

# 斜方钛铀矿

## ——钛铀矿族的一种新矿物

北京铀矿地质研究所X光实验室

武汉地质学院X光实验室

### 前言

钛铀矿是人们早已熟悉的一种铀钛氧化物。对它的研究可大致分成三个阶段：自1920年被赫斯和威尔斯 (F. S. Hess, R. G. Wells) 发现至1959年的第一个阶段, 许多人<sup>[1][2]</sup>对钛铀矿的化学成分、物理性质、X射线粉晶分析、产状等方面作了些工作。由于系变生矿物, 又没有遇到较完整的自形晶体, 无法进行单晶结构分析和结晶学方面的研究, 晶系一直未确定。到1960年的第二个阶段, 佩契特等<sup>[3]</sup>用人工合成方法获得了钛铀矿的单晶, 并进行了单晶X射线分析, 确定为单斜晶系。1961年以后的第三个阶段, 对天然钛铀矿的工作深入了一步, 涉及到晶系、热学性质、电子显微镜等方面的研究和根据钛铀矿确定成矿年龄的探讨。特别值得提出的是1968年巴维拉依季斯等<sup>[4]</sup>对钛铀矿晶体进行了测角研究, 其结果与人工合成的资料非常接近, 确定为单斜晶系。

不久前, 在我国云南省一个黑云母辉石正长岩体的风化残积物中发现了一种新的铀钛氧化物, 我们对它进行了X射线粉晶分析、电子探针分析、光谱分析、化学分析、晶体测量、各种物理性质测定以及差热和热重分析等方面的工作。综合分析这些资料表明: 该矿物化学成分和钛铀矿极为相似, 但所属晶系和X射线粉晶数据与钛铀矿不同, 产状也不一样。我们认为系钛铀矿族的一种新矿物, 命名为斜方钛铀矿。

### 一、化学成分

斜方钛铀矿为铀钛的氧化物, 根据微量化学全分析,  $UO_2$  的含量为 28.75%,  $UO_3$  为 31.08%,  $TiO_2$  为 35.35%, 还有少量其他组分(表1)。根据光谱分析资料(表2), 稀土元素主要是钇、铈、镱等。

送分析的晶体, 是经过破碎过筛后, 在双目镜下经过仔细挑选的, 保证了样品的纯净度。

为了了解斜方钛铀矿在加热前后成分是否均一, 我们作了电子探针研究。U、Ti的X射线面扫描分布图象, 显示出其主要成分U、Ti的分布基本上是均匀的。在样品加热到1000℃, 保温4小时的情况下, 作了U、Ti的电子束扫描, U、Ti的X射线强度分布曲线(照片1)证明, 这两种元素强度虽然有些波动, 但是没有突出的峰和谷, 说明它在加热以后成分仍然比较均一, 没有新的物相产生, 这点与X射线粉晶分析结果一致(见后)。此外,

表 1 斜方钛铀矿的化学式计算

组 分	重量百分比	修正后的重量百分比	分子数	氧原子数	阳离子元素的原子数比	B组原子数为2时		
						阳离子元素原子数比	氧原子数比	
UO <sub>3</sub>	28.75	28.8736	0.1069	0.2138	0.1069	0.2302 A	0.4744	0.9488
UO <sub>2</sub>	31.08	31.2136	0.1091	0.3273	0.1091		0.4841	1.4523
ThO <sub>2</sub>	1.03	1.0344	0.0039	0.0078	0.0039		0.0173	0.0346
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.2812	0.0008	0.0024	0.0016		0.0071	0.0107
CaO	0.44	0.4419	0.0079	0.0079	0.0079		0.0351	0.0351
PbO	0.17	0.1707	0.0008	0.0008	0.0008	0.0035	0.0035	0.0035
TiO <sub>2</sub>	35.35	35.5020	0.4443	0.8886	0.4443	0.4507 B	1.9716	3.9432
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.4017	0.0025	0.0075	0.0050		0.0222	0.0333
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.1916	0.0007	0.0035	0.0014		0.0062	0.0155
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.0100	0.0000					
SiO <sub>2</sub>	0.65							
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.11	1.1148	0.0619	0.0619	0.1238		0.5494	0.2747
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.76	0.7633	0.0424	0.0424	0.0848		0.3763	0.1882
共 计	100.22 - 0.65 99.57	99.9988						6.9399

表 2 斜方钛铀矿的光谱半定量分析(%)

Ba	Be	Al	Mg	Mn	Sn	Cr	Ni	Bi	Y	Ce	Yb	Cu	Ag	Co
0.003	0.0003	0.05	0.5	0.005	0.003	0.006	0.003	0.004	>0.03	>0.01	0.001	0.003	0.0001	0.002

