

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ  $U^{4+}$   
В ТЕМНО-ЗЕЛЕНОМ ОТЕНИТЕ

В геологической литературе неоднократно сообщалось о находках типичных минералов уранила, в которых наряду с шестивалентным ураном присутствует четырехвалентный. Впервые на эту тему опубликовал статью Г. Лео (Leo, 1960), в которой описал отенит из Спокейна, (штат Вашингтон, США), содержащий четырехвалентный уран. Отенит имел зональную окраску. Во внешней части кристаллов желтого цвета установлено 0,66 — 0,70%  $UO_2$  во внутренней части, окрашенной в темно-зеленый цвет, — 1,2—4,0% двуокиси урана. Позже А. А. Черников (1962) привел анализ темно-зеленого уранофана, в котором определено 2,48%  $UO_2$ . В статье А. А. Черникова, Г. А. Сидоренко и Д. Н. Князевой (1964) описан темно-зеленый, почти черный отенит, содержащий 5,15%  $UO_2$ . Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев (1966) описали отенит, в котором содержание  $UO_2$  колеблется от 0,43 до 2,46%. Кроме того, разные авторы отмечали наличие четырехвалентного урана в  $\beta$ -уранотиле, торберните, ураноцирците, салеите, трегерите и др.

Характерная особенность всех минералов уранила, содержащих от 1% и более двуокиси урана, — изменение окраски от светлых тонов до темных, почти черных. Обычные отениты, окрашенные в желтый цвет, при наличии четырехвалентного урана в количестве  $> 1\%$ , приобретают серовато-зеленую до темно-зеленой, почти черной окраску. Меняется также значительно их люминесценция. Если желтый отенит обладает яркой люминесценцией, то зеленовато-желтый слабой, а темно-зеленый, почти черный отенит с 5%  $UO_2$  совсем не люминесцирует. Удельный вес и показатели преломления у темно-зеленых отенитов увеличиваются по сравнению с желтыми (Leo, 1960; Черников и др., 1964; Белова и Тимофеев, 1966).

О форме вхождения  $U^{4+}$  в минералы уранила высказаны разные предположения. Г. Лео (1960) по результатам детального оптического, химического, рентгеновского и термического исследований приходит к выводу, что весь  $U^{4+}$  в светлом отените замещает  $Ca^{2+}$ , а в темно-зеленом отените частично, в то время как большая часть четырехвалентного урана обособлена в виде уранинита. А. А. Черников (1962) по поводу вхождения  $U^{4+}$  в уранофан высказал следующие два предположения: 1) четырехвалентный уран частично замещает шестивалентный в ионе  $(UO_2)^{2+}$  или 2) в минерале присутствует ион пятивалентного урана. Позже сравнением полученных Л. С. Солнцевой ИК-спектров светлого и темно-зеленого отенитов было установлено наличие ионных групп, аналогичных группам в соединениях  $U^{6+}$  и  $U^{4+}$  в темно-зеленом отените; в то время как в желтом отените — только ионных групп, аналогичных группам в соединениях  $U^{6+}$ .

На основании рентгеновского исследования и расчетов химических анализов А. А. Черников и соавторы (1964) сделали предположение о частичном замещении шестивалентного урана в уранильной группе четырехвалентным ураном. Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев (1966), подтвердив свойства темно-зеленого отенита, установленные Г. Лео и другими пришли к выводу, что  $U^{4+}$  «каким-то образом должен быть связан с уранильной группой». Используя разную растворимость  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  авторы получили концентрат, в котором они рентгеновским способом идентифицировали уранинит. Было сделано заключение, что появление  $U^{4+}$  в составе отенита обязано частичному разрушению уранильных групп и образованию  $UO_2$  под воздействием каких-то, к сожалению, пока еще не выясненных процессов. Таким образом, хотя и было доказано присутствие  $UO_2$  в отените, содержащем  $U^{4+}$ , тем не менее характер распределения уранинита в отените не был выяснен. Кроме того, ни Г. Лео, ни Л. Н. Бе-

