

К. С. ЕРШОВА, М. Ф. КАШИРЦЕВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Л. С. СОЛНЦЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ
НАТРООТЕНИТОВ

Впервые Na-отенит был описан А. А. Черниковым и другими в 1957 г. Нам также представилась возможность изучить некоторые свойства этого минерала, связанного с инфильтрационными месторождениями (Каширцева, 1964). В частности, мы поставили себе задачу изучить изменение натроотенитов в процессе нагревания по инфракрасным спектрам поглощения (ИКС), диэлектрической проницаемости (д. п.) и рентгенограммам. Для этой цели был отобран натроотенит из двух разновозрастных и разных по составу и проницаемости толщ: водоупорных глин и нижележащих водопроницаемых рудоносных песков (рис. 1), в которых располагаются также и черниевые рудные залежи. В дальнейшем будем называть описываемые минералы Na-отенит I (из глин) и Na-отенит II (из песков).

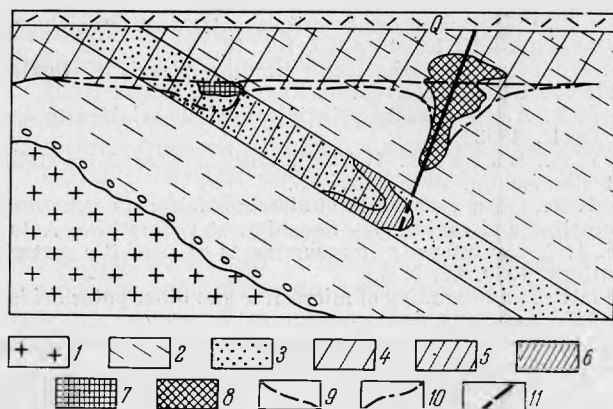


Рис. 1. Распределение урановой минерализации

1 — граниты; 2 — глины; 3 — пески и песчаники; 4 — зона поверхностного окисления; 5 — зона пластового окисления; 6 — зона накопления окислов урана; 7 — скопление Na-отенита II; 8 — скопление Na-отенита I; 9 — уровень грунтовых вод; 10 — граница распространения зоны поверхностного окисления; 11 — разлом

Na-отенит I распространен по трещинам, полостям в глине, иногда выполненным кварц-карбонатными жильобразными телами. Он встречается в виде отдельных прекрасно образованных кристаллов таблитчато-пластинчатой формы часто восьмиугольного габитуса розетчатых или сноповидных скоплений (рис. 2, а, б) размером до 0,5—0,7 см и тонких корочек. Окраска кристаллов — от бледно-желтой до травяно-зеле-



Рис. 2, а, б. Розетчатые агрегаты Na-отенита. Увел. 10

ной, причем наблюдается следующая закономерность: кристаллы, располагающиеся на поверхности обнажения или в трещинах недалеко от поверхности, слабее окрашены, чем кристаллы, расположенные глубже от поверхности. Минерал обладает совершенной спайностью по (001) и менее совершенной по (100).

Химический состав минерала (табл. 1) в целом аналогичен составу, установленному А. А. Черниковым (1957), А. А. Черниковым и др. (1957), М. А. Алексеевой и др. (1958).

Кристаллохимическая формула изучаемого Na-отенита: $\text{Na}_{1,72} \text{K}_{0,24} \text{Ca}_{0,04} (\text{UO}_2)_{2,04} (\text{PO}_4)_2 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$; по А. А. Черникову: $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; по М. А. Алексеевой и др.: $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Химический состав Na-отенитов, %, вес.

Компоненты	Na-отенит *		По данным	
	I	II	А. А. Черникова (1957)	М. А. Алексеевой и др. (1958)
UO ₃	63,6	64,1	61,9—62,63	59,46
P ₂ O ₅	15,5	15,6	14,69—15,56	15,90
Na ₂ O	6,6	5,9	5,62—8,88	7,34
K ₂ O	—	1,2	—	—
CaO	—	0,2	0,14—1,2	—
± H ₂ O	14,4	12,9	13,07—14,84	13,64
Сумма	100,1	99,9	—	—

* Анализ выполнен Е. Е. Левиной.