还在电子束固定,样品移动速度  $4\mu/\text{分}$ ,纸速 4 格/分,吸收电流  $1 \times 10^{-8}$  安培的实验条件下进行了成分分析, U、Ti 的 X 射线强度计数经过误差校正后换算出的百分含量为: U 58.40%, Ti 20.16%, O 20.85%, 总计 99.41%。

表 1 为斜方钛铀矿的化学式计算。首先,我们将 SiO<sub>2</sub> 作为杂质除去后,对该矿物的化学组分进行了重量百分比的修正计算。从表中可以看出,根据分子数一栏的计算,主要组分氧化铀(包括 UO<sub>2</sub> 和 UO<sub>3</sub>)和氧化钛的比例是 1:2。这样,用给定阳离子元素原子数的方法,即假定 B 组原子数为 2,算得的化学式为:



简化式可写成:



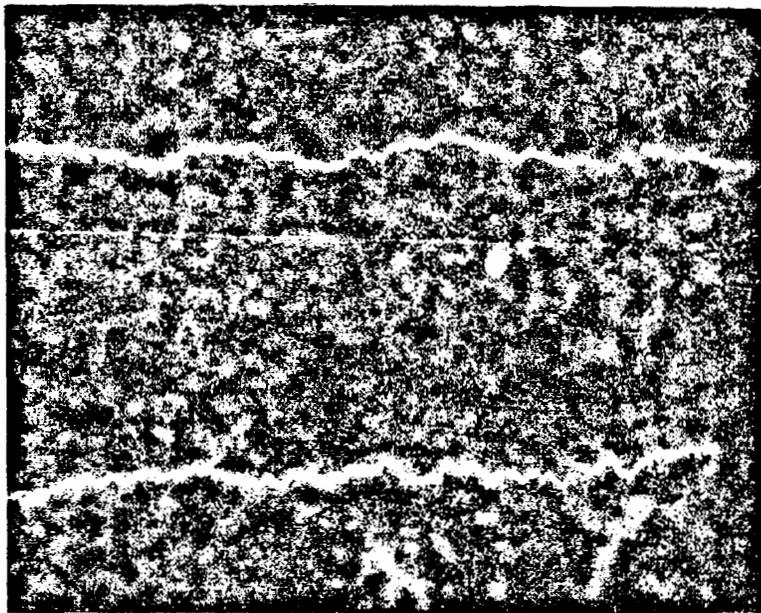
加热到 1000℃ 以后结晶的斜方钛铀矿,铀全部变成 U<sup>6+</sup>,化学式应为 UTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

## 二、结晶学特点

斜方钛铀矿晶体呈柱状,大小不等,直径一般为 6—8 毫米,长 10—12 毫米,晶体表面被一层褐黄色皮壳包裹,晶体颗粒中含有自然金的微粒包裹体。

因为晶体已强烈非晶质化,晶面暗淡无光,在测角仪上反射信号非常微弱,给测角带来了困难。我们选择了四个晶面发育较好的晶体,去掉了表面包裹的皮壳,经真空喷镀金

属薄膜的方法处理后,在哥尔德斯密特双圈反射测角仪上进行了反复测量,确定晶体属斜方晶系。但是,因为晶面反射信号质量不好,晶体安装达不到理想要求,因此,并不排除属  $\beta$  角接近  $90^\circ$  的单斜晶系的可能性。



照片 1 斜方钛铀矿的 U(下)、Ti(上)电子束扫描 X 射线强度分布曲线。中间的直线为电子扫描线。(标准误差 3%)。样品热至  $1000^\circ\text{C}$ 。  $\times 5000$ 。

晶体上发育的单形有平行双面  $c\{001\}$ 、斜方柱  $m\{110\}$ 、 $l\{120\}$ 、 $n\{140\}$ 、 $o\{210\}$ 、 $v\{180\}$ 、 $f\{021\}$ , 其中  $\{021\}$  和  $\{120\}$  最发育,  $\{210\}$  和  $\{180\}$  只在个别晶体上发现, 还有斜方柱或斜方双锥  $\{188\}$  (?), 因测量不准确, 不好肯定。在平行  $c$  轴的柱面上有纵纹。晶体测量的综合理想图和实际晶体见图 1 及照片 2, 测角数据如表 3 所示。多次测量  $m\{110\}$  及  $f\{021\}$  的各面角以后, 确定测量误差为  $\pm 1^\circ - \pm 1.5^\circ$ 。

