

Я. Д. ГОТМАН, В. М. ПОЛЯКОВА, А. К. МИГУТА

НОВОЕ О БРАННЕРИТЕ  
И ПРОДУКТАХ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

За последние 10—15 лет в литературе появилось много работ, посвященных титанатам урана и тория. Большинство таких статей содержат данные о браннерите, который в некоторых промышленных месторождениях урана оказался основным рудным компонентом (Nuffield, 1954; Rabst, 1954; Hewett a.o., 1957; Позилайтис, 1963; и др.). Уайтл в Австралии обнаружил титанат урана с высоким содержанием тория, названный им абсигом (Whittle, 1954). Я. Д. Готман (1958) описал титанат урана и тория-лодочникит и в том же году Я. Д. Готман и И. А. Хапаев (1958) опубликовали данные о титанате тория — торутите.

Титанаты урана и тория наиболее широко распространены в россыпях и конгломератах; причем генезис их в месторождениях конгломератового типа остается спорным. Титанаты эндогенного происхождения известны в виде аксессуарных минералов в гранитах, образуют значительные концентрации в пегматитах и наблюдаются в гидротермальных жильных телах, чаще всего с кварцевым заполнением. Минеральные парагенезисы титанатов урана и тория таковы, что их формирование всегда связывалось с высокотемпературным процессом минералообразования.

В последние годы в одном из районов страны обнаружен титанат урана, который по геологическим данным следует считать продуктом гидротермального процесса средних и низких температур. Этот минерал имеет много общего с минералами группы браннерита, объединенными М. М. Позилайтис (1963) в изоморфный ряд; однако, как будет видно из приведенных ниже данных, он встречается в своеобразной парагенетической ассоциации и характеризуется рядом специфических особенностей.

*Условия нахождения.* Минерал наблюдался в виде цемента брекчий метаморфических или гранитоидных пород; реже он образует нитевидные непротяженные прожилки. На ранних стадиях гидротермального минералообразования вмещающие породы претерпели метасоматические изменения, приведшие к формированию зон пирит-анкерит-адулярового состава. Последующие тектонические подвижки обусловили образование разнообломочных, чаще микробломочных брекчий, где обломки в различной степени измененных пород цементируются титанатом урана, тесно ассоциирующим с пиритом и марказитом.

Обычно выделения минерала образуют сплошные массы, содержащие многочисленные мелкие включения вмещающих пород (рис. 1). Реже отмечаются призматически удлиненные кристаллы, размером до 0,08 мм (рис. 2). Местами наблюдаются переходы кристаллически зернистых выделений минерала в более крупные сплошные массы, кристаллическое

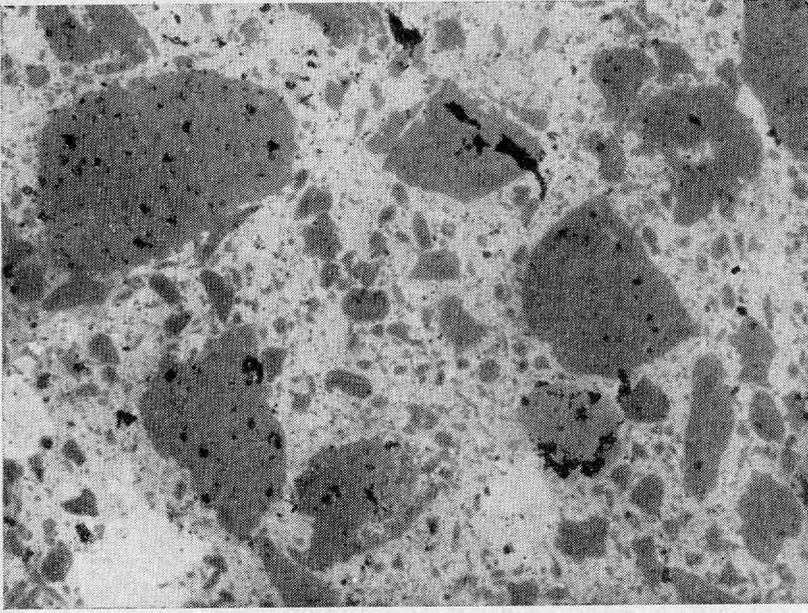


Рис. 1. Браннерит, цементирующий микробрекцию (белое — пирит). Полир. шлиф, увел. 170

