

УДК 549.736.6

К МИНЕРАЛОГИИ ЧЕТЫРЁХВАЛЕНТНОГО УРАНА

О.А. Дойникова

УРАН Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ), Москва, doa@igem.ru

Г.А. Сидоренко

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва, vims@df.ru

На основе авторских экспериментальных данных и анализа литературы рассмотрено современное состояние минералогии четырёхвалентного урана. Новые и малоизвестные результаты получены благодаря использованию локальных методов аналитической электронной микроскопии (АЭМ). Углубление минералогических исследований с оптического уровня на уровень электронный не только расширило спектр минералов U^{4+} , показав возможность существования U^{4+} -фосфо-силикатов, но и позволило, наконец, более определённо говорить о структурном взаимоотношении Ca и U^{4+} в этих минералах.

В статье 5 рисунков, 1 таблица, список литературы из 28 названий.

Ключевые слова: минералы четырёхвалентного урана, U^{4+} -фосфаты.

Введение

В минералогической базе данных отмечено около 200 минеральных видов, в которых уран является структурообразующим элементом. Из всего множества урановых минералов известно менее десяти минералов четырёхвалентного урана. Из них широко известны: уранинит, коффинит, браннерит. Этими тремя минеральными видами U^{4+} , как правило, и ограничивается интерес геолога к минерализации первичных (неокисленных) урановых руд. Менее известны фосфаты U^{4+} — нингиоит и три минерала группы лермонтовита. Такой подход не просто «обедняет» минералогии урановых руд, но и далеко не всегда является корректным. Более того, неполная минералогическая изученность руд может вести к ошибочной трактовке их генезиса, с одной стороны, и неверной оценке физико-химических (технологических) свойств руды, с другой. Поскольку эти вопросы имеют весьма важное практическое значение, то возникает необходимость в рассмотрении современного состояния минералогии четырёхвалентного урана.

Уран как химический элемент обладает таким строением внешней электронной оболочки ($5f^3 6d 7s^2$), которая позволяет ему образовывать ионы различной валентности — от 2^+ до 6^+ . Как следствие, уран в каждом валентном состоянии формирует определённые, только этому состоянию свойственные соединения. В природных условиях стабильны соединения U^{4+} и U^{6+} .

Долгие годы в минералогии считалось, что U^{5+} не может создать стойких соединений, и поэтому в природе нет минералов пентавалентного урана. На настоящий момент публикации о существовании минералов с U^{5+} в со-

ставе уже не новость, но вопрос однозначности определения такого валентного состояния урана остается открытым. В составе природных оксидов урана присутствие U^{5+} было установлено по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), однако принятые за эталоны природные образцы, по нашему мнению, были недостаточно изучены (Teterin *et al.*, 1981). Позднее были опубликованы данные о синтезе устойчивого соединения пентавалентного урана U^{5+} , а затем и о находках природного минерала виаррита (Burns, Finch, 1999), в состав которого входит U^{5+} . Доказательство пентавалентности урана в составе этого водного кальций-уранового уранил-карбоната, полученное при определении структуры минерала, является косвенным — кристаллохимическим. Оно основано на геометрии полиэдров и сумме валентных связей одной из позиций урана в структуре, требующей присутствия здесь U^{5+} для электронейтрального баланса валентностей. Прочие валентные состояния урана проявляются лишь в лабораторных синтезах. Таким образом, в природных условиях к настоящему времени достоверно известны соединения четырёх- и шестивалентного урана.

Говоря о минералогии урана, следует, прежде всего, подчеркнуть, что поведение этого элемента в геологических процессах принципиально различно для его разных валентных состояний. Минералы четырёхвалентного урана U^{4+} образуются в восстановительной геохимической обстановке, а минералы U^{6+} — в окислительной.

По своим химическим свойствам ионы U^{4+} и U^{6+} столь различны, что каждый из них формирует соединения принципиально различного типа как по кристаллической структуре, по морфологии, так и по физико-хими-

ческим свойствам. При образовании минералов U^{4+} ведет себя как типичный катион, демонстрируя изоморфизм с Th и REE, реже с Ca. В отличие от него, катион U^{6+} нетипичен и обычно представлен в природе в виде линейного иона $(U^{6+}O_2)^{2+}$ — уранила. Именно уникальная способность U^{6+} создавать специфический уранил-ион определяет индивидуальность его соединений. В результате необходимо и естественно рассматривать самостоятельно, раздельно, минералогию урана четырёхвалентного и урана шестивалентного.

Минералогия уранила (U^{6+}) отличается широчайшим спектром минеральных видов (около 170), образованных в результате его контрастной и энергичной водной миграции в условиях гипергенеза. Эти экзогенные (так называемые вторичные) минералы шестивалентного урана ярко отражают условия образования руд (Сидоренко, Дойникова, 2009).

Минералогия урана U^{4+} весьма ограничена по числу входящих в неё минеральных видов (пока менее 10, а реальное число минеральных видов U^{4+} возможно больше, но их выявление требует привлечения современных методов минералогического анализа). Однако именно минералы четырёхвалентного урана являются на практике важнейшими составляющими минерального сырья для атомной промышленности. Поэтому именно к минералогии U^{4+} привлечено особое внимание.

До последнего времени этот раздел минералогии ограничивался только тремя минеральными видами. Это — оксид *уранинит* и его морфологические разновидности: колломорфный *настуран* (урановая смолка) и высокодисперсная порошковая урановая чернь (*powder uraninite*), силикат *коффинит* и титанат *браннерит*. В конце XX века эти промышленно значимые минеральные виды дополнил Ca- U^{4+} -фосфат *нингиоит* (Дойникова, 2007). Кроме того, были открыты U^{4+} -фосфаты (Белова и др., 1998) — *лермонтовит*, *вячеславит*, *урфоит*, объединённые позднее в минеральную группу *лермонтовита* (Дойникова, 2005), они представлены отдельными единичными находками. Следует вспомнить и более ранние единичные находки *седовита* и *моурита*, известных как молибдаты U^{4+} (Сидоренко, 1978), которые пока недостаточно изучены и представляют лишь научный интерес. Существование в их структуре одновременно восстановленной (U^{4+}) и окисленной (U^{6+}) форм урана, как и наиболее окисленной формы молибдена Mo^{6+} , представляется геохимически необоснован-

ным. Учитывая высокую дисперсность этих образований, в настоящее время необходимо дополнительное их изучение современными методами.

При рассмотрении минеральных видов, составляющих класс минералов четырёхвалентного урана, остановимся лишь на новой или малоизвестной информации, которая дополняет известные справочные данные. Такая информация получена за последние десятилетия в результате углубления минералогических исследований и перехода с уровня оптической микроскопии на уровень электронной. Аналитическая электронная микроскопия (АЭМ) позволяет изучать как состав мельчайших минеральных образований, так и дифракционные характеристики микронных частиц (микродифракция электронов). Изучение сложных для традиционной диагностики урановых руд с помощью высоко локальных методов АЭМ (просвечивающей и сканирующей), по сути — исследование микроминералогии, привело к накоплению новых знаний об U^{4+} -минералах, к уточнению их изоморфных преобразований.

