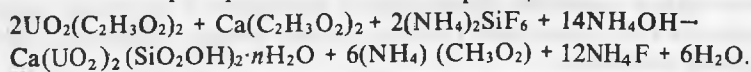


И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Г.А. СИДОРЕНКО, С.А. ПЕРЛИНА
Л.П. ФИСЕНКО, Л.И. ТАЙЧИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЕВОГО БОЛТВУДИТА

Силикаты уранила — самые распространенные и промышленно важные минералы шестивалентного урана наиболее широко представлены кальциевыми представителями — уранофаном и ботауранотилом. Сравнительно недавно были открыты щелочные разновидности этой группы минералов — болтвудиты, имеющие калиевый, натриевый и смешанно калиево-натриевый катионный состав [1—3], а несколько позже на одном из месторождений Советского Союза был обнаружен свинцово-кальциевый силикат уранила с кристаллической структурой болтвудита [4], что позволило предположить существование не только щелочных, но и кальциевого аналога этого минерала.

Проверить реальность образования кальциевой разновидности болтвудита оказалось возможным экспериментальным путем по ранее разработанной методике [5]. Осаждение твердой фазы проводилось при нормальных условиях из сантимолярных растворов ацетатов уранила и кальция, фторсиликата аммония и аммиака, количества которых рассчитывались по реакции:



Ca-болтвудит

Диагностика фазового состава осадка после фильтрации, промывания водой и высушивания на воздухе проводилась средствами рентгенографии ($\text{Fe}_{K\alpha}$, (Ni) -излучение, РКД и РКУ-114).

Проведенные эксперименты показали, что в результате синтезов из аммонийных кальцийсодержащих уранилкремневых растворов происходит образование твердой фазы сложного катионного состава, включающего, кроме уранила, Ca и NH_4 .

Величина отношения Ca: $(\text{NH}_4)_2$ в твердой фазе зависит от кислотности — щелочности раствора, повышается при снижении pH и максимально равна 0,6:0,4 при pH = 8,85, что соответствует кристаллохимической формуле —



Оптическое исследование кальций-аммонийного синтетического болтвудита ($n_g = 1,662$; $n_p = 1,638$) показало большое сходство его характеристик с природным калиевым болтвудитом ($n_g = 1,666$; $n_p = 1,638$) и значительное отличие от уранофана ($n_g = 1,672$; $n_p = 1,660$).

Поликристаллический характер образований позволил получить с синтетических образцов только дебаграммы, которые не оставляют сомнения в том, что кальций-аммонийная фаза имеет кристаллическую структуру болтвудита.

По программе Powder проведено индиферирование порошковых синтетических фаз и рассчитаны параметры их элементарных ячеек. Найденные значения b и c хорошо сопоставляются с метрикой слоя в других силикатах уранила:

Уранофан — $6,68 \times 7,07$

склодовскит — $6,59 \times 7,01$

яхимовит — $6,66 \times 7,04$

казолит — $6,71 \times 7,01$

кальций-аммонийный болтвудит — $6,71 \times 7,03$.

Полученные результаты дают основание считать синтетическую Ca— NH_4 -уранилкремневую фазу кальций-аммонийным болтвудитом, чем доказывается принципиальная возможность вхождения кальция в структуру болтвудита.

Тот факт, что при синтезе из аммонийных растворов не был получен чисто кальциевый болтвудин, имеет свое кристаллохимическое объяснение. Среди силикатов уранила имеется ряд изоструктурных минералов группы уранофана, кристаллическая структура которых построена аналогичными (исключая бетауранотил) уранил-силикатными слоями, между которыми располагаются межслоевые катионы и молекулы воды. Если ионный радиус этих катионов меньше 1 \AA (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}), то количество молекул воды равно 4 (уранофан, складовскит, яхимовит), если больше 1 \AA , то число молекул воды сокращается до одной (калиевый болтвудит, казолит). Изменение ионного радиуса межслоевых катионов и соответственно числа молекул воды, изменяет относительную укладку слоев, характер связи между ними, что вызывает изменение координации межслоевых катиона.

Уранофан и болтвудит скорее гомеотипны, чем аналогичны по структуре, для первого характерен малый по размеру межслоевый катион Ca^{2+} — для второго — крупный катион K^{1+} . Именно поэтому в природных образованиях кальций не формирует структуру собственно болтвудита и только совместно с крупным ионом свинца образует фазу из серии болтвудит-казолит.

С аналогичным явлением мы сталкиваемся при синтезе, когда вследствие соизмеримости ионов аммония и калия происходит кристаллизация аммонийного болтвудита, причем крупный ион аммония, подобно упомянутому выше иону Pb^{2+} , провоцирует формирование и кальциевого болтвудита, но только совместно с самим ионом $(\text{NH}_4)^{1+}$.

Таким образом, экспериментально показано, что структурный тип болтвудита характерен для относительно крупных межслоевых катионов, поэтому образование кальциевой разновидности минерала реализуется при условии смешанного состава межслоевых катионов, когда партнером кальция является крупный ион, и средний ионный радиус катиона-связки обеспечивает формирования болтвудитовой кристаллической постройки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fronde! Clifford, Iti Lun.* Boltwoodite a new uranium silicate mineral. — Science, 1956, vol. 124.
2. *Honea R.M.* New data on boltwoodite an alkali uranyl silicate. — Amer. Miner., 1961, vol. 46, N 1.
3. *Черников А.А., Шашкин Д.П., Гаверилова И.Н.* Натриевый болтвудит. — Докл. АН СССР, т. 221, N 1, 1975.
4. *Копченова Е.В., Авдонин А.С., Сидоренко Г.А.* Стадийность изменения тонкодисперсного настурана в альбититах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 24. М.: Наука, 1974.
5. *Жильцова И.Г., Карпова Л.Н., Сидоренко Г.А.* и др. О двух структурных разновидностях болтвудита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. М.: Наука, 1976.