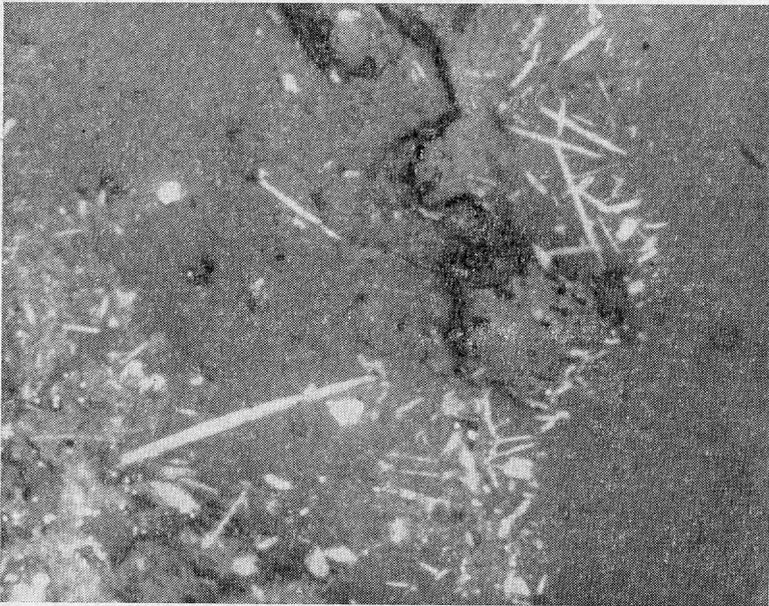


Рис. 2. Кристаллы браннерита. Полир. шлиф, увел. 450

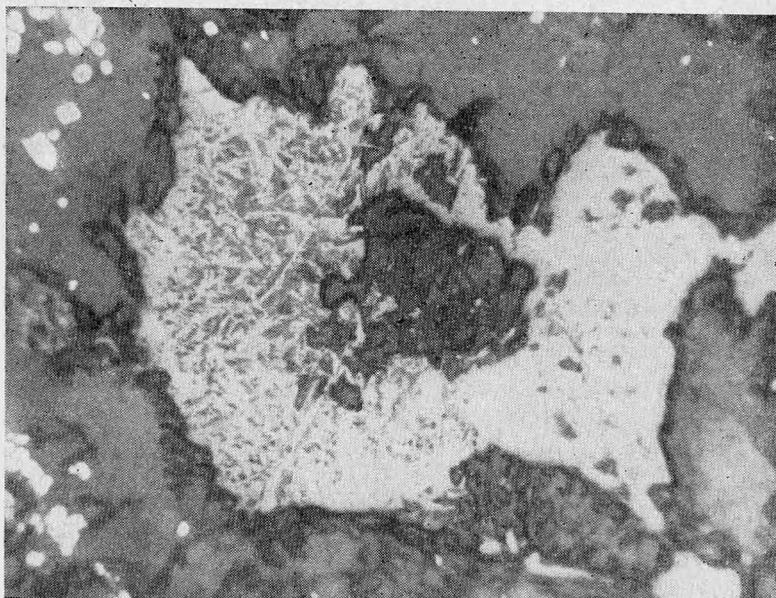


Рис. 3. Кристаллически зернистые выделения браннерита, переходящие в сплошные массы. Полир. шлиф, увел. 200

строение которых не всегда различимо (рис. 3). Встречаются также выделения титаната урана в виде щеток кристаллов, нарастающих на стенки трещин, центральные части которых выполнены более поздней минерализацией — кварцем, флюоритом, кальцитом, пиритом.

*Физические и химические свойства.* Титанат урана имеет черный цвет, в порошке — темно-коричневый. При изменении минерала его окраска становится неоднородной: от коричневой разных оттенков до медово-желтой. Минерал хрупкий с сильным смолистым блеском и раковистым изломом. В некоторых случаях наблюдается пластинчатая, а иногда призматическая трещиноватость, по которой минерал легко крошится. Удельный вес минерала, определенный методом Василевского, 4,32. Он электромагнитен, неплавкий; при прокаливании теряет блеск и черную окраску, становится коричневым, а при температуре около  $900^{\circ}\text{C}$  — желто-зеленым. При дальнейшем нагревании снова приобретает черный цвет, но блеска не восстанавливает.

Титанат урана сильно радиоактивен; ни в длинных, ни в коротких ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Изотропен; в прозрачных шлифах черный, но в тонких сколах просвечивает густо-красным цветом. Показатель преломления  $2,06 < n < 2,11$ . В отраженном свете имеет серую окраску; его отражательная способность колеблется от 13 до 15%. Микротвердость, определенная прибором МПТОС,  $387 \text{ кг/мм}^2$ , что по шкале Мооса отвечает 5,4.

