Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН

О. А. ДОЙНИКОВА

МИНЕРАЛОГИЯ УРАНА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

(по данным электронной микроскопии)

МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2013

УДК 553.495
ББК 26.341.5
Д 62

Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 12-05-07032

Издание осуществлено при поддержке Программы № 4 фундаментальных исследований Президиума РАН «Природная среда России: адаптационные процессы в условиях изменяющегося климата и развития атомной энергетики»

Дойникова О. А. **Минералогия урана восстановительной зоны гипергенеза (по данным электронной микроскопии).** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 216 с. — ISBN 978-5-9221-1388-5.

В монографии всесторонне рассмотрены мало изученные ранее урановые черни, сложенные минералами четырехвалентного урана. Обобщены и схематизированы закономерности гипергенного минералообразования урана, объединяющие все типы его рудного концентрирования. Минерализация разновалентных форм рудного элемента — уранильная (U^{6+}) и черневая (U^{4+}) — рассматривается как проявление единой окислительно-восстановительной зоны гипергенеза. Приведены примеры урановых месторождений различных генетических типов с черневыми рудами. Минеральный состав урановых черней детализирован с применением локальных методов аналитической электронной микроскопии (АЭМ); выявлено новое минеральное семейство фосфатов четырехвалентного урана. Поскольку комплекс методов АЭМ является наиболее эффективным инструментом исследования рыхлого вещества, значительную часть книги занимает методический раздел с описанием практики кристаллохимического исследования дисперсных, плохо окристаллизованных (в том числе метамиктных) минералов урана. Рассмотрение на конкретных примерах метода микродифракционного изучения вещества полезно для исследователей разного профиля, применяющих электронную микроскопию.

Научный редактор проф. *Г.А. Сидоренко*

На обложке:
лицевая сторона — кристаллы вячеславита — фосфата урана U(IV), названного по имени известного минералога В.Г. Мелкова (20×30 мкм);
оборотная сторона — скопления микрокристаллов нингиоита, характерные для месторождений Витимского урановорудного района (Хиагда, Россия).

ISBN 978-5-9221-1388-5

© ФИЗМАТЛИТ, 2012
© О. А. Дойникова, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5

I. Практика изучения дисперсных минералов урана методами АПЭМ

Глава 1. **Возможности просвечивающей электронной микроскопии при изучении минералов** 9

1.1. Метод микродифракции при изучении дисперсных минералов 11
1.1.1. Краткий обзор истории электронно-дифракционного изучения минералов (12). 1.1.2. Сравнительные возможности микродифракции и рентгенографии в изучении дисперсных минералов урана (16). 1.1.3. Общие принципы и приемы расшифровки электронограмм (18). 1.1.4. Методические приемы расшифровки микродифракционных картин (20).

1.2. Возможности анализа состава в электронной микроскопии 37

Глава 2. **Возможности сканирующей электронной микроскопии при изучении минералов** 41

2.1. Сравнение аналитических возможностей электронной микроскопии и РСМА 42

Глава 3. **Вклад электронной микроскопии в изучение минералогии урана** 44

Глава 4. **Объекты исследования, аппаратура** 53

II. Минералы четырехвалентного урана U^{4+} зоны гипергенеза

Глава 1. **Рудная минерализация восстановительной зоны гипергенеза — урановые черни** 54

1.1. Закономерности проявления черневой минерализации в зоне гипергенеза 54
1.1.1. Образование рудных скоплений урана в зоне гипергенеза (55). 1.1.2. Процессы формирования гипергенной зональности минералами урана (62). 1.1.3. Общие закономерности минералообразования урана в зоне гипергенеза (66).

1.2. Примеры месторождений урана с промышленным черневым оруденением 69

1.2.1. Примеры полного замещения первичных руд в гипергенных условиях (месторождения Табошар, Тюя-Муюн) (70). 1.2.2. Пластово-инфильтрационные месторождения (чусарысуйского типа) (72). 1.2.3. Месторождения с новым типом черневой минерализации — фосфатным (нингиоитовым) (72). 1.2.4. Вторичные руды месторождения Косачиное (74).

1.3. Минеральный состав урановых черней 80
1.3.1. Краткая историческая справка об изучении «урановой черни» (81). 1.3.2. Результаты исследований минерального состава (82).

1.4. Роль микробиологических процессов в образовании черневых нингиоитовых руд 93

1.5. Генетическая кристаллохимия минеральных компонентов урановой черни 96

1.6. Выводы 101

Глава 2. **Новое семейство минералов — фосфаты U^{4+}** 102

2.1. Нингиоит — минерал группы рабдофана 106
2.1.1. Морфологические и оптические характеристики (107). 2.1.2. Кристаллохимические характеристики (111). 2.1.3. Тристрамит — аналог нингиоита (122). 2.1.4. Условия образования (123). 2.1.5. Нахождение (типы месторождений, минеральные ассоциации) (131). 2.1.6. Новый тип урановых руд (135). 2.1.7. Выводы (136).

2.2. Минеральная группа лермонтовита 137
2.2.1. Лермонтовит (137). 2.2.2. Вячеславит (145). 2.2.3. Урфоит (150). 2.2.4. Выводы (163).

2.3. Общие выводы 163

Глава 3. **Некоторые вопросы минералогии урана в свете кристаллохимических данных АПЭМ** 165

3.1. Вопросы изоморфизма и систематики фосфатов группы рабдофана 165
3.1.1. Минеральный состав группы (165). 3.1.2. Изоморфизм в фосфатах группы рабдофана (173). 3.1.3. Схемы катионного изоморфизма (177). 3.1.4. О структурном положении изоморфных катионов (178). 3.1.5. Выводы (180).

3.2. К вопросу о минералогии четырехвалентного урана U^{4+} 181

3.3. О месте кальция в минералах четырехвалентного урана U^{4+} 186

3.4. Предпосылки открытия новых минералов урана 188
3.4.1. О находке предположительно нового фосфата (188). 3.4.2. О минеральной фазе фосфосиликатного состава (191). 3.4.3. Об уран-титановой минерализации (194).

Заключение 198

Литература 201

Памяти Ларисы Николаевны Беловой, выдающегося ученого-минералога, создателя классификации зон окисления урановых месторождений, бескорыстного исследователя-романтика, увлеченного научным познанием

Введение

В развитии мировой энергетики значительное место принадлежит атомной отрасли. Наиболее перспективными источниками сырья для атомной энергетики являются урановые месторождения, пригодные для эксплуатации методом подземного выщелачивания (ПВ). Такие месторождения включают широкую группу объектов, локализованных в осадочном чехле. Рудные компоненты гидрогенных (экзогенно-эпигенетических) месторождений урана в осадочных толщах повсеместно характеризуются как «урановые черни». Термин «гидрогенные месторождения», соответствующий современным воззрениям на процессы рудообразования в осадочном чехле, в последнее время наиболее употребим в рудной геологии. Понятие «инфильтрационные» является более детальной характеристикой гидрогенных месторождений, уточняющей их генезис; оно используется автором как аналог понятия «экзогенно-эпигенетические» месторождения, применявшегося ранее и хорошо известного геологам.

Урановые черни представляют собой минерализацию, характеризующую проявление процессов гипергенеза. Введенное в 30-е гг. прошлого века разделение урановых черней на «остаточные» и «регенерированные» осталось малоупотребительным. Такое разделение лишь изредка встречается при описании полевых наблюдений и не подкрепляется результатами исследований. В настоящее время представляется, что наблюдаемое различие вызвано отличающимися условиями структурно-геологической локализации черней, а также морфологией их выделений. Настоящая работа посвящена изучению рыхлой сажистой черневой минерализации, которая соответствует понятию «регенерированные» урановые черни.

Урановые черни представлены практически во всех типах урановых месторождений. Так, они широко проявлены в зонах вторичного обогащения гидротермальных (эндогенных) месторождений. Термин «гидротермальные» в настоящее время относится, как правило, к месторождениям, которые связаны с высокотемпературными глубинными процессами. В месторождениях осадочного чехла черни представляют наибольший промышленный и научный интерес, поскольку перспективны для промышленной разработки экономически рентабельным способом ПВ. Широкая распространенность и проявление урановых

черней в рудах различных генетических типов, безусловно, вызывают интерес к минеральному составу этих ураново-рудных образований, сложных для диагностики традиционными методами минералогии.

Черневая минерализация нередко является основным и даже единственным рудным компонентом промышленных месторождений урана. В монографии приведены примеры урановых месторождений различных генетических типов, на которых черневая минерализация развита в объемах, представляющих промышленный интерес. Это месторождения Табошар (Средняя Азия, рудный район Карамазар), Косачиное (Грачевское рудное поле, Северный Казахстан), пластово-инфильтрационные месторождения чу-сарысуйского типа (Притяньшаньская рудная мегапровинция) и палеорусловые с новым типом фосфатной черневой минерализации (Япония, Болгария), которая представлена в России на месторождениях Витимского урановорудного района. Задача развития урановой сырьевой базы за счет новых месторождений подобного типа, с черневой рудной минерализацией, остается актуальной и в настоящее время.

Данная работа посвящена минералогическому исследованию дисперсных минералов урана восстановительной зоны гипергенеза. При изучении и освоении гидрогенных месторождений методом подземного выщелачивания (ПВ) диагностика минеральных форм урана относится к проблемным вопросам. Руды таких месторождений, как правило, представлены рыхлым, сыпучим материалом, а само рудное вещество является высокодисперсным. Поэтому среди методов изучения такого типа руд особое место занимает электронная микроскопия (ЭМ), позволяющая диагностировать урановые минералы на уровне выделений микронных размеров. За рубежом до настоящего времени не проводился столь детальный минералогический анализ урановых черней. Привлечение высоколокальных методов к исследованию дисперсных ураново-рудных образований, по существу, выводит на новый уровень минералогическое изучение урановых руд, позволяя решать задачи не только прикладные, но и генетические.

Основным методом изучения минералогии урановых черней являлась аналитическая просвечивающая электронная микроскопия (АПЭМ). Положения данной работы в значительной степени основаны на кристаллохимических характеристиках, полученных непосредственно при проведении АПЭМ-исследований, а именно сочетании дифракционных данных о структуре микроминерала с результатами анализа его состава. Поскольку ЭМ еще не стала общепринятым методом минералогии, в книге приведен краткий обзор ЭМ-методов, включающий анализ их возможностей при изучении дисперсного минерального вещества. Базовым методом исследований являлась микродифракция электронов (SAED). В отличие от рентгеновских методов, методика расшифровки данных электронной дифракции не является унифицированной, поэтому ее использование в каждом конкретном случае может рассматриваться как своеобразное

методическое руководство при микродифракционных исследованиях. В связи с этим методический раздел, в котором содержится описание приемов расшифровки картин микродифракции, занимает столь значительный объем и предваряет раздел, посвященный основным результатам работы. Считая необходимым и важным для минералогии освещение опыта ЭМ-исследований дисперсного минерального вещества, автор счел возможным уделить много внимания основным методам исследования.

В книге приведены результаты изучения рыхлых руд восстановительной зоны гипергенеза, которые слагают широко известные, но все еще недостаточно изученные рудные образования — урановые черни. Прежде преобладало мнение об исключительно оксидной форме урана в их составе, а присутствие силикатной формы (коффинита) рассматривалось скорее как редкая их особенность. Только в последнее десятилетие коффинит наравне с настураном упоминается как обычная составляющая черневых руд. Лишь привлечение высоколокальных методов ЭМ к изучению минерального состава урановых черней позволило обнаружить заметное присутствие в их составе новой — фосфатной — минеральной формы урана.

Оксидная форма урана, обычно преобладающая в составе черней, детально изучена; достаточно изучен также коффинит. Что же касается фосфатов урана из восстановительной зоны гипергенеза, входящих в состав урановых черней, то их минералогия и кристаллохимия, ранее были практически неизвестны. С помощью АПЭМ были также открыты ранее неизвестные минералы U^{4+}. Характерной отличительной особенностью всех рассмотренных здесь минералов является дисперсность их природных выделений. Выявленные кристаллохимические особенности тонкодисперсных рудных минералов, составляющих урановые черни (оксидов, фосфатов и силикатов урана), позволяют понять геохимические условия их образования и по-новому решать задачи минералогии. Изучение этой дисперсной урановой минерализации, как в зонах вторичного обогащения, так и в различных типах инфильтрационных месторождений, позволило говорить о сходстве условий и закономерностей черневого рудообразования. Данные о кристаллохимии урановых минералов отражают особенности минералообразования и позволяют определять закономерности миграции и отложения рудных компонентов (в виде минералов) в пределах зоны гипергенеза. Установленные кристаллохимические особенности дисперсных урановых минералов (в составе черней) являются индикаторами геохимической обстановки и позволяют качественно определять условия процесса рудного минералообразования.