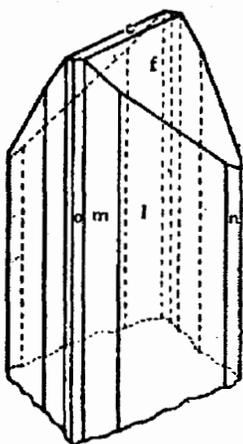


图 1 斜方钛铀矿晶体的综合理想图



照片 2 斜方钛铀矿的天然晶体

表 3 斜方钛铀矿的晶体测角资料

$$a : b : c = 0.6358 : 1 : 0.5495; \quad p_0 : q_0 : r_0 = 0.8643 : 0.5495 : 1;$$

$$q_1 : r_1 : p_1 = 0.6359 : 1.1572 : 1; \quad r_2 : p_2 : q_2 = 1.8198 : 1.5729 : 1.$$

晶面标记	晶面符号	$\varphi$	$\rho$	$\varphi_1$	$\rho_1 = A$	$\varphi_2$	$\rho_2 = B$
<i>c</i>	001	—	—	0°00′	90°00′	90°00′	90°00′
<i>f</i>	021	0°00′	47°42′ ± 1°	47°42′	90°00′	90°00′	42°18′
<i>m</i>	110	57°37′ ± 1°20′	90°00′	90°00′	32°23′	0°00′	57°37′
<i>l</i>	120	38°12′	90°00′	90°00′	51°48′	0°00′	38°12′
<i>n</i>	140	21°32′	90°00′	90°00′	68°28′	0°00′	21°32′
<i>o</i>	210	72°15′	90°00′	90°00′	17°45′	0°00′	72°15′
<i>v</i>	180	11°08′	90°00′	90°00′	78°52′	0°00′	11°08′

### 三、X 射线分析

斜方钛铀矿在自然状态时为完全的 X 射线非晶质。为了了解斜方钛铀矿加热产物的相的变化,我们将样品分别加热到 700°、800°、900°、1000°、1100°C 作了 X 射线粉晶分析(表 4)。样品加热到 700°C 时的德拜图线条少而且模糊不清,800°C 以后衍射线增多,线条也逐渐变得较为清晰,反映了矿物从无序到有序的变化。

这些不同温度的德拜图主要强线是一致的,只是在 700°C 时,矿物刚从变生非晶状态转变成结晶状态的情况下, $d = 4.87$  的衍射线未出现。样品加热以后,常出现少量八氧化三铀(六方相)或金红石的杂线条。1000°C 时的德拜图最清楚,只有一条弱的八氧化三铀杂线。

经 1100°C 热处理后的德拜图,除斜方钛铀矿外,还明显地存在八氧化三铀的线条。

为了从粉晶图获得有关晶体结构的认识,我们将这些粉晶图与有关物质的粉晶图作了对比,发现 700°C 的粉晶图与铀铅烧绿石(Samiresite)<sup>[5]</sup> 加热产物很相似;1000°C 的粉晶图与人工产物  $UTiO_5$ <sup>[6]</sup> 十分相似,与钛铀矿在 900°C 加热变化产物《x 相》的粉晶图<sup>[7]</sup> 完全可以比较。上述这些物质都具有与  $UT_2O_7$  相类似的构造,它们的晶胞之间有密切关系。为了便于比较,将有关结构的晶胞关系列于表 5。

几个斜方相都具有  $a \approx 3.97$ ,  $b \approx 6.45$ ,  $c \approx 3.77$  的亚晶胞,超晶胞的晶胞参数是亚晶胞的倍数。

我们用这个亚晶胞的晶胞参数对斜方钛铀矿的粉晶图进行指标化的试探,发现粉晶图上的一些强线可以指标化,但还有一些弱线不能指标化。为此,需要用超结构的晶胞参数进行指标。探索的结果,用钛铀矿的加热产物《x 相》的超结构可以很好地解释 1000°C 的粉晶图。指标化的结果参看表 6。

