу, но и более глубокая дегидратация минерала, микронзондовый анализ в данном случае отражает только соотношения анализируемых элементов, а не абсолютные значения их содержания. Поэтому в эмпиричес-

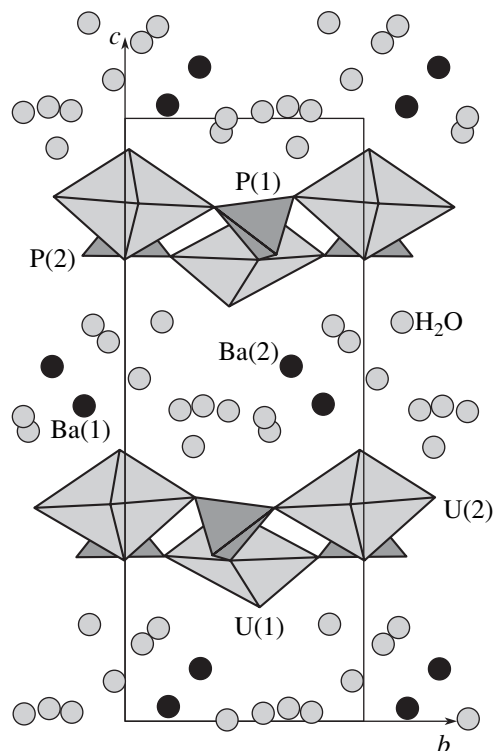


Рис. 3. Структура метаураноцирцита в проекции на (100). Черные кружки – атомы Ba, светлые – молекулы H<sub>2</sub>O.

кой формуле не указано количество воды:  $(Ba_{0.83}K_{0.08}Cu_{0.05})_{\Sigma 0.96}(UO_2)_{2.00}(PO_4)_{1.99}(AsO_4)_{0.01} \cdot nH_2O$ .

По ИК-спектру (рис. 1), который получен по стандартной методике в таблетках с KBr на спектрофотометре Specord 75 IR, ураноцирцит аналогичен другим фосфатам группы отенита и метаотенита, но в отличие от других урановых слюдов изученный нами минерал характеризуется отчетливым расщеплением вырожденной полосы валентных колебаний ионов  $PO_4^{3-}$  (дублет 1000–1026  $cm^{-1}$ ), что может быть связано с полной формой минерала, поскольку при хранении растертого образца на воздухе интенсивность этой полосы падает со временем до ее исчезновения (переход в метаураноцирцит). В спектрах других урановых слюдок подгруппы отенита полоса около 1026  $cm^{-1}$  не наблюдалась, вероятно, из-за более быстрого перехода в метаформу при растирании образца. Остальные полосы в ИК-спектре метаураноцирцита относятся к валентным (3300, 3525, 3420, 3260  $cm^{-1}$ ) и деформационным (1655, 1638  $cm^{-1}$ ) колебаниям молекул воды, валентным колебаниям  $UO_2^{2+}$  (915, 890  $cm^{-1}$ ). Наличие изоморфной примеси  $AsO_4^{3-}$  подтверждается присутствием в спектре слабой полосы при 809  $cm^{-1}$ . Молекулы воды сильно различаются по прочности

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики структуры метаураноцирцита

Характеристика	Значение
Формула	Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Параметры элементарной ячейки, Å, градусы	$a = 6.965(3)$ $b = 6.964(2)$ $c = 17.65(1)$ $\gamma = 90^\circ$
Объем ячейки $V$ , Å <sup>3</sup>	856.1
Пространственная группа	$P2_1$
Число формульных единиц $Z$	2
Вычисленная плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3.78
Коэффициент поглощения $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	26.54
Молекулярная масса	1950.7
$F(000)$	852
Дифрактометр	Ital structures
Излучение, длина волны, Å	MoK $\alpha$ , 0.71073
Размеры кристалла, мм	0.2 × 0.16 × 0.01
Максимальное значение $\sin\theta/\lambda$ , Å <sup>-1</sup>	0.705
Тип сканирования	$\theta/2\theta$
Область съемки	$0 < h < 9$ ; $-9 < k < 9$ ; $-24 < l < 24$
Общее число рефлексов	5175
Число независимых рефлексов	1126
Число рефлексов с $ F  > 3\sigma(F)$	632
$R_{\text{уср}}$	0.085
Программа структурных расчетов	AREN
$R_{hkl}$ в анизотропном приближении	0.11