Парами плавиковой и концентрированной серной кислоты минерал не травится. В кислотах практически нерастворим. Переход его в раствор осуществляется путем предварительного сплавления минерала с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или  $\text{NaF}$ . Взаимодействие раствора с  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает яркую реакцию на титан. Перлово-люминесцентным анализом в составе минерала обнаруживается значительное количество урана.

*Химический состав*<sup>1</sup>. Для изучения химического состава использовались прожилковые выделения минерала черной окраски. Материал тяжелой

<sup>1</sup> Химические анализы выполнены Н. Н. Кузнецовой, Е. Е. Левиной, Т. И. Столяровой.

Результаты химического анализа брашнерита

| Компоненты                     | Данные химического анализа |                     |             |        |       |             |              |       |         |               | Данные рентгеновского микрозондирования |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|--------|-------|-------------|--------------|-------|---------|---------------|---|-------------|-------------------------|----------------------|---------------|---------------------|-------------|-------------------------|----------------------|
|                                | Содержание, %              | Содержание, на 100% | Мол. кол-во | Апатит | Пирит | Арсенопирит | Полевой шпат | Кварц | Остаток | На м-н невал. | На 100%                                 | Мол. кол-во | Атомн. кол-во, катионов | Коэффи-циенты атомов | Содержание, % | Содержание, на 100% | Мол. кол-во | Атомн. кол-во, катионов | Коэффи-циенты атомов |
| TiO <sub>2</sub>               | 26,4                       | 26,22               | 328         |        |       |             |              |       |         | 26,22         | 34,49                                   | 432         | 432                     | 1,80                 | 33,68         | 35,19               | 440         | 440                     | 1,95                 |
| W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2,50                       | 2,50                | 10          |        |       |             |              |       |         | 2,50          | 3,78                                    | 14          | 14                      | 0,05                 | 0,63          | 0,65                | 2           | 2                       | 0,01                 |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,55                       | 1,53                | 6           |        |       |             |              |       |         | 1,53          | 2,00                                    | 8           | 16                      | 0,07                 | 0,46          | 0,47                | 1           | 2                       | 0,01                 |
| SiO <sub>2</sub>               | 10,50                      | 10,54               | 175         |        |       |             | 90           | 85    |         |               |   |             |                         |                      | Не обн.       |                     |             |                         |                      |
| ZrO <sub>2</sub>               | 1,02                       | 1,02                | 8           |        |       |             |              |       |         | 1,02          | 1,34                                    | 10          | 10                      | 0,04                 | 0,16          | 0,17                | 1           | 1                       | —                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,38                       | 1,33                | 16          |        |       | 2           |              |       |         | 0,66          | 0,86                                    | 5           | 10                      | 0,04                 | 0,71          | 0,73                | 4           | 8                       | 0,03                 |
| MgO                            | 0,73                       | 0,73                | 17          |        |       |             |              |       | 17      |               |   |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,20                       | 2,20                | 21          |        |       |             |              |       | 6       |               | B = 482                                 |             |                         | 2,00                 |               |                     |             |                         |                      |
| UO <sub>2</sub>                | 28,49                      | 28,62               | 106         |        |       |             |              |       |         | 28,62         | 37,69                                   | 139         | 139                     | 0,57                 | 40,50         | 42,15               | 155         | 155                     | 0,68                 |
| UO <sub>3</sub>                | 11,53                      | 11,57               | 40          |        |       |             |              |       |         | 11,57         | 15,21                                   | 52          | 52                      | 0,21                 | 17,30         | 18,00               | 62          | 62                      | 0,27                 |
| CaO                            | 3,66                       | 3,67                | 65          |        |       |             | 10           |       |         | 3,12          | 4,09                                    | 71          | 71                      | 0,29                 | 2,54          | 2,64                | 46          | 46                      | 0,20                 |
| TRaO <sub>3</sub>              | 0,42                       | 0,42                | 1           |        |       |             |              |       |         | 0,42          | 0,55                                    | 4           | 2                       | 0,008                | Не обн.       |                     |             |                         |                      |
| ThO <sub>2</sub>               | 0,03                       | 0,03                | 1           |        |       |             |              |       |         | 0,03          | 0,04                                    | —           | —                       | —                    | »             |                     |             |                         |                      |
| PbO                            | 0,34                       | 0,34                | 1           |        |       |             |              |       |         | 0,34          | 0,45                                    | 2           | 2                       | 0,008                | »             |                     |             |                         |                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,49                       | 0,49                | 3           |        |       |             | 3            |       |         |               |   |             |                         |                      | »             |                     |             |                         |                      |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34                       | 0,34                | 1           |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      | »             |                     |             |                         |                      |
| K <sub>2</sub> O               | 1,45                       | 1,45                | 15          |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      | »             |                     |             |                         |                      |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 6,02                       | 6,04                | 333         |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0,68                       | 0,68                | 37          |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
| Sum <sub>p</sub>               | 0,46                       | 0,46                | 14          |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
| O <sub>imp</sub>               | -0,23                      | -0,23               |             |        |       |             |              |       |         |               |   |             |                         |                      |               |                     |             |                         |                      |
| Сумма                          | 99,64                      | 100,00              |             |        |       |             |              |       |         |               | 76,03                                   | 100,00      | A = 265                 | 1,086                | 96,10         |                     |             |                         |                      |

