Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XXXVIII, вып. 2, 1961 г.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИНИТОВ И ГУММИТОВ[1]

В. И. Михеев

Перед рентгенометрическим исследованием ставились следующие задачи: установить аморфную или кристаллическую природу образцов; выяснить, имеются ли существенные структурные изменения для различных образцов гуммитов, обособляемых по морфологическим признакам в разновидности; выявить, по возможности, причины структурных особенностей различных образцов; дать рентгенометрические эталоны для гуммитов, сравнив их с имеющимися в литературе результатами рентгенометрических исследований этих минералов; проследить характер изменений минералов при их термической обработке.

Работа выполнялась в рентгенометрической лаборатории Федоровского института при Ленинградском горном институте в 1948 г.

Отсутствие монокристаллов в материале, подвергнутом исследованию, ограничивало возможности применения рентгенометрических методов одним методом Дебая.

Основные характеристики условий работы были следующие: рентгеновский аппарат завода «Буревестник» выпуска 1948 г. с двумя кенотронами и заземленным полюсом давал напряжение 40—50 *кв* при силе тока в рентгеновской трубке 9—10 *ма*. Источником рентгеновских лучей служила шестиоконная трубка Хаддинга с железным или медным антикатодом. Длины волн характеристического излучения K-серии для железного антикатода принимались $\lambda\alpha_{1,2} = 1{,}934$ *kX*, $\lambda_\beta = 1{,}753$ *kX*, для медного антикатода $\lambda\alpha_{1,2} = 1{,}539$ *kX*, $\lambda_\beta = 1{,}389$ *kX*.

Камеры Дебая имели расчетный диаметр пленкодержателя 46 *мм*. Столбик порошка выдавливался из стеклянного капилляра с внутренним диаметром 1 *мм* и непосредственно с помощью воска укреплялся в центре камеры. Измерение дебаеграмм производилось полумиллиметровой линейкой, относительные интенсивности линий оценивались на глаз по десятибалльной шкале, причем самой яркой линии приписывался балл 10, самой слабой — балл 1. Цель, поставленная перед настоящим исследованием, требовала высокой точности результатов, поэтому в процессе работы, как правило, помимо снимков с чистого материала производилась съемка смеси исследуемого образца с некоторым количеством страсфуртской каменной соли, размер элементарной ячейки для которой

[1] Под гуммитами в этой работе понимаются вторичные продукты изменения уранинита.

принимался $a=5{,}628$ kX. Таким образом, поправки вводились наиболее надежным способом — с помощью хлористого натрия, во всех деталях описанного в наших работах [1 и 2].

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Приводим список исследованных образцов уранинитов, гуммитов, прокаленных гуммитов и сажистых образований с ураном с указанием параметров элементарной ячейки или характеристики фазового состояния:

1. Уранинит из Иоахимсталя, Горный музей, № 334/8	Кубический, $a=5{,}42$
2. Настуран из Иоганнгеоргенштадта, Горный музей, № 334/8	Кубический, $a=10{,}78$
3. Урановая смоляная руда в натечных агрегатах из Иоганнгеоргенштадта (коллекция А. Г. Бетехтина)	Кубический, $a=5{,}37$
4. У-1 (Уранинит?)	Кубический, $a=5{,}46$
5. У-2 То же .	Кубический, $a=5{,}47$
6. У-3	Кубический, $a=5{,}44$
7. Гуммит черный (первичный) № 4	Кубический, $a=5{,}48$
8. Гуммит коричневый	Аморфный
9. Гуммит темно-красный № 1	Гексагональный, $a=7{,}68$, $c=10{,}4$.
10. Гуммит оранжевый матовый № 8	Идентичен с гуммитом темно-красным № 1
11. Гуммит оранжевый матовый № 8	Идентичен с желтым костяным гуммитом
12. Гуммит желтый костяной (коллекция П. К. Григорьева)	—
13. Гуммит желтый. № 2 . . .	Триклинный
14. Гуммит светло-желтый (вторичный)	—
15. Гуммит черный № 6а (вторичный)	
16. $M_б$ нагрет до 1000°	—
17. $M_в$ То же	—
18. $O_{жел}$ „	
19. $O_{чер}$ „	—
20. Гуммит светло-желтый, прокаленный... . . .	Моноклинный
21. Урановая чернь сажистая (коллекция П. К. Григорьева) .	—
22. Урановая чернь, карбуран? (коллекция П. К. Григорьева)	—
23. Карбуран (коллекция П. К. Григорьева) . .	—
24. Карбуран из пегматитов (коллекция П. К. Григорьева)	—

Первые три образца были сняты по двум соображениям: 1) получения надежных эталонных дебаеграмм уранинита, урановой смоляной руды (урановой смолки) и разновидностей уранинита, называемых настуранами, с тем, чтобы можно было получить отправной пункт для исследования гуммитов, которые, как известно, считаются продуктами вторичного изменения уранинита; 2) рассмотрения характера различия дебаеграмм указанных минеральных разновидностей.

Образцы 4, 5 и 6, названные соответственно У-1, У-2 и У-3, представляют собой черные со смолистым блеском тела. Они характеризуются скорлуповатым изломом, не имеют следов раскристаллизации и по внешнему виду похожи на уранинит. Каждый из образцов этой группы отбирался В. Д. Никитиным из различных шурфов, и считалось, на основании чисто внешних особенностей, что У-1, У-2 и У-3 представляют собой

непрерывный ряд последовательных изменений от совершенно черных до слегка коричневатых разностей. Перед рентгенометрическим исследованием, в частности, ставилась задача сопоставления возможных различий рентгенограмм образцов этого рода с серией уранинит-настуран и уранинит-урановая смолка.

Под номерами 7—15 представлены различные по окраске образцы гуммитов. Они представляют собой довольно разнообразные по внешнему виду и особенно по окраске продукты, обычно располагающиеся на образцах в более или менее определенном порядке. Так, центральная — внутренняя часть образца или ядро — обычно представлена плотным черным гуммитом, который постепенно переходит в коричневые разности. Первый из них (образец 7) назван гуммитом черным № 4 (первичным), второй (образец 8) — коричневым гуммитом. Коричневый гуммит опоясывается каемкой темно-красного плотного гуммита, который местами меняет свою окраску от киноварно-красной до оранжевой. Оранжевые образцы, так же как и темно-красные гуммиты, отличаются смолистым блеском, но местами оранжевые разности становятся матовыми. Плотные образования оранжевых разностей темно-красного гуммита № 1 (образцы 10 и 11) названы гуммитом оранжевым матовым.

Следующей от центра к периферии располагается зона желтого гуммита, представляющего мелкозернистый продукт ярко-желтого цвета. Эти рыхлые образования (образец 13) названы гуммитом желтым № 2. Иногда эта поверхностная зона занята сплошным ярко-желтым образованием, имеющим характер кости. В некоторых случаях такие сплошные образования нацело замещают уранинит, образуя по нему полные псевдоморфозы. Подобного рода псевдоморфозы желтого костяного гуммита по уранониту были переданы для исследования П. К. Григорьевым в образцах пегматитов (образец 12).

Перечисленные гуммиты в ходе дальнейшего воздействия извне превращаются в светло-желтый (лимонно- или серно-желтый) гуммит рыхлый порошок с редкими и небольшими включениями черных зерен. Согласно В. Д. Никитину, эти два продукта являются результатом выветривания указанных выше гуммитов и имеют вторичный характер образования.

Один из них (образец 14) назван гуммитом светло-желтым (вторичным), другой (образец 15) — гуммитом черным (вторичным) № 6а.

Из естественных продуктов были также исследованы образцы «сажистой урановой черни» и «карбурана (?), переданные П. К. Григорьевым. Кроме того, были сняты дебаеграммы с прокаленных до 1000° образцов $М_б$, $М_в$, $О_{жел}$, $О_{чер}$.

ЭТАЛОННЫЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ УРАНИНИТА И ЕГО МОРФОЛОГИЧЕСКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

Как известно, уранинит, имеющий состав UO_2, относится к кубической сингонии и имеет структуру флюорита (рис. 1) Ионы кислорода занимают позиции фтора, а ионы урана расположены подобно кальцию во флюорите. Уран имеет восьмерную координацию. Ионы кислорода располагаются по вершинам куба с размером ребра, равным половине длины элементарной ячейки, и лишь половина таких кубов из кислородов заселена ионами урана в шахматном порядке.

Если бы ионные сферы кислорода соприкасались друг с другом по направлению ребра куба, то, принимая ионный радиус кислорода $R_O = 1{,}32\ kX$, мы получили бы постоянную величину для длины элементарной ячейки $a_O = 4 \cdot 1{,}32 = 5{,}28\ kX$. Обычно же размер элементарной ячейки уранинита несколько больше и колеблется от 5,47 kX у неизмененного

уранинита до 5,35 kX урановой смолки. Таким образом, ионы урана несколько расталкивают укладку кислородных ионов по простому кубу. Принимая ребро элементарной ячейки уранинита $a = 5{,}47\ kX$, получаем для $R_U + R_O = 5{,}47\ \sqrt{3} \cdot \frac{1}{4} = 2{,}37\ kX$, что соответствует сумме эффективных радиусов урана $R_U = 1{,}05\ kX$, и кислорода $R_O = 1{,}32\ kX$. Из этого рассмотрения можно сделать вывод, что структура уранинита представляет собой плотную (но не плотнейшую) укладку ионных сфер U^{4+} и O^{2-} флюоритового типа.

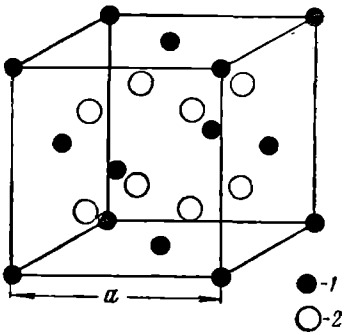


Рис. 1. Структура уранинита: *1* — уран; *2* — кислород; a — $5{,}47kX$

Естественные уранинитy из различных месторождений, как уже упоминалось, показывают некоторые колебания в размерах элементарной ячейки. В табл. 1 приведена серия определений этой постоянной решетки, сделанных рядом авторов на различном материале. К этим определениям надо относиться критически, во-первых, потому, что часть из них сделана давно, когда еще не было разработано достаточно точных способов определения констант решетки, и, во-вторых, потому, что авторы применяли различную методику расчета дебаеграммы и разные способы, часто неполные, введения поправок. Тем не менее можно сделать интересный вывод, что наибольшие значения ребра ячейки получаются для чистого, не подвергнувшегося разложению материала. Наименьшие размеры наблюдались для урановой смолки в натечных агрегатах.

Таблица 1

Размеры элементарных ячеек различных уранинитов

Размер элементарной ячейки, kX	Образец	Автор	Год исследования
$5{,}4_{7\pm4}$	Искусственно получен из UO_3 нагреванием до 1200° в водородном пламени	В. М. Гольдшмидт и Л. Томассен [4]	1923
$5{,}4_{7\pm4}$	Бреггерит из Клаусталя, Рааде	Те же	1923
$5{,}4_{7\pm4}$	Клевеит, Арендаль, Норвегия		1923
5,48	Месторождение неизвестно	А. Е. Ван-Аркель [8]	1924
5,47	Шинколобве, Катанга	А. Шоел и В. Билье [7]	1943
5,42—5,45	Урановая смолка	В. М. Гольдшмидт и Л. Томассен [4]	1923
$5{,}45_{4\pm6}$	Октаэдрические кристаллы из пегматитов Хаддам, Некк, Коннектикут	Е. Ингерсон [5]	1938

Урановая смолка, помимо уменьшения размеров элементарной ячейки по рентгенограмме Дебая, отличается от уранинита еще тем, что вследствие малых размеров кристаллических частиц (от 10^{-4} до 10^{-7} *см*) дает более или менее размытые линии.

Изменение размеров элементарной ячейки для уранинитов могло быть вызвано несколькими причинами: 1) различными условиями образования; 2) примесями; 3) изменением химического состава уранинита; 4) степенью дисперсности. Однако пока еще не удалось найти определенных закономерностей.

Изменения, связанные с различной температурой образования, обычно невелики и не могут объяснить довольно больших колебаний, наблюдающихся для различных образцов уранинита от 5,47 до 5,37 *kX*.

Для уранинита выделяется четыре основных типа месторождений [3].

1. Гранитные и сиенитовые пегматиты. Уранинит встречается в мелких, плохо различимых или сплошных образованиях без формы, но никогда не имеет колломорфной структуры. Обычный парагенезис: циркон, турмалин, монацит, тухолит, часто с редкоземельными и тантало-ниобиевыми минералами.

2. Высокотемпературные гидротермальные касситеритовые жилы: уранинит в виде колломорфных корок (урановая смолка) вместе с касситеритом, пиритом, халькопиритом, арсенопиритом, галенитом и Co—Ni—Bi—As-минералами.

3. Гидротермальные Co—Ni—Bi—Ag—As-жилы, образованные при средних температурах. Уранинит находится в виде колломорфных масс в ассоциации с пиритом, халькопиритом, галенитом, карбонатами, баритом, флюоритом, самородным висмутом, серебром и другими минералами серебра, смальтин-хлоантитом, никелином и другими соединениями.

4. Гидротермальные сульфидные жилы, образованные при средних температурах без Co—Ni-минералов. Уранинит встречается в колломорфных корках с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом и другими минералами.

Однако систематического рентгенометрического исследования уранинита по типам месторождений сделано не было, и пока нельзя связывать изменение ребра ячейки с характером месторождения.

Изоморфные замещения одного элемента с меньшим ионным радиусом другим, имеющим бо́льшие размеры ионной сферы в ионных структурах, образующих плотную упаковку шаров, неизбежно приводят к увеличению размера элементарной ячейки. Мы могли иметь в виду подобного рода замещения, например урана торием, присутствие которого нередко отмечается анализами. Четырехвалентный торий Th^{4+} имеет ионный радиус 1,10 *kX*, в связи с чем размер элементарной ячейки торианита ThO_2, имеющего также структуру флюорита, несколько больше размера ячейки уранинита и составляет 5,61 *kX* (как и в структуре уранинита для торианита сумма ионных радиусов $R_{Th} + R_O = 1{,}10 + 1{,}32 = 5{,}61\sqrt{3}\ \frac{1}{4}\ kX$). Примесь тория может объяснить лишь увеличение ячейки уранинита сверх 5,47 *kX* и не объясняет уменьшения этой величины. Естественный уранинит почти никогда не имеет состава чистой двуокиси урана UO_2, обычно он всегда содержит много UO_3, которая возникает вследствие окисления. Предполагается, что UO_3 и UO_2 в структурном отношении идентичны, т. е. что четырех- и шестивалентный уран занимает одни и те же позиции в структуре. Избыток же кислорода в окисленном уранините находится в виде твердого раствора. Но до сих пор нет достаточно убедительных рентгенометрических данных, которые бы доказывали вышеуказанное положение. Вообще можно думать, что шестивалентный уран должен иметь меньший ионный радиус, чем четырехвалентный, что может быть и приводит к уменьшению раз-

меров элементарной ячейки в окисленных уранинитах. Систематического же исследования в этом отношении проделано не было и эти соображения остаются предположительными.

Особенно непонятно предположение о твердом растворе избытка кислорода в уранините. Внедрение большого иона кислорода вызвало бы большие изменения структуры, так как в ней нет достаточно больших пустых промежутков. Замещение же части ионов урана кислородом тоже должно сопровождаться значительным увеличением размеров решетки уранинита и изменением ее симметрии. В то же время до с произведенные исследования окисленных уранинитов устанавливали лишь некоторое уменьшение размеров ячейки и резкое понижение плотности от 10 до 8 и даже 6,5 для колломорфных разностей [3]. Сопоставление химических анализов различных уранинитов с их плотностью не обнаруживает определенной зависимости плотности от количества UO_3, т. е. от степени окисления уранинита. Вместе с тем бросается в глаза уменьшение плотности с возрастанием содержания воды, которое доходит в некоторых образцах почти до 5 вес. %. Эта зависимость имеет характер закономерности и выражена кривой на диаграмме рис. 2.

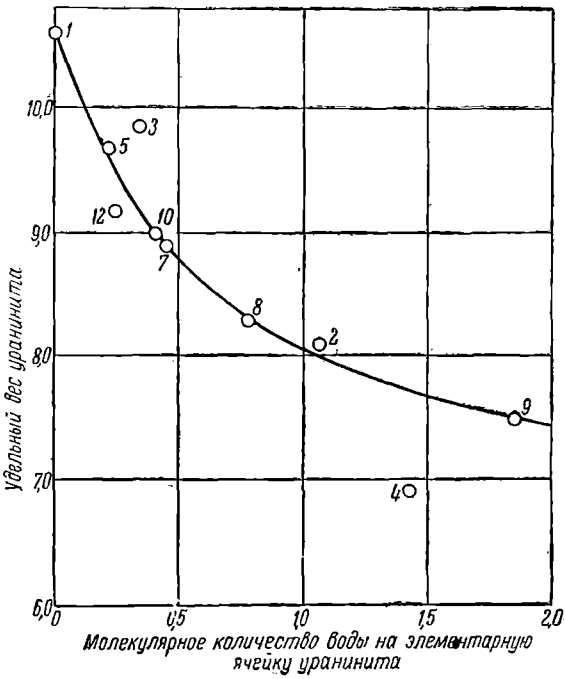


Рис. 2. Зависимость удельного веса уранинитов от содержания в них воды. Молекулярные количества H_2O отнесены на элементарную ячейку, которая содержит четыре молекулы UO_2

Исходными материалами для этой диаграммы послужили удельные веса и химические анализы, приведенные в седьмом издании «Минералогии» Дэна [3]. Вычисленные по ним молекулярные количества окислов, присутствующие в заметных количествах, приведены в табл. 2, причем сумма молекулярных количеств во всех анализах принята за 4000. Из десяти принятых в расчет образцов семь ложатся почти точно на плавную кривую диаграммы (см. рис. 2). Из трех образцов, отклоняющихся от кривой, два (точки *3* и *4*) имеют неполные анализы, кроме того, образец 4, имеющий значительное отклонение от кривой, содержит более 4,5% примесей, которые, вероятно, и обусловили снижение плотности этого образца. Полное выполаживание кривой наступает при значении абсциссы, несколько большем 2,00, и, вероятно, соответствует разрушению решетки уранинита и переходу его в метамиктное состояние. Об этом же свидетельствует и низкий удельный вес урановых смолок, которые располагаются в правой части кривой — в области ее значительного выполаживания. Надо заметить, что уже в урановых смолках намечается переход в метамиктное состояние, которое может быть обнаружено на дебаеграммах по размытости линий.