Наблюдается частая ассоциация Na-отенитов с гипсом, гидроокислами железа и марганца. Последовательность образования минералов не всегда удается выяснить. Однако отмечается, что в ассоциации Na-отенит — гипс — окислы марганца вначале образовались натроотенит и окислы марганца, затем вокруг них образовались каемки гипса I (шестоватого, тонковолокнистого), и после этого начал выделяться в цементе гипс II. В ассоциации Na-отенит — аутигенный кварц — окислы марганца Na-отенит выделился последним. Гидроокислы железа то предшествуют Na-отениту (налеты, «присыпки»), то образуют взаимные прорастания. По-видимому, образование гидроокислов железа происходило в широком интервале времени, возможно, они начали образовываться совместно или даже раньше окислов марганца и натроотенита и продолжают формироваться до настоящего времени.

Na-отенит II, встреченный в нижележащих окисленных песках, по своим свойствам в целом почти аналогичен свойствам Na-отенита I, в частности по элементам-примесям (табл. 2), оптическим свойствам (табл. 3) и т. д. Отличают его наряду с меньшими размерами кристаллов более низкое двупреломление, показатели преломления, несколько больший удельный вес и, как мы увидим ниже, значительно более низкое содержание воды и величина диэлектрической проницаемости.

Таблица 2

Данные спектрального анализа Na-отенитов

Na-отениты	Очень много (целые %)	Есть (около 0,1%)	Мало (около 0,01%)	Следы (около 0,001%)
I	P, U, Na	Si, Al, Ca	Mg (?)	Fe (?), Cu (?)
II	U (n.10); P (10); Na (3—5)	Ca (0,1)	Fe, Mn (0,01)	Ca (0,001); Mg (0,005)
По А. А. Черникову (1957)	U, P, Na	Fe	Ca, Al, Si	—
По М. А. Алексеевой и др. (1958)	U, Na, P	Si, Li (?)	Al, Mg, Mn	Fe, Yb

Удельный вес Na-отенита I равен 3,6; определен с помощью микроплавка по методу О. В. Щербака и В. Н. Карюкиной (1963). Удельный вес Na-отенита II несколько больше; это объясняется тем, что определение выполнено недостаточно точно, так как было мало материала. При длительном замере цвет минерала изменяется до оранжево-желтого, а удельный вес значительно увеличивается (до 3,95), вероятно, за счет «набирания» минералом таллия из жидкости.

Таблица 3

Свойства Na-отенита

Свойство	I	II	по А. А. Черникову (1957)	по М. А. Алексеевой и др. (1958)
Сингония	Тетрагональная		—	—
Облик кристаллов	Таблитчато-пластинчатый		—	—
Агрегаты	Сноповидные, таблитчатые, розетчатые		Чешуе- и веерообразные	—
Размер агрегатов, см	До 0,5—0,7	До 0,1	0,3—0,5	0,5—0,3
Цвет	Желтовато-зеленый, травяно-зеленый	Желтовато-зеленый	Лимонно-желтый, салатно-желтый	Желтый до слабо зеленовато-желтого
Блеск	Перламутровый по плоскости спайности (001), в другом направлении стеклянный			
Твердость	—	2	2—2,5	2—2,5
Удельный вес	3,6—3,65	3,95 (?)	3,584	—
Цвет люминесценции	Яркий зеленовато-голубовато-желтый		Зеленовато-желтый	
Оптический характер	Оптически одноосные, отрицательные		—	—
Nq	1,590	1,573	1,578—1,585	—
Np	1,558	1,558	1,559—1,564	Nm — 1,582
Nq — Np	0,032	0,015	—	—
Плеохроизм	От бесцветного (Np) до желтого (Nq и Nm)			
Д. п.	24,41	10,04	—	—