лова и Е. В. Тимофеев не объясняют причин изменения физических свойств отенита, содержащего четырехвалентный уран. Остался также открытым вопрос, каким образом компенсируется отрицательный заряд излишка  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , если часть уранила восстановилась до  $\text{U}^{4+}$ . Во всех результатах химических анализов, приведенных Г. Лео (1960), А. А. Черниковым с соавторами (1964), Л. Н. Беловой и Е. В. Тимофеевым (1966), сумма молекулярных количеств  $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$  близка к двум, как это требуется по формуле минерала  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В некоторых анализах она ниже двух и равна 1,9. Если вычесть из этой суммы молекулярное количество  $\text{UO}_2$ , то отношение молекулярного количества  $\text{UO}_3$  к молекулярному количеству  $\text{CaO}$  снизится до 1,7, что Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев никак не объясняют.

Основным вопросом остается форма вхождения четырехвалентного урана в состав темно-зеленого отенита. Наиболее информативным в этом отношении является высокоразрешающая электронная микроскопия, дополненная микродифракцией как средством диагностики фаз. Этот метод и был применен авторами к ревизионному изучению отенита. Минерал был отобран из рудопоявления, приуроченного к крупнозернистым биотитовым графитам верхнемезозойского возраста, содержащим ксенолиты среднезернистых биотитамфиболовых гранодиоритов, диоритов и гнейсов. Район рудопоявления характеризуется среднегорным рельефом, гумидным климатом, с широким распространением заболоченных участков. Подземные подпочвенные воды обогащены органическим веществом и имеют кислую реакцию (рН 5,0—5,5). Урановая минерализация контролируется крутопадающими, сложно построенными зонами дробления и брекчирования северо-восточного простирания. Вмещающие породы в пределах зоны дробления интенсивно изменены. Наиболее широко проявлена аргиллизация, цеолитизация и лимонитизация пород.

Слабее выражена гематитизация, хлоритизация, карбонатизация и окварцевание. Урановые минералы представлены  $\beta$ -уранотилом, склодовским, желтым и темно-зеленым отенитом. Отенит широко распространен в зоне дробления, вскрытой поверхностными горными выработками (канавами, неглубокими шурфами), тогда как силикаты уранила развиты на горизонтах, подсеченных буровыми скважинами. Темно-зеленый отенит развит только среди гнезд и выделений обычно желтого отенита, главным образом около поверхности в заболоченных местах. С глубины 3 м он значительно уменьшается, и глубже 20 м он нигде не отмечался.

Среди желтых слюдок темно-зеленый отенит образует выделения хорошо оформленных квадратных пластинок (рис. 1), часто выделяясь в пустотах, стенки которых покрыты корочками желтого отенита. Нередко отмечаются скопления кристаллов темно-зеленого отенита, которые секут гнезда желтого отенита. Просечки и прожилки темно-зеленого отенита никогда не выходят за пределы участков, насыщенных желтым отенитом. Часто кристаллы отенита имеют пятнистую окраску: одна часть кристалла окрашена в темно-зеленый цвет, а другая — в светлый желтый или зеленовато-желтый (вклейка, рис. 1), светлоокрашенные участки, как и кристаллы, полностью окрашенные в желтый и зеленовато-желтый цвет, ярко люминесцируют в ультрафиолетовых лучах. Люминесценция темно-окрашенных участков (аналитик Б. С. Горобец) несколько приглушена, однако спектр люминесценции — типичный для метаотенита с упорядоченной водой (Горобец, Сидоренко, 1974).

Под микроскопом желтый отенит, как и светлоокрашенные участки зонального отенита, прозрачен, почти бесцветен, изотропен,  $N_m = 1,600 - 1,605$ . Темно-зеленая слюдка под микроскопом полупрозрачна, изотропна,  $N_m = 1,607 - 1,608$ . Удельный вес светлого отенита — 3,356—3,340; темно-зеленого — с 3,548—3,550. Состав отенита охарактеризован в работе А. А. Черникова с соавторами (1964), он отвечает формуле  $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{U} = \text{N}^{4+} + \text{U}^{6+}$ .



Рис. 1. Выделение кристалла темно-зеленого оенита (черный) на корочке желтого оенита (светло-серый), увел. 20

На вклейке дана зональная окраска оенита; светлая — зона желтого оенита, черная — зона темно-зеленого оенита, увел. 320.