О хорошо известных минералах четырёхвалентного урана

Уранинит — единственный представитель оксидов урана в природе. Все вышеназванные его морфологические разновидности имеют простейшую кубическую кристаллическую структуру типа флюорита с идеализированной кристаллохимической формулой UO_2 . Известны разновидности с изоморфными примесями редкоземельных элементов цериевой группы (клевеит) или тория Th (до ураноторианита).

При изучении экзогенных (так называемых черневых) руд просвечивающей АЭМ наблюдался широчайший спектр степени кристалличности уранинита в них. Тонкодисперсный характер выделений оксидов урана в составе урановой черни способствует их быстрому окислению. Процесс окисления понижает степень кристалличности частиц за счет увеличения структурных нарушений при окислении (без образования уранила). По картинам микродифракции электронов (от точечных к кольцевым) прослеживается убывание структурного совершенства уран-оксидного вещества, вплоть до электроноаморфного состояния (рис. 1а). Электроноаморфные выделения уранинита встречаются в природных образцах достаточно часто. В таком случае минерал диагностируется по элементному составу частиц, определяе-

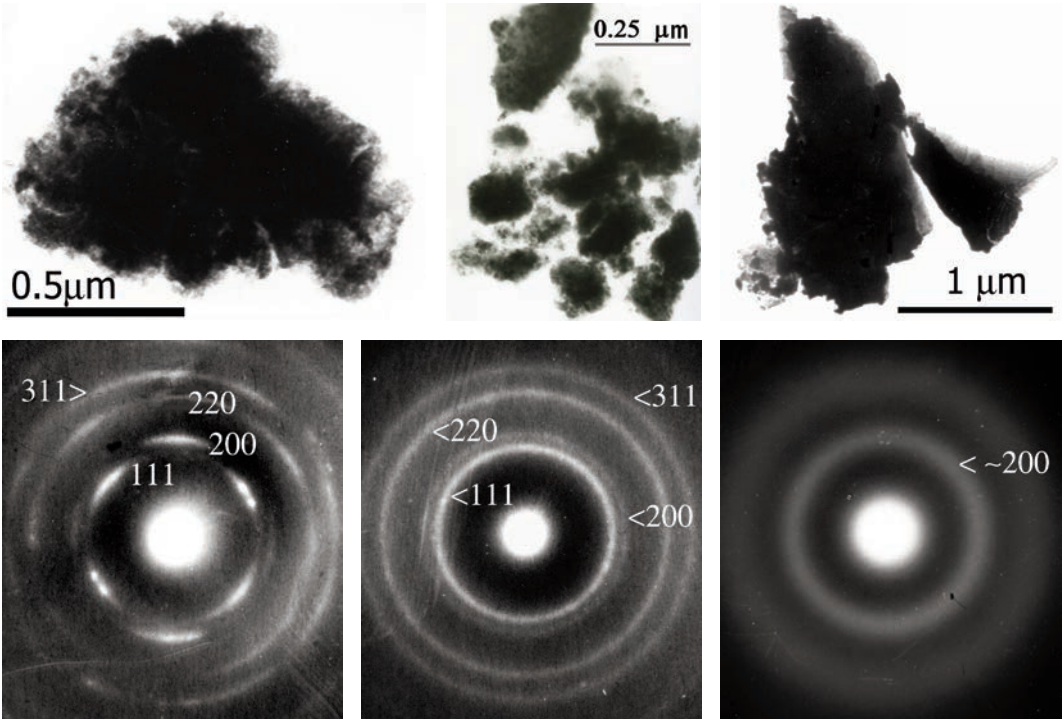
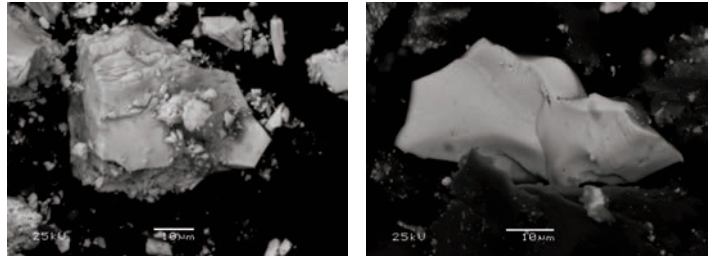
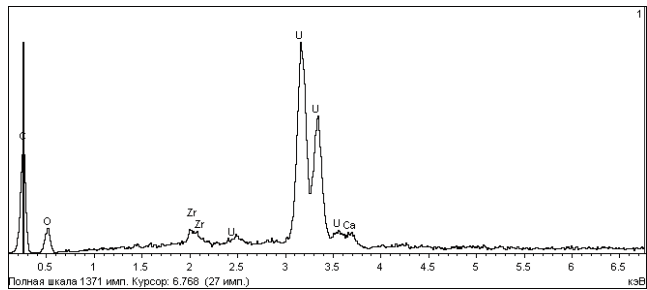


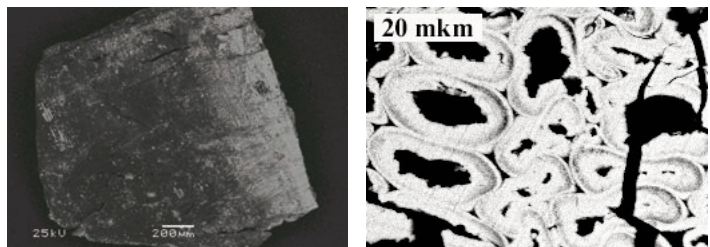
Рис. 1. Уранинит: а – изображение на просвет частиц уранинита в суспензионном препарате; соответствующие картины микродифракции демонстрируют понижение степени кристалличности частиц (слева направо) вплоть до электроноаморфного состояния;



б – обломки стекловидного вещества уран-оксидного состава (с примесями Са, Zr), изображение в сканирующем ЭМ (отраженные электроны);



с – слева – углефицированный обломок лигнита (чёрное), с уран-оксидной пропиткой (белое), с пиритом (светло серое) и кварцем (темно серое). Справа – фитоморфозы настурана по растительным остаткам (чёрное – эпоксидная смола).



тому непосредственно в электронном микроскопе. В составе плохо окристаллизованных дисперсных уранинитов (с диффузными кольцевыми рефлексами) часто присутствует примесь кремния; с уменьшением степени кристалличности количество Si увеличивается. Вхождение Si в состав минерала в данном случае вызвано высокими сорбционными свойствами дисперсного вещества, его не следует связывать со структурой уранинита.