Ниже приведены результаты изучения Na-отенитов при нагревании и сравнения их с Ca-отенитами¹.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

ИКС Na-отенита I и Ca-отенитов были получены на инфракрасном спектрофотометре UR = 10. Препараты готовили осаждением слоя сухого порошка исследуемого минерала из взвеси в CCl₄ на подложку KBr. Были получены ИК-спектры поглощения исходных образцов и нагретых до 400° (через каждые 30—50°). Исследования проводили при повышенных температурах. Для этого препарат помещали в специальную нагревательную кювету. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, помещенной непосредственно у слоя исследуемого образца. Нагревание для определения потери веса образца в нагревательной кювете при каждой температуре проводили в аналогичной термопечи на таком же препарате. Образец взвешивали как непосредственно при повышенных температурах, так и после охлаждения предварительно нагретого образца.

Метод исследования ИКС при повышенных температурах выбран в связи с тем, что минерал способен быстро поглощать воду в процессе

¹ Образцы Ca-отенита нам любезно предоставила Е. В. Копченова, за что авторы выражают ей глубокую благодарность.

охлаждения. Помещение нагретого образца в масло или парафинирование не предохраняет его от поглощения влаги воздуха.

Обнаружено, что ИКС Na-отенита тождествен (в пределах ошибки опыта) ИКС Са-отенита; оба они характеризуются следующими полосами поглощения (в см^{-1}) (рис. 3, а, б.): 400, 470, 545, 600, 825, 925, 1020, 1120, 1660 и 3300. Полоса 925 см^{-1} относится к асимметричному валентному колебанию катиона UO_2 ; полосы 1660 см^{-1} и широкая 3300 см^{-1} — к деформационному и валентному колебаниям воды в форме H_2O , остальные — к колебаниям комплексного аниона PO_4 или P_2O_7 .

При нагревании до 150° через каждые 50° ИКС Na-отенита изменяется: появляется и непрерывно увеличивается по интенсивности полоса поглощения 650 см^{-1} , интенсивность полосы 810 см^{-1} постепенно уменьшается; так же постепенно уменьшается интенсивность полос 1615 см^{-1} (деформационные колебания H_2O) и широкой 3000—3600 см^{-1} (валентные колебания H_2O), причем максимум последней непрерывно смещается в сторону больших частот (в исходном образце 3450 см^{-1} , а при 100°—3500 см^{-1}).

При температуре 150° полосы поглощения воды в ИКС вещества отсутствуют. Нагревание от 150 до 400° не изменяет ИКС вещества. ИКС охлажденного минерала (с последующим его выдерживанием на воздухе в течение суток) становится аналогичным ИКС исходного образца.

ИКС образца Са-отенита при нагревании до 400° через каждые 50° (см. рис. 3) показывает, что: 1) полосы воды удаляются полностью при 200°; 2) после 200° заметно расширяются полосы поглощения аниона, их структура расщепления размывается; по-видимому, это соответствует переходу вещества в аморфное состояние.

Охлажденный и оставленный на воздухе в течение суток образец полностью обратно воду не поглощает, а его ИКС соответствует ИКС нагретого до 400° образца.