Детальность изучения ураново-рудного вещества позволяет точнее определять поведение урана как в природных, так и в технологических процессах. Систематизация результатов кристаллохимических исследований дисперсных урановых минералов, в том числе представляющих промышленный интерес, не только расширяет минералогическую

изученность гидрогенных урановых руд, но также и ведет к углублению знаний о процессах уранового рудообразования в зоне гипергенеза.

Предлагаемая вниманию читателей книга обобщает результаты исследований, проводившихся автором с 1976 года в составе группы экзогенного рудообразования Лаборатории радиогеологии и радиогеоэкологии им. Д.В. Щербакова (Экспедиция №1) ИГЕМ РАН. Работа осуществлялась под руководством доктора геол.-мин. наук Л.Н. Беловой на образцах и материалах преимущественно из ее личной коллекции. Изучение вещественного состава экзогенных урановых руд выполнено методами аналитической ЭМ (АЭМ). Экспериментальные исследования проводились в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ (позднее — лаборатория кристаллохимии минералов им. Н.В. Белова) под руководством и в тесном сотрудничестве с профессором А.И. Горшковым.

Автор глубоко благодарен недавно ушедшему из жизни проф. А.И. Горшкову за обучение методу микродифракции электронов и за участие в исследованиях. Возможности метода при изучении минералов урана по-настоящему проявились лишь благодаря высокому профессионализму уникального минералога, известного исследователя зон окисления урановых месторождений Л.Н. Беловой, ее точному выбору «реперных» объектов исследования. Данью благодарной памяти о ней является попытка геологического осмысления полученных результатов, которая основана на идеях Л.Н. Беловой, в частности на ее систематике зон окисления и гипергенного уранового рудообразования.

Автор благодарен сотрудникам лаборатории радиогеологии и радиогеоэкологии ИГЕМ чл.-корр. РАН В.И. Величкину, Б.И. Омельяненко, Е.Н. Борисенко за обсуждение результатов исследования, критические замечания и ценные консультации; хранит признательную память о высококвалифицированном специалисте в области геологии и минералогии урана А.В. Тимофееве. Искренне благодарю Н.Д. Самотоина за ценные советы, А.В. Сивцова за неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований, всех сотрудников лаборатории электронной микроскопии за неизменную поддержку.

Раздел I
ПРАКТИКА ИЗУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ УРАНА МЕТОДАМИ АПЭМ

Глава 1
ВОЗМОЖНОСТИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОВ

Основным методом идентификации минералов, на котором базируются все представленные в данной работе результаты исследования, является метод микродифракции (МД) электронов, осуществляемый в просвечивающем электронном микроскопе (ЭМ). Именно этот метод является наиболее результативным при изучении кристаллохимических характеристик дисперсного вещества, а в сочетании с элементным анализом этого же вещества непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе — оптимальным для получения комплекса кристаллохимических данных, достаточных для диагностики.

Просвечивающая ЭМ (ПЭМ) используется в минералогии для решения задач, связанных, прежде всего, с надежной фазовой диагностикой дисперсных микро- и наноразмерных минеральных выделений, слабо раскристаллизованных и сложных полиминеральных образований (в том числе смешаннослойных, неупорядоченных, метамиктных). Методами ПЭМ эффективно решаются вопросы фазового преобразования (замещения, выветривания) минералов; вопросы роста и растворения минералов, связанные с детальным изучением поверхности кристаллов; вопросы минеральной неоднородности на микроуровне (срастание, двойникование, эпитаксия) и др.

По способам приготовления препаратов в ПЭМ традиционно существуют два направления: 1) метод реплик, 2) метод суспензий. Методы угольных (или угольно-металлических) *реплик* были разработаны для изучения минеральных объектов в 1950-х годах сотрудниками лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ (Грицаенко и др., 1961). При изучении реплик (рельефных пленок, слепков с поверхности) возможно рассмотрение мельчайших микронных деталей и особенностей рельефа изучаемого образца с разрешением порядка 10 Å. Реплики используются при изучении урановых минералов методом контрастной радиографии (микроавторадиографии), который разработан сотрудни-

ками ВИМС и детально рассмотрен в монографии (Сидоренко и др., 1986). Метод реплик, как правило, используется для изучения морфологии минеральных выделений в сочетании с дифракционным изучением вещества на этой же реплике (реплика с извлечением) или в суспензионных препаратах. *Суспензии* готовятся путем ультразвуковой диспергации минеральных зерен в дистиллированной воде; с последующим нанесением капель суспензии на специальную препаратную сетку, покрытую прозрачной для электронов коллодиево-угольной пленкой — подложкой. В суспензионном препарате объектами изучения являются тонкие, прозрачные для пучка электронов, микро- и нано-размерные минеральные частицы.

Для дифракционных исследований массивных минералов, как и для получения изображений высокого разрешения, препарат готовится методом ионного утонения (травления), или методом ультрамикротомирования (очень тонких срезов). Примеры применения методики ультратонких срезов в минералогических исследованиях приведены в обзорной статье (Хисина, Дубинчук, 1978). Опыт использования метода срезов для изучения урановых слюдок рассмотрен в работе (Иванова, 1982), где сделан вывод: значительное по времени, трудоемкое препарирование и отсутствие результатов показало нерациональность применения метода к слоистым минералам.

Общепринятые методики препарирования для различных методов исследования в ПЭМ подробно изложены в работах (Грицаенко и др., 1969; Дубинчук и др., 1978). В монографии, посвященной современным методам минералогического анализа урановых руд, ЭМ рассматривается как один из наиболее перспективных методов минералогического изучения радиоактивных руд (Сидоренко и др., 1986). Здесь в доступной и ясной форме рассмотрены принципиальные основы аналитической ЭМ, детально описаны новые способы препарирования, проведена оценка рационального комплекса ЭМ-исследования урановых минералов и руд. Приведено детальное описание развитой авторами методики электронномикроскопической авторадиографии (ЭМАР), позволяющей выявлять радиоактивные тонкодисперсные фазы, и даже неминеральную их форму, однако с радиографическим разрешением (20–50 мкм) на 3–4 порядка хуже обычного разрешения ЭМ. Очень ценным является обобщение авторского опыта ионного утонения, химического травления и ультрамикротомирования минералов (Сидоренко и др., 1986).

В последние десятилетия для минералогических исследований за рубежом все шире используется просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), или HRTM (High Resolution Transmission Microscopy). Специально оснащенный ПЭМ высокого разрешения с разрешением 1–3 Å (что сравнимо с размерами атомов) позволяет получать прямое изображение кристаллической структуры со всеми ее нарушениями (изменение периодичности, дефекты, дислокации, вакансии, смещение атомов из идеальной позиции и др.).

В случае использования ЭМВР значительную роль играет компьютерное моделирование изображения кристаллической структуры.

В качестве примера важной роли ЭМВР в решении генетических вопросов минералогии можно привести исследование филлосиликатов в гидротермально измененных океанических базальтах (Shau, Peacor, 1992). Авторы пришли к заключению, что «смешанослойные хлорит/смектит, хлорит/корренсит и тальк/хлорит являются метастабильными продуктами, которые появляются только тогда, когда подавлено образование относительно стабильных индивидуальных фаз. Это происходит во время быстрой кристаллизации или образовании их при низких температурах в отсутствии значительных количеств флюида». Особенно подчеркивается необходимость «охарактеризования» филлосиликатов по ПЭМ-изображению высокого разрешения (наряду с рентгенограммой) для однозначности диагностики разупорядоченных хлорит/смектитов.

Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют проводить исследования как в обычном (статическом) режиме пучка — на просвет — с получением светло- и темнопольного изображения и картин дифракции, так и в сканирующем режиме (на просвет и на отражение), что позволяет проводить элементный анализ состава. Приборы оснащены ЭВМ и программами для обработки изображения, позволяющими автоматически получать сведения о распределении частиц по размерам и форме (в поле зрения), о распределении элементов и т. п.

1.1. Метод микродифракции при изучении дисперсных минералов

В практике минералогических исследований дифракция электронов широко используется для фазового анализа дисперсных минеральных смесей и определения структурных характеристик минералов; для выявления тонких кристаллохимических особенностей структуры минералов используется анализ интенсивностей рефлексов электронной дифракции. Это основной метод изучения кристаллической структуры дисперсных, слабо или плохо раскристаллизованных и метамиктных объектов.

Подробное изложение физических основ дифракции электронов, а также принципов геометрического анализа дифракционных картин от монокристаллов приводится в ряде статей и монографий; из них основополагающими являются работы З.Г. Пинскера (1949; Pinsker, 1981) и Б.К. Вайнштейна (1956, 1979). В формирование структурного анализа на базе электронной дифракции значительный вклад был сделан теоретической и экспериментальной работой Дж. М. Каули (Cowley, 1967). Теория дифракции электронов, принципы и теория расчета электронограмм подробно рассматриваются в ряде монографий (Хирш и др., 1968; Эндрюс и др., 1971; Шиммель, 1972; Утевский,

1973, Дриц, 1981, Drits, 1987; и др.). В монографии Л.М. Утевского (1973) наиболее подробно описана методика индицирования и расчета картин электронной дифракции на примере металлических фаз, которые характеризуются симметрией не ниже ромбической. В случае же минеральных объектов методики расшифровки значительно осложняются, поскольку структуры минералов представляют практически все классы симметрии.

1.1.1. Краткий обзор истории электронно-дифракционного изучения минералов. Исторически использование дифракции электронов в минералогии начиналось с метода *электронографии*. В электронографе дифракционные картины получаются не от индивидуальной минеральной частицы, а от совокупности частиц с одинаковой ориентацией, создающих так называемый текстурированный объект изучения. Обычно это ориентированный препарат из слоистых, пластинчатых минералов. Из получаемых дифракционных картин наиболее информативны электронограммы *косых текстур*, которые содержат трехмерный набор рефлексов hkl, закономерно распределенных в двух измерениях по сериям эллипсов hk. Электронограммы от текстур до сих пор используются для точной диагностики и политипного анализа структур слоистых минералов.

Первое обобщение практики изучения минералов методом дифракции электронов и систематизация электронографических данных по структурной кристаллографии слоистых силикатов проведены Б.Б. Звягиным (1964). Методы электронной дифракции в приложении к минеральным объектам были рассмотрены Б.Б. Звягиным и А.И. Горшковым в одной из первых монографий, посвященных методам ЭМ в минералогии, подготовленной сотрудниками лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ (Грицаенко и др., 1969). Примером применения электронной дифракции к детальному изучению кристаллохимии дисперсных минеральных образований могут служить работа (Горшков, 1985) и многочисленные публикации А.И. Горшкова с соавторами по исследованию Fe–Mn-оксидов-гидроксидов, обобщенные в монографии (Чухров и др., 1989).

Физические особенности электронной дифракции позволяют проводить структурные исследования дисперсных и плохо окристаллизованных минеральных объектов. Н.И. Органовой с соавторами (1971) МД в сочетании с рентгеноструктурным анализом была впервые применена при определении сложной структуры дисперсного минерала (точилинита). МД электронов успешно используется для структурного анализа плохо окристаллизованных минеральных объектов, что продемонстрировано в работах В.А. Дрица по исследованию смешанослойных филлосиликатов (Дриц, 1981; Дриц и др., 1993) и филломанганатов (Drits et al., 1997; Drits et al., 2002).

Микродифракционный метод (МД-метод) исследования минералов (в том числе и урановых) удачно рассмотрен в одной из глав моногра-

фии (Сидоренко и др., 1986). Данный раздел, по существу, является единственным опубликованным на настоящее время описанием методики микродифракционного исследования минералов, где разобраны примеры индицирования электронограмм от неизвестной фазы.

