

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО НЕКОТОРЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ ВИДАМ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ УРАНИЛА

Известен большой класс силикатов уранила (табл. 1). Они образуют самостоятельные выделения, ассоциируя с неурановыми минералами, или встречаются совместно с гидроокислами, карбонатами, ванадатами, фосфатами и арсенатами уранила в зонах окисления урановых месторождений и рудопроявлений. По отношению $U:Si$ среди силикатов уранила можно выделить три группы минералов: I — группа соддиита с отношением $U:Si > 1$; II — группа уранофана с отношением $U:Si = 1$; III — группа урсилита с отношением $U:Si < 1$.

I. *Группа соддиита*. Принято считать, что установлен один минерал группы с отношением урана к кремнию, равным 5 к 2. Однако, выведенная формула по образцам минерала из Шинколобве (Заир) [18, 19], очевидно, отражает средний состав минералов с различным отношением урана к кремнию, но с большим, чем 1 : 1. Об этом свидетельствуют изменения физических и оптических свойств минералов, относимых к соддииту (табл. 1), а также результаты экспериментальных исследований. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, цвет минералов, обладающих структурой соддиита, изменяется от медово-желтого до бледно-желтого при значительных колебаниях удельного веса, твердости и оптических свойств. Однако в виду ограниченности материала, химический состав всех разновидностей соддиита, как и рентгеновские свойства их не изучены. Синтетически из водного раствора ацетата уранила и фторсиликат аммония в интервале рН 6,5—9,5 получены минеральные фазы, обладающие структурой соддиита, с широкими вариациями отношений урана к кремнию, от 2 : 1 до 4 : 1. При этом наиболее совершенная структура отмечается у фазы с отношением урана к кремнию, равным 2 : 1, и наименее совершенная — при отношении $U:Si = 4 : 1$ [7]. Физические и оптические свойства этих крайних фаз приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, оптические и физические свойства природных разновидностей соддиита находятся в пределах колебаний свойств синтетических изученных фаз. Это дает основание полагать, что природная группа минералов, описываемых под названием соддиит, состоит из минеральных разновидностей, конечные члены которых являются аналогами охарактеризованных синтетических фаз с отношением урана к кремнию, варьирующим от 2 : 1 до 4 : 1.

В природных условиях соддиит встречается в гипергенных псевдоморфозах (гуммитовых прожилках), развивающихся по ураниниту, настурану и настуран-коффинитовым агрегатам, находясь в тесных ассоциациях с гидроокислами и силикатами уранила группы уранофана, реже с фосфатами, карбонатами и ванадатами уранила. В псевдоморфозах, замещающих практически мономинеральные образования уранинита и настурана, соддиит выделяется после формирования основной массы гидроокислов уранила, но перед силикатами типа уранофана. По прожилкам настуран-коффинитового состава соддиит образуется совместно с гидроокислами и силикатами группы уранофана. При этом обычно формируется соддиит с отношением $U:Si = 2 : 1$.

На месторождении Шинколобве, где описана хорошо выраженная зональность в разрезе окисляющихся жил уранинита, соддиит отмечен

только в зоне оранжевых руд, где он находится в тесной ассоциации с кюритом, реже со скупитом, казолитом, складовскитом и торбернитом [22]. Он не обнаружен в предшествующей зоне бурых руд, сложенной только гидроокислами уранила и являющейся первой стадией изменения уранинита, а также в зоне желтых руд, сложенной силикатами группы уранофана и сменяющей в разрезе зону оранжевых руд. Таким образом, на этом примере отчетливо видно, что соддиит выделяется после гидроокислов уранила, но перед образованием основной массы силикатов уранила типа уранофана.

В гипергенных псевдоморфозах, развивающихся по настуран-коффинитовым прожилкам, соддиит в ассоциации с баккерелитом, бельетитом и уранофоном наблюдается непосредственно на настуране и коффините. Однако никем не отмечался минерал по мономинеральным прожилкам коффинита. К тому же в гипергенных псевдоморфозах, развивающихся по настурану и ураниниту, соддиит встречается очень редко и никогда не обнаруживался в рудах с хорошей водопроницаемостью. Важно отметить, что соддиит обычно находится в ассоциации с минералами, содержащими такие межслоевые катионы, как свинец, медь, кальций, магний, натрий, калий. Это обстоятельство, как и вышеотмеченные особенности его выделения, свидетельствуют о том, что основным условием образования соддиита является преобладание в растворе урана над кремнием. Экспериментальные работы подтверждают этот вывод. Французские химики [16] показали, что фаза $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется в водном растворе только с атомным отношением урана к кремнию выше единицы.

II. *Группа уранофана.* Эти силикаты уранила наиболее широко распространены в зоне окисления урановых месторождений и лучше изучены. Они формируются в почти нейтральной или слабощелочной гидрохимической обстановке, так как наблюдаются главным образом на месторождениях, первичные руды которых содержат мало дисульфидов, поэтому при окислении их формируется слабо кислая, близка к нейтральной, или щелочная гидрохимическая обстановка. На месторождениях со значительным количеством дисульфидов силикаты уранила образуются в ограниченных количествах либо в самые начальные стадии окисления руд, когда только начинают окисляться дисульфиды и подземные воды еще не приобрели кислую реакцию, либо в конечные стадии, когда дисульфиды уже окислены. По количеству межслоевого катиона на единицу уранилсиликатного слоя среди них выделяются две подгруппы минералов:

1. Подгруппа казолита — казолит и, возможно, бариевый уранофан — на единицу слоя приходится один двухвалентный катион и формула, подтвержденная изучением кристаллической структуры минерала [13,5], приобретает простой состав. Однако, вероятно, существуют вариации химического состава казолита, так как свойства минералов, относимых к казолиту, что отражено в табл. 1, заметно меняются. При этом игольчатые кристаллы, изучаемые В. И. Мокеевой на наших образцах, встречаются в природных условиях реже. Они обычно наблюдаются в тех случаях, когда казолит выделяется непосредственно на галените, тогда как призматические, наиболее распространенные кристаллы, выделяются в стороне от галенита, иногда по настурану и коффиниту и, возможно, содержат меньше свинца в структуре.