Таблица

Молекулярный состав и удельный вес уранинитов из различных месторождений

Окисел	Молекулярный состав образцов, взятых по Дэна [3]									
	1	3	5	12	10	7	8	2	9	4
UO_2	2900	2195	2060	1835	1451	1661	1540	2100	567	1741
UO_3	935	1080	1390	1010	1142	1110	681	850	926	630
PbO	—	159	330	765	487	420	428		319	229
TR_2O_3	165	—		62	122	52	341		248	—
ThO_2	—	225		82	404	234	237		115	
H_2O	—	341	220	248	392	433	773	1050	1825	1400
Удельный вес	10,63	9,733	9,660	9,182	9,062	8,893	8,29	8,086	7,49	6,89

Примечание: *1* — Пласе-де-Гваделупа, Чигуагуа, Мексика (среднее из двух анализов); *3* — Брэнчвилл, Коннектикут; *5* — Шинколобве, Катанга; *12* — рудник Ингерсолл, округ Пеннингтон, Южная Дакота; *10* — Вильберфорс, округ Галибуртон, Онтарио; *7* — Бреггерит из рудника Густава, Оннерод, Норвегия (среднее из двух анализов); *8* — нивенит из месторождения Баринтер-Хилл, округ Ллано, Техас; *2* — урановая смолка, Блэк-Хоук, округ Джилпин, Колорадо (среднее из двух анализов); *9* — Арендаль, Норвегия; *4* — урановая смолка, Иоганнгеоргенштадт, Саксония.

Само по себе небольшое добавление воды (до 4,5 вес. %) не может резко снизить плотности уранинита, и, по-видимому, одновременно с внедрением воды в решетку уранинита происходит частичный вынос урана. Каким-то образом количество вынесенного урана связано с количеством внедрившейся воды или гидроксила. Вынесение значительного количества урана связано с привносом воды и сопровождается, с одной стороны, повышением валентности оставшейся в решетке части урана (до шестивалентного), а с другой стороны, приводит к постепенному разрушению решетки. Разрушение кристаллической решетки вначале вызывает образование отдельных блоков очень маленьких размеров (10^{-4}—10^{-7} *см*) с сохранившейся структурой, а затем — метамиктное состояние. В этом новом гелеобразном состоянии дальнейший привнос воды не сопровождается выносом урана, вследствие чего плотность минерала остается почти неизменной. В первый период привноса вода входила в решетку (до 5—6 вес. %), что соответствует на рис. 2 абсциссе со значением около 2,00, т. е. когда отношение $H_2O : [RO_2 + RO_3 + R_2O_3] = 1\ 1$; после же создания геля вода располагалась между молекулами трехокиси урана. В этом метамиктном состоянии имеется аналогия с жидким раствором. В последующем процессе гидратации происходит образование нового устойчивого соединения $UO_3 \cdot H_2O$, сопровождающегося созданием новой кристаллической структуры и скачкообразным изменением плотности. Если процесс гидратации идет дальше, то это может привести вначале к поглощению некоторых количеств воды в решетку с понижением плотности. В отличие от предыдущего этапа, это понижение должно быть незначительным, так как весь уран находится в шестивалентном состоянии и в большом количестве не выносится. При достижении стехиометрических отношений $H_2O : UO_3 = 2 : 1$ происходит

новая перестройка решетки с образованием нового минерала, например $UO_3 \cdot 2H_2O$ или другого $mUO_3 \cdot nH_2O$, где m и n — целые и небольшие числа.

Предложенная схема изменений уранинита хотя и выражена здесь лишь в общих чертах, согласуется со многими явлениями, сопровождающими вторичные изменения, которые до сих пор не находили ясного объяснения. Она, в частности, дает объяснение: 1) уменьшению плотности измененных или окисленных уранинитов; 2) постепенному переходу уранинита в метамиктное состояние через распад кристаллической структуры на мельчайшие блоки с сохранившейся структурой; 3) устойчивости решетки типа флюорита, несмотря на переход четырехвалентного урана в шестивалентный; 4) большому разнообразию продуктов разрушения уранинита — гуммитов; 5) их концентрическому и последовательному расположению вокруг первичного ядра; 6) возможности образования более богатых водой гуммитов непосредственно из уранинита, минуя промежуточные стадии — при быстрых процессах гидратации; 7) совместному нахождению различных гуммитов как продуктов единого процесса гидратации; 8) возможности метамиктного или аморфного состояния для отдельных членов этой непрерывной серии изменений при переходе от одного кристаллически определенного члена ряда к другому; 9) сходству кристаллической решетки продуктов изменения со структурой исходного материала; 10) наличию во многих продуктах изменения уранинита посторонних примесей: SiO_2, щелочей, щелочных земель и т. д.

Перейдем к описанию эталонных дебаеграмм уранинита и его морфологических разновидностей.

Для эталонной дебаеграммы уранинита был снят наиболее неизмененный уранинит из Горного музея (№ 334/8) из рудника Элиас близ Иоахимсталя (Богемия), представляющий собой плотный штуф смоляно-черного цвета. Величины межплоскостных расстояний $\frac{d}{n}$, относительные интенсивности линий и им соответствующие индексы плоских сеток *hkl* для этого образца даны в табл. 3.

Таблица 3

Дебаеграмма уранинита из рудника Элиас (Богемия)

Номер линии	*hkl*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	*hkl*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	111β	1	(3,428)	3,108	9	320	1	1,494	(1,354)
2	111	6	3,112	(2,821)	10	400	2	1,358	(1,231)
3	200	5	2,698	(2,446)	11	331	4	1,246	(1,129)
4	220β	2	(2,113)	1,915	12	420	4	1,213	(1,099)
5	220	8	1,917	(1,737)	13	332	2	1,149	(1,047)
6	311β	2	(1,806)	1,637	14	224	4	1,105	(1,002)
7	311	8	1,634	(1,481)	15	511, 333	3	1,043	(0,945)
8	222	2	1,564	(1,417)					

Если принимать в расчет лишь линии, полученные при больших углах отблеска (дающие наиболее точные значения для межплоскостных расстояний), то получается для ребра элементарной ячейки величина $a = 5{,}42_{2\pm2}kX$. Следует обратить внимание на то, что на рентгенограмме уранинита из рудника Элиас имеются две линии (*9* и *13*, табл. 4), индексы которых не удовлетворяют условию центрогранной решетки уранинита (h, k и l — все либо четные, либо нечетные). Обе линии очень слабые и могут быть названы сверхструктурными. Они свидетельствуют

о некоторых нарушениях решетки, связанных либо с внедрением новых частиц, либо с перегруппировкой входящих в структуру ионов. Это позволяет сделать вывод о начавшемся процессе окисления исследуемого образца, который, несомненно, идет параллельно с процессом гидратации. О значительном вторичном изменении образца из рудника Элиас свидетельствует и уменьшение размера элементарной ячейки. Как уже указывалось, для чистой двуокиси урана, еще не подвергшейся изменению, мы принимаем вслед за Гольдшмидтом $a = 5{,}47$ kX. Для исследуемого образца ребро элементарной ячейки приблизительно на 1% меньше, $a = 5{,}42$ kX.

За эталон настурана был взят образец № 334/3 из главного собрания коллекций Горного музея из рудника Иоганнгеоргенштадт (Саксония). Он представляет собой сплошные и скорлуповатые агрегаты черного цвета со смоляным блеском и хотя не является типичным настураном, но из всех образцов Горного музея наиболее близок к нему по своим морфологическим признакам.

Рентгенометрические данные для настурана, полученные из его дебаеграммы, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Дебаеграмма настурана

Номер линии	hkl	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	hkl	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	222β	1	(3,442)	3,120	11	622	10	1,629	(1,477)
2	222	9	3,121	(2,829)	12	631	2	1,591	(1,442)
3	320	3	3,008	(2,727)	13	444	3	1,559	(1,414)
4	400	3	2,696	(2,444)	14	800, 622	1	1,359	(1,232)
5	410, 322	2	2,615	(2,371)	15	751, 551	3	1,245	(1,129)
6	440β	4	(2,097)	1,900	16	662	5	1,237	(1,121)
7	600β, 442β	1	(1,980)	1,794	17	840	6	1,206	(1,093)
8	440	10	1,903	(1,725)	18	911, 753	5	1,182	(1,072)
9	443; 530	6	1,853	(1,679)					
10	600; 442; 622β	8	1,793	(1,625)					

Сравнение величин $\frac{d}{n}$ (табл. 3 и 4) показывает, что большинство линий дебаеграммы настурана соответствует по своему положению линиям уранинита. Однако шесть линий (3, 5, 9, 12, 15 и 18), среди которых имеются довольно интенсивные, являются избыточными по сравнению с уранинитом и не индицируются при величине ребра элементарной ячейки уранинита.

Если все же считать кристаллическую решетку настурана кубической, то для всех линий порошкограммы возможно индицирование при величине ребра ячейки 10,8 kX, близкой к удвоенной ячейке уранинита. Полученные таким образом индексы hkl приведены в табл. 4. Стало быть, упомянутые выше избыточные линии являются сверхструктурными линиями решетки уранинита. Большое количество избыточных линий и их довольно высокая интенсивность свидетельствуют о значительно большем изменении решетки типа флюорита, чем это наблюдалось для уранинита. Имея в виду высказанные выше предположения о характере изменения кристаллической решетки уранинита в ходе его вторичных изменений (связанные с гидратацией), для настурана надо ожидать меньших размеров элементарной ячейки по сравнению с уранинитом.

Вычисления показывают, что ребро удвоенной ячейки исследованного настурана составляет $a = 10{,}78_{4\pm4}$ kX или, в соответствии с ячейкой уранинита, $a = 5{,}392$ kX, что значительно меньше ребра ячейки уранинита из рудника Элиас.

В качестве эталона урановой смолки был снят образец из Иоганнгеоргенштадта, любезно предоставленный для исследования А. Г Бетехтиным. Образец представлял собой типичную «стеклянную голову» со скорлуповатым сложением смоляно-черного цвета. Натечные агрегаты этого образца, очень похожие на аналогичные образования бурого железняка, на редкость хорошо выраженные здесь, свидетельствовали о типичной урановой смолке.

Две дебаеграммы этого образца были сняты при медном и железном излучении рентгеновской трубки. Несмотря на несколько бо́льшую экспозицию по сравнению со снимками уранинита, на рентгенограммах получились довольно слабые линии, которые по расположению соответствовали наиболее интенсивным линиям дебаеграммы уранинита. Все линии дебаеграммы урановой смолки очень размыты, что свидетельствует о сильной дисперсности исследованного образца. Величина ребра элементарной ячейки получилась равной $a = 5{,}37_{2\pm4}$ kX. Средняя квадратическая ошибка 0,004 kX здесь была в два раза больше, чем для предыдущих образцов, что обусловлено меньшей точностью измерений вследствие размытости линий. Весьма малый размер элементарной ячейки дает основание для возникновения сверхструктурных линий, которые вовсе незаметны на снимке, потому что и «законные» линии слабые и размытые. По этой причине на фоне вуали на дебаеграмме видны лишь одни линии, соответствующие уранините.

Суммируя результат исследования различных уранинитов, взятых в качестве эталонов, можно сказать следующее:

1. Чистая двуокись урана и неизменный уранинит в кристаллах характеризуются дебаеграммой с четко образованными линиями и наибольшими размерами элементарной ячейки $a = 5{,}47-5{,}48$ kX *

2. Уранинит, подвергшийся изменению вследствие процессов окисления и гидратации, имеет меньшую по размерам элементарную ячейку В частности, образец уранинита, плотного сложения без скорлуповатого строения, имеет $a = 5{,}42$ kX. При таком ребре элементарного куба (или, лучше сказать, при той стадии изменения уранинита, когда его ячейка уменьшается до 5,42 kX) наблюдается появление слабых линий, противоречащих условию центрогранной решетки, т. е. появлению сверхструктурных линий, индицирующихся при тех же размерах элементарной ячейки.

3. Дальнейший процесс изменения уранинита приводит к еще большему уменьшению размеров элементарной ячейки — до 5,40—5,39 kX, которое сопровождается возникновением большого числа довольно интенсивных сверхструктурных линий, индицирующихся при удвоенном размере ячейки. Образцы этой группы имеют плотное сложение и слабо выраженное скорлуповатое строение.

4. Крайним членом этого ряда является урановая смолка в типичных натечных агрегатах. Такие образцы характеризуются дальнейшим уменьшением элементарной ячейки $a = 5{,}37$ kX и дебаеграммы их характеризуются слабыми и размытыми линиями. Конечно, можно урановую смолку и не рассматривать как крайний член непрерывного ряда изме-

---

* Следует иметь в виду, что значительная примесь ThO_2 к уранините может увеличить размеры ячейки. Для чистой двуокиси тория $a = 5{,}61$ $кX$, для уранистого ториана $a = 5{,}57$ $кX$. На искусственных препаратах был получен непрерывный изоморфный ряд между ThO_2 и UO_2.

Таблица 5

Характер последовательных процессов окисления уранинита

Характер изменения	Уранинит	Уранинит первой стадии изменения	Сильно измененный уранинит—настуран	Очень сильно измененный уранинит	Уранинит в метамиктном состоянии как конечный член ряда вторичных изменений
Характер агрегатов первичных образований	Свежие кристаллы из пегматитов	Сплошные первичные образования без признаков скорлуповатой структуры из гидротермальных жил высокой температуры	Сплошные образования с признаками скорлуповатой структуры из гидротермальных жил средней температуры	Урановая смолка в типичных скорлуповатых агрегатах из гидротермальных сульфидных жил средней температуры	
Химический состав	Чистый UO_2	$UO_2 : UO_3$ = примерно 2:1 Вода до 1%	$UO_2 : UO_3 = 3 : 2$ Вода до 1,5%	$UO_2 : UO_3 = 1\ 1$ Вода до 5%	$UO_2 \ll UO_3$ Вода больше 5%
Изменение плотности	9,5	9,5—8,9	8,9—8,0	8,0—6,9	6,9—6,5
Характер дебаеграммы	Четкие линии	Четкие линии. Наличие сверхструктурных линий, индицирующихся при тех же размерах решетки	Наличие большого числа сверхструктурных линий, индицирующихся при удвоенных размерах решетки	Размытые и слабые линии	Отсутствие линий на дебаеграмме
Размер элементарной ячейки, kX	1: 5,47; 5,48	2: 5,45; 5,46	3: 5,43; 5,44	4: 5,41; 5,42	5,39; 5,40; 5,37; 5,38; 5,36

Примечание: 1—искусственный UO_2; 2—уранинит из Иоахимсталя; 3—настуран из Иоганнгеоргенштадта; 4—урановая смолка из Иоганнгеоргенштадта.

нений уранинита и считать ее первичным образованием. Но в этом случае ее образование должно происходить в таких условиях, которые предполагают активное участие воды и возможность гидратации в момент отложения смолки. Такой вывод согласуется с тем, что урановая смолка особенно характерна для гидротермальных процессов рудообразования, происходящих при средних температурах, и никогда не встречается в пегматитах.

5. Дальнейшее развитие процессов окисления и гидратации должно приводить к полному разрушению структуры уранинита и переводу его в метамиктное состояние. В этом случае на дебаеграмме мы не получим никаких интерференционных линий.

Табл. 5 наглядно показывает сделанные выводы, хотя и не предусматривает многих важных частностей вследствие своей схематичности. Этой таблицей, так же как и выводами, можно пользоваться лишь с большой осторожностью. Надо помнить, что для ее уточнения и детализации необходимы систематические рентгенометрические и химические исследования, для которых у нас не было ни возможности, ни средств. В нашем распоряжении были данные рентгенометрии только для четырех образцов и полностью отсутствовали химические анализы этих образцов, поэтому табл. 5 представляет собой лишь весьма грубый эскиз, который дается здесь лишь как наметка, как рабочая гипотеза для последующих исследований. Тем не менее она может оказаться полезной при решении многих вопросов, связанных с процессами изменения уранинита и образования руд урана.

ОБРАЗЦЫ У-1, У-2 И У-3

Все три образца У-1, У-2 и У-3 были сняты с медным излучением и дали почти одинаковые дебаеграммы, сходные с дебаеграммой уранинита. Как видно из табл. 6, эти три рентгенограммы имеют большое сходство. Все линии легко индицируются и позволяют довольно точно определить размер кубической ячейки для каждого из трех образцов. Для образца У-1 $a = 5{,}46_{2\pm2}$ kX, для У-2 $a = 5{,}47_{1\pm2}$ kX, для У-3 $a = 5{,}44_{8\pm2}$ kX. По данным табл. 5, У-2 и У-1 являются почти неизмененным ураниитом, а образец У-3, по-видимому, подвергся некоторому вторичному изменению, соответствующему первой стадии, указанной в табл. 5.