В ряде месторождений уран-оксидное вещество было обнаружено в виде минералоида, стекловидного затвердевшего геля. По составу эти стекла близки к диоксиду урана, но кроме основного минералообразующего компонента в них присутствуют примеси Zr, Ti, Si, Fe, S, P. Немногочисленные находки подобных ураноносных стёкол рассмотрены в работе (Дымков и др., 2003); здесь же обсуждаются возможные условия их образования за счет преобразования настурана, циркона и браннерита в процессе аргиллизации урановых руд. На рисунке приведены изображения стекловидных микро обломков уранинита, напоминающих затвердевший гель, с характерным раковистым изломом на сколе (рис. 1b) и спектр состава. Это основная рудная фаза на гидrogenном месторождении палеодолинного типа Хохловское, Южное Зауралье (Халезов, 2009; Величкин и др., 2009). В этих же рудах уран-оксидный «гель» встречается в виде фитоморфоз и пропитки в углефицированных обломках лигнитов (рис. 1c).

В экзогенных рудах оксиды урана часто связаны с углефицированным органическим материалом, но гораздо чаще дисперсный настуран приурочен к цементующему материалу, или сам выступает в роли цемента. К настоящему времени, несмотря на доказанную многофазность, полиминеральность урановой черни, её доминантой по статистике чаще всего остаётся настуран в виде оксида UO_{2+x} (Сидоренко, Дойникова, 2008).

Коффинит с идеализированной кристаллохимической формулой $USiO_4$ считается единственным силикатом U^{4+} , который образуется в природных условиях. Экзогенный коффинит, как правило, хорошо окристаллизован (рис. 2). Эндогенный (гидротермальный) коффинит обычно метамиктизирован, рентгеноаморфен.

Практически до конца 80-х годов коффинит рассматривался как эндогенный минерал урана, а его присутствие в составе экзогенных руд считалось редкой особенностью. Современные данные показывают, что этот U^{4+} -силикат весьма широко, как значимая

часть, распространен в составе рыхлых черневых руд. В этом случае размеры его игольчатых или овальных кристаллов 1–10 мкм, но чаще коффинит представлен микронными комковатыми образованиями (рис. 2a, b). Характерная особенность экзогенного коффинита — высокая степень кристалличности, способность сохранять структуру (точечные картины микродифракции) даже при значительной потере урана. При изучении коффинитов в суспензионных препаратах наиболее часто встречаются картины микродифракции, отвечающие плоскостям обратной решетки (010)* и (021)*, что указывает на преимущественное развитие у микрокристаллов соответствующих граней (010) и (052).

В отличие от уранинита в образцах экзогенных руд никогда не был встречен коффинит электроноаморфный. Как следствие вытекает методическое замечание, важное для минералогической диагностики. При анализе тонкодисперсных черневых руд одним только традиционным рентген-дифракционным методом возможна ошибочная диагностика: на фоне рентгеноаморфных оксидов урана вещественный состав таких руд будет определен как монокоффинитовый.

Кристаллическая структура коффинита — типа циркона. Таким образом, коффинит является членом группы изоструктурных минералов: циркон — коффинит — торит — ксенотим ($ZrSiO_4 - USiO_4 - ThSiO_4 - YPO_4$), что открывает путь к изоморфным замещениям урана на Th и TR_y. В природных условиях изоморфизм U^{4+} и Th в коффините ограничен (хотя в синтезированных образцах представлен непрерывный ряд твердых растворов коффинит-торит). При замещении U^{4+} на TR предпочтение отдаётся иттриевой группе REE. О вхождении фосфора в состав коффинита свидетельствуют неоднократные находки P-содержащих коффинитов в экзогенных рудах (Белова и др., 1980), что объясняется возможным псевдоморфным образованием коффинита по нингиоиту.

Исследование разнообразных и многочисленных образцов показало, что коффинит в рудах инфильтрационных месторождений исключительно тесно связан с углефицированным органическим материалом. Например, в микрообломке из руды вышеупомянутого Хохловского месторождения наблюдались чередующиеся скопления микрокристаллов коффинита между углистыми слоёв.

Коффинит в полированных шлифах можно ошибочно диагностировать как нингиоит, если проводить оптическую диагностику (по

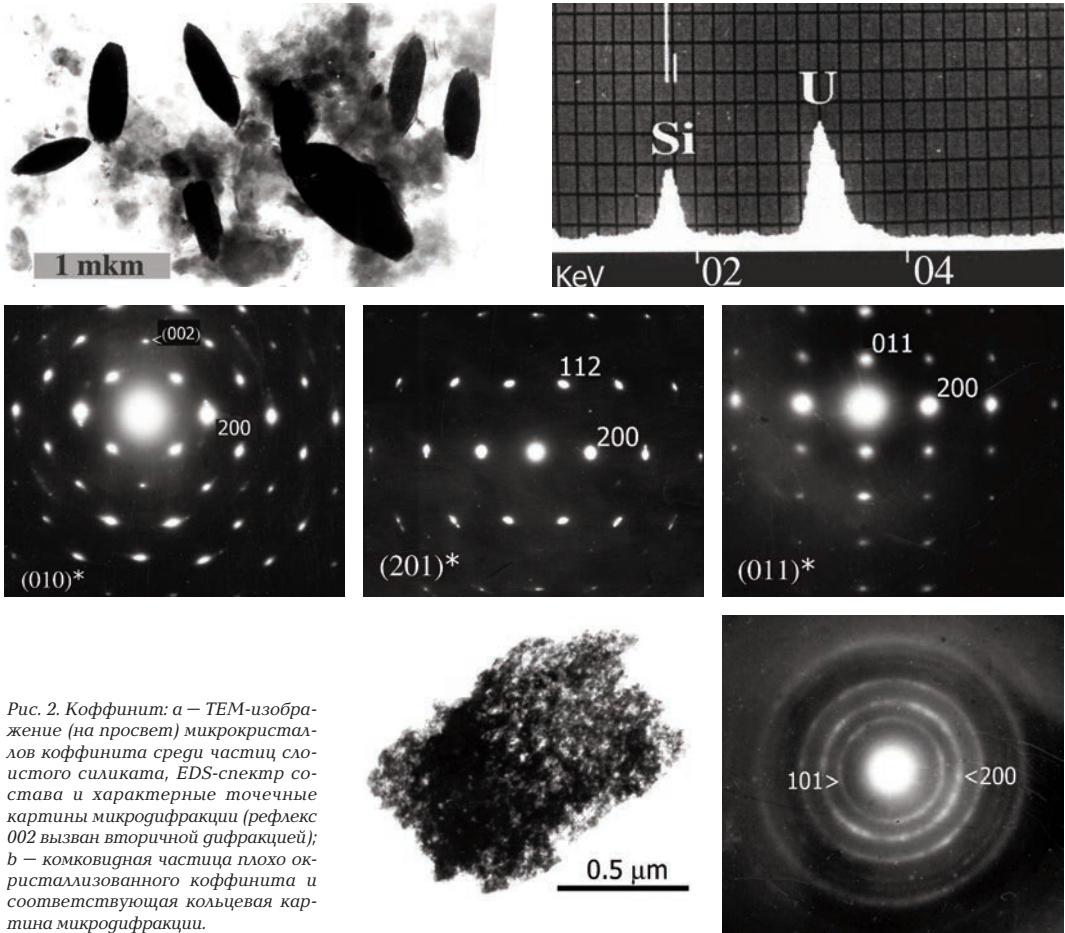


Рис. 2. Коффинит: а – ТЕМ-изображение (на просвет) микрокристаллов коффинита среди частиц слоистого силиката, EDS-спектр состава и характерные точечные картины микродифракции (рефлекс 002 вызван вторичной дифракцией); б – комковидная частица плохо окристаллизованного коффинита и соответствующая кольцевая картина микродифракции.