К настоящему времени в просвечивающей ЭМ известны различные *методы дифракции электронов*, которые различаются схемой ее осуществления. С появлением современных моделей микроскопов (и высоких энергий пучка ~ до 200 кВ) стал принципиально возможен целый ряд методов электронной дифракции. Современное состояние дифракции электронов, с обсуждением различных схем дифракции в ЭМ, с анализом применения и оценкой эффективности отдельных методов рассмотрено в обзорной работе (Звягин, 1993). При *дифракции электронов тонкого луча* используется луч в десятки-сотни ангстрем, размеры изображаемого и дифрагирующего участков достигают нескольких нанометров (сотни Å). Такая высокая локальность, однако, имеет и свои недостатки: отсутствуют рефлексы дальних порядков, нередко необходимые при диагностике. *Дифракция электронов с высокой дисперсией* «позволяет увеличить масштаб МДК для лучшего разрешения тесно расположенных рефлексов и эффектов дифракции в непосредственной близости к первичному лучу». Методика «эффективна в исследовании структурных модуляций и сверхпериодичности, эпитаксии и спинодального распада, …ближнего порядка в квазикристаллах и аморфных веществах» (Звягин, 1993). *Дифракция электронов высокого разрешения* мало информативна из-за слишком малого масштаба МДК (ближние рефлексы попадают в область диффузного рассеяния первичного луча — сливаются с центральным пятном). *Дифракция электронов со сходящимся пучком*, где рефлексы имеют форму дисков, позволяет получать профиль интенсивности дифракционных рефлексов с высоким угловым разрешением. Различные аппаратурные схемы создают вариации этого метода, открывающие перспективы определения структур, поскольку принципиально возможна «оценка знаков и фаз структурных амплитуд, непосредственно получаемых при анализе дифракционных картин».

В настоящее время при изучении минеральных объектов наиболее распространена *дифракция от выделенного участка* площади — Selected Area Electron Diffractoin (SAED), или так называемая *микродифракция* (МД) электронов. Локальность МД определяется диаметром пучка, который в свою очередь определяется выбором селекторной диафрагмы с эффективным диаметром от 1,5 до 0,5 мкм, а в современных ПЭМ и 0,3 мкм.

С начала 90-х годов прошлого века оформляется новое направление электронной дифракции — электронно-дифракционный структурный анализ, или EDSA (Electron Diffraction Structure Analysis). Этот термин введен Г.К. Вайнштейном с соавторами (Vainshtein, Zvyagin, Avilov, 1992) для определения метода расшифровки кристаллических структур с применением электронной дифракции, вместо рент-

геновской или нейтронной дифракции. В статье дан обзор состояния метода EDSA и его практического применения с 1950 до 1991 г. Обзор включает теоретические основы, описание экспериментальной техники, методов препарирования и определения структурных амплитуд; здесь же суммированы результаты структурных исследований на базе электронных данных. Хотя EDSA оказался исключительно действенным методом исследования структур, в зарубежных обзорах по неорганическим соединениям сообщается, что в последние годы лишь несколько структур (0,6 % от всех расшифрованных) были определены полностью или частично по данным электронной дифракции (Weirich, 2003). Основы EDSA сформулированы в работах З.Г. Пинскера и Б.К. Вайнштейна, которые создали EDSA как метод изучения атомной структуры вещества. Позднее существенный вклад в разработку физических основ и теории дифракции в структурной электронной кристаллографии внесен Д.Л. Дорсетом (Dorset, 1995, 1998).

Перспективы, особенности и возможности электронно-структурного дифракционного анализа рассмотрены в статье А.С. Авилова (Avilov, 2003_1). Он отмечает, что «очень выгодным для структурных исследований представляется сочетание HRTM (ЭМВР) и EDSA, так как в этом случае фазы структурных амплитуд могут быть определены из изображения структуры, ... а затем приписаны значениям амплитуд рассеяния, рассчитанным по данным электронной дифракции». Именно в таком сочетании АПЭМ (с дифракционными возможностями EDSA) и HRTM видится перспектива развития электронной кристаллографии, позволяющей проводить кристаллохимические исследования микро- и наноразмерных минералов.

Обзор современного уровня и возможностей дифракции электронов в сравнении с рентгеновской дифракцией представлен в материалах Брэгговского симпозиума (Bragg Symposium, 2012 г.), посвященного 100-летию рентгеновской кристаллографии (публикация докладов в первых номерах журнала Acta Crystallographica Section A, 2013 г.).

В настоящее время структурные исследования на базе дифракции электронов с расчетом распределения электростатического потенциала являются единичными в России. Эти работы проводятся в Институте кристаллографии РАН (Tsirelson, Avilov et al., 1998; Avilov, 2003_2) и в ИГЕМ РАН (Zhukhlistov et al., 1997). В указанной статье А.С. Авилова приведен обзор последних работ по развитию прецизионной электронной дифрактометрии и методов анализа распределения электростатического потенциала (ЭСП); приведены первые результаты их применения для количественного изучения ЭСП и электронной дифракции в кристаллах с ионным (NaCl) и ковалентным (Ge) типом связи. Отмечается, что в последние годы EDSA становится главной частью современной электронной кристаллографии и стимулирует развитие других дифракционных методов, таких как микродифракция, дифракция в сходящемся пучке, нанодифракция и др. (Avilov, 2003_2).

Развитие методов прецизионного EDSA в последние годы позволяет прийти к количественной оценке распределения ЭСП в кристаллах и к оценке химических связей (Avilov, 2003_3).

За рубежом уже нередки работы по структурному, в том числе abinitio (изначальному), определению и уточнению структур неорганических соединений, в том числе минералов (в виде порошковой монофракции), методами электронной дифракции (Weirich et al., 1998, 2000, 2002; Huang et al., 1996). Примеры и некоторые методики обработки дифракционных данных с помощью современных программ приведены в материалах международной Школы по электронной кристаллографии, которая проводилась в Москве (Electron crystallography…, 2003). Современный уровень электронной кристаллографии был представлен в докладах ведущих ее представителей: А.С. Авилова, В.В. Клечковской, Н.А. Киселева, Т. Вейриха, М. Джемми, Л.Д. Маркса.

Способы регистрации дифракционных данных. Картины дифракции электронов фиксируются на фотопластинках или специальной высокочувствительной фотопленке. В последние годы для регистрации картин электронной дифракции используются специальные фотопластины («image plates», IP-пластины) ультравысокой чувствительности и многоразового использования. Сравнительная оценка IP-пластин с другими сенсорами картин излучения приведена в работе (Nickolsky et al., 2003). Пластины IP — новый пленкообразный регистратор картин излучения, содержащий фосфорные компоненты специально предназначенные, чтобы накапливать (ловить) и хранить энергию излучения. Накопленная энергия стабильна до момента сканирования лазерным лучом, который высвобождает энергию в виде люминесценции. Информация с пластин считывается специальным устройством (IP-reader) и хранится на жестком диске компьютера.

Терминология. В практике методов электронной дифракции и в литературе для наименования дифракционных картин обычно используются следующие названия: *картины электронной дифракции, электронограммы, электронные дифрактограммы, микродифракционные картины, микродифрактограммы*. Последние два термина несколько уточняют способ получения картин дифракции, указывая на один из методов электронной дифракции, а именно метод микродифракции. По существу же, полученные различными методами (МД, дифракцией в сходящемся пучке, микро-микродифракцией и др.) картины, электронной дифракции вполне правомерно и физически обоснованно называются электронограммами. В настоящей работе для наименования таких картин как синонимы используются термины МДК (*микродифракционные картины*) и *электронограммы*.

Получаемая информация. По картинам электронной дифракции (подобно тому, как это делается в рентгенографии) определяются структурные характеристики минерала: параметры и тип элементарной ячейки, точечная группа (вид) симметрии и возможная простран-

ственная группа; можно проводить оценку степени кристалличности и упорядоченности структуры; изучать такие структурные особенности минералов, как двойникование, дефектность и др.

На основе геометрического анализа МДК осуществляется первый этап структурного электронографического анализа: определение пространственной группы симметрии и параметров элементарной ячейки минерала. Следующим, более сложным этапом расшифровки является анализ интенсивностей дифракционных рефлексов, позволяющий выявить более тонкие кристаллохимические особенности и определить собственно структуру минерала. Расшифровка кристаллической структуры, использующая интенсивности дифракционных отражений, является наиболее сложной задачей электронной дифракции, которая, помимо современного программного обеспечения, требует значительных временных затрат для получения необходимого количества исходных данных. Интенсивность рефлексов электронной дифракции характеризует структуру вещества через распределение в нем электростатического потенциала (в рентгеновской дифракции это соответствует функции электронной плотности). Количественная оценка интенсивностей, полученных экспериментально, является основой для проведения расшифровки структуры минерала.

В данной работе метод МД лежит в основе диагностики дисперсных урановых минералов, представленных как в составе полиминеральных смесей, так и в крайне мелких мономинеральных выделениях, сложных или недоступных для рентгеновских дифракционных методов. Расшифровка МДК в сочетании с анализом элементного состава образует эффективный комплекс кристаллохимических методов исследования вещества, весьма результативный для минералогических исследований.

1.1.2. Сравнительные возможности микродифракции и рентгенографии в изучении дисперсных минералов урана. При изучении структурных характеристик дисперсных минералов в настоящее время используются обычно два метода дифракции: рентгеновская и электронная (микродифракция).

Образцы экзогенных урановых руд, изученные автором, в большинстве случаев представляли собой порошковатую минеральную смесь. Собственно урановая минерализация — это мелкодисперсные выделения, трудные для диагностики обычной световой оптикой, а содержание их в пробе зачастую слишком незначительно для анализа рентгеновским дифракционным методом. Поэтому возникает вопрос о сравнительных возможностях двух дифракционных методов — микродифракции и рентгенографии — применительно к изучению кристаллохимии сложных тонкодисперсных минеральных образований.

Главное отличие электронной дифракции от дифракции рентгеновской заключается в различии физической природы дифрагирующего излучения. Различие этих методов проявляется и в том, что съемку

электронограмм в настоящее время невозможно автоматизировать, как это уже давно сделано в рентгеновской дифрактометрии.

Преимущества метода дифракции электронов определяются, прежде всего, меньшей длиной волны $\lambda_{эл}$ и более сильным (на 3–4 порядка) взаимодействием дифрагирующих лучей с веществом (Вайнштейн, 1956; Дриц, 1981), что допускает возможность идентификации кристаллов очень малых размеров. Поскольку длина волны электронов примерно на два порядка меньше, чем у используемого обычно рентгеновского излучения, при электронно-дифракционных методах исследования можно получить структурные характеристики рентгеноаморфных минералов. Становится доступным для изучения рентгеноаморфное вещество, что неоднократно практически подтверждалось, как при изучении метамиктного браннерита, так и при изучении высокодисперсного оксида урана (в составе урановых смолок и черней). К преимуществу МД относится также и возможность получения монокристальных (точечных) картин дифракции от кристаллов микронных размеров. Использование МД позволяет найти и определить отдельные минеральные фазы в полиминеральной смеси.

Характерной особенностью микродифракции, в отличие от дифракции рентгеновской, является то, что мы наблюдаем МДК непосредственно на экране электронного микроскопа и можем регулировкой настройки или наклоном самого дифрагирующего объекта подстраивать дифракционное изображение, улучшая картину: добиваясь симметричности в геометрии расположения рефлексов и в распределении их интенсивностей. Эти манипуляции (подстройка) служат своеобразной «юстировкой» дифракционного изображения. Именно эти, наиболее симметричные, МДК фиксируются на фотопластинки и используются для расчетов.