Таблица 6

Номер линии	hkl	У-1			У-2			У-3		
		I	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	111β	2	(3,483)	3,144	2	(3,496)	3,156	3	(3,501)	3,160
2	111	8	3,141	(2,835)	9	3,174	(2,865)	9	3,170	(2,861)
3	200β	1	(3,023)	2,728	—	—	—	1	(3,023)	2,728
4	200	7	2,726	(2,460)	8	2,721	(2,456)	8	2,729	(2,463)
5	220β	4	(2,130)	1,922	3	(2,141)	1,933	4	(2,140)	1,931
6	220	10	1,930	(1,742)	10	1,932	(1,743)	10	1,925	(1,738)
7	300; 311β	4	(1,818	1,641	4	(1,827	1,649	4	(1,820)	1,643
8	222β	—	—	—	2	(1,738)	1,569	2	(1,739)	1,570
9	311	10	1,646	(1,485)	10	1,650	(1,489)	10	1,640	(1,480)
10	222	5	1,577	(1,423)	6	1,578	(1,424)	6	1,570	(1,417)
11	331β	2	(1,383)	1,253	1	(1,381)	1,246	3	(1,385)	1,250
12	400	3	1,366	(1,233)	6	1,354	(1,231)	6	1,361	(1,228)

Номер линии	hkl	У-1			У-2			У-3		
		i	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
13	331	9	1,255	(1,133)	9	1,257	(1,134)	9	1,250	(1,128)
14	420	9	1,222	(1,103)	9	1,222	(1,103)	9	1,217	(1,098)
15	322; 333β; 511β	2	(1,164)	1,050	2	(1,166)	1,053	3	(1,160)	1,047
16	422	9	1,1174	(1,0085)	9	1,116	(1,008)	9	1,112	(1,003)
17	333; 511	9	1,0524	(0,9498)	10	1,053	(0,9506)	9	1,048	(0,9460)
18	531β	1	(1,0221)	0,9225	—	—	—	2	(1,026)	0,926
19	951; 773	—	—	—	2	1,022	(0,9225)	—	—	—
20	600β	—	—	—	—	—	—	1	(1,006)	0,908
21	440	2	0,9680	(0,8736)	5	0,9678	(0,8735)	5	0,9639	(0,8700)
22	531	10	0,9246	(0,8345)	10	0,9266	(0,8363)	8	0,9228	(0,8329)
23	600	9	0,9112	(0,8224)	7	0,9107	(0,8211)	7	0,9087	(0,8202)
24	620	8	0,8650	(0,7807)	7	0,8660	(0,7816)	7	0,8629	(0,7788)
25	711β; 551β	1	(0,8483)	0,7656	—	—		2	(0,8447)	0,7624
26	533	8	0,8352	(0,7538)	—	—		6	0,8333	(0,7521)
27	622	8	0,8248	(0,7444)	—	—	—	6	0,8228	(0,7426)
28	621; 540; 443	—	—	—	6	0,8544	(0,7711)	—	—	—

ОБРАЗЦЫ ГУММИТОВ. ЧЕРНЫЙ № 4 (ПЕРВИЧНЫЙ) И КОРИЧНЕВЫЙ ГУММИТЫ

Гуммит черный № 4 (первичный) дал дебаеграмму, аналогичную уранините Из табл. 7, где приведены результаты обработки этого снимка, видно, что из 20 линий, полученных при медном излучении, 18 хорошо индицируются в предположении уранинитовой структуры. Вычисленное по этим индексам ребро элементарной ячейки оказалось $a = 5{,}48_{5\pm2}\ kX$. Две линии — 15 и 19, имеющие слабую интенсивность, не индицируются при указанном параметре и поэтому должны считаться сверхструктурными. При удвоении элементарной ячейки для обеих линий подбираются кристаллографические плоскости, хотя и со сложными индексами.

Таблица 7

Дебаеграмма черного гуммита № 4 (первичного)

Номер линии	hkl		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	hkl		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	111β	3	(3,501)	3,160	11	420	9	1,224	(1,105)
2	111	9	3,170	(2,861)	12	332; 333β; 511β	2	(1,170)	1,056
3	200	8	2,740	(2,472)	13	422	8	1,121	(1,011)
4	220β	3	(2,148)	1,938	14	333; 511	8	1,056	(0,952)
5	220	10	1,939	(1,750)	15		3	0,9480	(0,8556)
6	300; 311β	3	(1,834)	(1,655	16	531	8	0,9276	(0,8372)
7	311	10	1,653	(1,500)	17	600	6	0,9141	(0,8250)
8	222	4	1,583	(1,428)	18	620	7	0,8661	(0,7817)
9	400; 420β	4	(1,369)	1,235	19	—	3	0,8334	(0,7522)
10	331	9	1,258	(1,136)	20	622	5	0,8260	(0,7455)

Появление сверхструктурных линий на дебаеграмме черного гуммита № 4 заставляет относить этот образец к измененному уранониту, в то же время большой параметр его элементарной ячейки не согласуется этим предположением. Возможно, возрастание ребра ячейки производится примесью ThO_2 в исследуемом образце, что может быть подтверждено лишь химическим анализом.

Сходство дебаеграммы образца гуммита черного № 4 (первичного) с дебаеграммой уранинита, несомненно, доказывает неправильность его названия: гуммит черный № 4 (первичный) следует называть уранинитом, имеющим признаки окисления.

Гуммит коричневый не дал никаких линий на снимке. Коричнево-черный цвет этого образца и то, что он всегда располагается во внутренних участках гуммитовых образований, позволяют его считать уранинитом в метамиктном состоянии. Для метамиктного уранинита следовало бы вообще дать иное название: не называть его уранинитом, а, например, метауранинитом.

ТЕМНО-КРАСНЫЙ ГУММИТ № 1

Темно-красный гуммит № 1 дал четкую дебаеграмму со своеобразной схемой расположения интерференционных линий, что свидетельствует о его самостоятельной кристаллической структуре, отличной от структуры уранинита. Табл. 8 межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий дебаеграммы темно-красного гуммита может являться эталоном для будущих идентификаций гуммитов.

Таблица 8

Дебаеграмма темно-красного гуммита № 1

Номер линии	*hkil*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линий	*hkil*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
	$000\bar{3}\beta$	2	(3,845)	3,485	16	$30\bar{3}6$	5	1,350	(1,223)
	0003	9	3,452	(3,129)	17	$32\bar{5}4$	7	1,309	(1,187)
3	$11\bar{2}2; 10\bar{1}2$	10	3,091	2,801	18	$33\bar{6}0$	8	1,285	(1,164)
4	$21\bar{3}1$	4	2,448	(2,219)	19	$42\bar{6}2$	4	1,224	(1,110)
5	?	1	2,323	2,106	20	$50\bar{5}4; 51\bar{6}1$ и др.	4	1,186	(1,075)
6	$10\bar{1}5\beta$	2	(2,198)	1,992					
7	$22\bar{4}0\beta$	3	(2,118)	1,920					
8	$10\bar{1}5$	8	1,997	(1,810)	21	$000\bar{9}; 21\bar{3}8$	1	1,151	(1,043)
9	$22\bar{4}0$	10	1,918	(1,738)	22	$42\bar{6}4; 32\bar{5}6; 10\bar{1}9$	9	1,138	(1,031)
10	$31\bar{4}2$	9	1,731	(1,569)					
11	$22\bar{4}3$	8	1,677	(1,520)	23	$50\bar{5}5; 303\bar{8}$	1	1,124	(1,109)
12	$40\bar{4}1$	1	1,634	(1,481)	24	$33\bar{6}5; 43\bar{7}0$	2	1,095	(0,992)
13	$11\bar{2}6; 22\bar{4}4$	5	1,549	(1,404)	25	$60\bar{6}2$	2	1,082	(0,981)
14	$32\bar{5}1$	5	1,509	(1,368)					
15	$11\bar{2}7; 31\bar{4}5$	5	1,384	(1,255)	26	$43\bar{7}3$	2	1,044	(0,940)

При сравнении дебаеграмм темно-красного гуммита № 4 и образца, обладающего структурой уранинита (например, дебаеграммы этого гум-

мита и урановой смолки, снятых при одном и том же железном антикатоде), обнаруживаются любопытные соотношения. Наиболее интенсивные линии обоих образцов возникают приблизительно в одних и тех же областях дебаеграммы (т. е. приблизительно одинаковых межплоскостных расстояниях или углах отблеска), но вместо одной яркой линии уранинитовой структуры в некоторых случаях появляются две довольно интенсивные линии темно-красного гуммита, лежащие близко друг к другу. Так, например, вместо линии 111 на дебаеграмме уранинита появляются две довольно яркие линии темно-красного гуммита 2 и 3, вместо 220 — две интенсивные линии — 8 и 9, вместо 311 — две интенсивные линии 10 и 11 и одна слабая 12. По мере передвижения к внешнему краю дебаеграммы установление соответствия их с линиями уранинита становится менее определенным, неоднозначным, но все же ясно видно, что общее число линий дебаеграммы темно-красного гуммита больше, чем для уранинита. Такое расщепление линий уранинита при переходе к темно-красному гуммиту, несомненно, связано с деформациями его кристаллической решетки. Деформация же эта состоит в изменении размеров элементарной ячейки, в изменении углов между координатными осями и в соответствующем понижении симметрии.

Если бы были известны характер и величина деформации, то стали бы известными не только сингония, но и размеры элементарной ячейки деформированной структуры. Но как можно установить деформацию? На этот важный вопрос мы дадим ответ несколько позже, а сейчас остановимся на общих приемах расчета дебаеграммы.

Метод Дебая, или метод порошка, потому широко применяется в минералогии, геологии, химии, металлургии и других областях науки, что он дает список наиболее важных отражений, из которых каждое характеризуется точной (до единицы третьего после запятой знака килоикса) величиной межплоскостного расстояния (тесно связанного с положением линии отражения на снимке) и относительной величиной интенсивности линий, оцениваемой на глаз. Такой по возможности полный список, своего рода константа данной кристаллической структуры, служит средством для идентификации минералов и основой для построения рентгенометрического определителя минералов. Для определения же структуры кристалла, начальная стадия которого состоит в установлении размеров и формы элементарной ячейки, а также сингонии структуры, используются другие рентгенометрические методы исследования, требующие обязательного наличия монокристалла, по возможности хорошо ограненного. Это необходимо для того, чтобы привязать те или иные отражения $\left(\text{или межплоскостные расстояния } \frac{d}{n}\right)$ к определенным кристаллографическим плоскостям (граням кристалла) или направлениям (ребрам кристалла). В методе Дебая список величин $\frac{d}{n}$, несмотря на большую точность, остается непривязанным к кристаллографическим плоскостям или элементарной ячейке. Именно в этой привязке и состоит индицирование дебаеграммы — определение индексов символа плоской сетки, дающей ту или иную линию на снимке. Если заранее не известна сингония исследуемого образца, то индицирование становится надежным лишь для кубических веществ. В этом случае задача индицирования сводится к решению системы n уравнений (n — число линий на дебаеграмме) с $(3n+1)$ неизвестными (при 10 линиях на снимке получаем 10 уравнений, содержащих 31 неизвестное). Решение подобного рода задач осуществляется путем подбора, с учетом того, что из $(3n+1)$ неизвестных три обязательно квадраты целых чисел и лишь одно a — ребро

куба — может иметь произвольное значение. Повторим, что для кубической сингонии при не очень больших значениях a (практически до 12—15 kX) задача индицирования решается вполне однозначно (при условии, что кристаллическая структура не изменена какими-либо важными причинами). Так, в частности, она была решена для всех описанных выше образцов со структурой типа флюорита (часть которых, как мы и видели, имеет следы существенных вторичных изменений) Для кристаллов средних сингоний (тетрагональной, гексагональной и тригональной) определение размеров элементарной ячейки (особенно если заранее не известна сингония исследуемого объекта) встречает почти непреодолимые трудности и не приводит к надежным результатам. Индицирование в этом случае сводится к решению системы n уравнений с $(3n+2)$ неизвестными, где n — число линий на дебаеграмме. Для облегчения подбора при индицировании дебаеграмм кристаллов средних сингоний предназначены диаграммы Гелля, но даже с помощью этих диаграмм решение задачи проблематично.

В ромбической сингонии n уравнений, $(3n+3)$ неизвестных индицирование становится возможным лишь при известных размерах элементарной ячейки. В этом случае главная цель индицирования, состоящая в определении размеров ячейки, не может быть разрешена, если для индицирования наперед требуется знание размеров ячейки. Индицирование дебаеграмм ромбических веществ имеет смысл лишь для целей уточнения основных параметров ячейки.

Графические способы индицирования дебаеграмм ромбических веществ, требующие специальной машины (способ Эберта [6]) не только трудно осуществимы, но и малонадежны. Для индицирования дебаеграмм моноклинных и триклинных веществ до сих пор вообще не было предложено никаких способов или приемов. Что касается вопроса об определении сингонии вещества по дебаеграмме, то так как решение этого вопроса зависит от возможностей осуществления надежного индицирования линий дебаеграммы, сингония вещества в методе Дебая может быть надежно установлена лишь в случае наивысшей симметрии, когда исследуемое вещество относится к кубической сингонии.

Теперь, когда в общих чертах обрисовано положение дела в вопросе индицирования дебаеграмм и указаны достигнутые при современном состоянии наших знаний возможности определения размеров элементарной ячейки по дебаеграмме некоторого вещества, вернемся к деформациям кристаллической решетки.

Итак, если бы были известны исходная структура и ее деформация, то для новой деформированной структуры стали бы известны элементарная ячейка и сингония структуры. В случае же темно-красного гуммита № 1, дебаеграмма которого выводится из дебаеграммы уранинита (путем расщепления линий), требуется лишь знание деформации, так как исходная структура уранинита заранее известна. Определение характера деформации можно начать только тогда, когда, во-первых, будет известно, какие вообще деформации кристаллической решетки имеют место в природе; во-вторых, если будет известно проявление той или иной деформации на дебаеграмме вещества с деформированной структурой; в-третьих, если будут найдены рациональные приемы разбора этих проявлений, позволяющих систематическое решение задачи.

Для более ясного понимания вопроса о связи распознавания характера деформации кристаллической структуры с индицированием дебаеграммы познакомимся на отдельных примерах с тем, как деформации решетки проявляются на дебаеграмме, т. е. какие изменения следует

ожидать на дебаеграмме вещества с деформированной структурой по сравнению с дебаеграммой исходного вещества.

Пусть в качестве исходной структуры имеется вещество с центрогранной кристаллической структурой. В этом случае, как известно, можно ожидать лишь отражения от таких плоских сеток, индексы символа которых все либо четные, либо нечетные числа: 111, 200, 220, 311 и т. д. Линии, соответствующие этим плоским сеткам, будут располагаться на дебаеграмме в той же последовательности. Предположим, кубическая центрогранная решетка деформирована так, что размеры элементарной ячейки по первой и второй кристаллографическим осям остались прежними, а по третьей оси период повторяемости вместо a стал несколько большим, например равным c. Если углы между координатными осями остались прямыми, то новая деформированная решетка будет относиться к тетрагональной сингонии с отношением осей $\frac{c}{a} > 1$. Какие изменения произойдут на дебаеграмме, если отношение $\frac{c}{a}$ близко к единице (например, $\frac{c}{a} = 1{,}1$) и в структуре не произошло других существенных изменений? Плоские сетки 111, параллельные граням октаэдра, в кубической сингонии давали отражения в одном и том же месте снимка. В деформированной структуре 111 будет отвечать одной и той же простой форме — тетрагональной дипирамиде и опять от всех граней ее отражения будут попадать в одно и то же место, в одну и ту же линию. Вместо куба 200 в деформированной структуре мы получим тетрагональную призму 200 и пинакоид 002 с разной величиной межплоскостных расстояний $\left(\frac{a}{2}\right.$ для призмы и $\frac{c}{2}$ для пинакоида) Здесь вместо одной линии для исходной структуры будут возникать две близкие по своему расположению линии, т. е. произойдет расщепление одной линии на две. Вместо ромбододекаэдра 220 исходной структуры получится тетрагональная призма 220 и тетрагональная дипирамида $20\bar{2}$ — опять получится расщепление на две линии. Вместо тетрагонтриоктаэдра 311 в деформированной структуре получатся две формы — тетрагональная дипирамида 113 и дитетрагональная дипирамида 311, т. е. две линии на снимке и т. д.

Пусть та же исходная структура деформирована иным путем. Например, имеется растяжение не вдоль четверной оси симметрии, а вдоль тройной. Тогда вместо октаэдра 111 получим пинакоид 111 и ромбоэдр $11\bar{1}$ и произойдет расщепление на две линии; вместо куба 200 будет ромбоэдр 200 — расщепления не произойдет; вместо ромбододекаэдра 220 будет ромбоэдр 220 и гексагональная призма $20\bar{2}$ и т. д.

Итак, каждая деформация данной структуры приводит к вполне определенному расщеплению линий на снимке деформированной решетки. Справедливо будет и обратное соотношение: если на дебаеграмме деформированной структуры видно расщепление линий 111 на две, 200 — без расщепления, а 220 — расщеплена на две, то имеется деформация растяжения или сжатия вдоль тройной оси симметрии и вместо кубической центрогранной решетки получим тригональную решетку Если же 111 не расщепляется, 200 и 220 расщепляются каждая на две линии, то, вероятно, деформированная структура тетрагональная и характер деформации есть растяжение или сжатие вдоль четверной оси исходного кристалла и т. д.

Какие же деформации кристаллических структур могут иметь место? На этот вопрос дают ответ труды Е. С. Федорова. На основании огромного фактического материала и разработанной теории параллелоэдров Е. С. Федоров установил один из важнейших законов современной кри-

сталлографии — закон кристаллографических пределов. Сущность этого закона состоит в том, что кристаллы низших сингоний по своим углам приближаются либо к гексагональной, либо к кубической сингонии. По Е. С. Федорову, существует лишь четыре типа параллелоэдров, т. е. выпуклых многогранников с попарнопараллельными гранями, которые, соприкасаясь по целым граням, могут выполнить все пространство без промежутков. Идеальные представители этих типов — куб, ромбододекаэдр, кубооктаэдр и гексагональная призма. Первые три относятся к кубической сингонии, четвертый — к гексагональной. Путем деформаций четырех упомянутых параллелоэдров можно получить все теоретически возможные параллелоэдры, относящиеся к низшим сингониям. Е. С. Федоров разделял в соответствии с этим весь мир кристаллов на два типа — гипотетрагональный и гипогексагональный в зависимости от того, из параллелоэдра какой сингонии путем минимальной деформации получен параллелоэдр структуры данного кристалла. Следует заметить, что каждому основному типу параллелоэдра соответствует определенный тип структуры: кубу — гексаэдрическая структура (точки расположены по вершинам куба); ромбододекаэдру — додекаэдрическая структура (центрогранная решетка); кубооктаэдру — октаэдрическая структура (центрированный куб) и гексагональной призме — призматическая структура (точки расположены по вершинам гексагональной призмы и в центрах ее оснований).