окраске, отражательной способности и внутренним рефлексам). Поэтому для диагностики рентгеноаморфного коффинита необходимо кроме обычных оптических методов привлекать методы АЭМ.

Браннерит – практически единственный минеральный вид среди титанатов, в котором U^{4+} является минералообразующим элементом. *Давидит*, часто упоминаемый геологами как титанат урана, не является собственно урановым минералом. Доказано, что фактически, с кристаллохимической точки зрения, давидит – это редкоземельный *TR*-титанат, который условно относится к группе ильменита; в его составе уран является не минералообразующим элементом, а изоморфной примесью (Сидоренко, 1978).

Обычно в минералогической практике для исследования структурных характеристик метамиктизированного браннерита применяется предварительное прокаливание образца. Используя возможности электронной

дифракции при изучении рентгеноаморфного вещества, были получены структурные характеристики браннерита в его естественном непрогретом состоянии (Иванова и др., 1982). Был изучен эндогенный титанат урана из месторождения Антей Стрельцовского рудного поля, развивающийся в виде вкрапленности и гнёзд в метасоматически изменённых гранитах (рис. 3). Определённые микродифракционно параметры минерала ($a = 9.8$, $b = 3.8$, $c = 6.7$ Å; $\beta \approx 119^\circ$) соответствуют моноклинной ячейке синтетического браннерита и ячейке изоструктурного ему титаната тория. Структурное подобие природного браннерита и синтетического $ThTi_2O_6$ доказано по совпадению ряда дифракционных характеристик (сингония, угол моноклинности, параметр b , интенсивности $00l$ рефлексов). На основании этого в работе (Иванова и др., 1982) показано, что браннерит является титанатом урана $U(TiO_3)_2$, а не сложным оксидом U и Ti, как

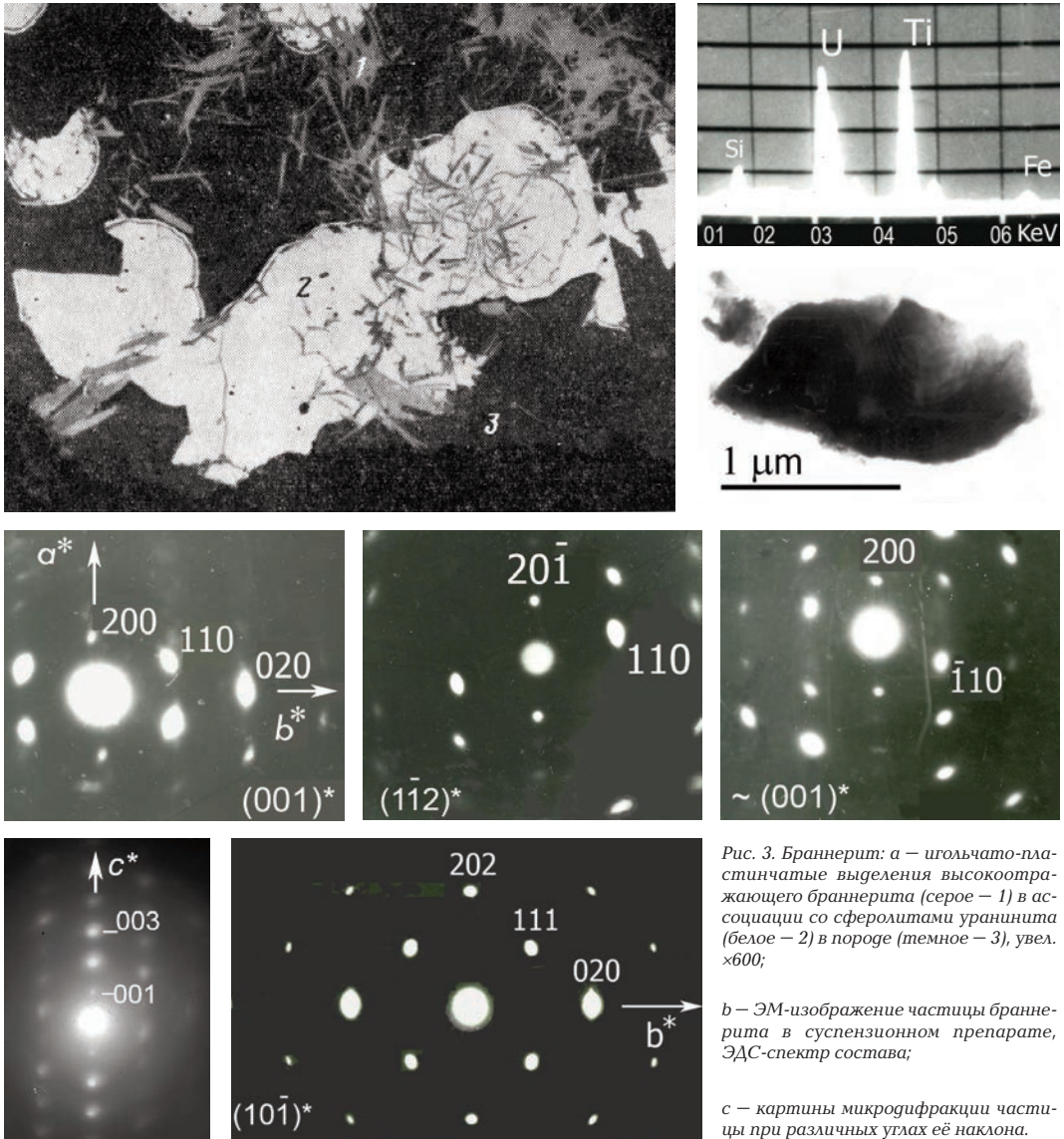


Рис. 3. Браннерит: а – игольчато-пластинчатые выделения высокоотражающего браннерита (серое – 1) в ассоциации со сферолитами уранинита (белое – 2) в породе (темное – 3), увел. $\times 600$;

б – ЭМ-изображение частицы браннерита в суспензионном препарате, ЭДС-спектр состава;

с – картины микродифракции частицы при различных углах её наклона.

считалось ранее. Понятие «сложный оксид» U и Ti, широко используемое в литературе при описании браннеритов, кристаллохимически необоснованно и ошибочно.