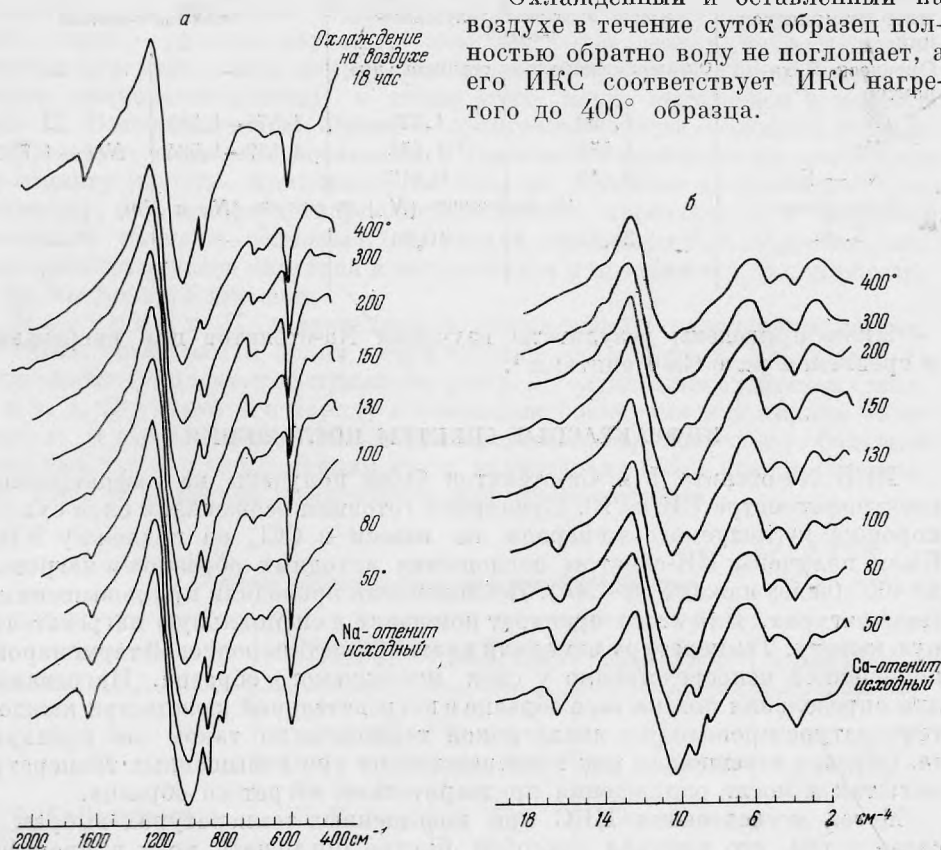


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения Na-отенита (а) и Са-отенита (б) при нагревании образцов до 400° через каждые 50°

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ

Дифференциальные кривые нагревания¹ Na-отенита I и Ca-отенита в основном тождественны: два четко выраженных эндотермических эффекта отмечаются при 100—200 и 200—300° с максимумом при 160 и 200° (рис. 4), что характерно для метаформ отенита (Амбарцумян и др., 1961). В табл. 4 приведены результаты обезвоживания отенитов, а также изменение значений д. п.

Обезвоживание и определение диэлектрической проницаемости минералов в процессе их дегидратации проводились по методике Е. В. Рожковой и др. (1961).

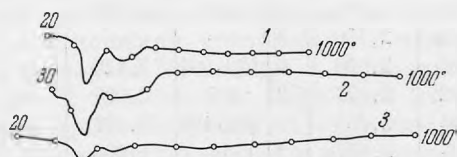
Таблица 4

Данные о потерях веса и изменении д. п. отенитов при различных температурах

Температура, °С	Na-отенит I (14% H ₂ O)		Ca-отенит		Температура, °С	Na-отенит I (14% H ₂ O)		Ca-отенит	
	потеря H ₂ O, %	д. п.	потеря H ₂ O, %	д. п.		потеря H ₂ O, %	д. п.	потеря H ₂ O, %	д. п.
20	—	21,4	—	8,32	200	3,0	21,4	1,0	8,92
60	8,0	21,4	1,0	8,63	300	—	21,4	1,0	8,90
100	2,0	21,4	7,0	8,92	400	—	—	0,5	—
140	1,0	21,4	2,0	9,50	450	—	—	0,5	—

Как следует из табл. 4, вся вода из Na-отенита I удаляется до 200°, причем более 70% — до 100°, д. п. Na-отенита не изменяется по мере его дегидратации, наблюдается лишь изменение цвета, который из желтовато-зеленого становится ярко-желтым уже при 220°. Интересно, что этот отенит, прокаленный до 1000° и оставленный на воздухе, через 36 час полностью восстанавливает потерянную воду и цвет.