Расчетный фактор  $\frac{482}{2} = 241$

Расчетный фактор  $\frac{453}{2} = 226$

фракции образца был очищен от примеси пирита и других минералов при помощи электромагнита и ручной отборки под лупой. Тем не менее, как видно из результатов силикатного анализа (табл. 1), исследуемый материал содержал механические примеси, которые по микроскопическим исследованиям и по данным инфракрасной спектроскопии представлены полевыми шпатами, кварцем, пиритом и апатитом.

Изучение минерала рентгеновским микрозондированием, выполненным А. С. Авдониным, показало, что в составе минерала, кроме урана и титана, присутствуют Са, W, Zr, Nb, Fe (см. табл. 1). Данные микрозондирования позволили уточнить формулу минерала, приводившуюся нами ранее

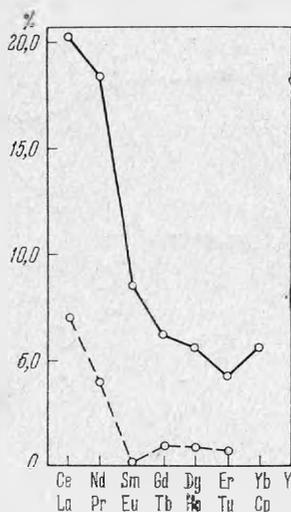
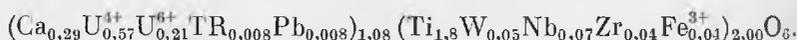
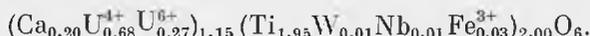


Рис. 4. Соотношение окислов лантанидов и иттрия в осадке редких земель в браннерите

(Готман и др., 1968). В соответствии с этими данными пересчет силикатного анализа на формулу  $AB_2O_6$  дает следующее:



Вместе с тем, по данным микрозондирования, формула минерала — имеет такой вид:



Редкоземельные элементы в минерале присутствуют в незначительном количестве. Результаты их отдельного определения методом количественного рентгеноструктурного анализа, которому был подвергнут осадок окислов, выделенный из минерала химическим путем, приведены в табл. 2 и, кроме того, представлены в виде графика, построенного по методу Р. Л. Баринского (1958). Обзор кривых графика (рис. 4) показывает, что состав редкоземельных элементов в минерале имеет комплексный характер. Максимальны содержания церия и неодима, т. е. элементов цериевой группы, в то время как редкоземельные элементы иттриевой группы составляют незначительную долю суммы редких земель. Второй максимум на кривой графика отвечает высокому содержанию собственно иттрия.

Результаты химического анализа указывают на сходство исследованного минерала с браннеритом. Его главными компонентами являются титан и уран; причем последний присутствует в минерале как в виде двуокиси, так и трехокиси. Так же, как для браннерита, отношение суммы окислов урана к окиси титана в минерале больше единицы. В состав минерала входят элементы-примеси, типичные для титанатов урана: ниобий,

Таблица 2

Анализ: суммы окислов лантанидов и иттрия в исследованном минерале

| Элементы | %    | Элементы    | %     |
|----------|------|-------------|-------|
| La       | 7,0  | Dy          | 5,6   |
| Ce       | 20,0 | Ho          | 0,8   |
| Pr       | 3,9  | Er          | 4,2   |
| Nd       | 18,4 | Tu          | 0,6   |
| Sm       | 8,5  | Lu          | +     |
| Eu       | +    | Yb          | 5,6   |
| Gd       | 6,2  | Y           | 18,2  |
| Tb       | 0,82 | Сумма . . . | 100,2 |

цирконий, кремний, железо, магний, алюминий. В то же время минерал отличается от упомянутых титанатов в первую очередь практическим отсутствием тория, очень незначительным содержанием редкоземельных элементов и наличием такого элемента-спутника, как вольфрам. Весьма характерно присутствие в составе минерала значительного количества воды, что, впрочем, может являться следствием метамиктного состояния минерала.