2. Подгруппа уранофана — уранофан, β -уранотил, складовскит, купроскладовскит, болтвудит, натриевый болтвудит — на единицу слоя приходится 0,5 двухвалентного катиона. Для нейтрализации отрицательного заряда уранил-силикатных слоев при расшифровке кристаллической структуры уранофана [20] в его формулу был введен оксониевый ион $(\text{H}_3\text{O})^+$, распространенный потом на формулы других членов под-

Таблица 1
Силикаты уранила

Минерал, формула	Сингония, пространственная группа; константы ячейки (A). Морфология кристалла	Цвет, блеск	Уд. вес	Твердость	Показатели преломления, плеохроизм			Осность, оптический знак, 2V, погасание	Спайность
					n_g	n_m	n_p		
Группа соддиита									
Синтетический (UO ₂) ₄ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂ ·5H ₂ O	$a = 8,38; b = 11,06; c = 18,54$	Светло-желтый, матовый	—	—	1,646 Бледно-желтый	—	1,585 Бесцветный	Двуосный (—)	Совершенная
Соддиит (UO ₂) ₃ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂ ·5H ₂ O	Ромбическая; $D_{2h}^{24} - Fddd$; $a = 8,32; b = 11,21; c = 18,71$. Призматические, дипирамидальные	Бледно- и медово-желтый, стеклянный, матовый	3,6— 4,70	3—4	1,682—1,715 Бледно-желтый	1,645—1,685	1,622—1,650 Бесцветный	Двуосный (—), 2V = 70—86°	Совершенная по (001), ясная по (111)
Синтетический (UO ₂) ₂ [SiO ₄] ₂ ·2H ₂ O	Ромбическая; $D_{2h}^{24} - Fddd$; $a = 8,22; b = 11,16; c = 18,64$.	Ярко-желтый, стеклянный	—	—	1,718 Бледно-желтый	—	1,647 Бесцветный	Двуосный (—)	Совершенная
Группа уранофана а. Подгруппа уранофана									
Уранофан Ca [UO ₂ SiO ₃ OH] ₂ ·5H ₂ O	Моноклиная; $C_{2h}^2 - P2_1$; $a = 15,97; b = 7,07; c = 6,68$; $\beta = 97^\circ 18'$. Призматические, игольчатые	Соломенно- и лимонно-желтый, стеклянный	3,81— 3,96	2—3	1,670 Желтый	1,666 Бледно-желтый	1,645 Почти бесцветный	Двуосный (—), 2V = 32—45, c: Ng = 4°	Совершенная по (100)
β-уранотил Ca [UO ₂ SiO ₃ OH] ₂ ·5H ₂ O	Моноклиная; $P2_1/a$; $a = 15,850$; $b = 6,974; c = 6,647; \beta = 97^\circ 36'$. Призматические, игольчатые	Лимонно-желтый, янтарный, стеклянный	3,96— 4,08	3—3,5	1,685—1,705 Зеленовато-желтый	1,680—1,694	1,656—1,676 Бесцветный	Двуосный (—), 2V от малого до 66°, c: Ng = = 36—75°	Совершенная по (010), ясная по (100)
Купроскладовскит Cu [UO ₂ SiO ₃ OH] ₂ ·5H ₂ O	Триклиная; $P\bar{1}$; $a = 7,04$; $b = 9,18; c = 6,66; \alpha = 109^\circ 14'$; $\beta = 90^\circ; \gamma = 108^\circ 22'$. Игольчатые	Зеленый, стеклянный	3,5	3	1,646 Зеленовато-желтый	1,535	1,611 Бесцветный	Двуосный (—), 2V от малого до 63°, прямое	Совершенная по (010)

Примечание. При составлении таблицы использованы данные работ, ссылки на которые приведены в тексте; новые результаты, полученные авторами настоящей статьи, а также данные Smith, Stohl (1972) по уранотилу и уранофану.

Таблица 1 (продолжение)