**Таблица 2.** Координаты, заселенность позиций ( $q$ ) и тепловые параметры атомов  $B$  (для катионов –  $B_{\text{экр}}$ , для анионов и молекул воды –  $B_{\text{изо}}$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$ , Å <sup>2</sup>	$q$
U(1)	0.4625(9)	0.4667(11)	0.7373(0)	1.9(1)	1
U(2)	0.0378(5)	0.0479(6)	0.1447(5)	1.4(1)	1
P(1)	0.036(6)	0.554(6)	0.215(2)	2.9(6)	1
P(2)	0.442(7)	0.981(6)	0.684(4)	3.7(6)	1
Ba(1)	0.399(3)	0.180(4)	0.979(2)	4.1(3)	0.5
Ba(2)	0.100(4)	0.309(4)	0.916(2)	4.4(3)	0.5
O(1)	0.262	0.566	0.223	2(1)	1
O(2)	0.432	0.816	0.731	5(2)	1
O(3)	0.035	0.001	0.240	3(2)	1
O(4)	0.030	0.025	0.053	3(1)	1
O(5)	0.431	0.425	0.650	4(1)	1
O(6)	0.481	0.433	0.316	6(1)	1
O(7)	0.190	0.370	0.730	3(2)	1
O(8)	0.250	0.940	0.640	3(2)	1
O(9)	-0.005	0.625	0.647	3(1)	1
O(10)	0.043	0.690	0.131	3(2)	1
O(11)	-0.360	0.960	0.640	3(2)	1
O(12)	0.520	0.170	0.730	3(2)	1
H <sub>2</sub> O(1)	0.386	0.222	0.488	5(2)	1
H <sub>2</sub> O(2)	0.088	0.324	0.483	3(2)	0.71
H <sub>2</sub> O(3)	0.019	0.053	0.437	7(2)	0.77
H <sub>2</sub> O(4)	0.239	0.579	0.989	4(2)	0.63
H <sub>2</sub> O(5)	0.150	0.856	0.842	3(2)	0.67
H <sub>2</sub> O(6)	0.236	0.571	0.500	7(2)	0.71
H <sub>2</sub> O(7)	0.167	0.278	0.549	2(2)	0.76
H <sub>2</sub> O(8)	0.270	0.923	0.374	6(2)	0.53

образуемых ими водородных связей, о чем говорит расщепление полосы (O–H)-валентных колебаний в диапазоне 3200–3600 см<sup>-1</sup>.

Основные данные дифракционного эксперимента и кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Структура решена прямыми методами в рамках пр. гр.  $P2_1$ . Сначала были локализованы тяжелые атомы U. Найденный фрагмент уточнен до  $R = 0.33$  и использован для построения серии разностных синтезов, из которых локализованы пики, отождествленные с атомами P, O, а также позиции в межслоевом пространстве, заселенные атомами Ba. Уточнение структуры в изотропно(анионы)-анизотропно(катионы) приближении привело к результирующему значению  $R$ -фактора достоверности 0.11. Заключительные координаты атомов и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Рисунки структуры получены по программе ATOMS [10]. Несмотря на то, что качество дифракционного

эксперимента не позволило уточнить структуру до низкого значения  $R$ -фактора, модель структуры установлена достаточно надежно.

Основу кристаллической структуры метаураноцирцита составляют слои смешанного состава [UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (рис. 2), параллельные (001). Слои построены расположенными в шахматном порядке U<sup>6+</sup>-бипирамидами и PO<sub>4</sub>-тетраэдрами. В урановых полиэдрах два атома кислорода находятся на укороченных расстояниях от центрального катиона и образуют уранильные группы UO<sub>2</sub>, а остальные четыре расположены в экваториальной плоскости и являются общими с P-тетраэдрами. Несколько увеличенные расстояния в P(1)-тетраэдре связаны, по-видимому, с примесью более крупных атомов As. Конфигурация слоя типична для урановых слюдов [11], а заряд слоя компенсируют межслоевые катионы Ba<sup>2+</sup> (рис. 3), которые статистически занимают две сближенные и заселенные наполовину позиции. Почти все молекулы воды, как координированные, так и

Таблица 3. Межатомные расстояния, Å

U-шестивершинники			
U(1)–O(5)	1.583(1)	U(2)–O(4)	1.62(1)
O(6)	1.601(3)	O(3)	1.70(3)
O(7)	1.95(5)	O(8)	2.007(3)
O(1)	2.017(6)	O(11)	2.246(3)
O(12)	2.108(8)	O(9)	2.293(4)
O(2)	2.44(9)	O(10)	2.504(4)
	<1.95>		<2.06>
P-тетраэдры			
P(1)–O(1)	1.58(6)	P(2)–O(2)	1.4(1)
O(7)	1.67(4)	O(8)	1.57(6)
O(9)	1.73(4)	O(11)	1.59(6)
O(10)	1.75(4)	O(12)	1.63(5)
	<1.68>		<1.55>
Ba-полиэдры			
Ba(1)–H <sub>2</sub> O(4)	2.99(2)	Ba(2)–H <sub>2</sub> O(4)	2.47(2)
O(11)	3.02(3)	H <sub>2</sub> O(3)	2.68(2)
H <sub>2</sub> O(8)	3.03(2)	H <sub>2</sub> O(6)	2.89(2)
O(4)	3.08(2)	H <sub>2</sub> O(2)	3.1(2)
H <sub>2</sub> O(6)	3.09(2)	H <sub>2</sub> O(8)	3.13(2)
H <sub>2</sub> O(1)	3.17(2)	O(4)	3.16(3)
H <sub>2</sub> O(4)	3.41(2)	O(7)	3.37(3)
	<3.11>	H <sub>2</sub> O(5)	3.43(2)
			<3.03>