*Рентгенометрические исследования.* В естественном состоянии минерал рентгеноаморфен, в связи с чем изучались его продукты прокаливания при температурах 600—1200° С. Исследования проводила Г. К. Кривоконева.

Порошкограммы снимали в камере РКУ-114,6 мм на Fe-излучении при напряжении 35 кв, силе тока 12 ма, с экспозицией 10 час. Изучали образцы из скрытокристаллических образований минерала и его микрозернистые разности. Дебаеграммы продуктов прокаливания обеих разновидностей минерала совершенно идентичны.

Результаты рентгеновского исследования минерала показаны в табл. 3. В естественном состоянии, как уже упоминалось, минерал рентгеноаморфен. После прокаливания его в течение 30 мин. на воздухе при температуре 600° С на порошкограммах становится различимой слабая дифракционная картина браннерита (фаза  $\alpha$ ).

Таблица 3

Результаты рентгенометрического изучения минерала \*

| Условия прокаливания | 600°   | 700°   | 800°          | 900°                            | 1000°                           | 1100°                          | 1200°                      |
|----------------------|--|--|---------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| На воздухе           | Слабо раскристаллизованный браннерит ( $\alpha$ -фаза) | Слабо раскристаллизованный ( $\alpha$ -фаза + $\beta$ -фаза) | $\beta$ -фаза | $\gamma$ -фаза + $\alpha$ -фаза | $\gamma$ -фаза + $\alpha$ -фаза | $\beta$ -фаза + $\alpha$ -фаза | $\alpha$ -фаза (браннерит) |
| В вакууме            | Слабо раскристаллизованный браннерит ( $\alpha$ -фаза) | Браннерит  | —             | Браннерит                       | —                               | —                              | —                          |

\* В естественном состоянии рентгеноаморфен.

При температуре 700° С линии, отвечающие браннериту, становятся более диффузными и наряду с ними появляются дополнительные отражения, отвечающие новой фазе, условно названной β-фазой<sup>1</sup>. Прокаливание минерала при температуре 800° С полностью разрушает структуру браннерита и усиливает дифракционную картину фазы β. Последующее прокаливание минерала при температуре 900° С сопровождается образованием другой фазы-γ. Анализ дебаеграммы показывает, что она является производной структурного типа U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; каждая из этих фаз характеризуется своими параметрами элементарных ячеек.

В дебаеграммах продуктов прокаливания при 1000°, а затем 1100° наряду с отражениями, отвечающими фазам β и γ, снова появляются линии браннерита, а при температуре 1200° С наблюдается четкая структура чистого браннерита.

Для выяснения причин подобных фазовых превращений были выполнены неполные химические анализы минерала в естественном состоянии и продуктов его прокаливания. Результаты анализов приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Соотношение UO<sub>2</sub> и UO<sub>3</sub> в минерале и продуктах его прокаливания

| Минерал                  | Тип структуры    | UO <sub>2</sub> , % | UO <sub>3</sub> , % | Окраска минерала |
|--------------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| В естественном состоянии | Рентгеноаморфный | 28,49               | 11,64               | Смоляно-черная   |
| Прокаленный до 700°      | Фаза α + β       | 5,06                | 38,0                | Коричневая       |
| » 800                    | « β              | 4,23                | 38,7                | Коричнево-желтая |
| » 900                    | » γ              | 0,86                | 36,53               | Желто-зеленая    |
| » 1200                   | Браннерит        | 29,76               | 11,11               | Черная           |

Сопоставление полученных данных показывает, что если в составе минерала, находящегося в естественном состоянии, преобладает окисел четырехвалентного урана, то в составе продуктов нагревания, отвечающих фазам β и γ, которые возникают в интервале температур 700—900° С, напротив, почти весь уран представлен шестивалентной формой. Очевидно, нагревание минерала со свободным доступом кислорода сопровождается окислением входящего в его состав урана и вместе с этим приводит к образованию промежуточных продуктов, имеющих свой тип структуры. Фазовые превращения в области более высоких температур (1000—1200° С) вызываются обратным процессом — восстановлением урана и, как следствие, образованием браннерита. Любопытно, что в этом случае в составе браннерита соотношение окислов урана отвечает соотношению в минерале, находящемся в естественном состоянии. По-видимому, для диагностики метамиктных минералов, содержащих элементы с переменной валентностью, методика прокаливания со свободным доступом кислорода не вполне приемлема. Поэтому дополнительно к проведенным исследованиям были изучены продукты прокаливания минерала в условиях вакуума. Результаты рентгеноструктурных исследований этих продуктов, приведенные в табл. 3, показывают, что при нагревании минерал восстанавливает структуру браннерита.