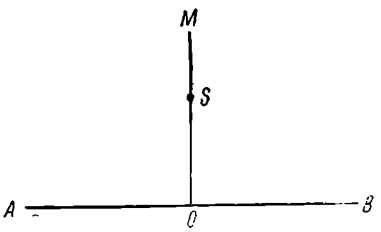


Рис. 3. Исследование характера деформаций

По Е. С. Федорову, существует два типа деформаций: растяжения и сдвиги. Сущность растяжения состоит в том, что если задана некоторая плоскость AB (рис. 3) и перпендикулярная ей ось растяжения OM, то любая точка S перемещается вдоль оси растяжения на величину, прямо пропорциональную растяжению OS.

При такой деформации две параллельные прямые остаются параллельными после деформации, но угол наклона к оси после деформации будет иметь другое значение α' Растяжения могут быть положительными (собственно растяжения) или отрицательными (сжатия). Растяжение может итти либо вдоль главной (G_4 или G_3) или двойной (G_2) оси симметрии. Любое другое растяжение по произвольному направлению путем разложения по правилу параллелограмма может быть сведено к предыдущим случаям.

Деформация сдвига состоит в том, что произвольная точка S (см. рис. 3) перемещается параллельно оси сдвига AB на расстояние, прямо пропорциональное расстоянию точки S от плоскости сдвига. При этом опять прямые, параллельные до сдвига, остаются параллельными и после сдвига, лишь меняется угол наклона их к оси сдвига. Осью сдвига может быть либо главная (G_4 или G_3), либо двойная (G_2) ось симметрии, так как сдвиг вдоль произвольного направления может быть путем разложения сведен к предыдущим.

Этих довольно общих замечаний о характере деформаций достаточно для того, чтобы заняться систематическим рассмотрением всех вообще возможных деформаций и их сочетаний. Другими словами, можно сделать вывод всех возможных сортов параллелоэдров, возникающих вследствие тех или иных деформаций четырех основных типов параллелоэдров. Этот вывод позволит найти все возможные типы расщепления линий на дебаеграммах или выявить, так сказать, возможные сорта

дебаеграмм, принципиально отличные один от другого схемой расположения линий (узором дебаеграммы).

Предварительно заметим, что дебаеграммы, соответствующие четырем основным типам параллелоэдров, резко отличаются друг от друга. Для параллелоэдра куб — гексаэдрическая структура (решетка примитивная кубическая), — дебаеграмма имеет все возможные отражения. Наиболее интенсивные линии на снимке расположены в следующем порядке (от центра к периферии дебаеграммы): 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 300 и 221, 310, 311 и т. д. В случае гексапараллелоэдра — додекаэдрическая структура (центрогранная решетка),—на дебаеграмме присутствуют отражения лишь тех плоских сеток, индексы символа которых все либо четные, либо нечетные числа. Последовательность интенсивных линий на дебаеграмме будет такой: 111, 200, 220, 311, 222, 400 и т. д. В случае гептапараллелоэдра (кубооктаэдр) — октаэдрическая структура (центрированная решетка), — на дебаеграмме присутствуют отражения лишь тех плоских сеток, индексы символа которых в сумме дают четное число. Последовательность интенсивных линий будет следующей: 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, 411 и 330, 420 и т. д. В случае тетрапараллелоэдра — гексагональная призма — призматическая структура (пространственная решетка — гексагональная призма с точками в ее вершинах и в центре оснований), — последовательность отражений будет меняться в зависимости от отношения $\frac{c}{a}$. Мы будем считать за исходную гексагональную призму ту, которая существует в гексагональной плотнейшей упаковке, где $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{,}632$. Гексагональные призмы с другим отношением $\frac{c}{a}$ могут быть выведены из предыдущей посредством растяжения или сжатия вдоль главной оси симметрии.

Ограничим задачу выводом сортов параллелоэдров только центрогранной решетки, так как исходный продукт — уранинит — построен по этому мотиву.

Вначале рассмотрим деформации растяжения. Из самого понятия растяжения следует, что для систематического вывода достаточно рассмотреть лишь растяжения вдоль направления осей симметрии кристалла, перебирая каждое из них в отдельности и комбинируя их друг с другом. Рассмотрим деформацию центрогранной кубической решетки при одном растяжении (или сжатии) вдоль оси симметрии (см. табл. 9).

1. Растяжение вдоль одной четверной оси симметрии превращает кубическую решетку в тетрагональную. Октаэдр, имеющий четыре пары параллельных граней, превращается в одну простую форму — тетрагональную дипирамиду с тем же числом граней. Расщепления линии 111 на дебаеграмме не произойдет.

Куб, имеющий три пары параллельных граней, превратится в две простые формы — тетрагональную призму с двумя парами граней и пинакоид с одной парой граней. На дебаеграмме вместо одной линии 200 получатся две линии 002 (пинакоид) и 200 (призма), причем вторая из них должна быть несколько интенсивнее первой. При отрицательном растяжении (т. е. при сжатии вдоль четверной оси G_4) результат будет тот же, только слабая и интенсивная линии 002 и 200 поменяются местами, так как в этом случае межплоскостное расстояние для пинакоида будет меньше, чем для тетрагональной призмы.

Ромбододекаэдр (6 пар граней) превратится в тетрагональную дипирамиду (4 пары граней) и третрагональную призму (2 пары граней).

Линия 220 разделится на две — более интенсивную 202 с большей величиной d и менее интенсивную с меньшим значением d и, следовательно, расположенную ближе к внешнему краю дебаеграммы, чем предыдущая.

Тетрагонтриоктаэдр (12 пар граней) превратится в тетрагональную дипирамиду (4 пары граней) и дитетрагональную дипирамиду (8 пар граней). Вместо одной линии 311 на дебаеграмме деформированной решетки получатся две линии — 113 и 311, из которых вторая ярче первой. Этот прием можно было бы применить и для остальных линий центрогранной решетки, но особой необходимости в этом нет, во-первых, потому, что только что рассмотренные линии являются, как правило, более интенсивными и, следовательно, дают наиболее достоверные сведения с расщеплении линий; во-вторых, эти линии располагаются в области малых углов дебаеграммы и на значительном расстоянии друг от друга, что облегчает отнесение слабых линий дебаеграммы деформированной решетки к той или иной линии исходной дебаеграммы; в-третьих, изменение величины межплоскостного расстояния, обусловленное деформацией для этих линий вследствие меньшего угла отблеска, приводит к наименьшим перемещениям расщепленных линий на снимке от исходного положения и этим упрощает их распознавание.

Результат подобного анализа приведен в табл. 9.

Как видно из табл. 9, наименьшая симметрия деформированной путем растяжения кубической решетки — моноклинная и по характеру расщепления линий на дебаеграмме могут быть установлены все пять типов деформаций растяжения.

Перейдем к рассмотрению деформаций сдвига. Как и прежде, для систематического вывода всех типов деформаций удобнее сначала рассмотреть деформацию, производимую одним сдвигом, а затем их комбинацией. Перед выводом следует обратить внимание на то, что характер расщепления линий на дебаеграмме принципиально не изменится от того, будет ли данный сдвиг применен к кубической решетке или к уже деформированной путем каких-либо растяжений: изменится лишь взаимное расстояние расщепленных линий. Поэтому для простоты вывода все рассуждения о сдвиге будут относиться к кубической решетке, не подвергнувшейся деформациям растяжения.

Для задания деформации сдвига мало обусловить направление сдвига, необходимо также указать положение нулевой плоскости, т. е. положение плоскости сдвига. Первый сдвиг условимся проводить в верхней половине от себя с образованием тупого угла β, второй — в верхней плоскости справа налево.

1. Плоскость сдвига проходит через $G_4G_4G_2$, сдвиг — вдоль оси G_4, лежащей в этой плоскости. Кубическая решетка превращается в моноклинную. Октаэдр, имеющий четыре пары граней, превращается в две ромбические призмы, из которых каждая имеет две пары граней. Линия 111 на дебаеграмме деформированной структуры расщепляется на две $\bar{1}11$ и 111 с приблизительно одинаковой интенсивностью. Куб с тремя парами граней превращается в три простые формы — три пинакоида. Линия 200 расщепляется на три: 002, 020, 200. Линия 220, соответствующая ромбододекаэдру, расщепляется на четыре: $\bar{2}02$, 022, 220 и 202 и т. д.

В результате деформаций сдвига (табл. 10) устанавливается девять типов деформированных структур. В строке 1—3 табл. 10 получаются моноклинные структуры с разным характером расщепления линий дебаеграммы.

Таблица 9

Расщепление линий на дебаеграмме вследствие деформаций растяжений центрогранной кубической решетки

Тип деформации	Направление деформации растяжения	Сингония и координаты осей*	Символы расщепившихся линий дебаеграммы деформированной структуры, получившихся соответственно из 111, 200, 220, 311, 222, 400					
0	Центрогранная решетка	Кубическая *a* [100] *b* [010] *c* [001]	111 4	200 3	220 6	311 12	222 4	400 3
	Растяжение вдоль G_4	Тетрагональная *a* [100] *b* [010] *c* [001]	111 4	002 200 1 2	202 220 4 2	113 311 4 8	222 4	004 400 1 2
—1	Сжатие вдоль G_4	Тетрагональная *a* [100] *b* [010] *c* [001]	111 4	200 002 2 1	220 202 2 4	311 113 8 4	222 4	400 004 2 1

Тип деформации	Направление деформации растяжения	Сингония и координаты осей*	Символы расщепившихся линий дебаеграммы деформированной структуры, получившихся соответственно из 111, 200, 220, 311, 222, 400																	
2	Растяжение вдоль G_3	Тригональная	111	$11\bar{1}$		200		220	$20\bar{2}$		311	$31\bar{1}$	$11\bar{3}$		222	$22\bar{2}$		400		
		a [$1\bar{1}0$]	0003	$02\bar{2}1$		$20\bar{2}2$		$02\bar{2}4$	$22\bar{4}0$		$20\bar{2}5$	$22\bar{4}3$	0441		0006	$04\bar{4}2$		$40\bar{4}4$	
		b [014]	1	3		3		3	3		3	6	3		1	3		3		
		c [111]																		
—2	Сжатие вдоль G_3	Тригональная	$11\bar{1}$	111		200		$20\bar{2}$	220		$11\bar{3}$	$31\bar{1}$	311		$22\bar{2}$	222		400		
		a [$1\bar{1}0$]	$02\bar{2}1$	0003		$20\bar{2}2$		$22\bar{4}0$	$02\bar{2}4$		$04\bar{4}1$	$22\bar{4}3$	$20\bar{2}5$		$04\bar{4}2$	0006		$40\bar{4}4$	
		b [$01\bar{1}$]	3	1		3		3	3		3	6	3		3	1		3		
		c [111]																		
3	Растяжение вдоль G_2	Ромбическая	102	120		022	200	004	222	040	*hkl*	*hkl*	201	210	204	240		044	400	
		a [001]	2	2		2	1	1	4	1	4	4	2	2	2	2		2	1	
		b [110]																		
		c [$\bar{1}10$]																		
—3	Сжатие вдоль G_2	Ромбическая	120	102		200	022	040	222	004	210	201	*hkl*	*hkl*	240	204		400	044	
		a [001]	2	2		1	2	1	4	1	2	2	4	4	2	2		1	2	
		b [110]																		
		c [$\bar{1}10$]																		
4	Растяжение вдоль G_4 +растяжение вдоль G_4	Ромбическая	111			002	020	200	202	022	220	113	131	311		222		004	040	400
		a [100]	4			1	1	1	2	2	2	4	4	4		4		1	1	1
		b [010]																		
		c [001]																		
—4	Сжатие вдоль G_4 +растяжение вдоль G_4	Ромбическая	111			200	020	002	220	202	022	311	131	113		222		400	040	004
		a [001]	4			1	1	1	2	2	2	4	4	4		4		1	1	1
		b [010]																		
		c [001]																		

Продолжение табл. 9

Тип деформации	Направление деформации растяжения	Сингония и координаты осей*	Символы расщепившихся линий дебаеграммы деформированной структуры, получившихся соответственно из 111, 200, 220, 311, 222, 400
5	Растяжение вдоль G_4 + растяжение вдоль $\perp$ к G_3	Моноклинная *a* [$\bar{1}\bar{1}2$] *b* [110] *c* [$\bar{1}11$]	$00l$ 1; $h0\bar{l}$ 1; hkl 2; $h0l$ 1; $\bar{h}kl$ 2; hkl 2; $\bar{h}0l$ 1; $hk\bar{l}$ 2; $0k0$ 1; $h0l$ 1; hkl 2; hhl 2; $00l$ 1; $h0\bar{l}$ 1; hkl 2; $h0l$ 1; $\bar{h}kl$ 2; $0kl$ 2
—5	Сжатие вдоль G_3 + + растяжение вдоль $\perp$ к G_3	Моноклинная *a* [$\bar{1}\bar{1}2$] *b* [110] *c* [$\bar{1}11$]	hkl 2; $h0\bar{l}$ 1; $00l$ 1; $\bar{h}kl$ 2; $h0l$ 1; $0k0$ 1; hkl 2; $\bar{h}0l$ 1; $hk\bar{l}$ 2; 2 пинакоида; 5 ромбических призм; hkl 2; $h0\bar{l}$ 1; $00l$ 1; $\bar{h}kl$ 1; $h0l$ 1

Примечание. Сингония и символы координатных осей деформированной структуры отнесены к координатным осям исходной кубической структуры.

Число, стоящее под каждым символом, указывает, сколько пар одинаковых граней дает отражение в данную линию. Это число может служить приблизительным критерием для суждения об относительной интенсивности расщепленных линий на дебаеграмме.

В первой графе таблицы: 0—список первых линий дебаеграммы центрогранной структуры; 1—результат расщепления линий при растяжении вдоль G_4; 2—растяжение вдоль G_3, превращающее центрогранную кубическую структуру в тригональную с углом α ромбоэдра, близким к 90°; символы плоских сеток, дающие линии на дебаеграмме деформированной структуры, представлены в тригональной и гексагональной (с четырьмя координатными осями установки Бравэ) установках; 3—растяжение вдоль G_2, приводящее к ромбической структуре с ромбическим основанием; далее возможны комбинации различных по величине растяжений по двум направлениям; 4 — различное по величине растяжение вдоль двух G_4, приводящее к ромбической структуре с прямоугольным основанием; 5 — растяжение вдоль G_3 с одновременным растяжением вдоль перпендикуляра G_3 (совпадающее с биссектрисой угла между двойными осями), приводящее к моноклинной сингонии.

Одновременное растяжение по трем G_4 с различным коэффициентом растяжения принципиально ничего нового не дает и полностью сводится к данным строки 4.

Одновременное растяжение вдоль G_4 и G_2 принципиально не отличается от случая 3, хотя надо иметь в виду, что этот случай может быть удастся отличать от одного простого растяжения вдоль G_2, так как здесь периоды повторяемости по всем трем осям будут отличны от исходной структуры, тогда как в случае 3 ось *c* остается неизменной.

* В „Рентгенометрическом определителе минералов„ (Госгеолтехиздат. 1957) и „Гомологии кристаллов" (изд. ЛГИ, 1960) В. И. Михеевым при деформации 3 и 5 были взяты другие оси координат и соответственно изменены индексы *(Ред.)*.