根据指标化了的粉晶图,求得斜方钛铀矿的晶胞参数为:

$$700^\circ\text{C 超晶胞: } a_0 = 7.37, \quad b_0 = 11.79, \quad c_0 = 6.31;$$

$$a : b : c = 0.625 : 1 : 0.535.$$

$$700^\circ\text{C 亚晶胞: } a'_0 = 3.69, \quad b'_0 = 3.93, \quad c'_0 = 6.31.$$

$$1000^\circ\text{C 超晶胞: } a_0 = 7.37 \pm 0.02, \quad b_0 = 11.67 \pm 0.02, \quad c_0 = 6.33 \pm 0.01;$$

$$a : b : c = 0.632 : 1 : 0.543.$$

表 4 斜方钛铀矿加热产物的 X 射线分析

700°C		800°C		900°C		1000°C		1100°C	
<i>l</i>	<i>d</i>								
		2	4.85	5	4.88	7	4.87	2	4.88
								3	4.06
9	3.94	4	3.90	6	3.87	8	3.89	4	3.87
		2	3.40*	2	3.39*	1	3.40*	3	3.40*
				2	3.31	3	3.31		
10	3.19	10	3.17	10	3.15	10	3.17	10	3.17
						2	2.85	1	2.85
				1	2.72			1	2.72
		3	2.63*	1	2.63*			5	2.61*
10	2.464	10	2.480	10	2.488	9	2.450	10	2.457
						2	2.401		
		2	2.310	1	2.279			4	2.278
				3	2.283	5	2.285		
						2	2.218		
				1	2.119	1	2.122	1	2.129
								1	2.051*
				1	1.991	3B	1.998	1	2.003
		2	1.961*	2	1.940	4	1.947	3	1.947
								1	1.893
5	1.820	3	1.844	3	1.831	4B	1.823	3	1.829
				2	1.756	3	1.760	7	1.758
				1	1.721	3	1.719	1	1.719
						2	1.685		
8B	1.673	9	1.674	10	1.659	9	1.659	6	1.660
						2	1.620	1	1.612
				5	1.588	4	1.584	1	1.592
								1	1.557*
				1	1.529	1	1.539		
		3	1.487	4	1.469	4	1.472	3	1.474
								1	1.420*
				3	1.334	2	1.332	1	1.335
								1	1.274*
				1	1.233	2B	1.238	1	1.237
						2B	1.228		
				4	1.204	6	1.203	3	1.209
				1	1.152	3	1.155		
				1	1.092				
				3	1.063	4B	1.060	1	1.064
						2B	1.040	1	1.042
				3	1.026	5B	1.021	1	1.026
						∴	∴		

实验条件: 样品加热至表中温度后, 保温 1.5 小时。FeK $\alpha$ , Mn 滤波, 30kv, 14mA. 曝光时间 3—6 小时, 相机直径 57.3mm B——宽线。\* U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的线条。

表 5 与  $UTa_2O_7$  构造相似的几种物质的晶胞关系

编 号	物 相	晶 系	晶 胞 参 数 ( $\text{\AA}$ )	晶 胞 关 系
1	$UTa_2O_7$	三 方	$a_1 = 6.41, c_1 = 3.95$	
2	$UTaO_5 \cdot 15H_2O$	斜 方	$a_2 = 3.97, b_2 = 6.45, c_2 = 3.77$	$a_2 \approx c_1, b_2 \approx a_1, c_2 \approx \frac{\sqrt{2} a_1}{3}$
3	$UTiO_5$	斜 方	$a_3 = 6.30, b_3 = 7.36, c_3 = 15.59$	$a_3 \approx b_2, b_3 \approx 2c_2, c_3 \approx 4a_2$
4	«x 相»	斜 方	$a_4 = 6.380, b_4 = 7.415, c_4 = 11.77$	$a_4 \approx b_2, b_4 \approx 2c_2, c_4 \approx 3a_2$

表 6 斜方钽铀矿 (1000°C) 粉晶图的指标化

编 号	l	$d_{\text{测}}$	hkl	$d_{\text{计算}}$
1	7	4.87	101	4.80
2	8	3.89	030	3.89
3	1	3.40*		
4	3	3.31	031	3.31
5	10	3.17	002	3.17
6	2	2.85	112	2.82
7	9	2.45	032 300 231	2.45 2.46 2.46
8	2	2.40	310 202	2.40 2.40
9	5	2.29	301 240	2.29 2.29
10	2	2.22	222 051	2.22 2.19
11	1	2.12	321 151	2.13 2.10
12	3B	1.998	113 023	1.999 1.984
13	4	1.947	060	1.945
14	5B	1.823	410	1.820
15	3	1.760	420 411 223 011	1.757 1.749 1.747 1.760
16	3	1.719	260	1.720
17	2	1.685	252	1.674
18	9	1.659	233 062	1.657 1.657
19	2	1.620	342	1.616
20	4	1.584	004 313	1.583 1.586
21	1	1.539	024	1.536
22	4	1.472	432 500	1.474 1.474
23	3	1.332	304 082	1.330 1.337
24	2B	1.238	025 254	1.237 1.234
25	2B	1.228	600 064	1.228 1.228
26	6	1.203	611 404	1.199 1.201
27	3	1.155	390 074 1.10.0	1.147 1.155 1.154
28	4B ⋮	1.060 ⋮	006	1.055