Раскристаллизация минерала начинается с 600° С (дифракционная картина с нечеткой интенсивностью линий) и усиливается при последующем нагревании. На дебаеграммах минерала, прокаленного в вакууме при температурах 700 и 900° С, наблюдается четкая дифракционная картина браннерита (табл. 5).

<sup>1</sup> β-фаза однозначно не идентифицирована.

## Межплоскостные расстояния продуктов прокаливания исследованного минерала

| Прокаленный при 600° С на воздухе |       | Прокаленный при 900° С в вакууме |    | Прокаленный при 600° С на воздухе |             | Прокаленный при 900° С в вакууме |    |
|-----------------------------------|-------|----------------------------------|----|-----------------------------------|-------------|----------------------------------|----|
| d/n                               | I     | d/n                              | I  | d/n                               | I           | d/n                              | I  |
| —                                 | —     | 6,08                             | 5  | 1,88                              | Ср.         | 1,878                            | 6  |
| 4,6                               | С.    | 4,75                             | 9  | 1,85                              | »           | —                                | —  |
| —                                 | —     | 4,31                             | 3  | 1,78                              | Очень слаб. | 1,794                            | 1  |
| 3,4                               | С.    | 3,43                             | 10 | 1,73                              | Слаб.       | 1,705                            | 3  |
| 3,2                               | Ср.   | 3,34                             | 8  | 1,61                              | С.          | 1,629                            | 5ш |
| 2,99                              | »     | 3,02                             | 3  | 1,56                              | »           | 1,566                            | 5  |
| 2,88                              | С.    | 2,91                             | 7  | —                                 | —           | 1,435                            | 1  |
| 2,72                              | »     | 2,71                             | 5  | 1,36                              | Слаб.       | 1,377                            | 4ш |
| —                                 | —     | 2,52                             | 6  | —                                 | —           | 1,312                            | 2  |
| 2,47                              | С.    | 2,46                             | 6  | —                                 | —           | 1,261                            | 3ш |
| 2,25                              | Ср.   | 2,38                             | 6  | 1,23                              | Очень слаб. | 1,238                            | 1  |
| —                                 | —     | 2,03                             | 4  | —                                 | —           | 1,152                            | 2  |
| 2,00                              | Слаб. | 2,01                             | 4  | —                                 | —           | 1,142                            | 2  |
| —                                 | —     | 1,91                             | 8  | 1,08                              | Ср.         | 1,092                            | 3ш |

Термическое изучение минерала проводила Л. И. Рыбакова на пирографе конструкции профессора Ф. В. Сыромятникова. Навеска минерала величиною 50 мг нагревалась от 20 до 1000° С со скоростью 66° в минуту. В качестве эталона применялась окись магния.

На кривой нагревания минерала (рис. 5) фиксируются один эндотермический и два экзотермических эффекта. Эндотермический эффект, связанный с выделением воды, проявлен плавным прогибом кривой с максимумом реакции на 200° С. Основной экзотермический эффект выражен на кривой нагревания резким, сравнительно узким симметричным пиком в интервале температур 640—700° С с максимумом на 670°, что достаточно типично для браннерита. С этим эффектом, по-видимому, связан переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (см. табл. 3).

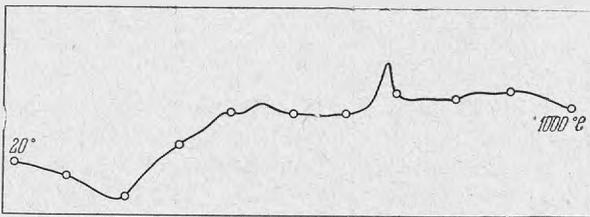


Рис. 5. Дифференциальная кривая нагревания браннерита

Второй, дополнительный, экзотермический эффект имеет меньшую величину и проявляется на кривой нагревания широким размазанным пиком с максимумом на 450° С. В соответствии с результатами химического анализа продуктов прокаливания минерала (табл. 5) можно полагать, что выделение тепла, фиксируемое этим экзотермическим пиком, обусловлено окислением урана и переходом его из четырехвалентного в шестивалентное состояние, как отмечалось для уранинитов (Сидоренко, 1960).