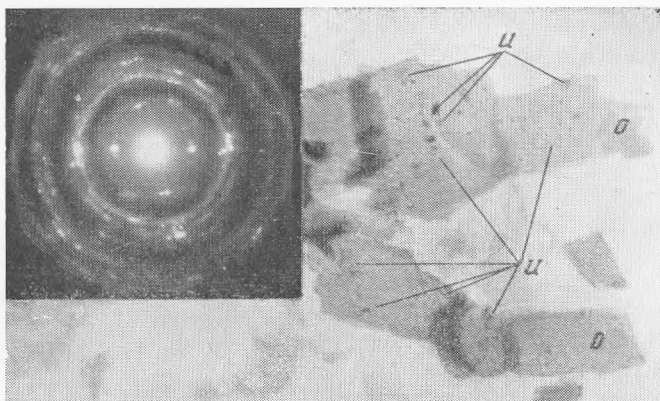


Рис. 2. Выделение уранинита ( $\bar{u}$ ) (темно-серые точки) на кристаллах зеленовато- и серовато-желтого оенита ( $o$ ). Электронно-микроскопический снимок, увел. 16 000

На вклейке — микродифракционная картина уранинита и оенита с кристаллов

Рентгенографическое изучение желтого, зелено-желтого и темно-зеленого оенита (камера РКУ-114,  $FeK_{\alpha\beta}$ -излучение) показало структурную идентичность этих разноокрашенных разностей минерала, которые на основании проиндцированной дебаеграммы (см. табл.) могут быть отнесены к нормальному тетрагональному метаоениту с параметрами элементарной ячейки равными  $a = 6,97 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,45 \text{ \AA}$ . Дополнительные к оенитовым отражения на дебаеграмме темно-зеленого оенита не наблюдаются.

Электронно-микроскопическое исследование объекта проведено на микроскопе Tesla BS-513 методом прямого репликования и изучением суспензии. Последний оказался в данном случае более эффективным, о чем речь пойдет ниже. Реплики позволяют обнаружить на плоскостях спайности кристаллов зеленовато-желтого оенита при увеличениях в 16 000 раз присыпку второй фазы (рис. 2). При суспензировании подобных кристаллов присыпка диагностируется микродифракционно как уранинит в

Значения межплоскостных расстояний темно-зеленого метатенита

<i>hkl</i>	<i>d/n</i> *	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
001	8,36	10	213	2,091	2
101	5,341	8	123	2,063	1
110	4,901	6	302	2,037	1
111, 002	4,242	6ш	114	1,944	2
102	3,602	9	321	1,914	1
200	3,482	10	204	1,803	1
201	3,212	8	303	1,793	1
211	2,920	5	322	1,757	1
202, 022	2,722	1	400	1,746	1
103	2,603	5	401	1,719	1
202	2,505	2	005	1,699	1
220	2,479	1	323	1,595	3
113	2,429	1	412	1,570	3
221	2,372	2	421	1,543	1
301	2,238	2	314	1,523	1
310	2,202	3	501	1,381	1
311	2,134	2	511	1,352	1
004	2,105	3			

\*  $\beta$ -отражения исключены.

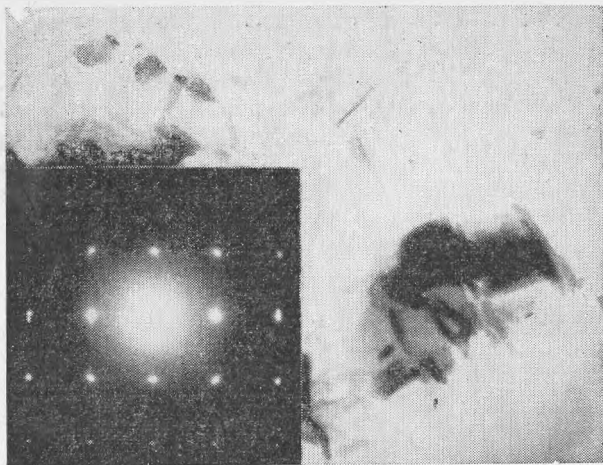
весьма высокой степени дисперсности: на вклейке рис. 2 на фоне точечной микродифракции отенита от матрицы минерала видна кольцевая дифракционная картина уранинита. На отдельностях по плоскостям спайности темно-зеленого отенита наблюдаются уже сплошные уранинитовые корочки (рис. 3), которые дают отчетливую точечную дифракцию монокристалликов уранинита (вклейка рис. 3).