цеолитные, располагаются в структуре разупорядоченно с частичным заполнением позиций. В окружение Ba(1), помимо пяти молекул воды, входят два атома O уранилфосфатного слоя, а координационный полиэдр Ba(2) представляет собой искаженный восьмивершинник, состоящий из шести молекул H<sub>2</sub>O и двух O.

Топология смешанных слоев метаураноцирцита аналогична анионным комплексам в структурах отенита, метаотенита, являющихся природными представителями фосфорных урановых слюдок, и их синтетических аналогов [12], а также Sr(AsUO<sub>6</sub>) · 8H<sub>2</sub>O [13]. Различие этих соединений заключается в положении соседних слоев друг относительно друга. В отените два ближайших вдоль длинного периода *c* слоя являются зеркальным отражением друг друга, а в метаотените они смещены вдоль двух других осей на 1/2 трансляции. В метаураноцирците соседние слои связаны псевдотрансляцией. Если рассматривать три соседних слоя в структуре Sr(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, то первый и третий являются трансляционными, а средний смещен относительно них на 1/2 только вдоль одного периода, в результате чего вдоль периода *c* наблюдается чередование атомов мышьяка и урана, в отличие от структур отенита, метаотенита и метаураноцирцита, где атомы урана на-

ходятся на одной линии, а атомы фосфора – на другой. Структура синтетического метаураноцирцита-II [14] характеризуется отличиями от изученного нами природного метаураноцирцита параметрами ячейки и симметрией ( $a = 9.789$ ,  $b = 9.882$ ,  $c = 16.868$ ,  $\gamma = 89.95$ , пр. гр.  $P2_1/a$ ), а также положением упорядоченных атомов Ba и молекул H<sub>2</sub>O.

Величина периода *c* зависит от размера и положения межслоевого катиона и количества молекул H<sub>2</sub>O и изменяется в сравниваемых соединениях от максимального значения в отените 20.67 Å до 17.65 Å (наш образец), 18.90 Å (Sr(AsUO<sub>6</sub>) · 8H<sub>2</sub>O) и минимального 16.87 Å (синт. метаураноцирцит-II). Увеличенный по сравнению с метаураноцирцитом-II период *c* в исследованном нами минерале свидетельствует о содержании в нем большего количества воды, чем найдено нами экспериментально. Можно предположить, что наш образец является сростком двух фаз – метаураноцирцита-I, содержащего восемь молекул H<sub>2</sub>O, и метаураноцирцита-II (шесть молекул H<sub>2</sub>O), что подтверждается ИК-спектром образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 03–05–64054, 00–15–96633) и Программы “Российские университеты”. Участие С. Мерлино и М. Пазеро поддержано в рамках (40%) проекта MURST, а Д.Ю. Пуцаровского – Программой Российско-Итальянского научного сотрудничества (проект 62).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissbach A.H. // Neues Jahrb. Mineral. 1877. S. 185.
2. Beintema J. // J. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1938. V. 57. P. 155–170.
3. Макаров Е.С., Иванов В.И. // ДАН. 1960. Т. 132. № 3. С. 601–603.
4. Макаров Е.С., Табелко К.И. // ДАН. 1960. Т. 131. № 1. С. 87–89.
5. Hanic F. // Czech. J. Phys. 1960. V. 10. P. 169–181.
6. Piret P., Declercq J.P., Wauters-Stoop D. // Acta cryst. 1979. V. 35. № 12. P. 3017–3020.
7. Nuffield E.W., Milne J.H. // Amer. Miner. 1953. V. 38. № 11/12. P. 476–488.
8. Мороз И.Х. // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 2. С. 297–300.
9. Копченова Е.В., Скворцова К.В. // ДАН. 1957. Т. 114. № 3. С. 636–637.
10. Dowty E. Atoms 3.2. A Computer Program for Displaying Atomic Structures. Kingsport, 1995. TN 37663.
11. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 219 с.
12. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. // Can. Miner. 1996. V. 34. P. 845–880.
13. Пуцаровский Д.Ю., Сулейманов Е.В., Пазеро М. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 17–20.
14. Khosrawan-Sazedj F. // Tschermaks miner. und petrogr. Mitt. 1982. Bd. 29. S. 193–204.