Здесь следует сделать некоторое отступление. Недавнее открытие холфертита (Velakovskiy *et al.*, 2006) свидетельствует о существовании в природе Са-уранил-титаната. Минералы уранила (U^{6+}) не являются предметом рассмотрения данной статьи. Однако сам факт появления ранее неизвестных U-Ti-минералов должен привлечь особое внимание геологов. При выявлении положительной корреляции урана и титана в мине-

ральных образованиях необходима более тщательная, чем прежде, и детальная диагностика минерала с выяснением валентной формы урана.

О фосфатах четырехвалентного урана

К настоящему времени в минералогии урана достоверно известны четыре U^{4+} -фосфата (Белова и др., 1998), относящихся к разным минеральным группам (табл. 1). Таким образом, очевидно существование в минеральном мире более высокого, чем минеральная группа, таксона – фосфаты четы-

Таблица 1. Фосфаты четырехвалентного урана (кристаллохимические характеристики)

Минералы	Химическая формула	Структурные параметры (Å) сингония, пр.гр.	Цвет, плотность, (г/см ³)	Оптические константы	Источник данных
Группа рабдофана $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
Нингиоит	$(\text{U,Ca,Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1 - 2\text{H}_2\text{O}$	Ромбич., псевдогекс.	коричневый, зелёный	$n_{\text{cp}} \approx 1.64$	Muto <i>et al.</i> , 1959
	$\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1 - 2$	Гексагон., $P6_322$ a 6.86, c 6.38, Z 3	(на просвет) 4.74 (выч.)		Белова и др., 1985
«Тристратмит»	$(\text{CaU}^{4+}\text{Fe}^{3+})[(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Гексагон., $P6_322$	зеленовато- жёлтый	$n_o = 1.644$ $n_e = 1.664$	Atkin <i>et al.</i> , 1983
	$\text{Ca} > \text{U} > \text{Fe}$; $\text{PO}_4 > \text{SO}_4$	a 6.913, c 6.422, Z 3	3.8–4.2; 4.18 (выч.)		Белова и др., 1987
Группа лермонтовита с общей формулой: $\text{UPO}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$					
Вячеславит	$(\text{U}_{1.061}\text{Ca}_{0.04})_{1.1}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.3} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$	*Ромбич., <i>Стсм</i> , <i>Стс2_v</i> , <i>С2см</i> ; a 6.96, b 9.10, c 12.38, Z 8	темно-зелёный, 4.6–5.2; 5.02 (выч.)	$n_y = 1.731 - 1.729$ $n_m = 1.729 - 1.726$ $n_p = 1.700$	Белова и др., 1984
Лермонтовит	$(\text{U}_{0.94}\text{Tl}_{0.4}\text{Ca}_{0.02})_{1.0}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.2} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	*Ромбич., <i>Ссса-?</i> , a 9.74, b 19.0, c 10.1; Z 8	зелёный, 4–4.5; 4.37 (выч.)	$n_y = 1.724 - 1.726$ $n_m = 1.707$ $n_p = 1.686 - 1.690$	Мелков В.Г. и др., 1983
	$(\text{U}_{0.73}^{4+}\text{Ca}_{0.005})_{0.74}(\text{PO}_4)$	Моноклинная, a 10.00, b 19.40, c 8.55; γ 96°	" "	" "	Сидоренко и др., 1986
Урфонт	$\text{U}_{0.85}\text{Ca}_{0.004}(\text{PO}_4)_{1.0}(\text{OH})_{0.48} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	*Ромбич., <i>Ивса</i> , a 14.06, b 13.22, c 14.4; Z 24	изумрудно- зелёный 4.29 (выч.)	$n'_y \approx n'_m \approx 1.734$ $n'_p \approx 1.707 - 1.708$	Белова и др., 1996

Примечание: * – по данным микродифракции электронов (SAED).

рехвалентного урана (U^{4+} -фосфаты). Это таксон более мелкий, чем минеральный класс, который объединяет все фосфаты. Для объединения U^{4+} -фосфатов был выбран таксон *семейство*, имеющий широкое применение в минералогической классификации. По определению Г.Б. Бокия, «этим таксоном объединяются минеральные виды по сходству их состава, ...независимо от структуры минералов» (Бокий, 1997). Это новое минеральное семейство (надгруппа) фосфатов четырехвалентного урана было открыто в результате детальных кристаллохимических исследований методом микродифракции электронов (SAED) в просвечивающей АЭМ (Дойникова, 2005). Минералы семейства U^{4+} -фосфатов объединены общими условиями образования в восстановительной зоне гипергенеза.

Лермонтовит – один из минералов этого семейства. Отечественное открытие этого нового минерала (Мелков, Пухальский, 1957) положило начало изучению фосфатов четырехвалентного урана. Его именем названа минеральная группа, включающая ещё два

минерала – **вячеславит** и **урфонт** (Дойникова, 2005). Минералы группы лермонтовита образуются в восстановительной зоне гипергенеза, характерна их ассоциация с ураново-рудными черневыми выделениями.

Все минералы группы представлены пока единичными находками. Эти минералы близки по составу, имеют общую идеализированную формулу $\text{U}(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но различны по структурным параметрам. Их объединение в группу (табл.) на настоящее время достаточно условно. Не исключено, что в дальнейшем, при уточнении кристаллохимических данных по новым находкам, каждый из минералов может оказаться представителем самостоятельной группы.

Нингиоит $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, открытый в Японии кальций-урановый фосфат (Muto *et al.*, 1959), относится к группе рабдофана; позднее был обнаружен в различных регионах мира. До конца XX века нингиоит не относился к промышленно значимым минералам урана, поскольку его присутствие в составе урановых черней «терялось» по причине недостаточной изученности последних. В на-