Электронная дифракция не обладает такой точностью, как рентгеновская, однако имеет свои преимущества при возрастании степени дисперсности кристаллитов вещества. Практически это проявляется в том, что, при дифракционном изучении лучами различной природы одного и того же рыхлого дисперсного материала, электронограммы выявляют более высокую степень кристалличности изучаемого вещества, чем выявляет рентгенография. А именно, рентгенограммы с четкими кольцевыми рефлексами (например, уранинита) характеризуют образец, подавляющее большинство частиц которого дают точечные МДК. Размытые кольца рентгенограмм соответствуют приблизительно одинаковому соотношению в образце частиц с кольцевыми и точечными МДК. В суспензионном препарате из рентгено-аморфного рудного минерала, как правило, преобладают частицы, дающие кольцевые электронограммы. Однако, наряду с этим, здесь встречаются и частицы с точечными МДК. Как предельный вариант размерности следует рассматривать электроноаморфные оксиды урана (встречены при изучении урановых черней), которые дают на МДК широкое дифракционное гало или два крайне размытых широких кольца. Диагностика таких

электроноаморфных (и заведомо — рентгеноаморфных) образований возможна исключительно по элементному анализу состава минеральных частиц.

Кроме того, при АПЭМ-изучении многокомпонентной полиминеральной смеси существует возможность выбора в препарате частиц определенной фазы, а также возможность выбора частиц, которые дают МДК наилучшего качества. Именно такой микронной «локальностью» кристаллохимических исследований обусловлено преимущество ЭМ при изучении минеральных смесей или дисперсных объектов.

Возможность выбора частиц, структурно наиболее совершенных, чрезвычайно существенна при изучении метамиктных минеральных объектов. Так был изучен метамиктный, рентгеноаморфный браннерит: среди множества частиц в суспензионном препарате выбирались те, которые были наименее изменены и сохранили способность дифрагировать. Таким образом, впервые были получены структурные характеристики природного браннерита без традиционного для метамиктных минералов предварительного прокаливания (Иванова, 1982; Иванова и др., 1982).

Все вышесказанное свидетельствует о перспективности применения МД-электронов в минералогии тонкодисперсных и плохо окристаллизованных, недоступных для рентгенографии объектов, какими часто являются минералы урана в экзогенных месторождениях.

1.1.3. Общие принципы и приемы расшифровки электронограмм. Принципы интерпретации картин электронной дифракции заимствованы из метода рентгеноструктурного анализа, с изменением функций рассеяния атомов (электронное излучение вместо рентгеновского). В основу метода расшифровки электронограмм положено понятие об «обратной решетке» кристалла. Обратная решетка — это условный символический образ кристаллической структуры минерала, в котором геометрия расположенных определенным образом дифракционных максимумов соответствует расположению узлов в реальной (прямой) решетке минерала, а интенсивность этих дифракционных узлов определяется расположением и сортом атомов в реальной структуре минерала. Периоды трансляции в прямой и обратной решетке характеризуются взаимно-обратными величинами.

Ввиду многообразия кристаллических структур, не существует универсального метода расшифровки МД-картин, и поэтому каждый минерал обычно требует индивидуального методического подхода. Конкретные примеры пополняют практику методических приемов расшифровки электронограмм.

По определению Б.К. Вайнштейна, «электронограмма является плоским сечением обратной решетки, проходящим через ее начало координат, в масштабе $L\lambda$». В электронографии межплоскостное расстояние d, соответствующее дифракционному рефлексу, вычисляется по формуле $rd = L\lambda$, откуда $d = L\lambda/r$, где r — измеряемое на фото-

пластинке расстояние от центра дифракционной картины до рефлекса; L — расстояние от образца до фотопластинки (эффективная длина камеры); λ — длина волны. Плоскость обратной решетки (точечная дифракционная картина, изображенная на электронограмме) принято обозначать символом $(uvw)^*$. Значения u, v, w, определяются индексами кристаллографической оси зоны $[uvw]$ прямой решетки, перпендикулярной к электронограмме, т. е. параллельной оптической оси микроскопа. Каждый узел обратной решетки отвечает серии плоскостей (hkl) прямой решетки и обозначается аналогичным индексом — h, k, l. Отдельные рефлексы в плоскости электронограммы можно проиндицировать, если известны параметры ячейки кристаллической фазы. Все рефлексы в плоскости (uvw) должны иметь индексы hkl, отвечающие уравнению плоскости $hu + kv + lw = 0$. Индекс плоскости электронограммы определяется по двум рефлексам $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, не лежащим на одном луче, известным способом матричного умножения (Хирш и др., 1968; Эндрюс и др., 1971).

При высокой симметрии расположения рефлексов (например, электронограммы с ортогональной геометрией дифракционной картины) основные сечения обратной решетки (с простыми индексами) диагностируются сравнительно легко. Индицирование рефлексов и определение параметров элементарной ячейки проводится на основе закона погасаний, т. е. существования систематических погасаний среди максимумов интенсивности. (Погасания определяются по серии электронограмм от одного и того же кристалла.) Такие погасания существуют на протяжении всего обратного пространства для непримитивных решеток, независимо от симметрии кристалла. Дополнительные погасания возникают при наличии определенных пространственных элементов симметрии. Так, например, плоскости скользящего отражения обусловливают погасания в соответствующих плоскостях обратной решетки, а винтовые оси вызывают погасания вдоль изолированных рядов обратной решетки. Данные о пространственных группах и связанных с ними погасаниях сведены в специальные справочные таблицы (Хирш, 1968; Руководство ..., 1975; и др.).

В зависимости от степени кристалличности изучаемого вещества электронограммы могут быть точечными (в случае микромонокристалла) или кольцевыми (в случае поликристаллического агрегата из наночастиц, который представляет собой дифрагирующая микрочастица). Кольцевые МДК представляют собой плоское сечение системы дифракционных лучей от поликристалла. Точечные МДК являют плоскость сечения дифракционных узлов в обратном пространстве и указывают на монокристаллический характер изучаемой частицы. Симметричные, как по геометрии расположения рефлексов, так и по их интенсивностям, МДК отражают неискаженную плоскость обратной решетки микромонокристалла.

Интенсивность дифракционных лучей I, проявляющаяся в степени почернения дифракционных пятен, служит наглядным выражением

экспериментальной рассеивающей способности кристаллического объекта. Теоретические значения интенсивностей hkl-рефлексов рассчитываются как величины, пропорциональные структурной амплитуде $F(hkl)$ с учетом поправок (на мозаичность, блочность и др.): при кинематическом рассеянии $I = F^2$; при динамическом рассеянии $I \sim F$. Структурная амплитуда, или структурный фактор F, — это сумма амплитуд рассеяния всеми атомами элементарной ячейки. Для известной структуры или ее модели вычисляются теоретические значения интенсивностей, а полученные экспериментально интенсивности сравниваются с этими теоретически вычисленными.

При определении параметров кристаллической структуры минералов МД-методом были использованы серии точечных электронограмм, полученные с одного и того же микрокристалла при повороте гониометра и, таким образом, связанные общей осью вращения. Теоретические основы такого метода (взаимосвязанных электронограмм) разработаны давно (Вайнштейн, 1956; Утевский, 1973, Звягин, 1964), однако его использование для изучения ранее неизвестных кристаллических структур (в т. ч. минералов) не получило широкого распространения. У зарубежных исследователей такой подход используется ограниченно и, как правило, лишь для объектов с известной структурой и доступных рентгеновскому исследованию.

Обычно общей осью вращения при съемке серии точечных электронограмм выбирается одна из координатных кристаллографических осей. Вращая кристалл в режиме микродифракции, мы наблюдаем на экране меняющиеся дифракционные картины (т. е. сечения узлов обратной решетки). Наблюдая, мы выбираем и фиксируем те МДК, на которых присутствуют ближайшие к центру точечные рефлексы, появляющиеся при последовательном пересечении узлов обратной решетки плоскостью дифракционного изображения. Максимальный диапазон наблюдения -120° (гониометр обеспечивает наклон $\pm 60^\circ$). По серии таких взаимосвязанных точечных дифракционных картин (по ближайшим к центру рефлексам) может быть однозначно определен тип элементарной ячейки. Далее проводится индицирование рефлексов и плоскостей.

Для определения пространственной группы, т. е. выявления полного набора систематических погасаний, необходима серия электронограмм (по крайней мере, три), связанных общей осью вращения. Следует особо подчеркнуть, что такой метод позволяет получать *монокристальные* (точечные) дифракционные характеристики от частиц размером от долей микрона и более.

1.1.4. Методические приемы расшифровки микродифракционных картин. Расчеты структурных характеристик (параметры элементарной ячейки, симметрия решетки) выполнялись при наклоне микрокристалла вокруг нескольких кристаллографических осей

(для нингиоита, урфоита) и вокруг одной оси (для браннерита, карнотита, настурана, коффинита).

Для выявления пространственного расположения рефлексов во всех случаях использованы серии электронограмм, полученные при наклоне монокристальных частиц вокруг известных кристаллографических осей, выявленных по МД-картинам. Как правило, общей осью вращения, при съемке серии точечных электронограмм, автор выбирал одну из координатных кристаллографических осей.

Зафиксированные точечные МДК рассматривались как результат поворота определенной (выбранной как исходная) плоскости сечения обратной решетки вокруг оси наклона, соединяющей выбранные ближайшие к центру рефлексы $(h_1k_1l_1)$. При воображаемом повороте геометрически определяются индексы других рефлексов $(h_2k_2l_2)$. Индекс плоскости электронограммы определяется известным способом матричного умножения по двум рефлексам $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, не лежащим на одном луче. Автором проводились графические построения, воссоздающие по сериям электронограмм координатные сечения изучаемого кристалла. Для построения схем использовались пространственные рефлексы, векторы которых перпендикулярны оси поворота. Такой прием расшифровки позволил определить ряд характеристик изучаемых минералов урана: законы погасаний, индексы рефлексов и плоскостей обратной решетки кристалла, параметры элементарной ячейки, точечную группу симметрии и возможную пространственную группу. Указанный принцип интерпретации точечных МДК положен в основу всех микродифракционных исследований, представленных далее. При расшифровке МДК минералов ромбической и моноклинной сингонии для построения теоретических сечений обратной решетки использовались как экспериментальные, так и литературные данные.

1. ***Расшифровка электронограмм минералов кубической симметрии.*** Для расшифровки МДК от минералов с заранее известной (или предполагаемой) кубической симметрией кристаллической решетки (уранинит, пирит) использовались традиционные, известные в рентгенографии, приемы.

Интерпретация *кольцевых* МДК для кубической сингонии весьма проста. Анализ полного набора рефлексов на дифрактограмме, выявляющий погасания (Бокий, Порай-Кошиц, 1964), позволяет надежно установить одну из трех типов решеток Браве, допускаемых кубической системой, примитивную (P), объемноцентрированную (I), гранецентрированную (F). Набор дифракционных колец, отражающий закономерную последовательность разрешенных рефлексов, позволяет однозначно определить параметр кубической элементарной ячейки по формуле $a = d_{hkl}\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$, выражающей взаимосвязь параметра, межплоскостного расстояния d_{hkl} и соответствующих индексов hkl.

При известном значении параметра a индексы рефлексов определяются из этого же соотношения $\sqrt{(h^2+k^2+l^2)} = a/d_{hkl}$.

Однако, несмотря на простоту, при диагностике различных минералов с близкими значениями параметра a возможны методические трудности, обусловленные пределами точности МД-определения параметрического значения ($\Delta a = \pm(0{,}03 \div 0{,}05\,\text{Å})$). Такая проблема, например, возникает когда отсутствует контроль элементного состава частиц (т. е. отсутствует спектрометр в комплектации ПЭМ), при МД-определении уранинита, находящегося в тонкодисперсной смеси с пиритом (ассоциация с пиритом очень характерна для смолковых руд). Сложность заключается в том, что оба минерала в высокодисперсном виде характеризуются кольцевыми электронограммами, оба относятся к кубической сингонии и имеют близкие значения параметра $a \approx 5{,}4\,\text{Å}$ (точность расчета электронограмм не позволяет определить существующее различие параметров). Поэтому пирит (пр. гр. $Pa3$) и уранинит (пр. гр. $Fm3m$) дают практически одинаковые значения межплоскостных расстояний d/n для двух первых рефлексов, наиболее четко проявленных на кольцевых электронограммах. Различие лишь в том, что кольцевая МДК пирита содержит дополнительные рефлексы по сравнению с МДК уранинита, характеризуя соответствующую пространственную группу (примитивную, без погасаний). При работе с кольцевыми электронограммами следует помнить, что дисперсность изучаемых минералов проявляется в расширении и ослаблении рефлексов, что сказывается прежде всего на отражениях дальних порядков и на рефлексах с малой интенсивностью. В практике наших многолетних исследований не встречен уранинит с иным, отличным от $Fm3m$, типом элементарной ячейки.