Минерал, формула	Сингония, пространственная группа; константы ячейки (А). Морфология кристаллов	Цвет, блеск	Уд. вес	Твердость	Показатели преломления, плеохроизм			Осность, оптический знак, 2V, погасание	Спайность
					n_g	n_m	n_p		
Группа уранофана									
а. Подгруппа уранофана									
Складовскит Mg [UO ₂ SiO ₃ OH] ₂ ·5H ₂ O	Моноклинная; C2/m; a = 17,44; b = 7,03; c = 6,60; β = 105°46'. Игольчатые	Желтый, стеклянный	3,54—3,74	3	1,657 Желтый	1,642 Бледно-желтый	1,613 Бесцветный	Двуосный (—), 2V — большой, прямой	Совершенная по (010)
Болтвудит K [UO ₂ SiO ₃ OH]·nH ₂ O	Моноклинная; a = 13,74; b = 7,14; c = 12,35; β = 102°10'. Игольчатые, призматические	Желтый, бледно-желтый, стеклянный	3,6	3,5—4	1,703 Бледно-желтый	1,696	1,668 Бесцветный	Двуосный (—), 2V — большой, прямое	Совершенная по (010), несовершенная по (001)
Натриевый болтвудит Na _{0,7} K _{0,3} [UO ₂ SiO ₃ OH]·2H ₂ O	Ромбическая; D ₂ ³ = P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ; a = 27,40; b = 7,02; c = 6,65. Порошковатые, тонкозернистые налеты, реже радиально-лучистые агрегаты	Светло-желтый, белесый, шелковистый, восковой	4,1—4,4	3,5	1,645—1,672 Светло-желтый	—	1,613—1,645 Бесцветный	Двуосный (—), 2V — большой, прямое	Совершенная по плоскости уплощения
б. подгруппа казолита									
Казолит Pb [UO ₂ SiO ₄]·H ₂ O	Моноклинная; C _{2h} ⁵ = P 2 ₁ /a; a = 13,28; b = 6,96; c = 6,74; β = 75°45'. Призматические, игольчатые	Буро-желтый, янтарно-желтый, жирный	5,81—6,50	4—5	1,935—1,970 Бледно-желтый	1,880—1,910 Желтый	1,850—1,895	Двуосный (+), 2V = 35—40°, прямое и косое	Совершенная по (001), несовершенная по (100) и (010)
Бариевый уранофан Ba [UO ₂ SiO ₄]·H ₂ O	Призматические кристаллы	Желтый, шелковистый	—	—	1,820 Желтый	1,818	1,797 Бледно-желтый	Двуосный (+), c:N _g = 10—14°	—

Таблица 1 (продолжение)

Минерал, формула	Сингония пространственная группа; константы ячейки (А). Морфология кристаллов	Цвет, блеск	Уд. вес	Твердость	Показатели преломления, плеохроизм			Осность, оптический знак, 2V, погасание	Спайность
					n_g	n_m	n_p		
Группа урсилита									
Хейвнит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная; $C_{2h}^4 = P 2/c$; $a = 15,44$; $b = 7,05$; $c = 7,10$; $\beta = 107^\circ 52'$; $a = 14,50$; $b = 17,90$; $c = 18,77$. Игольчатые	Светло- и зеленовато-желтый, перламутровый	3,35	3,5	1,578—1,582 Не плеохроирует	1,575—1,580	1,560—1,571	Двуосный (-), $2V \approx 16-20^\circ$	Совершенная по (010)
Кальцийурсилит $\text{Ca}_4(\text{UO}_2)_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_4(\text{OH})_8 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $a = 14,03$; $b = 19,40$; $c = 18,24$. Пластинчатые, игольчатые	Лимонно-желтый, стеклянный	3,034	2—3	1,556—1,562 Бледно-желтый	1,552—1,554	1,548—1,552 Бесцветный	Двуосный (-), $2V$ — средний, прямое	Совершенная по плоскости упрочнения
Магнийурсилит $\text{Mg}_4(\text{UO}_2)_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_4(\text{OH})_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $a = 14,28$; $b = 17,93$; $c = 18,26$. Игольчатые, таблитчатые	Желтый, стеклянный	3,054	2—3	1,550 Бледно-желтый	1,545	1,540 Бесцветный	Двуосный (-), $2V$ — малый прямое	Совершенная по плоскости упрочнения
Ранкилит $\text{Ca}_3(\text{UO}_2)_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_3(\text{OH})_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $a = 17,64$; $b = 18,48$; $c = 14,28$. Игольчатые	Желтый	2,89— 3,32	—	—	1,564	—	—	Совершенная по плоскости упрочнения
Униксит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $D_{2h}^6 - Pnmb$; $a = 35,88$; $b = 14,26$; $c = 14,20$. Игольчатые	Светло-желтый, восковой	3,35— 3,42	3,5—4,5	1,606—1,582 Желто-зеленый	1,603—1,575 Бледно-желто-зеленый	1,596—1,573 Бесцветный	Двуосный (-), $2V \approx 60^\circ$, прямое	Хорошая
Метауниксит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $a = 14,12$; $b = 35,57$; $c = 14,28$	Светло-желтый, восковой	4,1	3	1,620 Желто-зеленый	1,615 Бледно-желто-зеленая	1,600	Двуосный (-), $2V$ — средний, прямое	Хорошая
Метахейвнит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	Светло-желтый, восковой	—	—	1,645 Не плеохроирует	1,620	1,611	Двуосный (-), $2V$ — малый	Совершенная по (010)
Метакальцийурсилит $\text{Ca}_4(\text{UO}_2)_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_4(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая; $a = 14,08$; $b = 17,88$; $c = 18,24$. Игольчатые, пластинчатые	Желтый, стеклянный	3,234	2—3	1,571—1,581 Бледно-желтый	1,570—1,576	1,558—1,569 Бесцветный	Двуосный (-), $2V$ — малый	Совершенная по плоскости упрочнения

Таблица 1 (окончание)