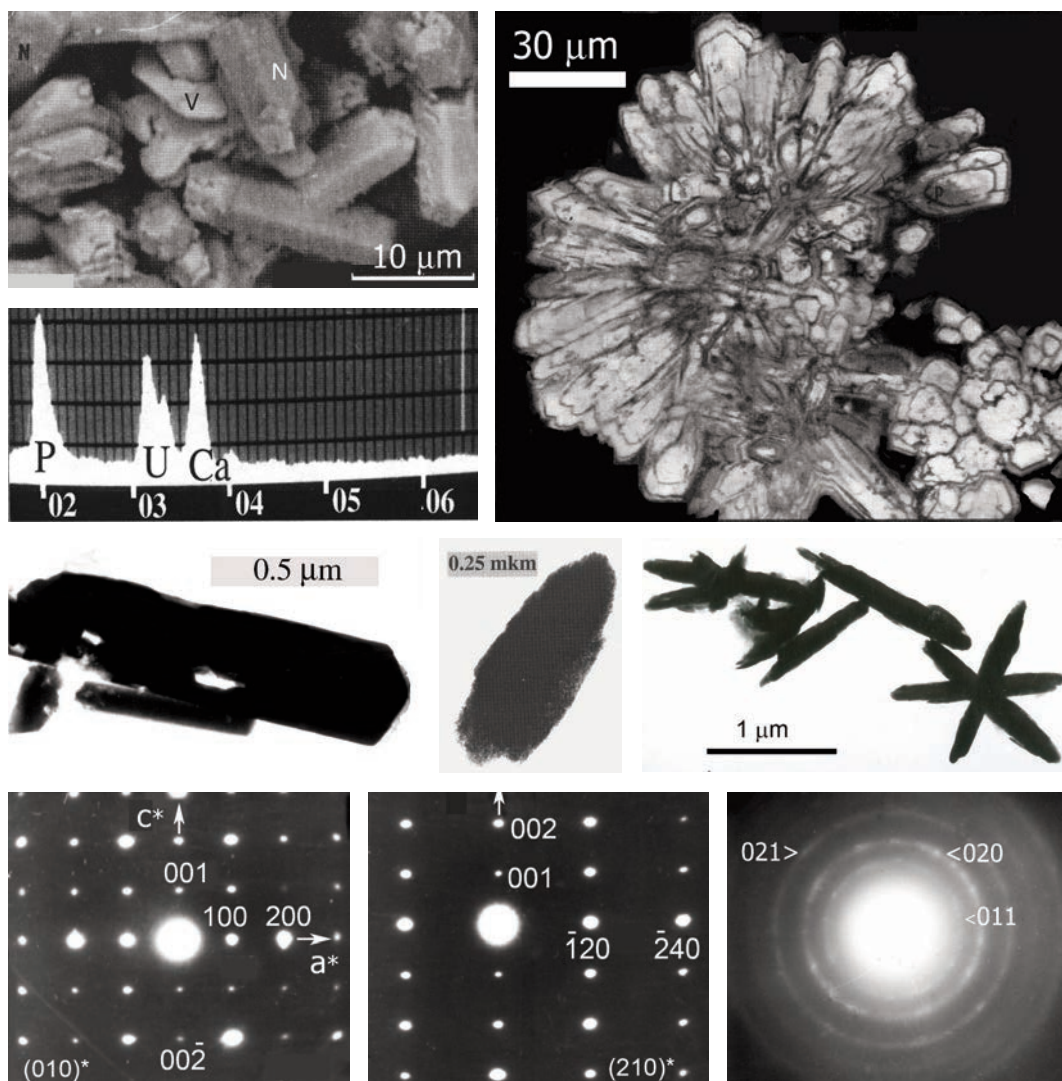


Рис. 4. Нингиоит: а, б. СЭМ изображение в отраженных электронах (Scharnova, Scharn, 1994), месторождение Страж, Сев. Богемия, Чехия; а – столбчатые кристаллы нингиоита (N) в сростании с пластинками вячеславита (V); б – розетковидный агрегат идиоморфных кристаллов нингиоита, с тонкими темными прослоями пирита (P) по зонам роста; с – ЭДС-спектр состава беспримесного нингиоита; д – формы микрокристаллов, изображение на просвет; е – характерные картины микродифракции.

стоящее время нингиоит считается достаточно распространённым минералом в рудах инфильтрационных месторождений (Дойникова, 2007).

Следует подчеркнуть, что характерной особенностью нингиоита является микронный размер его кристаллов: обычно 1–2 мкм, редко более 10 мкм (рис. 4), а также специфическая приуроченность его к участкам, обогащенным органическим материалом. Так, в пробах урановых руд одного из месторождений Болгарии практически отсутствовала иная минерализация, образец

представлял собой рыхлую смесь органического вещества с нингиоитом (Дойникова и др., 2003).

Тристримит (Atkin *et al.*, 1983), минерал группы рабдофана, не является индивидуальным минеральным видом, его идентичность нингиоиту доказана ранее (Белова и др., 1987). Поскольку тристримит не аннулирован международной комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации, он приведён в таблице в кавычках (что отражает сомнение в его индивидуальности).

В результате кристаллохимических исследований установлено, что все три фосфата группы лермонтовита, равно как и ранее изученный нингиоит, представляют самостоятельные минеральные виды из семейства фосфатов четырехвалентного урана. Вячеславит является почти чистым фосфатом урана с крайне незначительным количеством кальция; отношение $U:P = 1:1$, но всегда фиксируется незначительное преобладание урана. В составе лермонтовита кальция еще меньше, но присутствует около 10% таллия. В составе урфоита наблюдается отклонение в сторону уменьшения урана в соотношении $U:P = 1:1$. В нингиоите же количество кальция равно количеству урана или немного превышает его. Можно с достаточной уверенностью предположить, что каждый из фосфатов урана U^{4+} может впоследствии образовать самостоятельную подгруппу, которая будет пополняться новыми, структурно близкими минеральными видами. В частности, мы убеждены, что таковой окажется подгруппа лермонтовита с минералами, содержащими в катионной части помимо урана и щелочной элемент (таллий).

Фосфо-силикатная фаза урана U^{4+} . Ранее неизвестный силикат урана был установлен в ассоциации с дисперсным оксидом урана при изучении рыхлых гидрогенных руд уранового месторождения палеодолинного типа Далматовское (Дойникова и др., 2009) методами сканирующей АЭМ. Эта минеральная фаза U^{4+} является преобладающей в рудных интервалах одной из изученных скважин, приурочена, как правило, к изменённому полемому шпату и представлена микрокристаллами слегка вытянутой, чечевицеобразной формы, с намечающимися боковыми гранями. Размеры микрокристаллов порядка нескольких микрон. Часто встречаются агрегаты микрокристаллов (рис. 5), реже – коллоидные выделения. Идеализированная формула изученной фазы $(U,Ca)[(Si,P)O_4]_2$, где $U:Ca \approx 3:1$ и $Si:P \approx 3:1$. Соотношение катионной и анионной составляющей $(U,Ca):(Si,P) = 1:2$, что вдвое меньше, чем в коффините, где $U:Si = 1:1$. Поскольку изучались не полированные, а рельефные объекты, результаты анализов нормировались, поэтому открытым остается вопрос о наличии ОН-групп или воды в составе этой фазы. Так как количественный ЭДС-анализ показал (в атомных единицах) значительное превышение кремния над фосфором (в три раза), то фазу можно охарактеризовать как силикат урана, содержащий фосфор, а точнее – фосфо-силикат урана.