实验条件: 与表 5 相同。 \* 为  $U_2O_5$  的线条

1000℃亚晶胞:  $a'_0 = 3.69$ ,  $b'_0 = 3.89$ ,  $c'_0 = 6.33$ 。

晶胞参数与《x相》是一致的,但为了统一定向,按  $b_0 > a_0 > c_0$  的原则重新定了向。

从指标化的粉晶图可以确定属原始格子(P),空间群尚难以确定。克利沃柯涅娃<sup>[7]</sup>推测《x相》的空间群为 P2<sub>1</sub>2<sub>2</sub>,对此,我们不能肯定。

将X射线分析所求数据与测角资料作对比,发现它们在实验误差的范围内是完全吻合的(表7)。

表7 斜方钛铀矿X射线分析数据与测角资料对比

对比项目	晶体测角资料	X射线分析资料	
		700℃	1000℃
轴率 $a:b:c$	0.636:1:0.550	0.625:1:0.535	0.632:1:0.543
110 $\wedge$ 1 $\bar{1}$ 0	64°46'	64°00'	64°32'
021 $\wedge$ 0 $\bar{2}$ 1	84°36'	86°06'	85°20'

两种方法求得的角度的一致性,以及不同温度德拜图的共同特点,反映了斜方钛铀矿这一变生矿物在加热后结构没有发生根本变化,而是恢复了该矿物原来的结构。

根据前述斜方钛铀矿(《x相》)与  $UTa_2O_8$  结构上的关系,可推测出斜方钛铀矿的分子数“Z”。在斜方亚晶胞中  $U + Ti(Ta)$  的数目为2,而斜方钛铀矿的超晶胞是亚晶胞的六倍,则在斜方钛铀矿的超晶胞中应有12个  $U + Ti$ 。斜方钛铀矿的化学式为  $UTi_2O_7$ ,化学式中  $U + Ti$  的数目为3,因此,斜方钛铀矿的分子数“Z”=4。由化学式算出的分子量  $M = 458.09$ ,由晶胞参数算出的晶胞体积  $V = 544.43 \text{ \AA}^3$ ,将这些数值代入公式

$$D_x = \frac{Z \cdot M \cdot 1.6604}{V}$$

可得出斜方钛铀矿的理论比重  $D_x = 5.46$ 。实测比重是5.46,与理论比重一致。

#### 四、物理性质

斜方钛铀矿黑色,加热后碎片边缘为带褐的绿色,新鲜面金刚光泽,条痕黑色或褐黑色,加热后条痕为带绿的褐黄色或黑褐色,透明度差,极薄片才透光。断口贝壳状,硬度515—532  $\text{kg/mm}^2$ (加压100—250 g),加热至1000℃后硬度变大542—566  $\text{kg/mm}^2$ (加压50—100 g)。用比重瓶法测得未加热样品的比重为5.46。比重是用比重瓶装蒸馏水的方法测定的,样品重4.6克,煮沸抽气,在室温(18℃)条件下多次测量,重复性很好。在钠光下用贝克线法测得的折光率为2.328,反射率是用OPTON 01型显微光度计在黄光(589  $\mu$ )下用SiC做标准体的条件下测得,R%15—17,反射色灰白,内反射色褐红,加热1000℃后,反射率变大16.6—17.8。无荧光。具强放射性。

该矿物与冷盐酸及硫酸不起作用,溶解于热硫酸及热磷酸中。

由中国地质科学院用岛津IR-450型红外光谱仪摄取的红外光谱如图2所示。与一般氧化物类似,546  $\text{cm}^{-1}$ 有一强而宽的吸收带,此外,还可见到部分  $H_2O$  和  $[OH]^{-1}$  的弱吸收带出现。