Неполные химические анализы минерала и продуктов его изменения

| Разности минерала                 | TiO <sub>2</sub> , % | UO <sub>2</sub> , % | UO <sub>3</sub> , % | Кислородный коэффициент окислов урана | $\frac{UO_2 + UO_3}{TiO_2}$ |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Черная                            | 26,1                 | 28,49               | 11,53               | 2,2                                   | 1,53                        |
| Темно-коричневая                  | 21,37                | 23,97               | 7,9                 | 2,2                                   | 1,49                        |
| Коричневая                        | 17,13                | 3,66                | 18,79               | 2,8                                   | 1,31                        |
| Желтая                            | 21,36                | Не обн.             | 36,24               | 3,0                                   | 1,69                        |
| Аналоговый урансодержащий продукт | 19,6                 | —                   | 0,29                | 3,0                                   | 0,01                        |
| То же                             | 23,15                | —                   | 1,44                | 3,0                                   | 0,06                        |
| » »                               | 17,26                | —                   | 4,90                | 3,0                                   | 0,28                        |

*Продукты разрушения.* В гипергенных условиях описываемый минерал неустойчив и претерпевает сложные превращения. Внешне это выражается, прежде всего, в изменении окраски минерала от черной через коричневую различных оттенков к желтой.

В табл. 6 приведены данные неполных химических анализов нескольких образцов минерала различной окраски. Сопоставление этих данных показывает, что осветление окраски согласуется с закономерным возрастанием в составе минерала шестивалентного урана. Если в черноокрашенных разновидностях величина кислородного коэффициента окислов урана, т. е. величина атомного отношения кислорода к урану 2,2, то в коричневых она возрастает до 2,8, а в желтых достигает максимального значения (3,0). Таким образом, желтая окраска титаната урана свидетельствует о глубоком окислении минерала (в первую очередь входящего в его состав урана).

Таблица 7

Изменение свойств минерала при окислении

| Свойства минерала                      | Черный            | Темно-коричневый  | Коричневый        | Желтый              |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Микротвердость:                        |                   |                   |                   |                     |
| $\kappa Г/мм^2$ . . . . .              | 387               | 418               | 443               | 342                 |
| по Моссу . . . . .                     | 5,1               | 5,2               | 5,3               | 4,9                 |
| Отражательная способность, % . . . . . | 13—15             | 12,2              | 12,0              | 10,2                |
| Показатель преломления . . . . .       | $2,06 < n < 2,11$ | $2,06 < n < 2,11$ | $1,96 < n < 2,06$ | $1,834 < n < 1,841$ |
| Уд. вес . . . . .                      | 4,32              | —                 | 3,8               | 3,29                |

При окислении минерала последовательно уменьшается величина его отражательной способности от 15 до 10% (табл. 7), хотя микротвердость не изменяется.

По той же причине заметно падает показатель преломления минерала, а также его удельный вес. Окисленные разности минерала довольно легко растворяются в концентрированных кислотах.

В окисленном состоянии минерал неустойчив и подвергается разложению. Детальное микроскопическое изучение позволяет видеть, как среди



Рис. 6. Анатазовые продукты разрушения окисленного браннерита.  
Иммерсия, увел. 1350

однородного изотропного титаната урана выделяются участки, характеризующиеся более высокой отражательной способностью и светлыми внутренними рефlekсами, свойственными окислам титана. Эти участки имеют форму точек, полос, пятен. Их исследование при большом увеличении с применением иммерсии показало, что они состоят из скоплений субмикроскопических кристаллов анатаза (рис. 6). Можно проследить процесс разложения минерала от такой начальной формы до более широкого распространения, когда продукты разрушения составляют цемент брекчии, а титанат урана встречается лишь в виде реликтов. В последнем случае эти продукты представлены желто-зелеными или желтыми, плотными либо рыхлыми охристыми массами, трудно поддающимися диагностике и довольно сложными в минералогическом отношении.

Прежде всего обращают на себя внимание стекловатые желтоокрашенные выделения, хотя и плохо, но поддающиеся полировке. В отраженном свете они темно-серые. Их отражательная способность заметно ниже, чем у первичного минерала (7—8%). Они изотропны, но местами испытывают слабую раскристаллизацию и тогда проявляют агрегатную поляризацию. Эти образования в естественном состоянии обычно рентгеноаморфны, но после прокаливании при температуре 900° С превращаются в рутил. Можно полагать, что описываемые продукты представляют собой гидроокись титана. Это подтверждают также данные неполных химических анализов (табл. 8), показывающие, что в продуктах разрушения присутствуют растворимая форма титана и некоторое количество воды.

Выделения гидроокиси титана наблюдаются обычно вокруг сохранившихся реликтов титаната урана. Они распространены нешироко, поскольку из-за своей неустойчивости теряют воду и превращаются в анатаз, который образует рыхлые, охроподобные, реже плотные массы тонкодисперсного сложения. Под микроскопом анатаз, как правило, трудно различим; его присутствие устанавливается обычно при помощи рентгеноструктурного анализа.