Таблица 10

Расщепление линий на дебаеграмме вследствие деформаций сдвига центрогранной кубической решетки

Тип деформации	Деформация сдвига	Сингония и координаты осей*	Символы расщепления линий деформированной структуры					
0	Центрогранная решетка	Кубическая *a* [100] *b* [010] *c* [001]	111 4	200 3	220 6	311 12	222 4	400 3
1	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг вдоль G_4	Моноклинная *a* [100] *b* [010] *c* [001]	111 $\bar{1}11$ 2 2	002 020 200 1 1 1	$\bar{2}02$ 022 220 202 1 2 2 1	113 $\bar{1}13$ 131 2 2 2 $\bar{1}31$ $\bar{3}11$ 311 2 **2** 2	222 $\bar{2}22$ 2 2	004 040 400 1 1 1
2	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг вдоль G_2	Моноклинная *a* [110] *b* [$\bar{1}$10] *c* [001]	$\bar{2}01$ 201 021 1 1 2	220 002 2 1	$\bar{2}22$ 222 400 040 2 2 1 1	203 $\bar{2}03$ 421 1 1 2 $42\bar{1}$ 241 $24\bar{1}$ 2 2 2 023 2	$\bar{4}02$ 402 1 1 042 2	440 004 2 1
3	Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг вдоль G_2	Моноклинная *a* [110] *b* [001] *c* [1$\bar{1}$0]	012 210 2 2	202 $20\bar{2}$ 020 1 1 1	004 400 222 $22\bar{2}$ 1 1 2 2	412 214 $\bar{4}12$ 2 2 2 $\bar{2}14$ 032 230 2 2 2	024 420 2 2	404 $40\bar{4}$ 040 1 1 1
4	Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг вдоль G_3	Триклинная *a* [111] *b* [010] *c* [$\bar{1}$01]	*hk*0 *hh*0 1 1 *hhl* $\bar{h}\bar{h}l$ 1 1	220 202 $\bar{2}02$ 1 1 1	6 пинакоидов	12 пинакоидов	*hk*0 *hh*0 1 1 *hhl* $\bar{h}\bar{h}l$ 1 1	440 404 $\bar{4}04$ 1 1 1

Продолжение табл. 10

Тип деформации	Деформация сдвига	Сингония и координаты осей*	Символы расщепления линий деформированной структуры																			
5	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, первый сдвиг вдоль G_4, второй—вдоль G_4	Триклинная a [100] b [010] c [001]	$\bar{1}\bar{1}1$ 1	$\bar{1}11$ 1	002 1	002 1	200 1	$\bar{2}20$ 1	$20\bar{2}$ 1	$0\bar{2}2$ 1	$\bar{1}13$ 1	$\bar{1}\bar{1}3$ 1	113 1	$1\bar{1}3$ 1	$\bar{2}\bar{2}2$ 1	$2\bar{2}2$ 1	004 1	040 1	400 1			
			$\bar{1}11$ 1	111 1				022 1	202 1	220 1	131 1	$1\bar{3}1$ 1	$\bar{1}31$ 1	$\bar{1}\bar{3}1$ 1	$\bar{2}22$ 1	222 1						
											311 1	$3\bar{1}1$ 1	$\bar{3}11$ 1	$\bar{3}\bar{1}1$ 1								
6	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, первый сдвиг вдоль G_4, второй—вдоль G_2	Триклинная a [100] b [110] c [001]	121 1	101 1	$\bar{1}01$ 1	$\bar{1}\bar{2}1$ 1	002 1	220 1	020 1	240 1	$\bar{2}\bar{2}2$ 1	022 1	$0\bar{2}2$ 1	12 пинакоидов			$\bar{2}42$ 1	202 1	004 1	440 1	040 1	
										222 1		200 1					$\bar{2}02$ 1	$\bar{2}\bar{4}2$ 1				
7	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, первый сдвиг вдоль G_2, второй—вдоль G_2	Триклинная a [110] b [$\bar{1}$10] c [001]	201 1	$\bar{2}01$ 1			002 1	220 1	$2\bar{2}0$ 1	222 1		$\bar{2}\bar{2}2$ 1	$2\bar{2}2$ 1	12 пинакоидов			402 1	$\bar{4}02$ 1	004 1	440 1	$4\bar{4}0$ 1	
			021 1	$0\bar{2}1$ 1						$\bar{2}\bar{2}2$ 1		400 1	040 1				042 1	$0\bar{4}2$ 1				
8	Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, первый сдвиг вдоль G_4, второй—вдоль G_3	Триклинная a [100] b [111] c [011]	hkl 1	$h\bar{k}\bar{l}$ 1			$hk0$ 1		$0kl$ 1	$00l$ 1	$0k0$ 1	hkl 1	$h\bar{k}\bar{l}$ 1	12 пинакоидов			hkl 1	$hk0$ 1	$hk0$ 1	$0kl$ 1	$0\bar{k}l$ 1	
			$hk0$ 1	$h\bar{k}0$ 1				$0\bar{k}l$ 1			$h0l$ 1		$h0l$ 1				$\bar{h}\bar{h}l$ 1	$h\bar{k}0$ 1				
9	Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, первый сдвиг вдоль G_2, второй—вдоль G_3	Триклинная a [110] b [111] c [$\bar{1}$10]	230 1	$2\bar{1}0$ 1			hkl 1		$0kl$ 1	6 пинакоидов				12 пинакоидов			460 1	$\bar{4}20$ 1	hkl 1	$hk\bar{l}$ 1	$0k0$ 1	
			012 1	$0\bar{1}2$ 1				020 1									024 1	$0\bar{2}4$ 1				

Примечание. Сингония деформированной структуры и положение координатных осей относительно системы координат исходной кубической структуры указаны в третьей графе.

Числа, подписанные под символом, обозначают число пар граней, дающих отражение в данную линию.

В первой строке под номером 0, как и в предыдущей таблице, указаны символы плоских сеток кубической центрогранной структуры.

* Для большинства случаев деформаций сдвига В. И. Михеевым в „Рентгенометрическом определителе минералов" (Госгеолтехиздат, 1957) и „Гомологии кристаллов" (изд. ЛГИ, 1960) принята другая установка и, следовательно, приведены другие индексы.

При той же плоскости сдвига, что и в строке 3, но при направлении сдвига вдоль G_4 — получается тот же результат, что и в строке 2, если заменить первую ось третьей, а третью первой.

Сдвиг вдоль G_3 при плоскости сдвига $G_4G_3G_2$ (строка 4) приводит уже к триклинной сингонии, как и деформации при двух сдвигах (строки 5—9). Наиболее легко распознаваемыми символами обладают расщепленные линии строки 4.

В строках 5—9 получаются деформированные структуры с иными символами расщепления, чем в строке 4.

Если при плоскости сдвига $G_4G_3G_2$ первый сдвиг взять по G_4, а второй по G_2, то получится тот же результат, что и в случае 7 с заменой первой оси третьей и обратно.

Других комбинаций нет.

При двух сдвигах (строки 5—9) непременно получается триклинная структура и эти случаи отличаются лишь символами расщепленных линий.

Теперь на основании полного вывода деформированных путем сжатия и растяжения додекаэдрических структур (центрогранной решетки) можно составить вспомогательную таблицу, которая будет являться ключом для определения сингонии или характера деформаций решетки какого-либо вещества, если известно, что исходная структура центрогранная.

Таблица 11

Ключ для индицирования дебаеграмм веществ с низкой симметрией по характеру расщепления линий

Число расщепленных линий, полученных при деформации линий						Сингония деформированной структуры	Характер возможной деформации	Табл. и тип деформации
111	200	220	311	222	400			
1	1	1	1	1	1	Кубическая	Центрогранная решетка	Табл. 9, 0 Табл. 10, 0
1	2	2	2	1	2	Тетрагональная	Растяжение (сжатие) вдоль G_4	Табл. 9, 1, —1
1	3	3	3	2	1	Ромбическая	Первое растяжение (сжатие) G_4 Второе растяжение (сжатие) G_4	То же 9, 4, —4
2	1	2	3	2	1	Тригональная	Растяжение (сжатие) вдоль G_3	2, —2
2	2	3	4	2	2	Ромбическая	Растяжение (сжатие) вдоль G_2	3, —3
2	3	4	6	2	3	Моноклинная	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг вдоль G_4	Табл. 10, 1
2	3	4	6	2	3		Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг вдоль G_2	То же, 3
3	2	4	7	3	2		Первое растяжение (сжатие) G_3 Второе растяжение (сжатие) G_2	Табл. 9, 5, —5
3	2	3	4	3	2		Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг вдоль G_2	Табл. 10, 2
							Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг G_3	То же, 4
							Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг G_4 + сдвиг G_4	5
4	3	6	12	4	3	Триклинная	Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг G_4 + сдвиг G_2	6
							Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг G_2 + сдвиг G_2	
							Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг G_4 + сдвиг G_3	8
							Плоскость сдвига $G_4G_3G_2$, сдвиг G_2 + сдвиг G_3	9

Пользоваться табл. 11 как ключом надо следующим образом. Предположим, что на дебаеграмме деформированной структуры ясно обнаруживается, что линия исходной структуры 111 расщепляется на две, линия 200 — на две, а линия 220 — на три. Как видно из таблицы, единственное возможное решение будет отвечать ромбической сингонии при растяжении (сжатии) вдоль G_2. Из табл. 9 — тип деформации 3 и —3, — видно, какими должны быть символы расщепленных линий в установке деформированной структуры. Если первая из линий, получившихся при расщеплении 200, более интенсивна, то растяжение и символы линий прямо берутся из строки 3 табл. 9.

Надо, однако, иметь в виду следующее. Во-первых, при деформации решетки путем сдвига и растяжения может получиться одновременное удвоение параметра. В этом случае должны появляться дополнительные, более слабые линии сверх расщепленных, расположенные в иных местах дебаеграммы. Во-вторых, деформация сдвига и растяжения, улавливающая лишь общее изменение, может сопровождаться дополнительными небольшими изменениями в положении структурных частиц (атомов или ионов), что может привести к довольно сильному ослаблению некоторых из расщепленных линий.

В первом случае необходимость удвоения может быть легко проверена. Если при удвоенном размере ячейки все «избыточные» (кроме расщепленных) линии индицируются при удвоенном размере ячейки, то этот размер и следует принимать за окончательный. Если при удвоении параметра ячейки эти линии не индицируются, то они или принадлежат к другой кристаллической фазе, или определение типа деформации было сделано неправильно.

Во втором случае дополнительные изменения могут привести к запутыванию решения. Может случиться, что одна-две из расщепленных линий вследствие ослабления интенсивности останутся незамеченными. Поэтому при решении задачи надо иметь в виду, что присутствующие расщепленные линии определяют, так сказать, минимальную степень расщепления, т. е. по существу наибольшую допустимую симметрию. К тому же выводу приводит и заранее допустимая возможность совпадения расщепленных линий вследствие равенства межплоскостных расстояний для плоских сеток, принадлежащих к разным простым формам деформированной структуры.

Конечно, сейчас, когда предлагаемый метод имеет еще небольшое число случаев практического приложения, трудно представить все возможные затруднения и исключения, тем более, что они могут иметь частный и непринципиальный характер. Однако можно надеяться, что такие случаи будут встречаться редко. В дальнейшем, при рассмотрении причин самих деформаций, появится больше уверенности в применении нового метода индицирования дебаеграмм низкосимметричных веществ.

Теперь же возвратимся к дебаеграмме темно-красного гуммита № 1. При ее сравнении с дебаеграммой уранинита, как уже было отмечено, устанавливается расщепление линий: 111 — на две, 220 — на две, 311 — на три, из которых одна очень слабая. По табл. 11 можно установить, что имеет место деформация растяжения (сжатия) вдоль G_3 и сингония деформированной решетки тригональная. По табл. 9 (тип деформации 3 и —3) получаем два возможных варианта индицирования для положительного или отрицательного характера растяжения. На дебаеграмме темно-красного гуммита № 1 первая из двух линий, соответствующих 111, более слабая, следовательно, имеет место растяжение, так как при сжатии интенсивность этих линий должна быть обратной. Таким образом, из табл. 9 (тип деформации 3) можно получить символы плоских

сеток для линий 2, 3, 8, 9, 10, 11 и 12 табл. 8 (если не считать β-линий) Пользуясь ими, можно определить размеры элементарной ячейки в первом приближении. После этого производится индицирование всех остальных линий дебаеграмм (см. табл. 8, графа *hkil*). Все линии дебаеграммы вполне удовлетворительно индицируются, за исключением одной, очень слабой (линия 5 табл. 8), что свидетельствует о надежности результата. Среднее значение размеров элементарной ячейки: $a = 7{,}68_{4\pm6}$ *kX*; $c = 10{,}4_{1\pm2}$ *kX*. Следует в заключение обратить внимание, что линии 3, 6 и 10 получили несколько иные символы, чем предполагаемые табл. 10. Кроме того, на дебаеграмме темно-красного гуммита нет линии, соответствующей 200 уранинита. Это свидетельствует о дополнительных изменениях в структуре, сопровождающих деформацию решетки. Возможно, сингония этого гуммита не тригональная, а гексагональная.

Несколько слов о природе темно-красного гуммита № 1. Как сказано выше, процесс изменения уранинита связан с гидратацией. Постепенное увеличение содержания воды в уранините приводит к медленному разрушению структуры. Пропорционально с процессом гидратации уменьшается плотность уранинита. Внедрение водорода в решетку уранинита обусловливает эвакуацию части урана и понижение плотности, а также постепенный переход четырехвалентного урана в шестивалентный. С уменьшением ионного радиуса урана вследствие повышения его валентности происходит уменьшение размеров элементарной ячейки измененного уранинита. При сильной гидратации в сильно измененных уранинитах образуется мелкоблочная структура типа урановой смолки, далее вовсе переходящая в метамиктное состояние. В этом новом состоянии добавление новых порций воды не приводит к уменьшению плотности продукта, так как прибавление воды не сопровождается выносом урана, ибо он уже полностью переведен в шестивалентное состояние, и вода внедряется не в кристаллическую решетку (она уже полностью разрушена), а располагается между частицами UO_3, образующими гелеобразную массу

Когда отношение числа молекул UO_3 H_2O достигает 1 1, создаются условия для образования новой кристаллической структуры нового химического соединения $UO_3 \cdot H_2O = UO_2[OH]_2$ со скачкообразным изменением плотности. При дальнейшей гидратации вода проникает в новую кристаллическую решетку, мало изменяя ее плотность, так как процесс сопровождается меньшим выносом урана. При достижении новых стехиометрических отношений окиси урана и воды, например UO_3 $H_2O = 2:3$ или 1 2, создается новая кристаллическая структура и т. д.

Темно-красный гуммит всегда располагается первым на измененном или метамиктном (коричневом) уранините, поэтому его состав вероятнее всего будет отвечать формуле $UO_3 \cdot H_2O$. К сожалению, у нас отсутствуют данные химического анализа. Минерал, отвечающий этой формуле, носит название кларкеита и по внешнему виду и физическим свойствам сходен с темно-красным гуммитом № 1. Обычно формула кларкеита пишется так: $UO_3 \cdot nH_2O$, где n близко к 1. Это согласуется с приведенной выше схемой образования вторичных продуктов изменения уранинита, которая предусматривает переменное содержание воды (это общеизвестно и для гидроокислов, например гидрогематита, гидрогетита и др.). Кристаллическая структура кларкеита до сих пор не была установлена; по этой причине результат, полученный из дебаеграммы темно-красного гуммита, не может быть использован для отождествления его с кларкеитом.

Оптические свойства кларкеита (двухосный, отрицательный $2V = 30—50°$) отличны от оптических свойств темно-красного гуммита,

который должен быть оптически одноосным и, вероятно, отрицательным. Однако надо иметь в виду, что наличие избыточной воды в кларкеите сверх формулы $UO_3 \cdot H_2O$ может изменить его свойства, в том числе и оптическую характеристику.

ОРАНЖЕВЫЙ МАТОВЫЙ № 8 И ЖЕЛТЫЙ (КОСТЯНОЙ) ГУММИТЫ

Оранжевый матовый гуммит № 8 развивается вслед за темно-красным и отличается от других гуммитов бо́льшим разнообразием. Его цвет меняется от красно- до желто-оранжевого. Были сняты две рентгенограммы Дебая образцов оранжевого матового гуммита с разной окраской. Более красноватый образец дал снимок, идентичный таковому темно-красного гуммита, другой — более желтый — образец дал особый снимок с сильно размытыми линиями. Как показало сравнение дебаеграмм (табл. 12), все интенсивные линии обоих снимков удовлетворительно совпадают, так что не остается никаких сомнений в отождествлении обоих продуктов.

Таблица 12

Сравнение дебаеграмм красноватого образца оранжевого матового гуммита и темно-красного гуммита № 1

Номер линии	*hkil*	Оранжевый матовый			Темно-красный № 1		
			$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	$000\bar{3}\beta$	2	(3,806)	3,435	2	(3,845)	3,485
2	0003	8	3,452	(3,116)	9	3,452	(3,129)
3		2	3,273	2,945		—	
4	$11\bar{2}2$, $10\bar{1}2$,	9	3,098	2,797	10	3,091	2,801
5	$21\bar{3}1$	3	2,529	2,283	4	2,448	2,219
6		2	2,296	2,073	1	2,323	2,106
7	$22\bar{4}0\beta$	2	(2,116)	1,910	3	(2,118)	1,920
8	$10\bar{1}5$	8	1,997	1,810	8	1,997	1,810
9	$22\bar{4}0$	7	1,916	(1,729)	10	1,918	(1,738)
10	$31\bar{4}2$	8	1,731	1,562	10	1,731	1,569
11	$22\bar{4}3$	5	1,672	1,509	8	1,677	1,520
12	$11\bar{2}6$, $22\bar{4}4$	4	1,550	1,399	5	1,549	1,404
13	$32\bar{5}1$	3	1,500	1,355	5	1,509	1,368
14	$11\bar{2}7$, $31\bar{4}5$	3	1,382	1,248	5	1,384	1,255
15	$30\bar{3}6$	2	1,350	1,218	5	1,350	1,223
16	$32\bar{5}4$	4	1,309	1,182	7	1,309	1,187
17	$33\bar{6}0$	4	1,281	1,156	8	1,285	1,164
18	$42\bar{6}2$	3	1,221	1,102	4	1,224	1,110
19	$50\bar{5}4$, $51\bar{6}1$	2	1,182	1,066	4	1,186	1,075
20	$60\bar{6}2$	5	1,135	1,024	9	1,138	1,031

Более желтый образец оранжевого матового гуммита дал сильно завуалированную дебаеграмму с небольшим числом слабых и размытых

линий. По характеру расположения линий и общему виду этот образец дает такую же дебаеграмму, как и желтый костяной гуммит.

Желтый костяной гуммит был передан для исследования П. К. Григорьевым. Образец представлял псевдоморфозу желтого костяного гуммита, развивающуюся по кристаллу уранинита в пегматите. Замещение было полным и весь объем кристалла уранинита заполнен плотным, похожим на кость ярко-желтым гуммитом.

Сходство дебаеграмм этих двух продуктов не оставляет никакого сомнения относительно их идентичности (табл. 13)

Таблица 13

Сравнение дебаеграммы желтоватого образца оранжевого матового гуммита № 8 и желтого костяного

Номер линии	Оранжевый матовый № 8			Желтый костяной		
		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	2	1,734	1,565		—	—
2	1	1,681	1,517	—	—	—
3	2	1,502	1,355	3	1,507	1,361
4	3	1,376	1,242	—	—	—
5	10	1,270	1,146	10	1,272	1,148
6	10	1,238	1,118	10	1,240	1,1120
7	6	1,114	1,005	4	1,113	1,004
8	—	—	—	2	1,056	0,953

Итак, оранжевый матовый гуммит не представляет собой особой кристаллической фазы, а является смесью в разной пропорции двух основных продуктов: темно-красного и желтого костяного гуммитов.

ЖЕЛТЫЙ ГУММИТ № 2

Желтый гуммит № 2 топографически располагается после темно-красного гуммита № 1 или непосредственно, или вслед за оранжево-матовым № 8. Этот материал дал особую рентгенограмму Дебая, которая свидетельствует о самостоятельности его как минерала. Четкая, с большим количеством линий дебаеграмма желтого гуммита № 2 служит прекрасной иллюстрацией к излагаемой в настоящей работе идее применения теории деформаций кристаллической структуры Е. С. Федорова к индицированию дебаеграмм и новой схеме образования вторичных минералов за счет окисления.