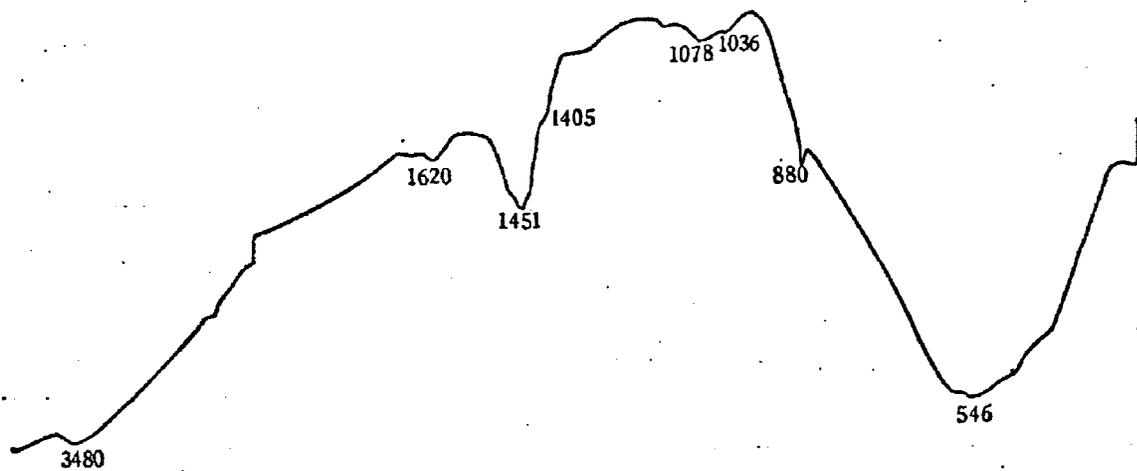


图2 斜方钛铀矿红外光谱吸收图

### 五、热 学 性 质

斜方钛铀矿的热重分析见图3及表8,加热到100℃及200°—400℃有两个主要的失重阶段,与差热曲线(图4)100℃、340℃的两个吸热反应相当,可能是由于失去 $H_2O^-$ 和 $H_2O^+$ ,到460℃总失重1.5%,这和化学分析中水( $H_2O^-$ 和 $H_2O^+$ )的百分含量1.87%相差不多。从500℃左右开始,在原失重基础上重量又有所增加,这可能与样品加热过程中的氧化作用有关,800℃以后重量无明显变化。

表8 斜方钛铀矿的热重分析结果

温 度 °C	失重(或增重)%
100	0.4
200	0.3
300	0.5
400	0.2
460	0.1
总 失 重	1.5
500	0.1
600	0.2
700	0.3
800	0.5
900	0.0
总 增 重	1.1

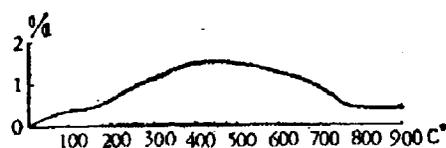


图3 斜方钛铀矿的热重分析曲线

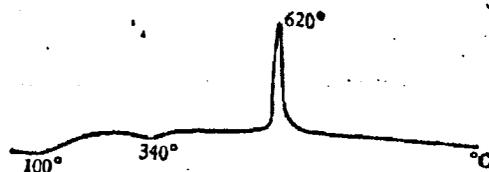


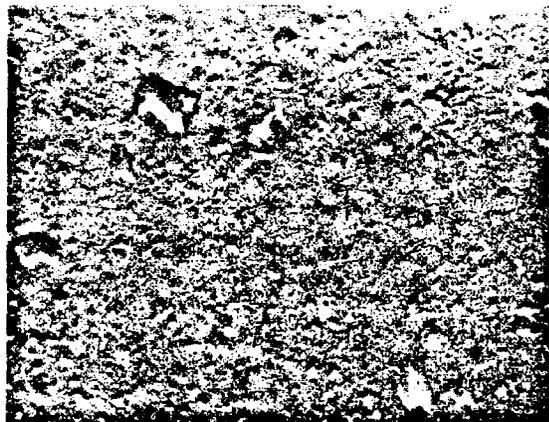
图4 斜方钛铀矿的差热曲线

斜方钛铀矿的差热曲线在620℃有强烈的放热反应,显然是由于变生均质状态在加热过程中发生重结晶作用的结果。我们在样品加热到约700℃、保温1.5小时的条件下进行X射线粉晶分析,已经出现图谱,不过线条很少,但线条的强度和分布情况与加热到900℃或1000℃时的主要强线一致。

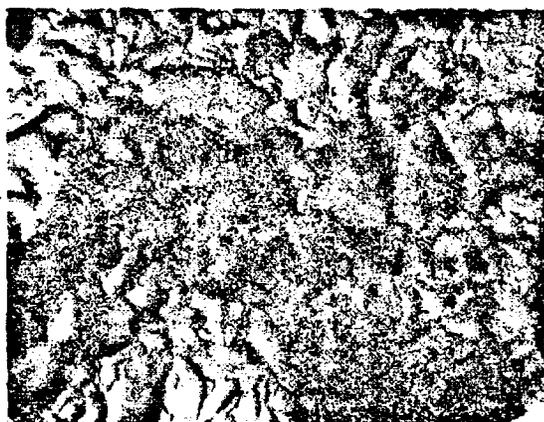
差热曲线上只有一个放热峰,温度继续升高时,无热效应发生,说明该矿物在结晶

以后没有新的相变。这点和X射线粉晶分析结果符合。

将矿物热至700℃用二级复型法制样后,在电子显微镜下观察,可见到球状和形状不规则的结晶颗粒;晶体很小,直径0.1—0.4微米,个别颗粒1微米左右(照片3),表现了变生均质矿物结晶初期的特征。矿物热至1000℃时,晶体颗粒变大,1—4微米,并且出现半自形和自形晶体(照片4)。