Продукты разрушения минерала обладают низкой радиоактивностью. По данным химического анализа (см. табл. 6), содержание урана в них составляет доли процента или первые единицы процентов.

Таким образом, разложение минерала сопровождается выносом значительной доли урана, который в зоне гипергенеза фиксируется в виде урановых слюдок. Вместе с тем следует отметить, что подобного рода изменения браннерита наблюдаются также в связи с внутрижильным карбонатным метасоматозом; но мигрирующий при этом уран фиксируется в форме коффинита в местах, где во вмещающих породах сохранились дисульфиды железа.

Таблица 8

Содержание растворимой окиси титана и воды в продуктах разрушения минерала

| Общее содержание, $\text{TiO}_2$ % | $\text{TiO}_2$ , растворимое в 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{H}_2\text{O}$ , % |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| 25,13                              | 2,36  | 3,54                     |
| 17,26                              | 4,90  | 2,98                     |

Приведенные сведения о химическом составе изученного минерала, его рентгеновских и термических свойствах, заставляют считать этот минерал идентичным браннериту, хотя он и отличается от известных в литературе браннеритов некоторыми физическими свойствами (меньший удельный вес, низкий показатель преломления), составом элементов-примесей (весьма низкое содержание тория и редких земель, наличие вольфрама) и значительным количеством воды. Эти специфические черты описанной разности браннерита так же, как и необычные для известных браннеритов парагенетическая ассоциация и условия нахождения, связаны с особенностями генезиса браннерита.

Можно уверенно утверждать, что браннерит имеет значительно более широкий диапазон выделения, чем предполагалось ранее, поскольку, как следует из приведенных данных, он может формироваться не только при высоких температурах гидротермального процесса, но также на средне- и низкотемпературных стадиях минералообразования, продукты которых развиты в земной коре весьма широко.

Интересно отметить, что Б. З. Бурьянова и Е. И. Баранова (1963) описали окисленный водный безториевый минерал титана, урана и кальция, весьма близкий по облику и химическому составу к описанному титанату урана. Минерал наблюдается в виде вкрапленности в цементе песчаников и является в этом цементе поздним эпигенетическим образованием. По мнению авторов, он осаждался из вод, содержащих титан и уран, в участках замены окислительной обстановки на восстановительную. Упомянутая находка еще более расширяет диапазон условий формирования титанатов урана, следовательно, и возможности их пространственного распространения.

Анализируя материалы, имеющиеся по титанатам урана и тория, М. М. Павилайтис (1963) пришла к выводу, что эти минералы, объединяемые в группу браннерита, образуют изоморфный ряд, крайние члены которого представлены браннеритом и торутитом. Из описанных в литературе браннеритов исследованный минерал по химическому составу наиболее близок к теоретическому браннериту, рассчитанному М. М. Павилайтис. Не исключено, что в результате дальнейших работ важная группа титанатов урана и тория, изученная сейчас недостаточно, значительно пополнится.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Баринский Р. Л.* О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов в различных минералах. — Докл. АН СССР, 1958, 120, № 3.
- Бурьянова Е. З., Баранова Е. И.* Аутигенный водный минерал титана, урана и кальция, близкий к браннериту. — Труды ВСЕГЕИ, 1963, 96, № 3.
- Готман Я. Д.* Лодочникит — новый минерал из группы титанатов тория. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Готман Я. Д., Хапаев И. А.* Торутит — новый минерал из группы титанатов тория. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Готман Я. Д., Полякова В. М., Мизута А. К.* О новой разновидности браннерита. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 2.
- Мелков В. Г., Пухальский Л. Г.* Поиск месторождений урана. Гостехиздат, 1957.
- Повилайтис М. М.* По поводу новых минералов — лодочникита, абсита и торутита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Сидоренко Г. А.* Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. Госгеолтехиздат, 1960.

- Hewitt D. F., Stone J. A., Levine H.* Brannerite from San Bernardino County, California. — Amer. Min., 1957, 42, N 1—2.
- Nuffield A. W. G.* Brannerite from Ontario, Canada. — Amer. Min., 1954, 39, N 5—6.
- Pabst A.* Brannerite from California. — Amer. Min., 1954, 39, N 1—2.
- White E. W.* Petrology of Crocker's Well uranium deposit, South Australia. — Bull. Gr. Brit. Geol. Survey, 1954, N 30.
- Wells R. G., Hess F. S.* Brannerite, a new uranium mineral. — Franklin Inst. J., 1920, 189.