При сравнении бросается в глаза родственность дебаеграмм желтого гуммита № 2 и уранинита. Еще бóльшая близость чувствуется при сравнении дебаеграмм желтого гуммита № 2 и темно-красного № 1. Эта любопытная родственность заключается в том, что вместо одной интенсивной линии дебаеграммы уранинита на дебаеграмме желтого гуммита и № 2 наблюдается целая группа близко расположенных линий. Линия 111 уранинита расщепляется на четыре, из которых три интенсивные и одна слабая (табл. 14, линии 4, 5, 6 и 7); линия 200 расщепляется на три интенсивные линии (8, 9 и 10); линия 220 — на шесть (11, 12, 14, 15, 16 и 17) и т. д. Применяя табл. 11, легко установить, что желтый гуммит № 2 является триклинным и никаких других решений быть не может. В табл. 14 приведены данные для дебаеграммы желтого гуммита № 2, причем в графе *hkl* указаны вероятные символы плоских сеток.

Таблица 14

Дебаеграмма гуммита желтого № 2 с символами некоторых плоских сеток

Номер линии	*hkl*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	*hkl*	*I*	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	$\bar{1}\bar{1}1\beta$	3	(3,619)	3,280	28	$\bar{2}22$	2	1,563	1,416
2	$1\bar{1}1\beta$	3	(3,574)	3,239	29		3	1,544	1,399
3	$\bar{1}11\beta$	2	(3,442)	3,120	30		1	1,522	1,380
4	$\bar{1}\bar{1}1$	10	3,298	2,989	31		3	1,496	1,356
5	$1\bar{1}1$	10	3,234	2,931	32		2	1,460	1,323
6	$\bar{1}11$	8	3,121	2,829	33	004	7	1,427	1,294
7	111	2	2,993	2,713	34	040	6	1,386	1,257
8	002	9	2,855	2,583	35		4	1,354	1,227
9	020	7	2,763	2,505	36		6	1,328	1,203
10	200	5	2,698	2,446	37		9	1,292	1,171
11	$\bar{2}20$	3	2,250	2,040	38		6	1,268	1,149
12	$\bar{2}02$	7	2,186	1,982	39		9	1,246	1,129
13	220β	1	(2,104)	1,907	40		5	1,231	1,116
14	$0\bar{2}2$	1	2,083	1,888	41		8	1,212	1,099
15	022	6	2,043	1,852	42		2	1,196	1,084
16	202	10	1,984	1,799	43		1	1,183	1,073
17	220	9	1,908	1,730	44		8	1,1696	1,0601
18	$3\bar{1}1$	3	1,873	1,698	45		8	1,1483	1,0408
19		1	(1,844)	1,671	46		2	1,1268	1,0213
20		4	1,824	1,653	47		9	1,1033	1,0001
21		2	1,789	1,622	48		7	1,0971	0,9944
22		9	1,727	1,565	49		2	1,0777	0,9769
23		9	1,678	1,521	50		9	1,0684	0,9684
24		8	1,643	1,489	51		1	1,0586	0,9596
25		8	1,630	1,478	52		10	1,0430	0,9455
26	$2\bar{2}2$	5	1,611	1,460	53		4	1,0342	0,9374
27		5	1,584	1,436	54		3	1,0239	0,9281

Для триклинной сингонии в табл. 11 указано шесть возможных типов деформаций.

По тому, что расщепленные линии 111 и 200 располагаются друг от друга приблизительно на равном расстоянии, можно предполагать в качестве наиболее вероятного типа деформации два сдвига вдоль четверных осей, через которые проходит плоскость сдвига. Тогда тип деформации будет 5 (табл. 10) и можно расставить символы важнейших линий дебаеграммы исследуемого гуммита. Теперь, когда определенно известны символы плоских сеток для 20 и даже более линий дебаеграммы, задача определения размеров углов триклинной элементарной ячейки становится геометрически решимой, так как ее можно свести к решению n уравнений уже не с $3n+6$ неизвестными, а лишь с 6 неизвестными, причем n

в данном случае около 20. Тем не менее практическое решение уравнений квадратичной формы наталкивается на большие затруднения ввиду сложности зависимостей. Действительно, величина межплоскостного расстояния, получаемая из дебаеграммы, следующим образом связана с размерами и углами элементарной ячейки триклинного кристалла с символами плоских сеток:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)}{a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)} +$$

$$+ \frac{2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)}{a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)}$$

В этой формуле после индицирования способом, описанным выше, нам известны помимо d также h, k и l. Неизвестными остаются размеры ячейки a, b, c и углы между координатными осями ее — α, β и γ. Конечно, могут быть найдены вполне обоснованные приемы, которые позволяют преодолеть практические трудности решения этой задачи, связанные со сложностью указанных выше уравнений. В частности, один из таких приемов может быть указан уже теперь — это графический способ решения, аналогичный решению задачи на построение треугольника по трем его заданным высотам. Этот способ будет применен ниже для индицирования дебаеграмм моноклинной деформированной структуры. Здесь лишь укажем, что триклинная ячейка желтого гуммита № 2 по размерам и углам сходна с таковой уранинита и отличается от нее наличием двух небольших (в пределах 5—10°) сдвигов вдоль двух четверных осей.

СВЕТЛО-ЖЕЛТЫЙ И № 6а ЧЕРНЫЙ ГУММИТЫ (ВТОРИЧНЫЕ)

Охристые, рыхлые, порошковатые образования серно-желтого или лимонно-желтого цвета встречаются в самой периферической зоне гуммитовых образований. Названные светло-желтым гуммитом (вторичным), они содержат мелкие черные включения — предполагаемую урановую чернь. Этого черного продукта было очень мало, но все же достаточно для съемки дебаеграмм. Для снимка светло-желтого гуммита (вторичного) был отобран по возможности чистый и однородный материал. На рентгенограмме этого образца получены две сильные размытые линии и 10 слабых, которые тоже являются более широкими, чем линии, получающиеся на дебаеграммах кристаллических тел (табл. 15). По расположению линий дебаеграмма представляет особую картину, не встречаемую в других исследованных гуммитах. Размытость линий свидетельствует о большой степени дисперсности материала, аналогичной урановой смолке. По-видимому, не вся масса образца светло-желтого (вторичного) гуммита раскристаллизована и часть его находится в аморфном состоянии.

Таблица 15

Дебаеграмма светло-желтого (вторичного) гуммита

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	3	3,880	3,517	8	3	1,875	1,699
2	4	3,642	3,301	9	3	1,715	1,554
3	3	2,736	2,480	10	3	1,608	1,458
4	5	2,356	2,136	11	2	1,543	1,399
5	5	2,186	1,982	12	6	1,279	1,159
6	10	2,009	1,821	13	2	1,145	1,038
7	10	1,940	1,758	—	—	—	—

Дебаеграмма черного гуммита и № 6а (вторичного) имеет тоже небольшое число, но резко очерченных линий (табл. 16). Малая интенсивность хорошо образованных линий свидетельствует о наличии двух фаз в исследуемом продукте, из которых одна, присутствующая в небольшом количестве, кристаллическая — гуммит черный вторичный, другая — аморфная, составляющая основную массу образца. При отборе черного гуммита № 6 (вторичного) нельзя было освободиться от значительного количества светло-желтого продукта и, несомненно, примесь его понижала интенсивность линий черного гуммита № 6а (вторичного)

Таблица 16

Дебаеграмма черного № 6а (вторичного) гуммита

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	2	4,65	4,22	8	3	(2.422)	2,195
2	1	4,157	3,768	9	10	2,202	(1,996)
3	3	(3,875)	3,513	10	3	1,965	1,781
4	7	3,533	(3,203)	11	8	1,890	1,713
5	2	(3,388)	3,071	12	8	1,755	1,591
6	4	3,107	2,816	13	4	1,466	1,329
7	10	2,933	2,659				

Дебаеграмма, приведенная в табл. 16, не имеет сходства ни с одной из полученных для других гуммитов, и может явиться эталоном так называемого черного вторичного гуммита. Само название нельзя считать удобным и правильным. Этот продукт очень сходен с урановой чернью и, может быть, приведенные в табл. 16 данные следует считать за эталон урановой черни.

На этом заканчивается изложение результатов исследования естественных образцов уранинита, его продуктов изменения и гуммитов. Прежде чем перейти к рассмотрению некоторых прокаленных образцов и черных сажистых образований урана и так называемых карбуранов, остановимся кратко на общих достигнутых результатах настоящего исследования и на механизме процессов вторичных изменений уранинита и образования гуммитов.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНИНИТОВ И ГУММИТОВ И НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ОКИСЛОВ

На основании рентгенометрического исследования устанавливается, что уранинит и продукты его изменения вплоть до перехода в метамиктное состояние обладают однотипной структурой кубической сингонии.

С увеличением степени изменения постепенно уменьшается величина ребра элементарной ячейки от 5,48 *kX* до 5,37 *kX*. Одновременно уменьшается степень совершенства кристаллической структуры, что приводит к возникновению сверхструктурных линий на дебаеграмме и при сильных процессах изменения к образованию мелкоблочной структуры (типа урановой смолки) с переходом в метамиктное состояние. Параллельно прослеживается уменьшение плотности от 10,6 примерно до 7 и увеличение содержания шестивалентного урана по сравнению с четырехвалентным. Наконец, и это самое важное, возрастает количество воды в измененном уранините, достигающее 5 вес. % в наиболее измененных продуктах.

Среди гуммитов рентгенометрическим путем устанавливаются следующие самостоятельные образования с вполне определенной кристаллической структурой, которые следует считать отдельными минералами:

1. Темно-красный гуммит № 1 гексагональной сингонии $a=7{,}68_{4\pm6}\,kX$; $c=10{,}4_{1\pm2}\,kX$.
2. Желтый гуммит № 2 тринклинной сингонии. Элементарная ячейка сходна с уранинитовой.
3. Светло-желтый гуммит.
4. Желтый костяной гуммит.
5. Черный гуммит (вторичный).

Оранжевый матовый гуммит является смесью двух минералов, соответствующих темно-красному и желтому костяному гуммитам.

Характер изменения уранинита и переход этих измененных продуктов в гуммиты наводит на мысль о следующей механике всего процесса гуммитизации. Кажется вероятным, что главная первичная роль в этих изменениях принадлежит воде. В обстановке, богатой кислородом и водой, создаются условия для образования гидроксильных ионов [OH]. Такие ионы, приближаясь к кристаллической решетке минерала-окисла, адсорбируются на его поверхности, причем присоединение иона гидроксила совершается посредством водорода, сочленяющегося с ионом кислорода кристалла. Катион водорода, таким образом, оказывается между двумя ионами кислорода, т. е. в таком положении, в каком он часто находится в кристаллических структурах. Адсорбированные катионы водорода с поверхности кристалла стремятся проникнуть внутрь кристаллической структуры с тем, чтобы занять позицию между двумя ионами кислорода. Для этого передвижения водорода в кристаллической решетке нет препятствий, так как катион водорода имеет очень маленькие размеры, гораздо меньшие, чем величина тетраэдрических и триэдрических промежутков между кислородными ионами, даже в структурах с плотнейшей упаковкой. Внедрение водородных ионов в кристаллическую решетку нарушает ее электростатическое равновесие, так как каждый из водородных ионов несет один положительный заряд. В связи с этим часть катионов решетки должна быть эвакуирована. Внедрение водорода как бы слегка разрыхляет кристаллическую решетку и удаление катионов металла-окисла происходит через триэдрические и другие промежутки решетки. Этот процесс, начинаясь с поверхности кристалла, постепенно идет в глубину решетки. Ионы водорода проникают все глубже и глубже и постепенно из более глубоких слоев происходит удаление части ионов металла. Несомненно, этому процессу способствует наличие тонких трещин, плоскостей спайности и отдельности в кристалле, что ускоряет весь процесс, но существование трещин вовсе необязательно для такого характера замещения.

При небольшом количестве внедрившихся ионов водорода кристаллическая структура остается без существенных изменений. Но при развитии процесса удаления части урана нарушения структуры становятся значительными и отмечаются дебаеграммой по появлению так называемых сверхструктурных линий.

При такой схеме процесса можно рассчитать количество выносимого металла в зависимости от внедрившегося количества водорода. Произведем этот расчет на одну элементарную ячейку уранинита, которая содержит $4UO_2$. Пусть на элементарную ячейку приходится $2m$ ионов водорода, где m есть некоторое дробное или целое число. Тогда

$$4UO_2 + 2m\mathrm{H} = (4-2m)\,UO_2 + mUO_3 \quad H_2O + m\mathrm{U}\downarrow.$$

Из этого равенства следует, что внедрение ионов водорода в количестве $2m$ на элементарную ячейку приводит к необходимости эвакуации m ионов урана. Содержимое ячейки может быть выражено формулой

$$(4-2m)\,UO_2 \quad m\,[UO_3 \quad H_2O],$$

т. е. m частей четырехвалентного урана перешли в шестивалентное состояние. Вместе с тем должна уменьшиться плотность уранинита вследствие удаления m частей тяжелого урана с заменой m частями H_2O. По мере развития процесса должно получаться увеличение UO_3 $UO_2 = m : (4-2m)$ и увеличение содержания воды в измененном продукте. До какой стадии может идти такого рода структурная реакция, оставляющая кислородные ионы на месте, как канву, по которой идет замещение? Очевидно, до полного перевода U^{4+} в U^{6+} т. е. до того момента, когда $2m$ становится равным 4. Например,

$$4UO_2 + 4H = 2UO_3 \quad H_2O + 2U\downarrow.$$

Таким образом, параллельное количество внедрившегося водорода или предельное количество содержания воды [1] в измененном уранините должно определяться отношением суммы окислов металла в воде, равным 1 1. При этом отношении, или близком к нему, изменения решетки настолько значительны, что наступает переход в метамиктное состояние. Собственно говоря, началом перехода в метамиктное состояние надо считать создание мелкоблочной структуры, и метамиктное состояние тогда можно рассматривать как такую мелкоблочную структуру, в которой размер блока равен размеру молекул. До этого момента, т. е. до момента полного перехода урана в шестивалентное состояние, процесс внедрения водорода сопровождался выносом части урана. В метамиктном состоянии процесс дальнейшего изменения продолжается, но он идет иным путем, ни о каком внедрении водорода говорить не приходится, так как уже нет кристаллической структуры. Изменения могут идти дальше, сопровождаясь увеличением содержания воды. Но здесь вода проникает между молекулами, как в любом теле. В соответствии с этим наиболее заметное уменьшение плотности уранинита при его изменении должно наблюдаться в первых стадиях изменения, а в области перехода в метамиктное состояние увеличение содержания воды, не сопровождающееся эвакуацией урана, не производит и уменьшения плотности (см. рис. 2).

При достижении стехиометрического отношения окислов урана к воде, равного 1 1 (например, $UO_3 \cdot H_2O$), создаются условия для образования принципиально нового вещества и, естественно, новой кристаллической структуры. Плавное уменьшение плотности заменяется скачкообразным. Новое вещество, новая кристаллическая структура, может обладать плотностью, несомненно, более высокой, чем исторически предшествующий ему продукт с метамиктным характером строения. Дальнейший процесс внедрения водорода опять ведет к понижению удельного веса вплоть до такого состояния, при котором отношение UO_3 H_2O снова выражается простыми числами: например, 1 2 или 2 3. В первом из таких

[1] Содержание воды удобнее для представления, так как вода обычно указывается химическими анализами.

случаев структурная реакция[1] может быть написана так:

$$5\,[UO_3 \quad H_2O] + 6H = 4\,[UO_3 \quad 2H_2O] + U\downarrow$$

и общая формула, выражающая промежуточную стадию процесса,

$$A\,[UO_3 \quad H_2O] + 6mH = (A - 5m)\,[UO_3 \quad H_2O] + 5m\,[UO_3 \quad H_2O] +$$
$$+ 6mH = (A - 5m)\,[UO_3 \quad H_2O] + 4m\,[UO_3 \quad 2H_2O] + mU\downarrow.$$

Во втором случае при отношении 2 3 предельная реакция напишется так:

$$9\,[UO_3 \quad H_2O] + 6H = 4\,[2UO_3 \cdot 3H_2O] + U\downarrow.$$

Реакция, характеризующая промежуточное состояние, будет иметь вид:

$$A\,[UO_3 \quad H_2O] + 6mH = (A - 9m)\,[UO_3 \quad H_2O] + 4m[2UO_3 \quad 3H_2O] + mU\downarrow.$$

В первом из этих вариантов выносится $^1/_5$ часть урана, во втором $^1/_9$, т. е. в обоих случаях значительно меньше, чем при изменении UO_2 в $UO_3 \cdot H_2O$, где выносилась $^1/_2$ часть урана кристаллической решетки. В обоих последних случаях уменьшение плотности с процессом изменения должно быть менее значительно.

Из сравнения двух последних вариантов гидратизации $UO_3 \cdot H_2O$, вследствие внедрения водорода, видно, что первый из них сопровождается бо́льшим выносом урана, чем второй. Какой из них более вероятен, т. е. во что превратится $UO_3 \cdot H_2O$: в $UO_3 \cdot 2H_2O$ или в $2UO_3 \cdot 3H_2O$? В первом варианте для достижения конечного продукта $UO_3 \cdot 2H_2O$ требуется 6H на 5 $[UO_3 \cdot H_2O]$, во втором — 6H на 9 $[UO_3 \cdot H_2O]$ [2] т. е. окончательного количества водорода на одну молекулу во втором случае требуется меньше ($^6/_9$ вместо $^6/_5$) Следовательно, тот или иной ход процесса гидратации будет зависеть от количества поступающих ионов водорода, что в свою очередь зависит не только от количества ионов [OH] в окружающей среде, но и от характера $UO_3 \cdot H_2O$. В рыхлых и трещиноватых $UO_3 \cdot H_2O$ доступ водорода в решетку больше, чем в плотных образованиях. Итак, плотный $UO_3 \cdot H_2O$ при медленном процессе гидратации (в среде, содержащей мало свободных ионов [OH]), вероятнее всего образует $2UO_3 \cdot 3H_2O$, в рыхлых продуктах и при быстром процессе реакции можно ожидать образования $UO_3 \cdot 2H_2O$. Этот своеобразный ход течения процесса, зависящий от скорости структурной реакции и условий, в которых она происходит, обусловливает большое разнообразие. непостоянство продуктов разрушения уранинита и нахождение различных гуммитов в одном и том же месте.