照片3 斜方钛铀矿热至700℃的电子显微镜照片。×1,0000



照片4 斜方钛铀矿热至1000℃的电子显微镜照片。×10,000

## 六、斜方钛铀矿和钛铀矿的区别

斜方钛铀矿和钛铀矿在化学成分、物理性质和热学性质(差热和脱水曲线)等方面十分相似,不做过细的工作往往不能区分它们。

但是,斜方钛铀矿和钛铀矿是本质上不同的两种矿物,将它们对比如下(表9):

表9 斜方钛铀矿和钛铀矿的对比

对比项目	斜方钛铀矿	钛铀矿
成分	$UTi_2O_4(OH) \sim UTi_2O_4$	$UTi_2O_4$
晶系	斜方晶系	单斜晶系
空间群	$P222_1(\gamma)$	$C2/m$
晶胞参数	$a = 7.37 \pm 0.02$ , $b = 11.67 \pm 0.02$ , $c = 6.33 \pm 0.01$	$a = 9.87$ , $b = 3.76$ , $c = 6.95$ , $\beta = 119^\circ 30'$
轴率	$a:b:c = 0.632:1:0.543$	$a:b:c = 2.580:1:1.884$
分子数Z	4	2
理论比重 $D_x$	5.46	6.36

这两种矿物之间的关系不是一般的同质多相的关系,U的价次状态不同,生成的条件也不相同。大体上来说,斜方钛铀矿生成于氧化还原电位较高的条件;钛铀矿则生成于比较还原的条件。当钛铀矿在氧化条件下加热时,可转变成《x相》,即本文的斜方钛铀矿。哥特曼和波列柯娃<sup>[9]</sup>的工作也证明了这一点。

由于生成之后矿物发生了变化,特别是氧化作用和普遍发生的变生作用(非晶质化),破坏了矿物原始的结晶构造,铀的氧化程度也发生了变化,造成了鉴别两种矿物的困难,

但仍有下面一些区别之点。

(一) 根据晶体形态 斜方钛铀矿的晶形和钛铀矿的晶形迥然不同, 尽管两者都形成柱状晶体, 但柱面的面角完全不同, 特别是晶体的端面区别极大, 钛铀矿的端面显示单斜的特点十分明显,  $\beta$  角很大(参看资料<sup>[4]</sup>)。因此, 在晶形完整的条件下, 通过晶体形态的研究(晶体测量)可以准确无误地区别两者。

(二) 根据加热产物 斜方钛铀矿在加热时的变化情况与钛铀矿不同, 这是区别两者时必用的方法。

斜方钛铀矿加热到  $>620^{\circ}\text{C}$  即开始结晶, 从加热到  $700^{\circ}$ 、 $800^{\circ}$ 、 $900^{\circ}$ 、 $1000^{\circ}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$  的产物的 X 射线分析来看, 主要物相都是斜方钛铀矿(有少量  $\text{U}_3\text{O}_8$  杂线, 有时有金红石的线条), 这是十分重要的鉴定标志。

至于钛铀矿的加热变化, 许多人做过工作<sup>[7]、[9]</sup>, 一般结论是: (1) 在还原条件下, 由  $700^{\circ}\text{C}$ — $1200^{\circ}\text{C}$  始终保持钛铀矿的结构; (2) 在氧化条件下,  $700^{\circ}\text{C}$  具钛铀矿结构,  $900^{\circ}\text{C}$  具斜方钛铀矿(《x 相》)结构,  $1200^{\circ}\text{C}$  则恢复钛铀矿的结构。

我们也在氧化条件下作了多次钛铀矿加热产物的 X 射线分析, 发现上述情况并不是普遍的规律。在大多数情况下, 钛铀矿在  $700^{\circ}$ — $1000^{\circ}\text{C}$  的加热产物主要是钛铀矿结构(以及少量的金红石和  $\text{U}_3\text{O}_8$ ), 只有个别钛铀矿样品在加热到  $1000^{\circ}\text{C}$  时, 生成少量的斜方钛铀矿。