Рис. 4. Кривые нагревания отенитов
1 — Na-отенит с 14% H₂O; 2 — Na-отенит с 7% H₂O; 3 — Ca-отенит с 13% H₂O



У Ca-отенита выделение воды затягивается до 450°. Д. п. в процессе обезвоживания изменяется несколько иначе, чем у Na-отенита. При нагревании от 20 до 140° д. п. возрастает, а после 200° ее значение начинает понижаться.

Поведение Ca-отенита после нагревания также существенно отличается от регидратации Na-отенита. Прогретый до 150° Ca-отенит выделенную воду полностью не восстанавливает, что, по-видимому, связано с начавшейся уже аморфизацией вещества.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Рентгеновское изучение Na-отенита и (для сопоставления) Ca-отенита, проведенное методом Дебая, обнаруживает при несомненном кристаллохимическом родстве определенное структурное своеобразие Na-отенита, отражающееся в полном наборе значений межплоскостных расстояний (табл. 5). Однако все изучавшиеся образцы являются метаформами минерала в примерно одинаковой степени гидратации, ибо, судя по значению

¹ Термограммы получены в лаборатории Ф. В. Сыромятникова.

Значения межплоскостных расстояний отенитов
(камера РКУ-114, $\text{FeK}_{\alpha, \beta}$ 35 кэ, 10 ма)

Са-отенит			Na-отенит			Са-отенит			Na-отенит		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
(001 β)	(9, 100)	2	001	(9, 25)	3	—	1, 703	2	005	1, 703	1
001	8, 223	10	001	8, 48	10	005	1, 675	3	—	1, 657	1
—	7, 611	1	—	6, 905	1	224	1, 590	9	224	1, 618	4
—	7, 036	1	(101 β)	(5, 859)	2	—	1, 569	1	—	1, 598	2
101 β	(5, 828)	3	—	—	—	—	1, 557	1	304	1, 571	3
101	5, 306	9	101	5, 331	9	—	1, 533	1	205	1, 538	3
110	4, 914	3	—	4, 892	5	—	1, 517	6	—	1, 530	5
002	4, 632	2	002	4, 670	2	—	1, 478	1	—	1, 454	2
002	4, 203	8	002	4, 235	8	—	1, 448	2	—	—	—
(102 β)	(3, 942)	3	102	3, 997	3	006	1, 425	1	006	1, 431	1
(200 β)	(3, 823)	2	(200 β)	(3, 786)	2	—	1, 387	1	—	1, 405	1
102	3, 595	10	102	3, 630	10	—	1, 372	5	—	1, 375	3
200	3, 466	6	200	3, 466	7	—	1, 351	1	—	1, 353	6
211	2, 911	6	121	2, 904	7	—	1, 336	5	—	1, 323	6
201	3, 216	9	112	3, 207	10	—	1, 333	3	—	1, 302	3
103 β	(2, 862)	1	113 β	(2, 698)	1	—	1, 294	3	—	1, 280	1
(103)	2, 592	8	103	2, 638	6	—	1, 279	4	—	1, 251	3
212	2, 501	3	122	2, 516	5	—	1, 250	4	—	1, 236	2
220	2, 460	1	113	2, 455	3	—	1, 245	2	—	1, 217	1
113	2, 435	1	(130 β)	(2, 425)	1	—	1, 220	2	—	1, 205	1
221	2, 354	3	221	2, 2359	6	—	1, 201	1	—	1, 180	1
004	2, 310	1	004	2, 305	1	—	1, 183	5	—	1, 160	1
301	2, 234	4	104	2, 234	2	—	1, 175	2	—	1, 150	4
310	2, 202	4	130	2, 198	6	—	1, 164	3	—	1, 101	3ш
114	2, 130	3	—	—	—	—	1, 154	2	—	1, 0906	2
004	2, 098	6	123, 004	2, 126	6	—	1, 146	3	—	1, 071	1
302	2, 077	3	231	2, 067	2	—	1, 135	3	—	1, 055	1
104	2, 033	4	302, 104	2, 036	5	—	1, 125	5	—	1, 044	1
—	2, 007	3	114	1, 964	3	—	1, 106	3	—	1, 029	1
—	2, 005	1	(400 β)	(1, 917)	1	—	1, 092	3	—	—	—
114	1, 928	7	231	1, 880	3	—	1, 078	3	—	—	—
—	1, 877	2	204	1, 830	1	—	1, 060	6	—	—	—
005	1, 851	1	303	1, 800	1	—	1, 032]	—	—	—	—
204	1, 795	5	124	1, 759	4	—	1, 037]	6ш	—	—	—
322	1, 754	5	138	1, 738	2	—	1, 021]	—	—	—	—
400	1, 741	2	400	1, 716	—	—	1, 019]	3ш	—	—	—