Минерал, формула	Сингония, пространственная группа; константы ячейки (A). Морфология кристаллов	Цвет, блеск	Уд. вес	Твердость	Показатели преломления, плеохроизм			Осность, оптический знак, 2V, погасание	Спайность
					n_g	n_m	n_p		
Группа урсилита									
Метамагнийурсилит $Mg_4(UO_2)_4[Si_2O_6]_6(OH)_6 \cdot nH_2O$	Ромбическая. Таблитчатые, игольчатые	Желтый, стеклянный	3,254	2—3	1,560 Бледно-желтый	1,554 Бледно-желтый	1,547—1,550 Бесцветный	Двуосный (+), 2V — средний, прямое	Совершенная по плоскости уплотнения
Урсилит $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4(UO_2)_4 \times [Si_2O_6]_{5,5}(OH)_6 \cdot 13,5H_2O$	Ромбическая; $a = 14,05$; $b = 35,74$; $c = 14,26$. Таблитчатые	Светло-желтый, стеклянный, матовый	3,18	2	1,584—1,587 Бледно-желтый	1,585 Очень бледно-желтый	1,572 Бесцветный	Двуосный (+)	Совершенная по плоскости уплотнения
Метаурсилит $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4(UO_2)_4 \times [Si_2O_6]_{5,5}(OH)_6 \cdot nH_2O$	Ромбическая; $a = 14,05$; $b = 35,74$; $c = 14,26$. Таблитчатые	Белесо-желтый, матовый	3,30	2	1,588—1,590 Бледно-желтый	—	1,575—1,587	—	—
Гастунит $(K_2, Ca, Cs, Na_2)_2(UO_2)_2 \times [Si_2O_6]_{5,5} OH \cdot 10,5H_2O$	Ромбическая; $Pnna$; $a = 14,24$; $b = 35,84$; $c = 14,20$	Желтый	3,96	—	1,620 Бледно-желтый	1,605 Очень бледно-желтый	1,596 Бесцветный	Двуосный (+)	—
Метагастунит $(K_2, Ca, Cs, Na_2)_2(UO_2)_2 \times [Si_2O_6]_{5,5}(OH) \cdot nH_2O$	—	Желтый	—	—	1,622 Бледно-желтый	1,610 Очень бледно-желтый	1,604 Бесцветный	—	—
Метаранкилит $Ca_3(UO_2)_4[Si_2O_6]_6(OH) \cdot nH_2O$	—	—	2,89— 3,72	—	—	1,580	—	—	—

группы, хотя доказательства наличия этого иона в минералах не приводилось. Позже [6] методом парамагнитного резонанса было доказано отсутствие оксония в минералах данной подгруппы и подержана точка зрения, высказанная В. И. Мокоевой [3, 4] при расшифровке кристаллической структуры склодовскита, о гидроксильной формуле минералов, которая и дается нами для них в табл. 1. В пользу такой формулы говорят также и условия образования силикатов группы уранофана, которые, судя по минеральным ассоциациям, реакциям подземных вод, циркулирующих в участках развития силикатов уранила, формируются в близких к нейтральным или слабощелочным условиям. В то же время минералы, содержащие оксоний в структуре, например водородный отенит, образуются в кислой среде. Этот факт нельзя игнорировать при выведении формул силикатов уранила, так как физико-химические условия их образования отражаются на составе минералов. Поэтому для членов подгруппы уранофана мы считаем более обоснованным «гидроксильные», а не «оксониевые» формулы, которые приняты почти во всей современной минералогической литературе.

Наиболее распространенными минералами этой группы силикатов являются уранофан, β -уранотил и казолит. Реже встречаются склодовскит, болтвудит и натриевый болтвудит. Исключительно редок купросклодовскит. Распространенность определенных минеральных видов и особенности образования силикатов группы уранофана объясняются сочетанием физико-химических условий зоны окисления урановых месторождений и особенностями строения уранил-силикатных комплексов. Подземные воды большинства месторождений с силикатами уранила данной группы имеют гидрокарбонатно-кальциевый, реже сульфатно-кальциевый и кальциево-натриевый состав, т. е. преобладание кальция над другими катионами. Поэтому наиболее часто образуются кальциевые силикаты — уранофан и β -уранотил.

Однако на месторождениях, первичные руды которых содержат повышенные количества галенита, образуется только или в преобладающем количестве казолит (свинцовый уранилсиликат), который ассоциируется с кальцитом, гипсом, вульфенитом, отенитом, торбернитом и другими минералами, содержащими кальций, свинец, медь и т. д. В то же время кальциевые, магниевые и медные силикаты рассматриваемой группы в таких ассоциациях не отмечаются. Размер иона свинца больше размера кальция, магния и меди, поэтому свинец предпочтительнее связывает уранил-силикатные слои по сравнению с кальцием и другими катионами меньшего ионного радиуса. Строение уранил-силикатных слоев в этих минералах таково, что из плоскости слоя выступают кислороды уранила и кремнекислородного тетраэдра, несущие отрицательный заряд. Поэтому в отличие, например, от фосфатов и арсенатов уранила, в которых из плоскости ураниланионного листа выступают только кислороды уранила и слои эффективно связываются катионами любого ионного радиуса, в силикатах группы уранофана предпочтительна связь крупными ионами, на что мы уже указывали ранее [2].

Крупные ионы располагаются между кислородами уранила и кремнекислородного тетраэдра, погашая отрицательный заряд обоих комплексов. Катионы с малыми размерами ионов могут эффективно связывать либо кислороды уранила, либо кислороды кремнекислородного тетраэдра. Такая связь, вероятно, является непрочной. Как следствие этого, склодовскит образуется из растворов, в которых магний резко преобладает над кальцием и другие более крупные катионы отсутствуют. Например, склодовскит нами встречен на месторождениях, подземные воды которых в зоне гипергенеза имеют магниевый и магниевонатриевый, реже магниевонатриевый состав, а в ассоциации со склодовскитом отсутствуют минералы кальция, калия, свинца и других более крупных, чем магний катионов.