Здесь под структурной реакцией имеется в виду такая реакция, которая в отличие от обычной химической реакции происходит в кристаллической решетке и предполагает внедрение ионов водорода $[H]^{1+}$ в решетку и соответствующий вынос урана. Ионы водорода кочуют между ионами кислорода, которые практически остаются на месте. Эта реакция, в частности, трактует кристаллическую решетку не как нечто застывшее, статическое, как некоторые думают, а весьма подвижное, переменчивое состояние материи, тесно связанное с окружающей средой.

[2] Интересно, что если для темно-красного гуммита действительно справедлива формула $UO_3 \cdot H_2O$, то при плотности около 6,5 в элементарной ячейке с $c = 7{,}68$ и $a = 10{,}4$ kX должно содержаться 9$[UO_3 \cdot H_2O]$.

Уран, эвакуированный вследствие структурной реакции из кристаллической решетки, служит материалом для образования новых вторичных гидроокислов уже путем обычных химических реакций.

Очерченная в общих чертах концепция образования вторичных продуктов изменения уранинита согласуется со многими фактами и явлениями, наблюдающимися в природе. Ее дальнейшее уточнение, несомненно, позволит решать многие частности и детали этого важного в минералогии процесса вторичных изменений. Существует настоятельная необходимость дальнейшего проведения рентгенометрического исследования вторичных продуктов изменения UO_2 в сопровождении химических анализов и определений плотности исследуемых продуктов.

Нельзя, конечно, думать, что предложенная здесь схема годится лишь только для уранинита. Приблизительно такого же рода картина будет наблюдаться, вероятно, и в других сериях изменений, например гематит — лимонит и др. В этом последнем примере гематит Fe_2O_3 через рентгенометрически мало отличный от него гидрогематит $Fe_2O_3 \times \times mH_2O\,(m < 1)$, через турьит $\left(m = \frac{1}{2}\right)$ переходит в гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O =$ $= 2FeO\,[OH]$ с определенным и простым стехиометрическим отношением $Fe_2O_3\ H_2O = 1\ \ 1$. В ряде гематит—гидрогематит плотность постепенно падает опять в связи с вынесением металла по структурной формуле перехода от гематита к гетиту через гидрогематит:

$$2Fe_2O_3 + 3H = 3FeO\,[OH] + \underset{\downarrow}{Fe}.$$

Общая формула для промежуточной стадии процесса, т. е. для гидрогематита, следующая:

$$AFe_2O_3 + 3mH = (A - 2m)\,Fe_2O_3 + 3m\,[FeOOH] + \underset{\downarrow}{mFe},$$

где A — исходное количество гематита;

$3m$ — количество внедрившихся ионов водорода;

m — количество вынесенных атомов железа.

В связи с этим идет постепенное уменьшение плотности гематита от 5,3—4,9 до 4,6—4,14 для гидрогематита. Как известно, дебаеграммы гидрогематита [1] сходны с дебаеграммами гематита и несут следы небольших изменений, выражающихся в образовании слабых сверхструктурных линий и в размытости интенсивных линий. При достижении стехиометрических отношений $Fe_2O_3\ H_2O = 1\ \ 1$ происходит образование гетита, обладающего иной кристаллической структурой (ромбической сингонии) со скачкообразным изменением плотности 4,28. При дальнейшем процессе внедрения водородных ионов происходит образование гидрогетита (с удельным весом 3,7), что может быть выражено формулами:

$$5\,[Fe_2O_3\ \ H_2O] + 6H = 4\,[\underset{\text{ксантосидерит}}{Fe_2O_3\ \ 2H_2O}] + \underset{\downarrow}{2Fe} \qquad (1)$$

или

$$3\,[Fe_2O_3\ \ H_2O] + 6H = 2\,[\underset{\text{лимонит}}{Fe_2O_3\ \ 3H_2O}] + \underset{\downarrow}{2Fe}. \qquad (2)$$

Формула (1) имеет более простые стехиометрические отношения и требует относительно меньшего количества водорода, поэтому она более вероятна, и общую формулу лимонита можно выразить так:

$$A\,[Fe_2O\ \ H_2O] + 6mH = (A - 5m)\,[Fe_2O_3\ \ H_2O] + \\ + 4m\,[Fe_2O_3\ \ 2H_2O] + \underset{\downarrow}{2m\,Fe}.$$

При $2m = A$ получается формула ксантосидерита. При дальнейшем ходе процесса из ксантосидерита может образоваться эсмеральдит

$$7\,[Fe_2O_3 \quad 2H_2O] + 12H = 5\,[\underset{\text{эсмеральдит}}{Fe_2O_3 \quad 4H_2O}] + 4Fe.$$

Аналогичные явления должны наблюдаться в гидроокислах алюминия.

Следует обратить внимание на другую, чисто геометрическую, сторону процессов образования вторичных минералов. Почти без исключения внедрение водорода в решетку окисла (или гидроокисла) при достижении стехиометрических отношений окисла и воды приводит к образованию более низкосимметричной структуры. Приведем примеры:

Манганозит MnO кубический—пирохроит $MnO \cdot H_2O$ тригональный
Диаспор $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ромбический—гидраргиллит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ моноклинный
Браунит Mn_2O_3 тетрагональный—манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ромбический
Гематит Fe_2O_3 тригональный—гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ромбический

На первый взгляд, это есть проявление закона Грота (чем проще химический состав вещества, тем выше его сингония). Но сам закон Грота лишь отмечает факты, которые нередко противоречивы и в вышеуказанной формулировке не выражают никакой внутренней сущности явлений. В то же время понижение симметрии для гидроокислов, содержащих большое количество воды, по сравнению с гидроокислами, имеющими меньшее количество воды, или при переходе из окисла к гидроокислу, с точки зрения изложенной выше концепции, находит себе достаточно убедительное объяснение. Действительно, при переходе окисла в гидроокисел едва ли не самая большая часть его ионов и притом наиболее крупных — ионов кислорода — не подвергается никаким изменениям и практически остается на месте. Это обеспечивает преемственность структуры окисла в гидроокисле, т. е. структура гидроокисла, особенно в отношении расположения кислорода, должна быть очень сходной со структурой исходного окисла. Внедрение новых ионов водорода и эвакуация части металла приводит к небольшой деформации решетки. При этом внедрение водорода до образования гидроокисла с одной молекулой воды обычно вызывает деформацию растяжения. В этих процессах гидратации через посредство внедрения ионов водорода в структуру окисла состоит одна из причин деформации кристаллических структур, выведенных Е. С. Федоровым чисто геометрическим путем. В качестве других вероятных причин деформаций решетки можно указать: а) полиморфные превращения вследствие температурных изменений условий образования, вызывающих небольшие перемещения единиц, слагающих структуру, например α- и β-кварц; б) замещение одних ионов другими, имеющими несколько бо́льшие отношения ионных радиусов, чем это допустимо для изоморфного ряда; в) замещение одного сорта ионов в решетке другими, имеющими иную симметрию связи.

В серии вторичных продуктов изменения уранинита имеется один из наиболее ярких примеров деформации кристаллической решетки вследствие гидратации. Как указано выше, темно-красной гуммит имеет решетку, получаемую из уранинита растяжением ее вдоль тройной оси симметрии; решетка желтого гуммита № 2 получается путем деформации сдвигов решетки уранинита. Резко бросающееся в глаза сходство дебаеграмм гидроокислов урана и уранинита позволило решить задачу индицирования линий низкосимметричных структур. Можно надеяться, что этот прием окажется успешным при установлении структуры ионных гидроокислов, несмотря на то, что они в большинстве случаев не имеют достаточно больших кристаллов, чтобы можно было применить

рентгенометрические методы исследования, требующие непременного наличия хорошо образованного монокристалла, и когда единственно применимым рентгенометрическим методом исследования является метод Дебая.

Найденные здесь приемы позволят решать структурные вопросы для целого ряда минералов-охр, так как оказывается возможным индицирование дебаеграмм низкосимметричных веществ.

ПРОДУКТЫ ПРОКАЛИВАНИЯ (ДО 1000°) ОБРАЗЦОВ ГУММИТОВ $M_б$, $M_в$, $O_{жел}$, $O_{чер}$ И СВЕТЛО-ЖЕЛТОГО

Рентгенограмма образца $M_б$ свидетельствует об уранинитовой структуре. Все линии индицируются в кубических осях (табл. 17). Соотношение интенсивностей линий дебаеграмм образцов $M_б$ и уранинита одинаково. Ребро элементарной ячейки, вычисленное по полученным символам линий, оказалось равным $5{,}43_{3\pm2}\ kX$.

Таблица 17

Дебаеграмма образца $M_б$

Номер линии	*hkl*		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	*hkl*	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	111	9	3,135	2,842	6	331	10	1,245	1,128
2	220β	3	(2,103)	1,906	7	420	3	1,215	1,101
3	220	10	1,922	(1,742)	8	422	10	1,110	1,006
4	311	10	1,639	1,485	9	333, 511	10	1,046	0,948
5	400	6	1,357	1,230					

Образец $M_в$ дал особую рентгенограмму. Все интенсивные линии ее соответствуют интенсивным линиям дебаеграммы уранинита, но имеют несколько меньшие значения величин межплоскостных расстояний. Кроме того, значительное количество линий, избыточных по сравнению с дебаеграммой уранинита, нередко имеет довольно высокую интенсивность. Близость расположения избыточных линий к интенсивным уранинитовым линиям наводит на мысль о деформации решетки этого образца по сравнению с уранинитом. В таком случае можно предположить, что линии уранинита 111 расщепляются на две (табл. 18, линии 2 и 3); 200— на две (линии 4 и 5); 220 — на две (линии 7 и 8). На основании табл. 11 устанавливается, что такое расщепление может получиться при деформации растяжения вдоль G_2. Однако предварительное индицирование в этом предположении дает не очень хорошее совпадение вычисленных и найденных из дебаеграммы величин $\frac{d}{n}$. По-видимому, здесь — более сложный характер деформации, приводящий к частному (случайному) совпадению расщепленных линий. Обусловленное этим затруднение можно было бы преодолеть при съемке дебаеграммы в камере с большим диаметром. Оставляя задачу индицирования дебаеграммы образца $M_в$ до получения более точного снимка, ограничимся лишь таблицей линий дебаеграммы (табл. 18)

Прокаленные образцы $O_{жел}$ и $O_{чер}$ дали сходные по характеру дебаеграммы (табл. 19). В обоих случаях получились слабые линии, вероятно, вследствие недостаточно полной раскристаллизации и наличия значительной части аморфной фазы. Обе рентгенограммы по положению интенсивных линий напоминают дебаеграммы уранинита, но с заметно

меньшими величинами $\frac{d}{n}$. Кроме того, в каждом образце отмечаются слабые линии, не встреченные на дебаеграммах уранинита. В табл. 20 показано сравнение дебаеграмм образцов $О_{жел}$ и $О_{чер}$.

Таблица 18

Дебаеграмма прокаленного образца $М_в$

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Соответствие с линиями уранинита *hkl*	Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Соответствие с линиями уранинита *hkl*
1	3	(3,289)	2,981	111β	15	2	1,458	1,321	331
2	3	3,161	2,865	111	16	2	1,439	1,304	
3	9	3,006	2,725		17	2	1,378	1,249	
4	1	2,753	2,495	200	18	2	1,359	1,231	
5	6	2,591	2,348		19	3	1,317	1,194	
6	4	(2,023)	1,834	220β	20	4	1,304	1,182	
7	5	1,913	1,734		21	2	1,286	1,166	
8	10	1,846	1,674	220	22	3	1,222	1,108	
9	3	1,768	1,602		23	10	1,196	1,084	
10	3	1,737	1,574		24	10	1,164	1,055	
11	3	1,659	1,503	311	25	2	1,105	1,002	
12	3	1,634	1,481		26	2	1,084	0,983	
13	10	1,574	1,427		27	9	1,060	0,961	
14	7	1,508	1,366	222					

Таблица 19

Дебаеграмма прокаленных образцов $О_{жел}$, $О_{чер}$ и у-1 с уранинитовой структурой

Номер линии	$О_{жел}$			$О_{чер}$			у-1			
		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$		*hkl*	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	1	3,487	3,161	3	3,317	3,007	—	—	—	—
2	9	3,146	2,852	10	3,127	2,834	8	111	3,141	2,835
3	—	—	—	2	(2,996)	2,715	1	200β	(3,023)	2,728
4	3	2,696	2,442	8	2,717	2,463	7	200	2,727	2,460
5	1	2,504	2,270	7	2,522	2,286	—	—	—	—
6	2	2,448	2,219	—	—	—	—	—	—	—
7	3	(2,130)	1,931	6	(2,105)	1,908	4	220β	(2,130)	1,922
8	3	2,018	1,824	—	—	—	—	—	—	—
9	10	1,920	1,740	10	1,912	1,733	10	220	1,930	1,742
10	2	(1,827)	1,656	—	—	—	—	—	—	—
11	1	1,682	1,524	3	1,675	1,518	—	—	—	—
12	10	1,636	1,483	10	1,632	1,479	10	311	1,646	1,485
13	3	1,564	1,418	2	1,565	1,419	5	222	1,577	1,423
14	3	1,432	1,298	2	1,345	1,219	—	—	—	—
15	1	1,368	1,240	—	—	—	—	—	—	—
16	4	1,247	1,130	5	1,245	1,128	9	331	1,255	1,133
17	3	1,215	1,101	5	1,215	1,110	9	420	1,222	1,103
18	5	1,110	1,006	6	1,110	1,006	9	422	1,117	1,008
19	5	1,046	0,948	6	1,047	0,949	9	333 511	1,052	0,950

Прокаленный светло-желтый гуммит № 6 дал четкую дебаеграмму с характерным расщеплением линий, которое настолько резко выражено,

что бросается в глаза даже при беглом рассмотрении снимка. Самые интенсивные линии этого образца соответствуют главным линиям дебаеграммы уранинита. Избыточные по сравнению с дебаеграммой уранинита линии прокаленного светло-желтого гуммита № 6 имеют интенсивность 1—5 баллов. В табл. 20 приведены относительные интенсивности линий и величины межплоскостных расстояний, полученных как среднее из двух снимков.

Таблица 20

Дебаеграмма светло-желтого прокаленного гуммита

Номер линии	I	hkl	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	I	hkl	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	3	111	3,215	2,902	14	4	313	1,287	1,161
2	9	$\bar{1}11$	3,116	2,812	15	9	133, $31\bar{3}$	1,242	1,121
3	3	002	2,756	2,487	16	8	420, 042	1,210	1,092
4	6	200, 020	2,689	2,427	17	1	422	1,135	1,025
5	2	220β	(2,111)	1,905	18	8	$42\bar{2}$, 242, 224, $24\bar{2}$	1,105	0,997
6	4	$\bar{2}02$	1,981	1,787	19	1	333	1,073	0,968
7	10	220	1,906	1,720	20	8	$\bar{3}33$	1,043	0,931
8	2	$13\bar{1}$β, $31\bar{1}$β, 131β	(1,798)	1,624	21	6	440	0,9507	0,8581
9	4	113, 311, $11\bar{3}$	1,673	1,510	22	8	006	0,9158	0,8266
10	10	$13\bar{1}$, $31\bar{1}$	1,628	1,463	23	7	600, 060	0,9015	0,8137
11	5	222	1,562	1,410	24	8	620	0,8552	0,7719
12	3	004, 133β, $31\bar{3}$β	(1,377)	1,243	25	3	226	0,8244	0,7441
13	6	400, 040	1,345	1,214					

Сравнивая дебаеграммы прокаленного светло-желтого гуммита и уранинита, легко установить характер расщепления по крайней мере первых четырех пар линий. Видно, что линия 111 уранинита расщепляется на две (табл. 20, линии 1 и 2); линия 200 — на две (табл. 20, линии 3 и 4); линия 220 — на две (линии 6 и 7), линия 311 — на две (линии 9 и 10). Устанавливая характер деформации решетки уранинита по табл. 11, находим, что ни один из возможных типов деформаций не дает одновременного раздвоения первых четырех линий дебаеграммы уранинита. Следовательно, здесь имеет место наложение некоторых расщепленных линий или такой случай деформации, при котором происходит слияние части расщепившихся линий. Пользуясь табл. 11, рассмотрим систематически все возможные типы расщепления линий дебаеграммы центрогранной структуры, вызываемые различными типами деформации, с целью определения типа деформации, имеющейся в образце прокаленного светло-желтого гуммита. Деформации растяжения 1, —1, 4 и —4 явно непригодны, так как в этих случаях линия 111 не расщепляется вовсе, а на дебаеграмме исследуемого образца она расщеплена по крайней мере на две (табл. 20, линии 1 и 2). Также не годится деформация растяжения вдоль тройной оси 2 и —2, так как при этом не должна расщепляться линия 200, а на снимке образца она расщеплена по крайней мере на две. Все остальные типы деформаций не могут быть сразу отброшены, так как каждый из них допускает расщепление каждой из первых трех линий на две и больше. Дальнейший выбор возможного типа деформации будет состоять в том, что, предположив тот или иной тип

деформации, надо произвести индицирование линий дебаеграммы. Если при этом все линии будут индицироваться, то предположенный тип деформации будет соответствовать действительности. Если же при данном типе деформации индицирование линий невозможно, то предположение о типе деформации неправильно.

Берем первый из оставшихся возможных типов деформации — растяжение вдоль G_2 (деформация растяжения 3 и —3). Пользуясь строкой —3 табл. 9, можно сразу написать символы первых линий дебаеграммы исследуемого образца: для линии 1—021; 2—201; 3—002; 4—220; 6 — 400; 7 — 222 (строка 3 ничего не дает — она приводит лишь к перемене символов в каждой паре расщепленных линий, что соответствует перемене осей a и b, если за ось растяжения принята ось c. Выписанные символы позволяют определить размеры элементарной ячейки и делают возможным индицирование всех линий дебаеграммы. Однако, как показала проверка, при найденных параметрах решетки индицирование невозможно, так как величины $\frac{d}{n}$, вычисленные для той или иной линии, исходя из принятых параметров решетки, очень сильно уклоняются от $\frac{d}{n}$, найденных по дебаеграмме.