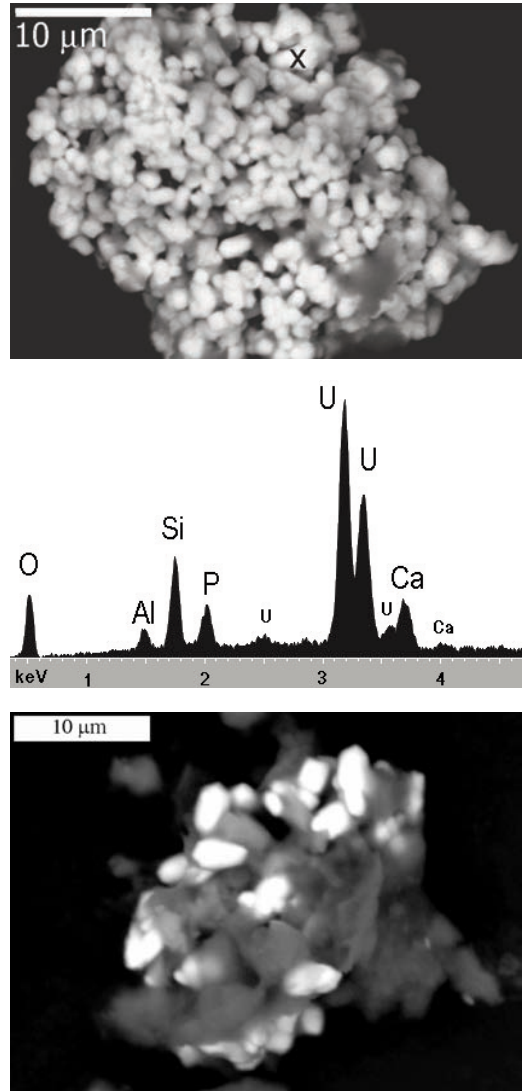


Рис. 5. Са-фосфо-силикат урана U^{4+} (белое): а – агрегат микрокристаллов, б – ЭДС-спектр состава в отмеченной точке анализа (х); в – выделения среди алюмосиликатов.

Морфология выделений встреченной урановой фазы близка к формам гипергенных U^{4+} -минералов: коффинита и нингиоита. В отличие от нингиоита, в составе этого U-фосфо-силиката выдерживается устойчивое преобладание U над Ca. От P-содержащего коффинита описываемая фаза отличается, прежде всего, постоянным присутствием кальция, а также выдержанным соотношением Si/P. Следовательно, к уже известным минералам четырехвалентного урана, по-видимому, можно будет добавить ещё один – фосфо-силикат урана.

В настоящее время эта урановая фаза изучена лишь с точки зрения состава. Данные сканирующей АЭМ выявили особенности состава, позволяющие говорить об индивидуальности этой минеральной фазы, но отсутствуют пока её структурные параметрические характеристики. Для получения дифракционных характеристик этой U^{4+} -фазы, учитывая её микронную размерность и нахождение в полиминеральной смеси, предпочтительным является метод микродифракции электронов (SAED), реализуемый в просвечивающей АЭМ.

О месте кальция в минералах четырехвалентного урана

Вопрос о форме нахождения Ca в составе U^{4+} -минералов давно привлекает к себе внимание и остаётся предметом обсуждения. Примечателен тот факт, что как фосфаты, так и описанный выше фосфо-силикат, наравне с U^{4+} содержат Ca. Можно ли здесь говорить об изоморфном замещении?

Изоморфное замещение U^{4+} на Ca^{2+} при равенстве их ионных радиусов всегда вызвало сомнение в силу кристаллохимической индивидуальности каждого. О месте кальция в минералах урана ведётся давний спор. Первоначально равенство ионных радиусов и изоструктурность уранинита с флюоритом принимались как обоснование изоморфного замещения U^{4+} и Ca^{2+} . Не вызывало сомнения, что в структуре апатита U^{4+} замещает Ca^{2+} . Опровержение этой версии пришло со стороны технологов по переработке руд, в которых U^{4+} связан с апатитом. Выделив чистый апатит, не получили ожидаемой концентрации урана. Следовательно, уран не является структурной примесью апатита.

Однако известно вхождение урана в структуру пирохлора с образованием уран-пирохлора $(Ca, Na, U)(Ti, Nb, Ta)O_6(F, OH)$, в котором уран U^{4+} статистически занимает в структуре позиции Ca^{2+} . Методом рентгенографии прослежены и последствия этого явления: разупорядоченность структуры пирохлора, вплоть до разрушения (возможно через метамиктизацию), нарушение стехиометрии. Для сохранения баланса заряда при возрастании количества урана в структурном мотиве $AB_2O_6(OH, F)$ идёт обогащение минерала титаном Ti в позиции B (Ta, Nb). Как следствие идёт нарушение стехиометрии в структурном мотиве. Кроме того, нарушается и сама кристаллическая постройка минерала. Судя по расширению линий дифракционных спектров, по мере

обогащения структуры ураном идёт сначала снижение размера элементарной ячейки (в 2 раза), затем нарушение трёхмерного порядка, далее — полная метамиктизация.

При упорядоченном расселении U^{4+} и Ca^{2+} по структурным позициям в минерале устанавливается индивидуальная кристаллическая структура, что, вероятно, имеет место в структуре нингиюита. Вторым примером, как мы предполагаем, будет структура новой найденной U^{4+} -фазы фосфо-силикатного состава. Рассматриваемая фаза (Ca- U^{4+} -фосфо-силикат) интересна не только смешанным анионным составом, но и высоким содержанием Ca, который наряду с ураном становится минералообразующим элементом.

Отметим, что достаточно чётко фиксированное соотношение урана и кальция в идеализированном составе нингиюита $(CaU)PO_4$ (U:Ca = 1:1) и в составе фосфо-силиката $(U, Ca)[(Si, P)O_4]_2$ (U:Ca = 3:1) свидетельствует об упорядоченности расселения U^{4+} и Ca по структурным позициям катионов.

Изоморфизм $SiO_4 - PO_4$ был показан при изучении P-содержащих коффинитов: Si и P сосуществовали в единой структуре, обеспечивающей дифракцию электронов (Белова и др., 1980).

С кристаллохимической точки зрения, изменение химического состава от коффинита $USiO_4$ к нингиюиту $(Ca, U)PO_4$, то есть полная замена Si на P, сопровождается появлением в катионной части кальция. Кристаллическая структура кардинально изменена от тетрагональной до гексагональной. Следовательно, здесь имеет место не изоморфизм $U^{4+} - Ca$, а формирование катионной части состава из двух элементов. Характерное для нингиюита некоторое преобладание Ca над U (переменная величина, max 2:1), можно рассматривать как один из вариантов расселения Ca в структуре. Однако в целом сохраняется общая закономерность состава нингиюитов U:Ca = 1:1 (Дойникова, 2003).

Рассмотрим затем изменение состава от силиката коффинита $USiO_4$ к найденному U^{4+} -фосфо-силикату $(U, Ca)[(Si, P)O_4]_2$. По сравнению с нингиюитом относительное дальнейшее превышение U над Ca в катионной части, где U:Ca = 3:1, сопровождается изоморфизмом (Si-P) и в анионной части состава. Таким образом, сочетание силикатных SiO_4 и фосфатных PO_4 группировок в структуре U^{4+} -минерала приводит к непременно появлению здесь иона Ca. В составе фосфо-силиката баланс валентностей достигается равнозначным, с тем же соотношением 3:1, замещением U на Ca и Si на P.

По существующим на настоящее время данным, намечается преимущественно структурная, индивидуальная, а не изоморфная позиция Са в минералах четырехвалентного урана. Такого рода «парное» замещение практически имеет место в кристаллохимической группе апатит – бритолит (апатит – типичный фосфат, а бритолит – его силикатный структурный аналог). Следует подчеркнуть, что именно силикатный аналог с постоянным содержанием фосфора имеет в составе U^{4+} .