Купросклововскит крайне редко формируется еще и потому, что ион двухвалентной меди, помимо малого размера, ведет себя не как сфера, что характерно для всех остальных катионов, а скорее как эллипсоид. Это еще больше понижает эффективность связи уранил-силикатных слоев медью. Только этим, очевидно, можно объяснить отсутствие купросклововскита там, где, казалось бы, существуют все условия для его образования. С одной стороны, наблюдаются силикаты уранила, с другой — минералы меди. Так, в зоне окисления некоторых урано-сульфидных месторождений наряду с казолитом и уранофаном нами встречены выделения торбернита на казолите (рис. 1), выделения склововскита и уранофана на хризоколле (рис. 2 и 3), а хризоколлы на уранофане (рис. 4) и склововските, тогда как купросклововскит ни в одном из этих случаев не обнаружен. Очевидно, наличие в подземных водах кальция и магния, а также фосфора препятствовало образованию купросклововскита. То же можно сказать относительно редкого нахождения натриевого болтвудита, который обнаруживается только в местах засоления подземных вод [10] в катионном составе которых отмечается только натрий.

III. *Группа урсилита.* Среди силикатов уранила описана большая группа минералов с отношением $U:Si < 1$. Урсилит, кальцийурсилит, магнийурсилит, гаустунит, ранкилит, парафан, хейвиит и уиксит. Хотя им посвящено значительное количество публикации [9, 1, 2, 6, 8, 12, 14, 11, 17, 23, 15], свойства силикатов этой группы изучены не полно, а по вопросу обоснованности выделения некоторых минеральных видов и наименования их существует значительный разнобой. Слабая изученность минералов объясняется тем, что большинство их встречается в небольших количествах в виде тонких налетов мелких пластинок и иголок в тесной смеси с гипсом, кальцитом, халцедоном, гиалитом, глинистыми минералами и минералами уранила других классов и групп.

На основании сопоставления опубликованных и новых химических, рентгеновских, оптических и некоторых других физических данных, приведенных в табл. 1 и 2, можно считать как наиболее достоверно установленные следующие минеральные виды групп: кальцийурсилит, магнийурсилит, урсилит, гаустунит, хейвиит, уиксит и их метаформы. Для окончательного решения вопроса о ранкилите, как самостоятельном минеральном виде, необходима расшифовка кристаллической структуры хотя бы одного члена рассматриваемой кристаллохимической группы минералов и более полные химические анализы мономинеральных фракций ранкилита. Более полные химические анализы мономинеральных фракций в будущем необходимо провести и для окончательного решения вопроса достоверности приписываемых формул хейвиита и уиксита. Что касается парафана, то по всем свойствам устанавливается полная аналогия его кальцийурсилиту.

Гаустунит, очевидно, является существенно калиевым аналогом урсилита с меньшим содержанием межслоевого катиона. Помимо калия, гаустунит содержит другие катионы, что его также отличает от уиксита наряду с отличием в отношении $U:Si$.

Из минералов данной группы наиболее широко распространен кальций урсилит, который был нами встречен в зонах окисления рудопроявлений, расположенных в различных современных климатических зонах, от тундровых до пустынных, и в разнообразных породах — гранатах, кварцевых порфирах, эффузивах и известняках. В силикатных породах кальцийурсилит выделяется на кальците (рис. 5), глинистых минералах, лимоните (рис. 6), окислах марганца. Его образования отмечаются на уранофане, казолите, склововските, а также на корочках гиалита и хризоколлы. В известняках кальцийурсилит выделяется по трещинам породы в ассоциации с кальцитом. В аридных районах характерны такие вза-

Таблица 2
Химический состав минералов группы урсилита (%)

Оксиды	1		2			3	4	5	6	7	8	
	Обр. 1 ок	Обр. 2 ок	Обр. 203с	Обр. 203б	Обр. 203	Обр. Абеледо М. И. и др.	Обр. 103а Чер- никова А. А.	Обр. Хонеа Р.	Обр. Утер- бриджа В. Ф. и др.	Обр. Тархановой Г. А.	Обр. Мак-Бер- ней Г. С. и Мурдоха И.	
	Черникова А. А.		Черникова А. А.									
UO ₂	49,59	49,56	49,80	50,40	50,57	46,80	50,32	39,80	51,50	51,66	50,48	52,80
SiO ₂	28,20	28,40	26,67	26,92	26,90	25,70	26,80	23,10	33,60	34,43	33,49	33,10
Na ₂ O	1,43	1,19	—	Нет	Нет	—	Нет	0,70	0,70	1,44	1,49	—
K ₂ O	1,70	1,73	—	»	»	—	»	3,40	5,50	4,91	4,43	—
CuO	—	—	—	—	—	—	—	1,20	—	—	—	—
MgO	2,75	2,54	1,55	2,49	0,75	—	6,72	—	—	—	—	—
CaO	3,40	3,60	6,67	6,32	5,75	6,90	0,79	1,10	1,10	0,92	0,94	5,40
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	1,40	—	—	—
H ₂ O ⁺	4,20	3,89	5,83	14,70	6,90	19,60	14,90	7,00	5,50	6,64	9,26	8,70
H ₂ O ⁻	8,40	8,80	8,33	—	8,83	—	—	—	1,10	—	—	—
PbO	Нет	Нет	—	—	—	—	—	11,40	—	—	—	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	Нет	Нет	—	—	0,24	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,97	0,97	0,27	0,14	0,13	—	—	0,30	0,10	—	—	—
MoO ₃	—	—	—	—	—	—	—	7,20	—	—	—	—
CO ₂	Нет	Нет	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—	—
SO ₃	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	»	»	—	—	—	—	—	—	—	1,60	1,70	—
V ₂ O ₅	»	»	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—
Нераств. ос- таток	»	»	—	—	—	—	—	2,90	—	—	—	—
Сумма	100,61	100,59	99,12	100,96	100,13	99,00	99,53	98,90	101,30	101,60	101,79	100,00