Точечные (*монокристальные*) МДК соответствуют плоскостям, секущим дифракционные узлы решетки в обратном пространстве. Расчеты производились исходя из предположения, что ближайшие к центру симметричные рефлексы принадлежат одному из трех возможных простейших сечений обратной решетки кубической сингонии. Таким образом, предположительно выбирались индексы ближайшего к центру отражения $(h_1k_1l_1)$. Далее точечная МДК рассматривалась как результат поворота определенной (выбранной как исходная) плоскости сечения обратной решетки вокруг оси, соединяющей выбранные, ближайшие к центру рефлексы. При воображаемом повороте геометрически определяются индексы других (не лежащих на этой оси) рефлексов $(h_2k_2l_2)$. Таким образом, МДК индицируется по двум рефлексам $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, не лежащим на одном луче. Индексы рефлексов и правильность индицирования проверяются по известному/предполагаемому параметру кубической элементарной ячейки a, исходя из приведенной выше формулы $a = d_{hkl}\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$.

С применением перечисленных приемов расшифровки рассчитан ряд электронограмм, представляющих собой различные плоскости обратных решеток пирита и уранинита.

Здесь уместно следующее замечание по поводу изучения урановых смолок и урановых черней. Многолетний опыт наших исследований подтверждает отмеченную ранее Г.А. Сидоренко (1978) и другими исследователями кристаллохимическую принадлежность природных окислов урана к одному минеральному виду — уранините. Результаты убедительно показывают, что принятое в минералогии подразделение простых окислов урана на уранинит, урановую смолку и урановые черни отражает только их внешнюю, морфологическую характеристику, дифракционно же все они отвечают структурным характеристикам уранинита, т. е. представляют собой один минерал с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой $Fm3m$. Поэтому с точки зрения структуры, когда речь идет о дифракции, согласно (Kerr, 1951; Сидоренко, 1978), следует называть все эти разновидности уранинитом, отмечая лишь разную степень совершенства структуры (степень раскристаллизации).

2. *Расшифровка электронограмм минералов гексагональной симметрии.* Примером определения структурных характеристик кристалла гексагональной симметрии является расшифровка серий МДК, полученных при вращении микрокристаллов нингиоита вокруг различных координатных осей (Белова и др., 1985).

Первоначально, при изучении первых находок нингиоита, было установлено, что ромбическая структура минерала характеризуется не примитивной, как определено японскими исследователями, а центрированной по базису C элементарной ячейкой (Белова и др., $1978_{1,2}$). Вычисленные по картинам микродифракции параметры элементарной ячейки практически, в пределах точности метода, не отличались от установленных ранее первооткрывателями ($a = 6{,}78 \pm 0{,}03$, $b = 12{,}10 \pm 0{,}05$, $c = 6{,}38 \pm 0{,}03$ Å). Позднее, на основе детальных МД-исследований с использованием вращения микрокристаллов параметры элементарной ячейки нингиоита были уточнены. В результате доказано, что истинная симметрия структуры нингиоита гексагональная (Белова и др., 1985), а выбранная первоначально C-центрированная ячейка с ортогональными кристаллографическими осями в действительности является гексагональной, «ортогексагональной» (по терминологии Г.Б. Бокия, 1971).

Уточнение параметров нингиоита проведено по сериям электронограмм, полученных при вращении микрокристалла вокруг двух взаимно перпендикулярных кристаллографических осей (c^* и b^*). Эти оси вращения выбирались соответственно вдоль и поперек удлинения кристаллов по оси c. Экспериментально определены углы между МДК (плоскостями обратной решетки), зафиксированными при вращении

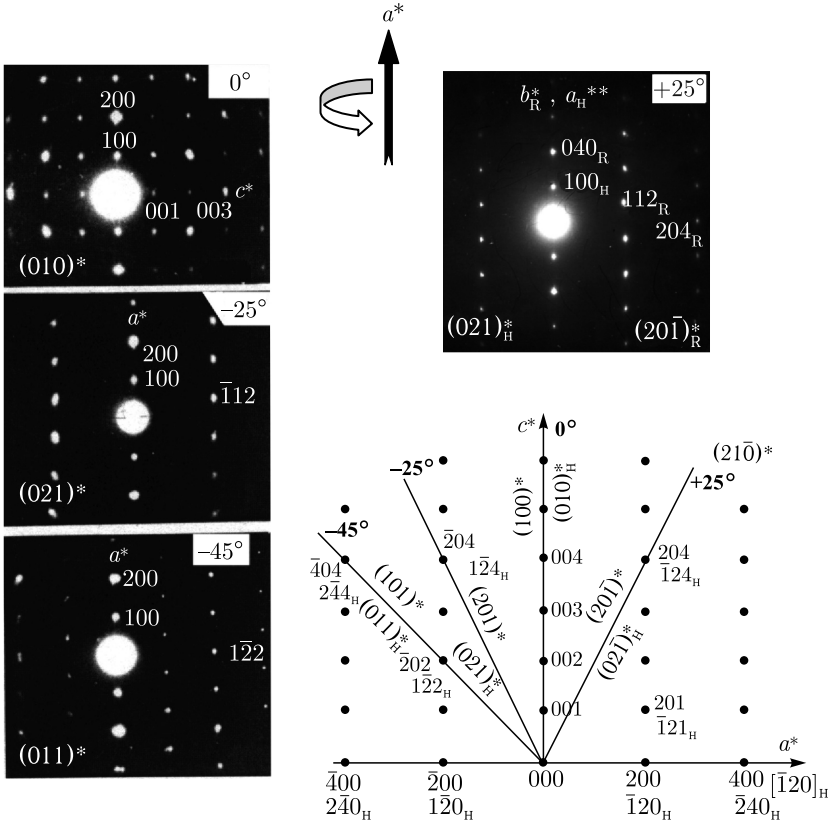


Рис. 1. Нингиоит. Серия электронограмм (МДК), полученных при наклоне микрокристалла вокруг оси a^* и схема их расшифровки: графическое построение плоскости, перпендикулярной оси вращения. (На схеме и правой МДК индексы первоначального индицирования, проведенного в ромбической сингонии — R; индекс H относится к обозначениям в гексагональной сингонии.)

дифрагирующего кристалла. Проведению эксперимента (съемки) способствовало четко выраженное удлинение микрокристаллов по оси c. Экспериментальные значения строго соответствуют теоретическому значению углов между аналогичными плоскостями обратной решетки (рис. 1–4).

По данным МД-исследования определены параметры ромбической C-центрированной (ортогексагональной) ячейки: $a = 6{,}86$; $b = 11{,}88$; $c = 6{,}38$ Å ($\pm 0{,}03$). Уточнение методом наименьших квадратов проведено по 38 независимым рефлексам типа $0kl$ и $h0l$, межплоскостные расстояния которых замерены на точечных МДК, строго отвечающих базисным сечениям нингиоита. Параметры гексагональной ячейки нингиоита составляют: $a = b = 6{,}86$; $c = 6{,}38$ Å ($\pm 0{,}03$). Для уточнения

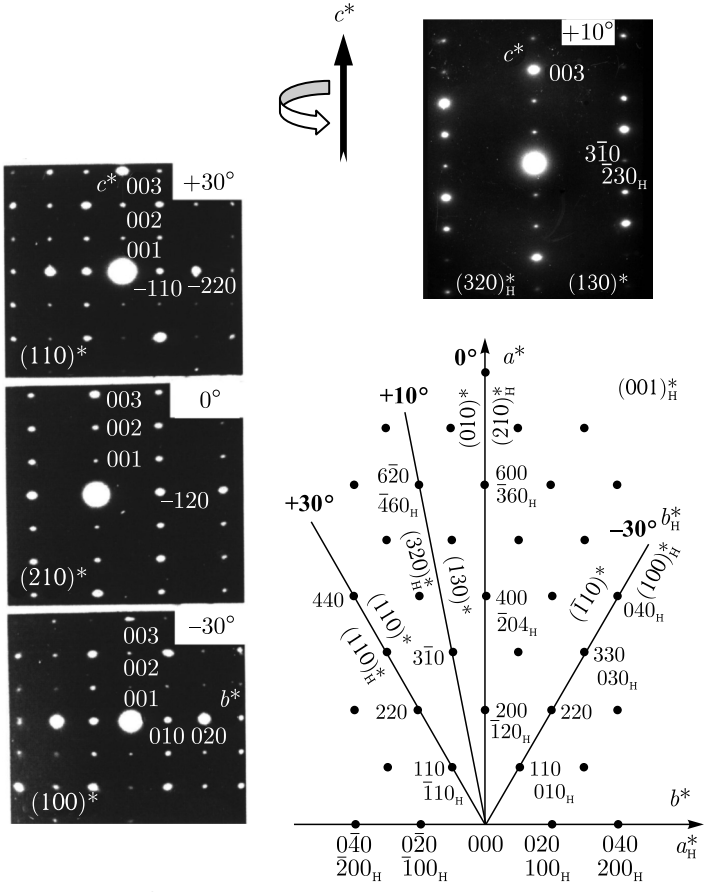


Рис. 2. Нингиоит. Серия электронограмм, полученная при наклоне микрокристалла вокруг оси c^* и схема их расшифровки: графическое построение плоскости, перпендикулярной оси вращения. (На схеме и правой МДК первоначальное индицирование проведено в ромбической сингонии; индекс Н относится к обозначениям в гексагональной сингонии.)

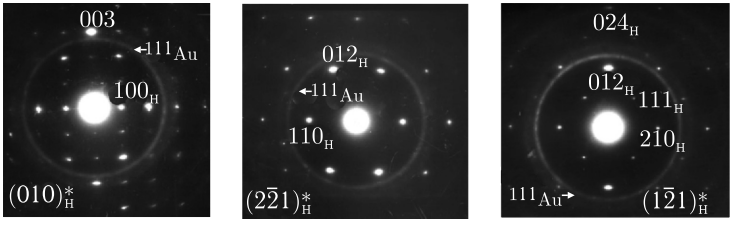


Рис. 3. Нингиоит. Точечные электронограммы с «внутренним» эталоном (напыленное на препарат золото)

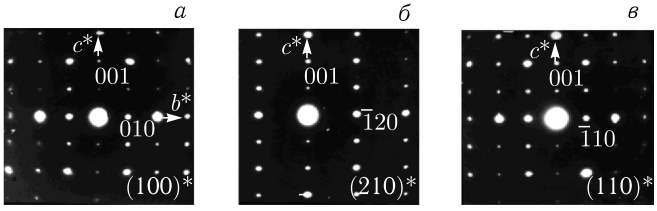


Рис. 4. Нингиоит. Серия электронограмм, полученная при повороте микрокристалла вокруг оси удлинения c^*: исходная МДК (*а*), последующие МДК получены через 30° и 60° (*б*, *в* — соответственно). Индицирование в гексагональной сингонии

замера межплоскостных расстояний использована съемка точечных электронограмм с «внутренним» эталоном (напыленное на препарат золото) (рис. 3).

Важную роль в доказательстве гексагональной симметрии нингиоита сыграл анализ интенсивностей рефлексов. Среди электронограмм, полученных при повороте кристаллов вокруг оси удлинения (c^*), через каждые 60° последовательно зафиксированы идентичные МДК (рис. 4). Эти плоскости обратной решетки идентичны как по геометрии расположения рефлексов, так и по интенсивности рефлексов с одинаковым значением d/n, что указывает на истинную гексагональную симметрию нингиоита.

Отсутствие погасаний рефлексов в гексагональной симметрии характеризует 8 пространственных групп: три группы дифракционного класса C_{6h} и пять — дифракционного класса D_{6h}. Одна из электронограмм, полученных при вращении вокруг оси c^* (рис. 2, справа), демонстрирует отсутствие плоскости симметрии m, перпендикулярной оси шестого порядка, что позволяет сократить число возможных пространственных групп до чеырех (из дифракционного класса D_{6h}): P622, $P6mm$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$. Симметрия расположения интенсивностей на этой электронограмме, отвечающей плоскости $(320)^*$, показывает, что здесь ось симметрии шестого порядка является инверсионной. Следовательно, структуру нингиоита характеризует одна из двух возможных групп симметрии $P\bar{6}m2$ или $P\bar{6}2m$.