因此, 我们认为斜方钛铀矿和钛铀矿加热后基本上是恢复原来的构造。所以, 可以根据加热产物的 X 射线分析来区别它们。

用这种方法, 我们在四川的碱性煌斑岩中也找到了斜方钛铀矿, 该地所产的斜方钛铀矿并无规则晶形, 但其加热产物明显表明它是斜方钛铀矿。

(三) 根据矿物的比重 斜方钛铀矿和钛铀矿的理论比重相差很大, 应成为一个鉴定标志。但是, 由于矿物的变化, 特别是与变生作用相伴随的水化作用, 大大地降低了矿物的比重。因此, 实际应用这一鉴定标志是有困难的。

在一般的矿物手册中援引的钛铀矿的比重为:  $4.5$ — $5.43$ , 这一数字与钛铀矿的理论比重  $6.36$  相差太大, 而与斜方钛铀矿的理论比重较为接近。

很可能斜方钛铀矿有比较广泛的分布, 但由于以往没有区分斜方钛铀矿和钛铀矿, 以致某些实际上是斜方钛铀矿的样品当作了钛铀矿。

### 参 考 资 料

- [1] Frondel C., 1958 Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium.
- [2] Соболева М. В., Пудовкина И. А., 1957 Минералы Урана.
- [3] Patchett J. E., Nuffield E. W., 1960 Studies of radioactive compounds; X-The synthesis and crystallography of brannerite. Canad. Miner., V. 6, pt. 4.
- [4] Повидайтис М. М., Яковлевская Т. А. и др., 1968 О свойствах браннерита и возможности определения по нему абсолютного возраста. впа. всесоюз. Минер. общ. ч. 97, вып. 2.
- [5] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 1972 稀有元素矿物鉴定手册。
- [6] BOBO Jean-Claude, 1964 Contribution à la Connaissance physique et chimique des systèmes formés par l'uranium, l'oxygène et un élément métallique. Rev. Chim. Minerale, I. 3—37.
- [7] Кривоконова Г. К., 1972 Новые Данные о поведении метамиктного браннерита в процессе

термообработки. Зап. всеююзн. Минер. общ. ч. 2, вып. 5.

- [8] Труров В. К., Симанов Ю. П. и Ковба Л. М., 1963 О двойных оксидах урана, Тантала и олова, ж. струк. хим., том 4, № 2.
- [9] Готман Я. Д., Полякова В. М., Мигута А. К., 1971 Новые о Браннерите и продуктах его окисления, Новые данные о Минер. СССР, АН СССР.

## ORTHOBRANNERITE—A NEW MINERAL OF THE BRANNERITE GROUP

X-ray Laboratory, Peking Institute of Uranium Geology

X-ray Laboratory, Wuhan Geological College

### Abstract

Orthobrannerite is a new mineral of the brannerite group. The mineral was first found in the residue of weathered biotite-pyroxene-syenite in Yunnan province and then in alkalic lamprophyre in Szechuan province.

Its chemical composition, physical properties and DTA characteristics are quite similar to those of ordinary brannerite, but its crystal morphological characteristics and the X-ray powder pattern of its heated products are distinctively different from those of brannerite.

Its chemical formula:  $(U_{0.46}^{4+}U_{0.47}^{4+}Ca_{0.04}Th_{0.02}TR_{0.01})(Ti_{1.97}Fe_{0.02}Nb_{0.01})_2O_{6.01}(OH)_{0.99}$  which can be simplified into:  $(U_{0.5}^{4+}U_{0.5}^{4+})Ti_2O_6(OH)$ . Crystals are prismatic and belong to orthorhombic system. Parameters of the unit cell:  $a = 7.37 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.33 \text{ \AA}$ . Axial ratio  $a:b:c = 0.6358:1:0.5495$ . Color black. Luster adamantine. Microhardness:  $H = 515-532 \text{ kg/mm}^2$  (under weight 100-250 g),  $G = 5.46$  ( $Dx = 5.46$ ). Refractive index: 2.33 (Na light). Reflective index: R% 15-17. Strongly radioactive. No fluorescence. It is a metamict mineral, perfectly amorphous under room temperature as detected by X-ray analysis. After heating to more than  $620^\circ\text{C}$ , it begins to recrystallize and recovers its original structure. There is a strong exothermal effect at  $620^\circ\text{C}$  on the DTA curve. The strongest lines of the powder pattern are: 4.87 (7), 3.89 (8), 3.17 (10), 2.45 (9), 1.659 (9).