Примечание. 1. Урсилит, новые данные, аналитик О. В. Крутецкая (Mg, Ca, Na₂, K₂)₄(UO₂)₄(Si₂O₆)_{5,5}(OH)₈·13,5H₂O. 2. Кальций урсилит, [9]. Ca₄(UO₂)₄(Si₂O₆)₅(OH)₈·15H₂O. 3. Ранкилит, [11]. Ca₃(UO₂)₄(Si₂O₆)₆(OH)₈·22H₂O. 4. Магнийурсилит, [9]. Mg₄(UO₂)₄(Si₂O₆)₅(OH)₈·20H₂O. 5. Гастунит, [14]. (K₂, Ca, Cu, Na₂)₂(UO₂)₄(Si₂O₆)_{5,5}(OH)·10,5H₂O. 6. Уиксит, [17]. K₂(UO₂)₂(Si₂O₆)₈·4H₂O. 7. Уиксит, [8]. K₂(UO₂)₂(Si₂O₆)₃·4H₂O. 8. Хейвнит, [12]. Ca(UO₂)₂(Si₂O₆)₃·5H₂O.

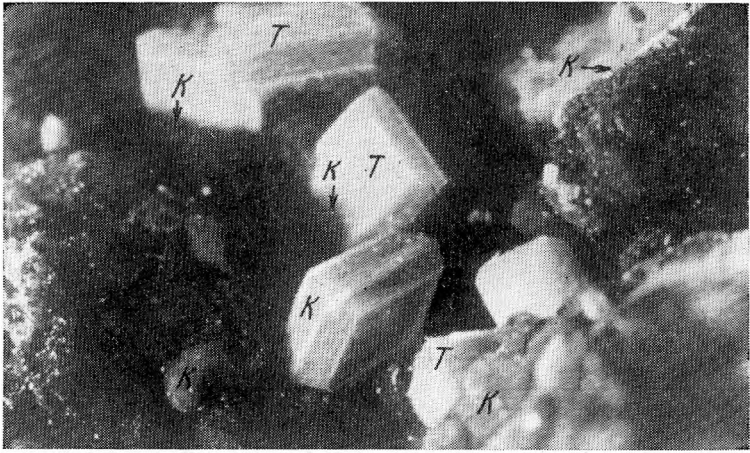


Рис. 1. Выделение торбернита (т) на казальте (к). Увел. 10

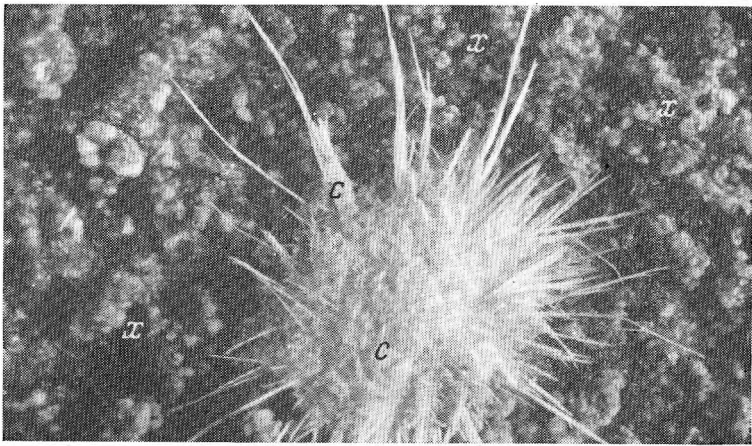


Рис. 2. Выделение склодовскита (с) на хризокolle (х). Увел. 15

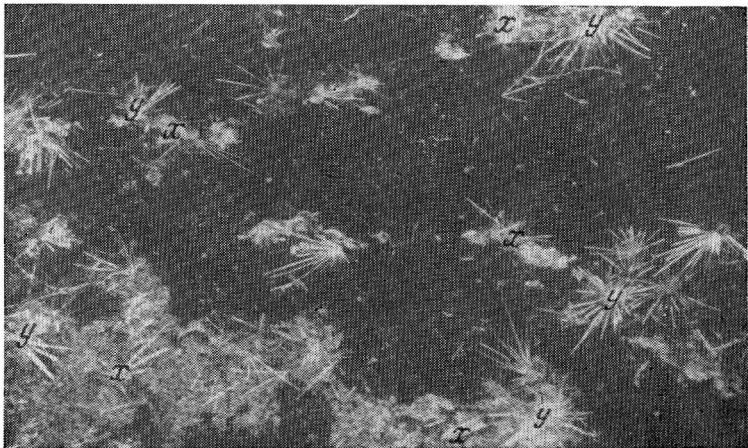


Рис. 3. Выделение уранофана (у) на хризокolle (х). Увел. 5

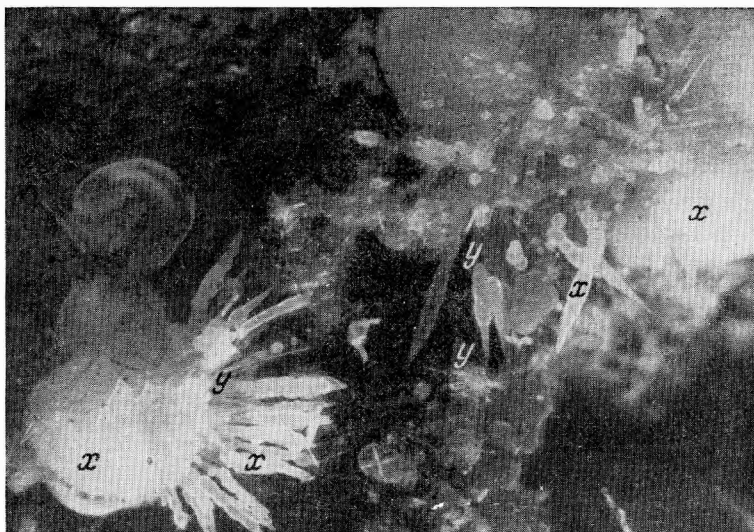


Рис. 4. Выделение хризоколлы (x) на уранофане (y) и уранофана (y) на хризоколле (x). Увел. 7

имоотношения минерала с кальцитом и гипсом, когда налеты кальций-урсилита отлагаются на корках гипергенного кальцита и в свою очередь перекрываются налетами гипса (рис. 5).

Урсилит встречается в верхах зоны окисления только одного рудопроявления, залегающего в кварцевых порфирах аридного района. Он образует плотные и землистые линзообразные скопления по трещинам, выполненным глинистым материалом.

Магнийурсилит обнаружен также в верхах зоны окисления только одного рудопроявления, залегающего в кварцевых порфирах аридного района. Он выделяется по трещинам вмещающих пород, выполненных доломитом, отлагаясь на гиалите, доломите, глинистых минералах, складовските. Корочки магнийурсилита часто перекрываются налетами гипса.

Уиксит и хейвиит нами встречен в очень ограниченных количествах на рудопроявлениях, залегающих в гранитах, кварцевых порфирах и в четвертичных рыхлых отложениях. В интрузивных породах уиксит обнаружен в зоне окисления рудопроявлений в виде тонких налетов желтых пластинок в ассоциации с глинистыми минералами, кальцитом, гипсом и фосфуранкальцилитом. Он наблюдается только в приповерхностных горизонтах, где развиты также шрекингерит, болтвудит, уранофан и казолит. Хейвиит отмечается значительно реже уиксита в тех же ассоциациях, что и уиксит на выходах рудных тел аридных районов. В рыхлых четвертичных суглинках уиксит и хейвиит в ассоциации с ближе неопределенными карбонатами уранила нами обнаружен в кровле карбонатных стяжений, залегающих в основании суглинков. Суглинки над карбонатными стяжениями интенсивно загипсованы. В загипсованных суглинках минералы урана отсутствуют.