Переходим к следующему типу деформации. Плоскость сдвига $G_4G_4G_2$, сдвиг — вдоль G_4. Пользуясь строкой 1 табл. 10, можно определить символы первых линий дебаеграммы прокаленного светло-желтого гуммита. Они выписаны в табл. 20, в графе hkl. Собственно говоря, однозначно определяются лишь индексы для первых двух линий дебаеграммы: 1 линия — 111 и 2 линия — $\bar{1}11$; две следующие линии 3 и 4 должны быть индицированы как 002, 020 и 200, линии 6 и 7 могут быть индицированы как $\bar{2}02$, 022, 220 и $\bar{2}02$. Если бы индицирование первых линий было бы так же определенно, как для линий 1 и 2, то тогда можно было бы определить размеры элементарной ячейки (a, b, c и β и попытаться произвести индицирование всех линий дебаеграммы и в зависимости от успешности решения этой задачи установить правильность или ошибочность предположенного характера деформации. Да и то нужно было бы вначале разработать аппарат для определения размеров элементарной ячейки (длин ребер a, b, c и угла β) моноклинного кристалла по дебаеграмме, часть линий которой надежно индицирована. Действительно, квадратичная форма моноклинной сингонии дает следующее соотношение:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\gamma} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$

В этом уравнении при определенных индексах первых линий нам известны величины d, h, k и l, неизвестными остаются a, b, c и β. Мы, стало быть, должны решить n уравнений с четырьмя неизвестными и, следовательно, n — число линий с надежно установленными индексами — должно быть больше 4. Решение этой задачи аналитическим путем, имея в виду сложность уравнения, является делом трудоемким и кропотливым. Кроме того, не абсолютно точное значение —, определенное по дебаеграмме (особенно для первых линий), приводит к еще большим затруднениям, так как всякий раз возникают сомнения о точности полученного результата, которую сразу трудно оценить. Поэтому должно быть отдано предпочтение графическому способу решения задачи как более наглядному и быстрому.

Уточним задачу. Пусть нам дана дебаеграмма моноклинного кристалла, для которого известно d_{002}, d_{020}, d_{200}, $d_{\bar{2}02}$, d_{022}, d_{220}, d_{202}. Тре-

буется найти размеры элементарной ячейки a, b, c и угол β между первой и третьей осями координат. Величина b определяется сразу же как удвоенное значение d_{020}, т. е. $b = 2d_{020}$. Для определения a, c и угла β можно предложить следующий графический способ решения. Пусть OI и $OIII$ — первая и третья оси координат (см. рис. 4), AB — след плоской сетки 200 и BB_1 — след плоской сетки 002. Тогда AC будет следом плоской сетки 202, а A_1C — следом плоской сетки $\bar{2}02$ (или $\overline{202}$, что одно и то же). Опустим от начала координат перпендикуляры на плоские сетки 200, 002, 202 и $20\bar{2}$. Длины проведенных перпендикуляров $OM = OM_1$, ON, OP и OQ будут равны межплоскостным расстояниям d соответствующих сеток. Рассмотрим треугольник AOC. Стороны его AO и OC являются половинами искомых длин ребер a и c элементарной ячейки, а угол при вершине O — искомый угол β. Известными же являются

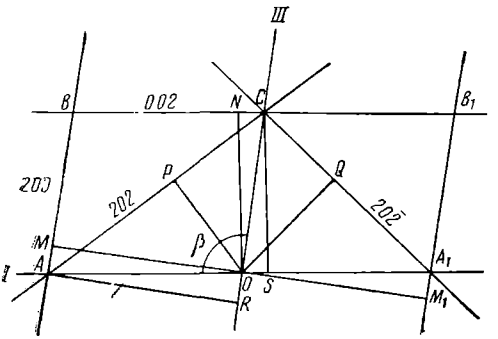


Рис. 4. Графический способ определения параметров a, c и угла β для моноклинного кристалла

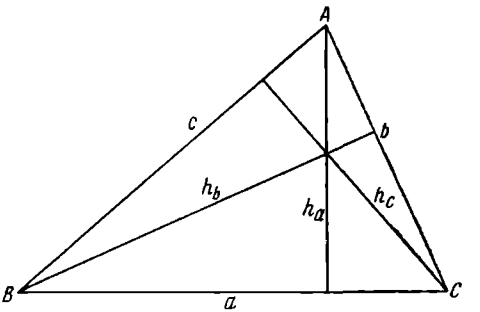


Рис. Решение задачи определения величин a и c и β

длины высот треугольника AOC — AR, OP и CS, так как $AR = OM = d_{200}$, CS $ON = d_{002}$ и $OP = d_{202}$.

Таким образом, задача определения величин a, c и β сводится к решению косоугольного треугольника по трем его высотам [1].

На рис. 5 изображен косоугольный треугольник ABC, где h_a, h_b и h_c — его высоты. Используя формулу площади треугольника $S = \frac{ah_a}{2}$ получаем

$$\frac{ah_a}{2} = \frac{bh_b}{2} = \frac{ch_c}{2} \quad \text{или} \quad ah_a = bh_b = ch_c.$$

Отсюда можно найти, что

$$\frac{a}{b} = \frac{h_b}{h_a} \quad \text{и} \quad \frac{b}{c} = \frac{h_c}{h_b}.$$

Получаем двойное отношение $a : b : c$, выражая a и c через b и высоты треугольника:

$$a = \frac{bh_b}{h_a} \qquad c = \frac{bh_b}{h_c}$$

$$a : b : c = h_b : h_a : \frac{h_a h_b}{h_c}$$

---

[1] Приводимое ниже решение этой задачи заново выполнено И. В. Михеевой, так как в рукописи автора оно было утрачено.

Полученной аналитической зависимостью между сторонами треугольника и его высотами воспользуемся при графическом решении задачи.

По прямой MN откладываем отрезок MQ, равный высоте h_c (рис. 6). Проводим отрезок ML, перпендикулярный к MN, и на нем откладываем отрезок MP, равный высоте h_a. Соединяем точки P и Q. На MN от точки M откладываем высоту $h_b = MR$. Из точки R проводим RL параллельно PQ. Теперь имеем угол LMN, пересеченный параллельными прямыми, и на основании этого отношение

$$\frac{h_c}{h_b} = \frac{h_a}{x}; \quad x = \frac{h_a h_b}{h_c}.$$

Таким образом, мы получили отрезки h_a, h_b и $\frac{h_a h_b}{h_c}$, отношение которых кратно отношению сторон искомого треугольника.

Для определения сторон треугольника делаем дополнительные построения. Из точки R проводим засечку радиусом h_a, а из точки M — засечку радиусом $\frac{h_a h_b}{h_c}$. Получаем треугольник MRS со сторонами h_a, h_b и $\frac{h_a h_b}{h_c}$. Затем из точки P проводим прямую PT, параллельную MN. Продолжаем прямую MS до пересечения ее с PT в точке A. Из точки A проводим прямую, параллельную RS. Полученный треугольник AMC имеет сторону $MC = a$, так как высота, опирающаяся на нее, равна h_a, сторону $AC = b$ и сторону $AM = c$, так как их высоты соответственно равны h_b и h_c.

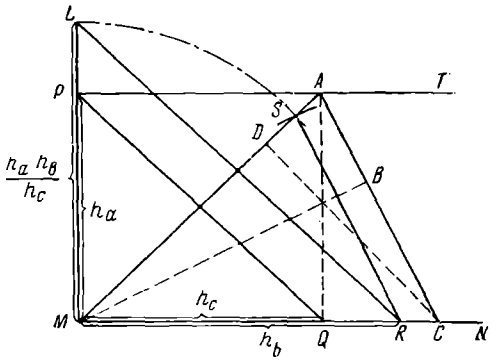


Рис. 6. Построение косоугольного треугольника AMC по его трем высотам h_a, h_b, h_c

В частных случаях удобнее вести построение, если за h_a принять наименьшую высоту, а за h_b — наибольшую.

При решении задачи, относящейся к моноклинному кристаллу, угол β, а также стороны a и c можно определить из двух треугольников AOC и A_1OC. Первый из них даст величины a, c и β, второй — a, c и $180-\beta$ (см. рис. 4).

Итак, при определенно проиндицированных линиях дебаеграммы моноклинного кристалла размеры элементарной ячейки могут быть довольно просто определены и возможно индицирование всех остальных линий дебаеграммы.

Возвратимся к индицированию дебаеграммы прокаленного светло-желтого гуммита. Вначале просмотрим, нельзя ли внести бо́льшую определенность в индицирование расщепленных линий. Рассмотрим линию 200, она должна была при моноклинном сдвиге расщепиться на три — 002, 020 и 200, однако соответствующих линий на снимке только две, следовательно, две из возможных трех линий слились вместе вследствие равенства межплоскостных расстояний. И здесь могло быть три случая: а) линия 3 (табл. 21) есть 002, а линия 4 — 200 и 020; б) линия 3 — 200, а линия 4 — 002 и 020; в) линия 3 — 020, а линия 4 — 002 и 200. Первые два не отличаются принципиально друг от друга и соответствуют замене оси a на ось c, третий случай маловероятен, так как это ведет к равенству осей a и c, т. е. параллелограммы плоской сетки OkO превратились

бы в ромбы и вместо моноклинной сингонии мы получили бы ромбическую.

Таким образом, линия 3 есть 002, а линия 4 — 200 и 020. Обратное соотношение (т. е., что линия 3 — 200 и 020, а линия 4 — 200) невероятно, так как линия 4 в два раза более интенсивна, чем линия 3. Аналогичные рассуждения приводят к тому, что линия 6 есть $20\bar{2}$ или 202. Все это создает достаточную определенность для вычисления параметров элементарной ячейки. Для этого необходимо найти указанным способом треугольник по трем высотам, длина которых равна межплоскостному расстоянию линии 3 — 002, линии 4 — 200 (и 020) и линии 6 — $20\bar{2}$. Как видно из рис. 4, это будет определение косоугольного треугольника A_1OC с углом $180 - \beta$.

Решение приводит к следующим результатам: $a = 5{,}412\ kX$; $c = 5{,}514\ kX$; $180 - \beta = 86°48'$, или соответственно $\beta = 93°12'$ Параметр b, вычисленный из d_{020}, оказался равным $b = 5{,}378\ kX$.

Исходя из этих значений, удалось провести индицирование всех линий дебаеграммы прокаленного светло-желтого гуммита (см. табл. 20). Так как результат индицирования оказался вполне удовлетворительным, не было необходимости в рассмотрении других типов деформации.

Итак, светло-желтый прокаленный гуммит является моноклинным и его элементарная ячейка $a = 5{,}412\ kX$; $b = 5{,}378\ kX$; $c = 5{,}514\ kX$ и $\beta = 93°12'$

Интересно, что размеры ячейки моноклинного бадделеита ZrO_2 ($a = 5{,}21\ kX$; $b = 5{,}26\ kX$; $c = 5{,}375\ kX$; $\beta = 99°28'$) близки размерам ячейки светло-желтого прокаленного гуммита. Вместе с тем кубическая модификация ZrO_2 имеет структуру типа уранинита.

САЖИСТЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ С УРАНОМ

При более или менее систематическом исследовании продуктов изменения уранинита и гуммитов представляло интерес просмотреть рентгенометрическую картину, которую могут дать образования, имеющие вид сажистой урановой черни и карбурана. Образцы были любезно переданы нам П. К. Григорьевым и кратко могут быть охарактеризованы так:

1. Урановая чернь сажистая. Черные до темно-серых сплошные образования серые и матовые с поверхности и черные и блестящие на свежем изломе. Малый удельный вес, твердость 3—4, пористый и слегка пачкающий руки.

2. Урановая чернь, карбуран (?). Черные без серых тонов, со смолистым блеском сплошные образования вместе с разложенным полевым шпатом. Удельный вес небольшой, твердость около 3.

3. Карбуран. Черные со смолистым до металловидного блеском образования, похожие на антрацит.

4. Карбуран из пегматитов. Черные плотные включения изометрической, но неправильной формы.

При рентгенометрическом исследовании дебаеграммы всех четырех продуктов различны:

1. Урановая чернь (сажистая) дала слабую дебаеграмму (табл. 21) с большим числом хорошо очерченных линий. Вялость снимка заставляет предполагать, что не весь образец является кристаллическим.

Таблица 21

Дебаеграмма урановой черни (сажистой)

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	3	4,39	3,98	14	4	1,669	1,513
2	9	3,336	3,024	15	10	1,602	1,452
3	10	3,050	2,765	16	3	1,546	1,401
4	6	2,883	2,613	17	3	1,525	1,382
5	9	2,646	2,399	18	4	1,353	1,210
6	9	2,531	2,294	19	4	1,306	1,184
7	2	2,103	1,906	20	5	1,230	1,115
8	1	2,052	1,860	21	5	1,199	1,086
9	1	2,006	1,819	22	6	1,143	1,036
10	1	1,963	1,780	23	6	1,134	1,028
11	2	1,918	1,738	24	6	1,100	0,997
12	4	1,869	1,694	25	6	1,084	0,982
13	10	1,747	1,583	26	6	1,042	0,944

2. Урановая чернь, карбуран (?), дала дебаеграмму с широкими размытыми линиями (табл. 22) такого же вида, как у шунгита, но положение ее дифракционных колец отлично от шунгита. Нет соответствия дебаеграммы этого образца с предыдущей. Таким образом, урановая чернь, карбуран (?), является самостоятельным материалом, характеризующимся полуаморфным состоянием.

Таблица 22

Дебаеграмма урановой черни, карбуран (?)

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	5	3,16	2,87	9	2	1,81	1,64
2	1	2,74	2,48	10	3	1,79	1,62
3	4	2,61	2,36	11	1	1,72	1,56
4	1	2,47	2,24	12	1	1,64	1,49
5	1	2,23	2,02	13	2	1,56	1,41
6	3	2,18	1,97	14	3	1,54	1,40
7	2	2,06	1,87	15	2	1,44	1,31
8	3	1,99	1,80				

3. Карбуран. Этот образец обладает еще большей степенью аморфности. На дебаеграмме заметно два очень широких и размытых кольца в интервалах $\frac{d}{n}$ от 4 до 3,15 *kX* и от 2,30 до 2,05 *kX*. Материал этого образца можно считать совершенно аморфным. Линий кристаллической фазы на его дебаеграмме не обнаружено.

4. Карбуран из пегматитов дал сильно завуалированную дебаеграмму с небольшим количеством резких и довольно интенсивных линий (табл. 23). Наличие аморфной фазы устанавливается по размытому кольцу в области $\frac{d}{n}$ от 2,16 до 2,03 *kX*, т. е. в том же месте снимка, где получается главное кольцо карбурана.

Итак, кристаллическая фаза наблюдается в трех из четырех исследованных образцах сажистых образований. Причем у всех образцов получаются различные по положению и интенсивности линии дебаеграммы, что дает право считать кристаллическое вещество различным в каждом

из образцов. Аморфная фаза, по-видимому, присутствует во всех четырех образцах, но в двух последних (карбуран и карбуран из пегматитов) она констатируется по широким диффузным линиям. Так как размытые кольца аморфной фазы в обоих образцах получаются при тех же углах отблеска, можно полагать, что в обоих случаях состав аморфной фазы почти одинаков.

Таблица 23

Дебаеграмма карбурана из пегматитов

Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	Номер линии		$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	3	4,32	3,92	8	7	1,552	1,407
2	3	3,69	3,35	9	10	1,383	1,254
3	10	3,378	3,062	10	4	1,294	1,173
4	3	2,631	2,385	11	4	1,260	1,142
5	3	2,299	2,084	12	5	1,204	1,091
6	6	1,733	1,571	13	5	1,186	1,075
7	2	1,675	1,519	14	9	1,084	0,982

ВЫВОДЫ

1. Работа содержит эталонные дебаеграммы уранинита, различных гуммитов, сажистых образований уранинита и прокаленных гуммитов.
2. Установлена зависимость между плотностью уранинита и содержащимся в нем количеством воды.
3. Приведена общая схема изменения уранинита и рентгенометрическая характеристика измененных в различной степени уранинитов.
4. Дана новая концепция механизма вторичных изменений окислов вследствие их гидратации.
5. Высказаны предположения о причинах деформации кристаллической решетки.
6. Дан новый способ индицирования дебаеграммы низкосимметричных кристаллов на основе теории деформации кристаллической решетки, разработанной Е. С. Федоровым.
7. Предложен графический способ определения основных параметров решетки моноклинного кристалла при известных символах линий дебаеграммы.
8. На основании дебаеграмм установлена принадлежность темно-красного гуммита к гексагональной сингонии и найдены размеры элементарной ячейки.
9. Установлена моноклинная сингония светло-желтого прокаленного гуммита и определены размеры элементарной ячейки этого образца (a, b, c и β).
10. Установлена триклинная сингония желтого гуммита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А. К., Михеев В. И., Дубинина В. Н., Ковалев Г Рентгенометрический определитель минералов. Зап. ЛГИ, 1938, т. XI, вып. 2.
2. Михеев В. И. Эталонные дебаеграммы минералов каменного литья. Зап. ЛГИ, 1939, т. XII, вып. 1.
3. Dana, Palach, Berman, Frondel. The system of Minera logy. 1944, v. VII.
4. Goldschmidt V. M., Thomassen L. Mat. Nat. Kl., 1923, № 2.
5. Ingerson E. Amer. Mineralogist, 1938, v. 23, p. 269—276.
6. Internationalle Tabellen für Bestimmung der Kristallstrukturen. 1938.
7. Schoep A., Billiet V. Bull. Soc. Geol. Belgique, 1935, v. 58, p. 192.
8. Van Arkel A. E. Physica, 1924, v. 4, p. 286—301.