Следует отметить, что на всех МДК нингиоита четко проявлены все рефлексы типа $000l$, однако при этом наблюдается резкое усиление рефлексов $000l$ с $l = 3n$, что является характерной дифракционной особенностью данного фосфата. Интенсивность рефлексов $000l$ с $l \neq 3n$ (не кратных 3) слабая. Учитывая, что своеобразная «чувствительность» (взаимодействие излучения с веществом) электронной дифракции примерно на 3 порядка выше рентгеновской, с высокой степенью вероятности можно предположить, что при традиционном рентгеновском исследовании эти слабые рефлексы будут отсутствовать. Тогда пространственная группа минерала будет определена как $P6_222$, что

соответствует изначально установленному (Muto et al., 1959) сходству рентгенограмм нингиоита и рабдофана.

Присутствие слабых рефлексов $000l$ можно объяснить проявлением вторичной дифракции, весьма вероятной в случае минералов, содержащих «тяжелые» элементы. Проявлению вторичной дифракции, кроме того, благоприятствует присутствие сильных отражений на МДК. Поскольку кристаллическая структура нингиоита еще не определена, то, условно, опираясь на гексагональную симметрию и близость параметров с гексагональным рабдофаном ($a = 6{,}98$; $c = 6{,}39$ Å), можно указывать пространственную группу нингиоита как $P6_222$, подчеркивая их принадлежность к единой минеральной группе (см. разд. 2, табл. 2.1).

Точечные МДК минералов более низких сингоний, *ромбической и моноклинной*, расшифровывались обычно с помощью геометрического построения теоретических сечений обратной решетки, для чего использовались экспериментальные данные.

3. *Расшифровка электронограмм минералов ромбической симметрии.* Приведенная здесь методика расшифровки МДК новооткрытого минерала вячеславита служит примером определения параметров ячейки для структур ромбической симметрии, с ортогональными координатными осями (рис. 5, 6).

МДК, фиксируемые при нормальном падении пучка электронов на препарат, наиболее часто отображали плоскость a^*c^* обратной решетки, что позволило считать соответствующую ей в прямой решетке плоскость (010) базисной.

Серии электронограмм, полученные при повороте отдельных частиц вокруг двух взаимно перпендикулярных координатных осей a и c в диапазоне углов от $-45°$ до $+50°$ (рис. 5 и 6 соответственно), позволили установить взаимную перпендикулярность всех трех осей минерала и сделать вывод о ромбической сингонии нового фосфата. Параметр b был рассчитан по средней величине трансляции b^* из расстояния в обратном пространстве между базисным и соответствующим ему на высоте $k = 1, 2, 3, \ldots$ пространственным рефлексом (с учетом кратности). Величина параметра b уточнена по ряду базальных отражений $0k0$ (см. рис. 5, МДК поворота на $+8°$). Параметры элементарной ячейки нового фосфата с учетом рентгеновских дифрактометрических данных (см. разд. 2): $a = 6{,}96 \pm 0{,}01$ Å, $b = 9{,}10 \pm 0{,}01$ Å, $c = 12{,}38 \pm 0{,}01$ Å.

Анализ электронограмм позволил установить следующие законы погасания: для рефлексов типа hkl — сумма индексов $h + k$ четная, для рефлексов типа $0kl$ — значение k четное; для $h0l$ — значения h и k четные; для $h00$ — h четное; для $0k0$ — k четное; для $00l$ — l четное. Отсюда следует, что пространственная группа минерала одна из следующих: $Cmcm$, $Cmc2_1$ или $C2cm$.

В предположении *ромбической симметрии* (ортогональности элементарной ячейки) автором рассчитывались параметры U^{4+}-фосфата лермонтовита (допуская возможное отклонение к моноклинности).

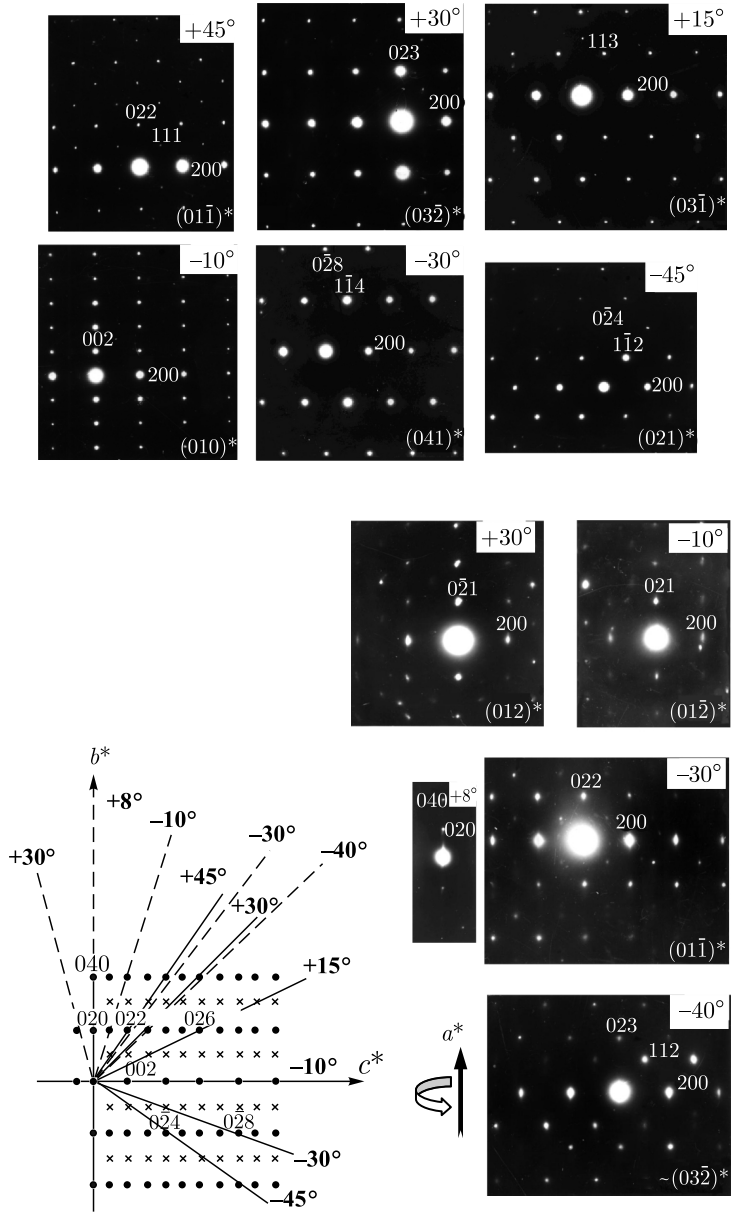


Рис. 5. Вячеславит. Серии электронограмм, полученных при повороте микрокристалла вокруг оси a^*, и схема их расшифровки. На схеме их положение в обратном пространстве (соответствующие сечения обратной решетки) отмечено сплошными линиями (серия вверху) и пунктиром (серия внизу)

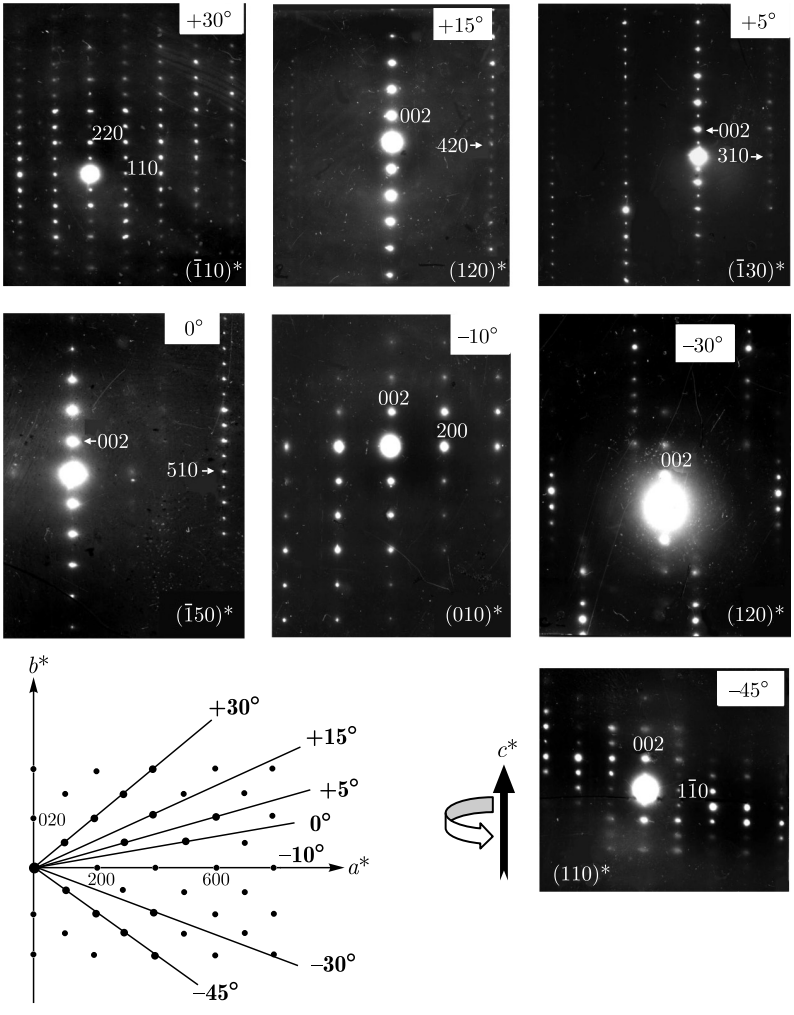


Рис. 6. Вячеславит. Серия электронограмм, полученных при повороте микрокристалла вокруг оси c^* и схема расшифровки. Расположение этих МДК (т. е. соответствующие сечения в обратном пространстве) показано на схеме сплошными линиями

Точечные МДК были получены от различных частиц, поскольку при обычном режиме работы ЭМ частицы минерала сохраняют способность дифрагировать не более 30–40 с. Полученный набор МДК был рассмотрен как две серии электронограмм, которые имеют по общему ряду рефлексов: $00l$ и $0k0$, соответственно. Методическая схема интерпретации точечных МДК лермонтовита приведена и подробно обсуждается в разд. 2.

Теоретическое построение плоскости обратной решетки использовано автором при изучении ромбического Y-силиката — кайнозита (Некрасов и др., 1987) и моноклинных минералов: браннерита (Иванова и др., 1982), карнотита (Белова и др., 1983), кокониноита (Белова, Дойникова и др., 1996).

4. *Расшифровка электронограмм минералов моноклинной симметрии.* Для кристаллов более низкой симметрии расчет электронограмм существенно усложняется, и экспериментальные (электронно-дифракционные) данные необходимо дополнять теоретическими построениями, привлекая литературные сведения. Автором применялись схематические построения предполагаемых координатных сечений или сечений, отвечающих спайности (или отдельности) минерала. Методы таких построений детально рассмотрены в работе автора (Иванова, 1982) и здесь приведены схематично.

Браннерит. На примере браннерита рассмотрена методическая схема расшифровки электронограмм кристалла моноклинной симметрии (рис. 7, 8) и дальнейшей трактовки полученных данных с кристаллохимической точки зрения. Определение параметров ячейки природного (непрогретого) браннерита проводилось автором (Иванова и др., 1982) в предположении неизвестности его структуры в естественном (метамиктизированном) состоянии, учитывая противоречивость и ограниченность доступных литературных данных.