Естественно, что присутствие уранинита в высокодисперсной механической примеси к отениту объясняет темную окраску минерала, притягивает темную люминесценцию и содержание в пробе четырехвалентного урана. Вместе с тем этот факт порождает новый вопрос: пересчет данных химического анализа на кристалло-химическую формулу отенита дает отношения  $(\text{UO}_2) : (\text{PO}_4)$ , равное 1. Вычитание из анализа пробы некоторого количества урана на простой окисел нарушает это равенство и порождает «избыток» Са и Р.

Такой набор «лишних» элементов позволяет предполагать наличие в примеси апатита, с которым мог бы быть связан и обнаруженный химическим анализом строений. Для решения этой задачи была приготовлена «специальная» суспензия, особенность препарирования которой основывалась на различной хрупкости отенита и апатита. Усиленная диспергация, практически разрушив отенит, сохранила призматические кристаллики (вклейка рис. 4), как бы обогатив ими пробу. Микродифракция (рис. 4) этих кристалликов позволяет диагностировать их как апатит с параметрами  $a = 9,40 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,90 \text{ \AA}$ , которые наиболее близки к параметрам элементарной ячейки гидроксилapatита.

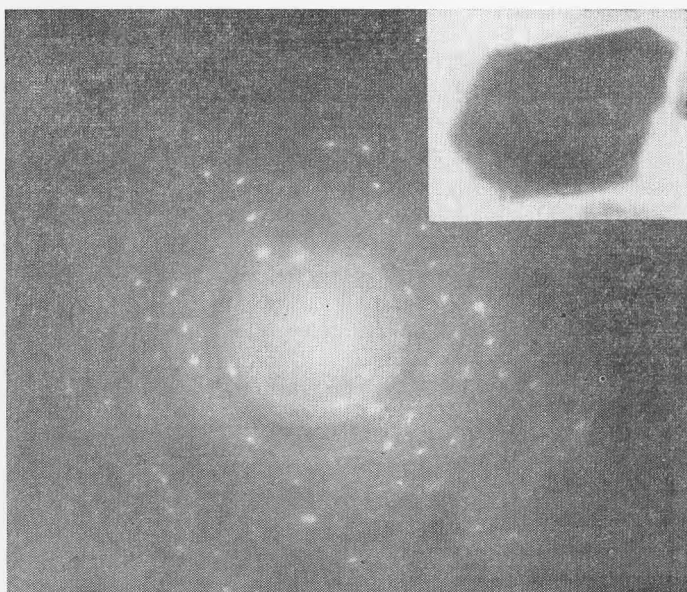
Изложенные результаты не оставляют сомнения в том, что основной формой вхождения четырехвалентного урана в темно-зеленый отенит является механическая примесь уранинита, а эквивалентные содержания апатита могут свидетельствовать о формировании этих двух минеральных фаз за счет разрушения отенита.

Описанные выше условия нахождения темно-зеленого отенита также свидетельствуют об образовании его за счет желтого отенита. Выделение



**Рис. 3.** Кристаллы темно-зеленого отенита с корочками уранинита и апатита (темно-серый) по плоскостям спайности. Электронно-микроскопический снимок, увел. 16 000

На вклейке — точечная микродифракционная картина с крупного выделения уранинита (частица обведена)



**Рис. 4.** Микродифракционная картина апатита

На вклейке приведена частица апатита

темно-зеленого отенита в виде тонких просечек и прожилков, секущих скопления желтых слюдок, образование его в пустотах, стенки которых покрыты налетами желтого отенита, развитие в заболоченных местах и исчезновение минерала с глубиной — все это позволяет полагать, что в данном случае темно-зеленый отенит формировался в результате воздействия кислых восстановительных подпочвенных вод заболоченных участков на скопления обычного желтого отенита. Восстановление уранила до  $U^{4+}$  приводило к разрушению уранилфосфатных комплексов и формированию  $UO_2$  и гидроксилапатита. Образование уранинита приводит к увеличению

удельного веса, изменению цвета и других физических свойств отенита. Ослабление люминесценции темно-зеленого отенита можно в какой-то мере связать с уранинит-апатитовыми корочками или даже «встройками» последних по плоскостям спайности отенита.