d_{001} , содержание воды в них не достигает максимума, колеблясь для различных образцов Na-отенита в пределах $8,48 \pm 0,04$ кХ, а для Са-аналога равняясь 8,22 кХ [для метаотенита, по литературным данным (Макаров и др., 1960), $C = 8,40$ Å]. Размеры псевдоэлементарных ячеек Na- и Са-разновидностей соответственно равны: $a - 6,91$, $c - 8,54$ кХ; $a - 6,93$, $c - 8,39$ кХ, т. е. параметр a , отражающий строение двумерного пакета, в обоих случаях практически идентичен, что обусловлено прежде всего близостью ионных радиусов Na (0,97) и Са (0,99) при равном значении их в структуре минерала, а также характером распределения катиона в отените.

По данным Е. С. Макарова и др. (1960), Са распределен статистически по двукратной позиции 2 (с). Это открывает возможность для изоморфного замещения Са на 2Na, т. е. для осуществления изоморфизма с заполнением пространства без существенного изменения параметра пакета *a*. Различия в значениях параметра *c* определяются в структуре отенита в основном степенью гидратации минерала и значительно меньше у Са-разновидности. Для вывода о причинах этого в данном случае необходимо обратиться к кристаллохимическим формулам минерала.

Что касается разновидностей Na-отенита I и II, то можно отметить незначительные отклонения обр. I по характеризующим его *d/n* от обр. II — отклонения, связанные не с содержанием межплоскостной воды, а с другими особенностями состава.

Na-отенита II удалось выделить в чистом виде очень мало, поэтому авторы не смогли провести для него всех исследований, выполненных для отенита I. Отенит II был обезвожен на автоматическом приборе К. М. Феодотьева в температурном интервале от 20 до 1100°. Общее количество воды, которая удаляется довольно равными порциями от 60 до 340°, составляет 5,5%:

Температура, °С	60—100	100—150	150—200	200—340
Потеря H ₂ O, %	1,05	1,7	1,17	1,58

Д. п. исходного образца 10,04 не изменила своего значения после удаления всей воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА

Для определения возраста образования минералов урана было проведено небольшое количество определений отношения содержаний U^{234}/U^{238} , Io/U , Ra/U . С целью сравнения эти же определения получены для урановых черней из рудоносной песчаной толши (см. рис. 1).

Все исследуемые минералы характеризуются значительным недостатком I_0 и Ra (табл. 6). Соотношение между изотопами урана смещено в сторону избытка U^{234} . Полученные соотношения указывают на молодой возраст исследуемых минералов. Так, возраст Na-отенита I определяется в 90—180 тыс. лет, а отенита II—4,5—22 тыс. лет, т. е. изученные Na-отениты не являются разновозрастными: возраст Na-отенита I примерно аналогичен возрасту урановых черней, концентрирующихся в нижележащей песчаной толще (см. рис. 1), Na-отенит II моложе. Возможно, с этим связано и некоторое различие в свойствах этих минералов, образование которых происходило, вероятно, также не в одинаковых условиях.