Анализ геометрии всех полученных дифракционных картин не позволял считать сингонию минерала более высокой, чем моноклинная. Расчет параметров осуществлялся по серии электронограмм, которая соответствует повороту плоскости, секущей обратную решетку, вокруг одной из координатных осей. На всех снимках этой серии рефлексы находятся в рядах, перпендикулярных оси наклона; причем их расположение можно описать только в косоугольной системе координат, что свидетельствует о моноклинности изучаемого кристалла. Это позволяет вычислить значение параметра b по трансляции вдоль оси поворота (ось вращения микрокристалла). Угол моноклинности β был определен непосредственно по МДК, отражающей плоскость $(1\bar{1}0)^*$ (рис. 7 *г*), с использованием дополнительного построения, предложенного Б.Б. Звягиным (рис. 8 *а*, *в*). Ограниченное число электронограмм не позволяло по одним лишь экспериментальным данным с уверенностью воссоздать схему расположения дифракционных узлов в координатной плоскости a^*c^*. Поэтому, учитывая совпадение сингонии, угла моноклинности и параметра b с таковыми у синтетического аналога, автором были построены основные теоретические сечения обратной решетки минерала по параметрам синтетического браннерита. Хорошее совпадение эксперимента с графическими построениями указывает на идентичность параметров ячейки природного непрокаленного браннерита и его синтетического аналога.

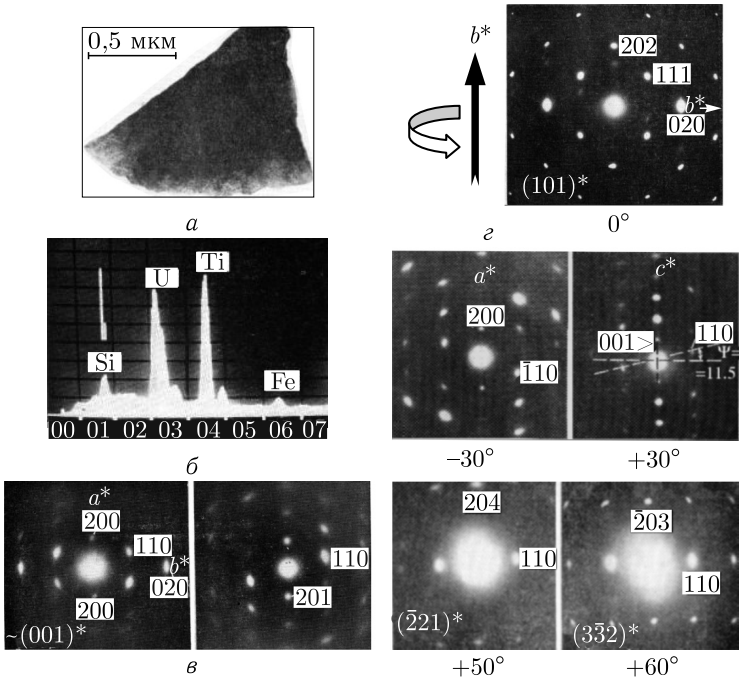


Рис. 7. Браннерит: *а* — изображение частицы минерала на просвет; *б* — ЭДС-спектр ее состава; *в* — электронограммы, отражающие сечения обратной решетки браннерита, близкие к (001)* и (11$\bar{2}$)* соответственно; *г* — серия электронограмм, полученных при различных углах наклона частицы (вокруг оси b^*) и отвечающих соответственно узловым плоскостям: 0° — близкое к (10$\bar{1}$)*, −30° — (001)*, +30° — (1$\bar{1}$0)*, +50° — (2$\bar{2}$1)*, +60° — (3$\bar{3}$2)*

Таким образом, с помощью МД электронов были получены структурные характеристики метамиктизированного браннерита в его естественном состоянии, тогда как обычно в минералогической практике для подобных исследований применяется предварительное прокаливание образца. Определенные методом МД параметры $a = 9{,}8$, $b = 3{,}8$, $c = 6{,}7$ Å, $\beta \approx 119°$ соответствуют моноклинной ячейке синтетического браннерита и ячейке изоструктурного ему титаната тория. Доказательство структурного подобия браннерита и синтетического $ThTi_2O_6$ основано на совпадении сингонии, угла моноклинности, параметра b и на сопоставлении (визуальном анализе) интенсивностей базального ряда $00l$ дифракционных рефлексов (Иванова и др., 1982).

Сходство структурных характеристик и кристаллохимических свойств U^{4+} и Th^{+4} позволяет говорить об изоструктурности синтетических UTi_2O_6 и $ThTi_2O_6$, и анализировать структуру браннерита, интерпретируя известные данные по его искусственным аналогам.

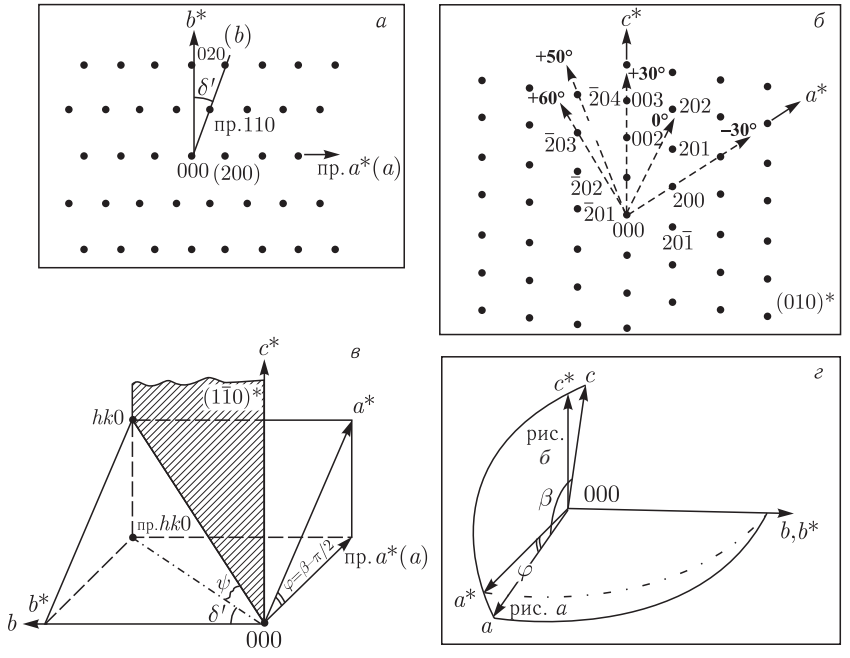


Рис. 8. Браннерит. Методическая схема расшифровки МДК моноклинного минерала (Иванова и др., 1982): *а* — схематическое изображение проекции плоскости (001)* обратной решетки на плоскость (001) прямой решетки браннерита, угол δ' измерен экспериментально по МДК плоскости $(1\bar{1}0)^*$ (см. рис. 7, +30°); *б* — схематическое изображение узловой плоскости (010)* обратной решетки браннерита (по литературным данным), пунктиром показано положение пересекающих ее под прямым углом плоскостей электронограмм (серия при повороте вокруг оси b^*); *в* — схема к определению угла моноклинности из сечения $(1\bar{1}0)^*$ по (Звягин, 1964); *г* — взаимное положение координатных осей прямой и обратной решетки в моноклинной сингонии, показывающее взаимосвязь схематических построений *а* и *б*

Структура синтетического $ThTi_2O_6$ (Ruh, Wadsley, 1966) сложена ступенчатыми слоями из идентичных октаэдров TiO_6 (рис. 9). В каждой ступеньке слоя октаэдры соединены попарно общим ребром, а эти пары связаны между собой вершинами вдоль оси *b*. Соседние ступеньки слоя смещены относительно друг друга по оси *b* на половину ячейки (1/2 диагонали октаэдра) и соединяются между собой таким образом, что каждый октаэдр одной ступеньки связан ребрами с двумя октаэдрами другой ступеньки. Этот слой Ti–O можно также представить как ассоциацию цепочек брукитового типа (жирная линия на схеме структуры, рис. 9). В проекции на плоскость (010) слой выглядит как ступенчатая цепочка из сдвоенных октаэдров (рис. 9).

Слои соединяются через атомы Th, расположенные в межслоевых октаэдрических позициях.

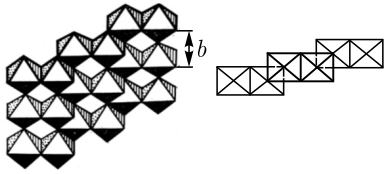


Рис. 9. Кристаллическая структура титаната тория $ThTi_2O_6$, изоструктурного браннериту (по данным Ruh, Wadsley, 1966)

Используя для обозначения мотива Ti–O структуры браннерита принцип координации O-вершин атомами Ti, предложенный Ю.А. Пятенко (Пятенко и др., 1976), получен структурный символ 1(1)–2(2)–3(3). Такая запись обозначает, что из 6 вершин октаэдра TiO_6 одна вершина (O_1) не обобщена, две O-вершины (O_2) принадлежат одновременно двум октаэдрам, а три оставшиеся (O_3) принадлежат одновременно трем октаэдрам каждая. Следовательно, на каждый атом Ti в структуре приходится 3 атома O, и слоистый Ti–O-мотив структуры браннерита характеризуется радикалом $[TiO_3]^{-2}$.

Таким образом, показано, что соответствующее номенклатуре наименование «титанат» урана точнее отражает кристаллохимическую сущность минерала, чем широко используемое в литературе при описании браннеритов понятие «сложный окисел» урана и титана (Иванова и др., 1982).

5. ***Построение теоретического сечения*** **(010)*** ***обратной решетки*** использовано автором при расшифровке электронограмм *моноклинного карнотита* (рис. 10). Объектом изучения были необычные для карнотита скрытокристаллические образования черного цвета (Белова и др., 1983). Поскольку световая оптика не позволила провести диагностику, минерал изучался как новый, т. е. неизвестный ранее.

Пластинчатые микрокристаллы этого минерала характеризуются точечной МДК, отвечающей плоскости спайности (001). Расчет проводился по серии точечных электронограмм, полученных при наклоне вокруг оси b (b^*) моноклинного кристалла карнотита. Из-за отсутствия сечений, по которым можно было бы надежно определить угол моноклинности, автором было использовано *теоретическое построение* схемы плоскости (010)*, перпендикулярной оси наклона (рис. 10). Учитывая обезвоживание минералов в условиях вакуума электронного микроскопа, для теоретических построений за основу взяты известные параметры безводного синтетического аналога карнотита. Далее порядок расшифровки был направлен на выяснение степени соответствия экспериментальных данных модельной структуре безводного синте-

тического аналога карнотита. Установлено совпадение рассчитанных и экспериментально полученных межплоскостных расстояний d_{hkl}, а также экспериментальных и теоретических значений углов между последовательными сечениями обратной решетки, что позволило надежно диагностировать карнотит. Определенные по МДК значения: $d_{010} = 8{,}4$, $d_{100} = 10{,}5$, $d_{00l} = 6{,}4/l$ Å, $\beta \approx 114°$ — послужили основой для определения минерала в его скрытокристаллической модификации.

Методической трудностью при графическом способе определения параметров является объемная протяженность узлов обратной решетки. Плоскость, соответствующая электронограмме, может пересекать дифракционный узел в некотором угловом диапазоне; следовательно, вычисленная величина параметра будет иметь некоторый разброс значений. Поэтому желательно уточнение величины параметра по рефлексам, лежащим на соответствующей координатной оси (так называемые базальные рефлексы).