Таким образом, привлечение электронной микроскопии с микродифракцией дало, наконец, прямые доказательства формы вхождения четырехвалентного урана в темно-зеленый отенит — форму механической примеси высокодисперсного уранинита.

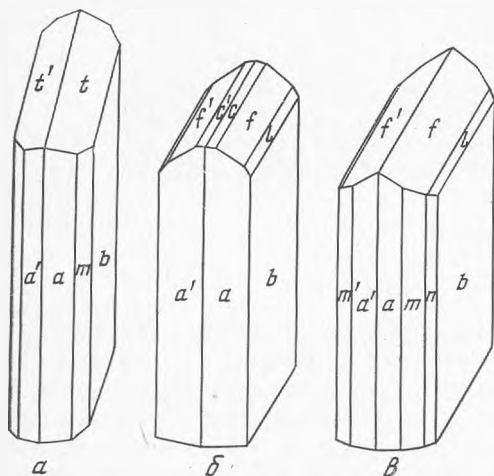
#### ЛИТЕРАТУРА

- Белова Л. Н., Тимофеев Е. В. О вхождении  $U^{4+}$  в состав отенита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 7.
- Горбеев В. С., Сидоренко Г. А. Люминесценция вторичных минералов урана при низкой температуре.— Атомная энергия, 1974, 36, вып. 1.
- Черников А. А. Гипергенная зональность на сульфидно-урановых месторождениях и причины ее возникновения.— Труды ИГЕМ, 1962, вып. 70.
- Черников А. А., Сидоренко Г. А., Князева Д. Н. Некоторые данные о четырехвалентном уране в темно-зеленом отените.— В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав. «Наука», 1964.
- Leo G. W. Autunite from Mt. Spoken, Washington.— Amer. Mineral., 1960, 45, N 1 2.

Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

#### О МОРФОЛОГИИ ТУНДРИТА

Редкий минерал тундрит состава  $(Na, K)_{3-x}(TR, Ca)_4(Ti, Nb)_2(SiO_4)_2 \cdot (CO_3)_3O_4(OH) \cdot 2H_2O$  обнаружен в щелочных массивах Ловозерском, Хибинском и Илимаусакском (Греппландия) (Семенов, 1963; Шлюкова и др., 1973; Семенов, 1969). Хорошо образованных кристаллов тундрита до сих пор найдено не было, и морфология минерала не изучалась. Кристаллы тундрита были переданы нам для измерения на гониометре Э. В. Шлюковой. Они были обнаружены ею в экзоконтактной зоне Хибинского массива, в арфведсонит-полевошпатовом пегматите, залегающем в зеленокаменных породах Имандраварзуга вместе с арфведсонитом, эгирином, ринколитом (мозандритом), ниоболопаритом, апатитом, флюоритом (Шлюкова и др., 1973). Кристаллы тундрита мелкие (около 1 мм), длиннопризматические, удлинены по оси  $c$  и уплощены по  $(010)$ . Как оказалось, все кристаллы представляют собой двойники с плоскостью двойникования  $(010)$  (см. рисунок). В результате двойникования габитус кристаллов псевдоромбический. Входящих углов не наблюдалось. Измерения проводились на двукружном гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения сравнивались с данными, полученными



Сдвойникованные кристаллы тундрита

монокаменных породах Имандраварзуга вместе с арфведсонитом, эгирином, ринколитом (мозандритом), ниоболопаритом, апатитом, флюоритом (Шлюкова и др., 1973). Кристаллы тундрита мелкие (около 1 мм), длиннопризматические, удлинены по оси  $c$  и уплощены по  $(010)$ . Как оказалось, все кристаллы представляют собой двойники с плоскостью двойникования  $(010)$  (см. рисунок). В результате двойникования габитус кристаллов псевдоромбический. Входящих углов не наблюдалось. Измерения проводились на двукружном гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения сравнивались с данными, полученными