Уиксит из штата Юта (США) развит в прожилках опала и в цементе туфогенного песчаника, а также в гальке карбонатного конгломерата в виде радиально-лучистых агрегатов тонкозернистого сложения [17]. Хейвиит из Калифорнии (США) обнаружен в ассоциации с метаксейвиитом в гранитах и озерных осадках [12].

Гастунит нами не наблюдался. В штатах Аризона и Техас (США) он образует радиально-лучистые агрегаты на халцедоне и в пустотах



Рис. 5. Выделение кальцийурсилита (у) на кальците (к) и гипса (г) на кальцийурсилите. Natural size



Рис. 6. Выделение кальцийурсилита (у) на лимоните (л). Увел. 3

туфолов, а также псевдоморфозы по настурану, находясь в тесной ассоциации с вульфенитом, ванадинитом, купритом, лимонитом, уранофаном и складовскитом [14].

Ранкилит, аналогичный одному из образцов кальцийурсилита, встречается в Аргентине в ассоциации с кальцитом, гипсом и лимонитом [11].

Следует подчеркнуть частую ассоциацию минералов группы урсилита с кальцитом и гипсом, а также постоянство определенной последова-

тельности их выделения — после кальцита, но перед гипсом. Эти взаимоотношения, наблюдаемые нами на многих месторождениях и рудопроявлениях, очевидно, свидетельствуют об образовании минералов группы урсилита в период смены нейтральной или слабощелочной гидрокарбонатной обстановки, в которой отлагался кальцит, на более щелочную сульфатную или сульфатно-хлоридную среду, благоприятную для отложения гипса. Очевидно изменение физико-химической обстановки в зоне гипергенеза явилось следствием климатических изменений в районе месторождений и рудопроявлений, на которых развиты силикаты группы урсилита.

В СССР все рудопроявления с отмеченной последовательностью выделения минералов встречались в аридных районах с длительной историей континентального развития, в течение которого климатические условия претерпели значительную эволюцию. В дочетвертичную и раннечетвертичную эпохи климат этих районов был влажным и прохладным. Об этом свидетельствует широкое распространение карбонатных отложений в неогеновых и нижнечетвертичных осадках. Только после ксеротермической эпохи в этих районах наступил сухой и жаркий климат, с которым связывается загипсование почв.