Таблица 6

Содержание радиоактивных элементов и отношения изотопов *

Минерал	U, %	Ra, <i>e/g</i>	$\frac{U^{234}}{U^{238}}$	$\frac{Io}{U}$	$\frac{Ra}{U}$	Возраст по $\frac{Io}{U}$ (тыс. лет)
Na-отенит I	44,23	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \pm 0,025$	0,57	0,13	~90
	53,0	—	1,23	0,99	—	~180
Na-отенит II	57,09	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \pm 0,022$	0,044	0,044	~4,5
	48,0	—	1,3	0,21	—	22
Урановые черни	1,2	$1,85 \cdot 10^{-4}$	—	0,92	0,045	130

* Определение элементов выполнено в лаборатории В. И. Малышева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали следующее:

1. На-отенит является минералом изоструктурным с известным Са-метаотенитом, однако поведение На-отенита в процессе нагревания существенно отличается от поведения Са-отенита. Если в Са-отените с удалением воды наступает аморфизация, то для На-отенита полная дегидратация сопровождается лишь деформацией (сжатием) структуры, сближением слоев (пакетов). По-видимому, и характер воды в них различен.

В На-отените вода аналогична адсорбционной (межплоскостной); в Са-отените вода, вероятно, двух видов: одна — типа «кристаллизационной», выделение которой сопровождается переходом в другую кристаллическую структуру (метаотенит I и метаотенит II), и другая — условно названная нами «кристаллизационно-конституционной», удаление которой вызывает разрушение кристаллической структуры. Первая вода фиксируется повышением д. п. вещества и изменением ИКС; для второй типичны повышение д. п. и соответствующее изменение ИКС, характеризующее переход в аморфное состояние.

2. Некоторое различие в свойствах На-отенитов, возможно, связано не с тем, что их образование было разорвано во времени, а с различными условиями образования. В процессе формирования инфильтрационных месторождений в приповерхностных условиях рудоносные растворы могли перемещаться в различных направлениях. Основная их часть (вниз по падению песчаного пласта), формируя основные рудные тела, представлена окислами урана (см. рис. 1). В пределах участков, в которых зона поверхностного окисления накладывалась на зону пластового окисления, сформированную гидрокарбонатно-натриевыми пластовыми водами, часть урана могла остаться на месте, образуя скопления фосфатных руд (На-отенит II). На-отенит I образовался в пределах кварцевых жиллообразных тел и трещин, по которым рудоносные растворы могли подниматься из нижележащего рудовмещающего песчаного горизонта в перекрывающие их глины; здесь растворенный уран осаждался также в виде фосфатов (На-отенит I). т. е. скопления На-отенита II являются следом расположения былой черниевой залежи, которая в процессе движения зоны окисления частично продвинулась вниз по пласту, частично же уран был зафиксирован в виде На-отенита. Формирование На-отенита I происходило параллельно с формированием чернивого оруденения и связано с подъемом ураноносных растворов по разрывным нарушениям (см. рис. 1) в водоупорные горизонты.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеева М. А., Черников А. А., Крутецкая О. В., Конькова Е. А. Натроотенит. Новые данные о минералах урана СССР.— Сб. статей под ред. Ц. Л. Амбарцумян и В. А. Поликарповой. Изд-во АН СССР, 1958.
- Амбарцумян Ц. Л., Басалова Г. И. и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. Госатомиздат, 1961.
- Каширцева М. Ф. Минералого-геохимическая зональность инфильтрационных рудопроявлений урана.— Сов. геол., 1964, № 10.
- Макаров Е. С., Иванов В. И. Кристаллическая структура метаотенита.— Докл. АН СССР, 1960, 132, № 3.
- Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах.— Сб. «Минеральное сырье», 1961, № 6.
- Черников А. А., Крутецкая О. В., Органова Н. И. Натроотенит.— Атомная энергия, 1957, № 8.
- Черников А. А. Об условиях образования натроотенита. Вопросы геологии урана. Приложение № 6 к журналу «Атомная энергия» за 1957 г.
- Щербак О. В., Карюкина В. Н. Поплавок для экспрессного определения удельных весов жидкостей и минералов.— Бюлл. научно-техн. инф., 1963, № 6 (50).