Таким образом, намечается развитие семейства U^{4+} -фосфатов за счёт появления ветви фосфо-силикатов. Происходит преобразование анионной части составов, причём в этом случае в катионной составляющей U^{4+} обязательно «сотрудничает» с Са.

Предполагаем, что кальций (до 3.3% СаО), который, по данным А.Б. Халезова (2009), инструментально фиксируется в составе уранинитов одновременно с фосфором (до 2% P_2O_5), не связан со структурой уранинита. Его присутствие связано, вероятно, с зарождением фазовой неоднородности (образованием новой микрофазы?).

А неструктурный Са? Очевидно, он присутствует как примесь в составе бесструктурных затвердевших гелей уран-оксидного состава, так называемых ураноносных стеклах (~ 2% Са).

Заключение

Уже имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о расширении числа U-минералов, где минералообразующим элементом является четырехвалентный уран. Значительный прогресс в познании U^{4+} -минералов обеспечен переходом минералогических исследований на локальные уровни «электронной» микроминералогии. Использование АЭМ не только расширило спектр природных фосфатов U^{4+} и позволило, наконец, более определённо говорить о структурном взаимоотношении Са с U^{4+} , но и открыло новую страницу в минералогии четырёхвалентного урана, показав возможность существования U^{4+} -фосфо-силикатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ведущих научных школ (руководитель – акад. РАН Н.П. Лавёров).

Литература

Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Об аналогии тристамиита и

- нингиюита // Изв. АН СССР. **1987**. Сер. геол. №11. С. 136 – 137.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Новая группа минералов – фосфаты U (IV) // Докл. РАН. **1998**. Т. 358. № 2. С. 215 – 217.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. О природе так называемого Р-содержащего коффинита // ДАН СССР. **1980**. Т. 255. № 2. С. 428 – 430.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Диков Ю.П., Сивцов А.В. Нингиюит в свете новых экспериментальных данных // Известия АН СССР. **1985**. Сер. геол. № 3. С. 101 – 109.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Сивцов А.В., Боронихин В.А. Вячеславит $U^{4+}(PO_4)(OH)nH_2O$ – новый фосфат урана // Зап. ВМО. **1984**. Ч. 113. В. 3. С. 360 – 365.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В., Трубкин Н.В. Еще один фосфат четырехвалентного урана // Докл. РАН. **1996**. Т. 349. № 3. С. 361 – 363.
- Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов // Итоги науки и техники. Серия кристаллохимия. Т. 31. М.: ВИНТИ. **1997**. 292 с.
- Величкин В.И., Сологов И.Н., Дойникова О.А., Нестерова М.В., Черток М.Б., Шугина Г.А., Шулик Л.С., Ганина Н.И., Режун М.Л. Изучение геохимических и минералогических особенностей урановых руд месторождения Хохловское // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информац. сборн. КНТС. **2009**. Вып. 154. С. 69 – 93.
- Дойникова О.А. Генетическая кристаллохимия минеральных компонентов урановой черны // Геохимия. **2003**. № 12. С. 148 – 151.
- Дойникова О.А. Дисперсные минералы урана восстановительной зоны гипергенеза: минералогия и кристаллохимия. Докторская диссертация. **2005**. М. ИГЕМ РАН. 277 с.
- Дойникова О.А. Месторождения урана с новым типом черновой минерализации: фосфатным // Геол. рудн. месторожд. **2007**. Т. 49. № 1. С. 60 – 78.
- Дойникова О.А., Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Урановая чернь: вопросы генезиса и минерального состава // Геол. рудн. месторожд. **2003**. Т. 45. № 6. С. 514 – 530.
- Дойникова О.А., Сологов И.Н., Черток М.Б. Вещественный состав урановых руд месторождения Далматовское // Геол. рудн. месторожд. **2009**. Т. 51. № 6. С. 540 – 549.
- Дымков Ю.М., Дойникова О.А., Волков Н.И. Находка U-Fe-Zr-Ti-S-P-геля в экзогенно-эпи-

- генетическом урановом месторождении Хохловское (Южное Зауралье) // Геохимия. **2003**. С. 62–67.
- Иванова О.А., Мельников И.В., Горшков А.И., Вампилов М.В.* Браннерит в свете данных аналитической электронной микроскопии // Известия АН СССР. **1982**. Сер. геол. № 2. С. 63–71.
- Мелков В.Г., Пухальский Л.Ч.* Поиски месторождений урана. М.: Госгеолтехиздат. **1957**. 220 с.
- Мелков В.Г., Белова Л.Н., Горшков А.И. Иванова О.А., Сивцов А.В.* Новые данные о лермонтовите // Минералогический журнал. **1983**. Т. 5. № 1. С. 82–87.
- Сигоренко Г.А.* Кристаллохимия минералов урана. М. Атомиздат. **1978**. 216 с.
- Сигоренко Г.А., Горобец Б.С., Дубинчук В.Т.* Современные методы минералогического анализа урановых руд. М.: Энергоатомиздат. **1986**. 184 с.
- Сигоренко Г.А., Дойникова О.А.* Что такое урановая чернь // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информац. сборн. КНТС. **2008**. вып. 152. С. 212–231.
- Сигоренко Г.А., Дойникова О.А.* Минералы уранила – индикаторы условий формирования урановых месторождений // Разведка и охрана недр. **2009**. № 2. С. 14–22.
- Халезов А.Б.* Месторождения урана в речных палеодолинах Уральского региона. М.: ВИМС. **2009**. 145 с.
- Atkin D., Bashatn I. R., Bowles J. W.* Tristramite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group // Mineral. Mag. **1983**. V. 47. P. 393–396.
- Belakovskiy D.I., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C.* Holfertite, a new hydroxyl-hydrated uranium titanate from Starvation Canyon, Thomas Range, Utah, USA // Mineral. Rec. **2006**. V. 37. P. 311–317.
- Burns P.C., Finch R.J.* 1999. Wiarite: Crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral // Amer. Miner. **1999**. Vol. 84. № 9. P. 1456–1460.
- Muto T., Meyrowits R., Pommer A.M., Murano T.* Ningyoite – a new uranous phosphate mineral from Japan // Amer. Mineral. **1959**. V. 44. № 5–6. P. 633–639.
- Scharmova M., Scharm B.* Rhabdophan group minerals in the uranium ore district of northern Bohemia (Czech Republic) // J. Czech Geol. Soc. **1994**. V. 39. № 4. P. 267–280.
- Teterin Yu.A., Kulakov V.M., Baev A.S., Nevzorov N.B., Melnikov I.V., Streltsov V.A., Mashirov L.G., Suglobov D.N., Zelenkov A.G.* A study of synthetic and natural uranium oxides by X-ray photoelectron spectroscopy // Physics and Chemistry of Minerals. **1981**. T. 7. № 4. С. 151–158.