Наблюдавшаяся последовательность минералообразования может быть интерпретирована следующим изменением геохимической обстановки в зоне окисления изучавшихся месторождений. В раннюю влажную и прохладную эпоху геологического развития рудного района в зоне окисления урановых рудопроявлений и месторождений существовала почти нейтральная гидрокарбонатная геохимическая обстановка, в которой отлагался кальцит и силикаты уранила группы уранофана из растворов с отношением урана к кремнию, близким к единице. В переходный период от влажного к жаркому аридному климату гидрохимическая обстановка в зоне окисления изменилась на сульфатную и сульфатно-хлоридную среду с увеличением количества кремния в подземных водах с сохранением или понижением содержания урана, так как первичные урановые минералы к этому времени были окислены, а силикаты группы уранофана являются устойчивыми минералами в зоне гипергенеза. Из растворов с отношением урана к кремнию меньше единицы формировались силикаты группы урсилита. По мере засоления подземных вод и уменьшения содержания урана в них, очевидно, в наиболее щелочной сульфатно-хлоридной обстановке, характерной для большинства современных аридных областей, отлагался гипс.

Таким образом, среди силикатов уранила выделяются три группы минералов, характеризующихся своеобразными кристаллохимическими особенностями и физико-химическими условиями образования.

Группа соддиита объединяет минералы, в которых отношение $U : Si$ изменяется от 4 : 1 до 2 : 1. Они образуются на начальной стадии окисления настуран-коффинитовых жил и прожилков или после формирования основной массы гидроокислов уранила при окислении плотных мономинеральных выделений настурана или уранинита. Основным условием образования минералов группы соддиита является высокое содержание урана в растворе и значительное его преобладание над кремнием.

Минеральные группы с отношением урана к кремнию, равным единице, формируются в почти нейтральной или слабощелочной гидрокарбонатной и сульфатно-гидрокарбонатной обстановке, очевидно, из растворов с отношением урана к кремнию, близким к единице. В составе минералов отсутствует оксоний, ранее вводимый в формулу этих силикатов. Особенности образования и распространенность того или иного минерального вида группы объясняются сочетанием физико-химических условий зоны окисления урановых месторождений и особенностями строения уранил-силикатных комплексов.

И, наконец, минералы группы урсилита кристаллизуются после силикатов группы уранофана в щелочной гидрокарбонатно-сульфатной или сульфатно-хлоридной среде, вероятно, из растворов с отношением урана к кремнию ниже единицы, в период смены климатических условий в районе их формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева М. А., Ц. Л. Амбарцумян, Л. Н. Белова, Е. В. Копченова, В. А. Поликарпова, А. А. Черников и др. Кальцийурсилит и магнийурсилит.— В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Докл. советских ученых, т. 3. Атомиздат, 1959.
2. Батулин С. Г., Е. А. Головин, А. А. Черников и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Атомиздат, 1965.
3. Макеева В. И. Кристаллическая структура склодовскита.— Докл. АН СССР, 1959, 124, № 3.
4. Мокеева В. И. О структуре склодовскита.— Кристаллография, 1964, 9, № 2.
5. Мокеева В. И. О кристаллической структуре казолита.— Кристаллография, 1964, 9, № 5.
6. Сидоренко Г. А., Мороз И. Х., И. Г. Жильцова. К кристаллохимии силикатов уранила.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, ч. 104, вып. 5, 1975.
7. Сидоренко Г. А., И. Г. Жильцова, В. И. Лудиков. Механизм осаждения и условия устойчивости соднита как минеральной фазы.— В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Душанбе, 1975.
8. Тарханова Г. А., Г. А. Сидоренко, И. Х. Мороз. Первая в СССР находка минерала группы вииксита.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, ч. 104, вып. 5, 1975.
9. Черников А. А., О. В. Крутецкая, В. Д. Сидельникова. Урсилит — новый силикат урана.— В кн.: Вопросы геологии урана. Атомиздат, 1957.
10. Черников А. А., Д. П. Шашкин, И. Н. Гаврилова. Натриевый болтвудит.— Докл. АН СССР, 1975, 221, № 1.
11. Abeledo M. Y. et al. Rançuilite, a calcium uranyl silicate.— Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 9/10.
12. Mc Burney T. C., Y. Murdoch. Heiweete, a new uranium mineral from California.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, N 7/8.
13. Huynen A. M. et al. Crystal structure de la kasolite.— Bull. cl. sci. Acad. Roy. Belgique, 1963, ser. 5, 49, 192.
14. Honea R. M. New data on gastunit, an alkaly uranyl silicate.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, N 9/10.
15. Kato Toshio, Miura Yasunori. Cell dimension of boltwoodite.— Min. J., 1974, 7, N 4.
16. Legros J-P. et al. Sur un silicate d'urayle, isomorphe du germanate d'uranyle et sur les solutions solides correspondantes.— Bull. Soc. chim. France, 1972, 18, 92330.
17. Outerbridge W. F. et al. Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Juab County, Utah.— Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 1/2.
18. Schoep A. La soddite, nouveau minéral radioactif.— C. r. Acad. sci. Paris, 1922, 170, 1066.
19. Schoep A. Les minéraux du gîte uranifère du Katanga.— Ann. Musée Congo Belge, 1930, Ser. I. I. fasc. 2, 20.
20. Smith D. K., J. W. Gruner, W. N. Lipscomb. The crystal structure of uranofane.— Amer. Mineralogist, 1957, 42, N 9—10.
21. Smith D. K., T. V. Stohl. The crystal structures of uranophane and beta-uranophane.— Amer. Mineralogist, 1972, 57, N 1—2.
22. Thoreau J. et al. Le gîte d'uranium de Schinkolobve.— Mem. Inst. Roy. colon. belg., 1933, 11, fasc. 1.
23. Walenta K. Haiweete (gastunit) von Badgastein.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1960, N 2.