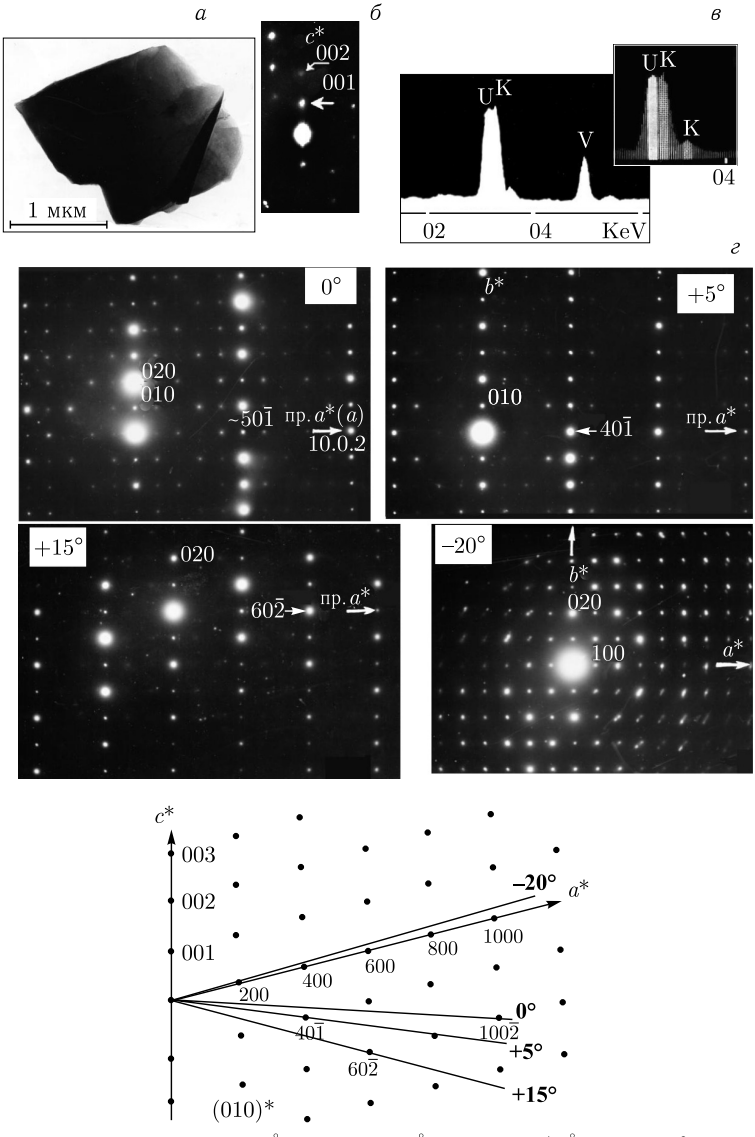
В настоящее время как отечественными, так и зарубежными исследователями широко применяется компьютерное построение геометрических схем расположения рефлексов электронной дифракции.

Возможно и компьютерное моделирование электронограмм, т. е. заданных плоскостей обратной решетки кристаллических структур, с учетом интенсивностей (веса) отражений, для предполагаемой структуры.

Анализ интенсивностей рефлексов электронной дифракции в настоящей работе проводился на качественном уровне — по визуальной оценке. Так, анализ интенсивностей базального ряда использован для доказательства структурного подобия браннерита и синтетического титаната тория (см. выше). Кроме того, качественная оценка интенсивностей использовалась в методическом приеме, который применен для анализа точечных электронограмм минералов с большими (>10 Å) параметрами.

Расшифровка точечных МДК минералов с большими параметрами. При МД-изучении минералов с «большими» (>10 Å) параметрами элементарной ячейки и без явно выраженной спайности весьма сложно получить электронограммы, строго отвечающие определенным плоскостям обратной решетки. Для таких минералов, даже при ортогональности осей, симметрия точечных электронограмм, вследствие произвольной ориентировки, носит обычно косоугольный характер. Методический прием, облегчающий в этом случае диагностику неизвестной фазы, был применен автором при изучении минерала ромбической сингонии (Некрасов, Дойникова и др., 1987).

Изучался минерал, для которого сначала были известны только основные элементы состава (Si, Y). Из большой серии электронограмм, полученных при разных наклонах микрокристалла, лишь единичные МДК можно было отнести к ортогональной симметрии. Поэтому на начальном этапе расшифровки была проведена качественная оценка



$d_{010} = 8{,}4$ Å, $d_{100} = 10{,}5$ Å, $d_{001} = 6{,}4/l$ Å; $\beta \approx 114°$

Рис. 10. Методическая схема АПЭМ-исследования моноклинного карнотита (Иванова, 1982): *а* — ПЭМ-изображение пластинчатой частицы, *б* — базальные рефлексы от ее загиба; *в* — спектр состава и его фрагмент; *г* — серия электронограмм от частицы, полученных при наклоне частицы на +5°, +15°, −20°, отвечающая вращению секущей плоскости (в обратном пространстве) вокруг оси b^* (*b*); *д* — графическое построение плоскости $(010)^*$ для расшифровки этой серии электронограмм

всех МДК. Для дальнейшей обработки выбирались электронограммы с геометрически симметричной сеткой рефлексов и с симметричным распределением интенсивностей. По этим МДК были вычислены межплоскостные расстояния d близких к центру рефлексов с визуальной оценкой интенсивностей. Этот набор d_{hkl} использовался для качественной предварительной диагностики минерала по рентгеновским таблицам ASTM, что позволило среди множества соединений, близких по составу, предположительно выбрать фазу: в нашем случае был выбран ромбический Y-силикат — кайнозит. На втором этапе с учетом табличных данных выполнена непосредственная расшифровка: индицирование, расчет углов между рефлексами, сопоставление расчетных и экспериментальных углов между МДК. Установлено однозначное соответствие каждой полученной дифракционной картины решетке кайнозита. Определены параметры элементарной ячейки: $a = 13{,}13 \pm 0{,}02$, $b = 14{,}25 \pm 0{,}04$, $c = 6{,}71 \pm 0{,}03$ Å. Уточнено приведенное в ASTM значение параметра a кайнозита (непосредственно по координатному ряду $h00$ отражений) и индицирование рефлексов. В данном случае только дифракционная ПЭМ позволила диагностировать Y-минерал, найденный в СССР впервые (Некрасов и др., 1987).

6. *Методические трудности изучения минералов урана*

1. Диагностику минералов урана методами электронной дифракции осложняют явления *вторичной дифракции*, что обусловлено некогерентностью рассеяния лучей в кристалле и выражается в проявлении на дифракционных картинах рефлексов, запрещенных законом погасания. Основной причиной проявления вторичной дифракции является вхождение в структуру изучаемых минералов тяжелого элемента — урана, что в значительно большей степени, чем для других минералов при аналогичных толщинах частиц, усиливает эффект динамического рассеяния.

2. Диагностику урановых минералов осложняет также *фазовое преобразование* ряда минеральных фаз (обычно слоистых водосодержащих) *под пучком электронов*. В работе (Иванова, 1982) изучено явление фазового превращения фосфата уранила (урановой слюдки) в оксид урана в условиях вакуума микроскопа. (Ранее все случаи твердофазовых преобразований в условиях электронного микроскопа, описанные в литературе, относились только к минералам группы оксидов и гидроксидов Fe, Al, Ca, Si и др.) На различных стадиях постепенного преобразования метаотенита в уранинит контролировался элементный состав частицы, облучаемой пучком электронов. Установлено, что при полном исчезновении точечных рефлексов слюдки, когда фиксируется только кольцевая дифракционная картина уранинита, облучаемые частицы сохраняют очертания и состав исходной слюдки, хотя по существу являются уже агрегатом мельчайших кристаллитов уранинита. Элементы, оставшиеся в таких частицах уранинита

от исходного состава слюдки (P, As, Ca и др.), могут быть удалены последующим более сильным облучением (что приводит к переплавлению вещества в пределах очертаний частицы) (Иванова и др., 1979; Белова, Иванова и др., 1981).

3. К методическим трудностям можно отнести *особенности МДК слоистых минералов*, характерные для минералов *с совершенной спайностью*: урановых слюдок и слоистых силикатов. В результате препарирования получается текстурированный суспензионный препарат с преобладающей ориентировкой микропластинок на подложке. В этом случае набор кольцевых дифракционных рефлексов, который обусловлен лишь азимутальным разворотом микрочастиц, не будет полным. Отсутствовать будут некоторые разрешенные законом погасания рефлексы, характеризующие периодичность структуры в направлении падающего луча, т. е. по нормали к слоистости (со значениями $l \neq 0$).

В этом случае незаменима методика съемки МДК от загибов по краям микропластинок (Горшков, 1970). Она применяется, когда в препарате практически все частицы расположены перпендикулярно пучку электронов и обычным путем невозможно получить дифракционную информацию о слоевой периодичности структуры. *Методика* получения *базальных рефлексов от загнутого края*, разработанная А.И. Горшковым (1970), до сих пор широко востребована для исследования слабо окристаллизованных минералов со слоистой структурой. Если в составе минерала присутствует межслоевая вода, то используется сочетание микродифракции с рентгеновской дифрактометрией. Примерами использования анализа интенсивностей базальных рефлексов для исследования структур слабоокристаллизованных дисперсных минералов являются многочисленные работы А.И. Горшкова, в соавторстве с В.А. Дрицем и др., посвященные изучению Fe–Mn-минералов. Данная методика применялась автором при выше описанном МД-исследовании черного карнотита — ванадиевой U-слюдки.

1.2. Возможности анализа состава в электронной микроскопии

Современный уровень исследований предполагает оснащение как просвечивающих, так и сканирующих ЭМ спектрометрами анализа химического состава. В электронных микроскопах в настоящее время используются, главным образом, энергодисперсионные спектрометры (ЭДС) с дисперсией регистрируемого излучения по энергиям (Kevex, Link и др.). С применением ЭДС возможно наблюдение на экране сразу всего спектра элементов, входящих в состав минерала и регистрация всех элементов в диапазоне от Be (для современных детекторов) до U.

ЭДС отличаются экспрессностью: время количественного анализа 50–100 с, а качественного — несколько секунд. Предел обнаружения — 0,1 вес.% для тяжелых, и 0,01% для легких элементов. Разрешение изображения в BSE режиме отраженных электронов (т.е. контраст в зависимости от среднего атомного номера Z) — 0,1 Z.

С помощью ЭДС в ПЭМ можно проводить полуколичественный анализ частиц размером порядка 1 мкм (в лучшем случае, долей микрона). Для количественного анализа в ПЭМ нижняя граница размера анализируемых частиц определяется чувствительностью и диаметром зонда.

При изучении состава массивных образцов ЭД-спектрометром локальность анализа (1–7 мкм^3) зависит от среднего атомного номера (Z) образца. Все методики количественного микроанализа основаны на возможности использования эталонов. Возможен качественный и количественный анализ в точке и по площади, а также анализ распределения элементов по профилю или по площади. Анализ «в точке» предполагает анализ определенного объема, который занимает область возбуждения от падающего пучка электронов. В зависимости от элементного состава минерала, глубина области возбуждения изменяется в пределах нескольких кубических микрон. В случае тонких минеральных частиц (при анализе в АПЭМ, на просвет) очевидно, что возбуждаемый объем меньше, чем в массивном образце (при анализе в АСЭМ). Расчет основан на определении соотношения интенсивностей рентгеновского излучения элемента в образце и эталоне.

В случае анализа по площади различие в содержании элемента на отдельных участках фиксируется как различие в среднем числе точек, приходящихся на единицу площади. Изображение в рентгеновском характеристическом излучении дает качественную информацию об относительном распределении элемента в пределах сканируемой площади. Визуально на изображении можно различать только существенные изменения в содержании элемента. Принципы электронно-зондового анализа, методика рентгеноспектральных измерений и их интерпретация подробно рассмотрены в работах (Васичев, 1977; Практическая растровая электронная микроскопия, 1978; Рид, 1979 и др.).

Анализ состава в АПЭМ наиболее информативен для минералогических исследований мельчайших частиц вещества, поскольку дополняет дифракционные характеристики. Метод ЭДС-анализа в сочетании с МД позволяет получить необходимый для надежной диагностики набор кристаллохимических данных для одной и той же частицы микронного размера.

Элементный *анализ состава* в АПЭМ осуществляется на тонких (до 0,1 мкм), однородных на просвет минеральных частицах, которые отдельно, изолированно друг от друга, лежат на подложке суспензионного препарата. Для исключения влияния соседних частиц на спектральные характеристики состава суспензионный препарат должен быть достаточно разреженным. Локальность анализа определяется

либо диаметром пучка (от $\sim$ 1 мкм до 50–5 Å в современных моделях), либо размером самой частицы, если она меньше диаметра зонда. Зона анализа «практически полностью совпадает с зоной микродифракционных исследований» (Мохов, 1987) и может достигать $n \cdot 10$ Å. Осуществление количественного анализа для тонких объектов (на просвет) методически сильно отличается от анализа массивных образцов, поэтому и сам метод был разработан значительно позже. Независимо друг от друга это было сделано зарубежными (Cliff, Lorimer, 1975) и отечественными (Мохов, Цепин, 1979, 1980) специалистами. При исследовании минералов обычно выбираются гомогенные эталоны со средним атомным номером входящих в них элементов, близким к среднему атомному номеру исследуемых объектов. В качестве эталона используется минерал с тем же набором и близким содержанием элементов, что и в исследуемом объекте. Это позволяет избежать расчета различных поправок и через переходные коэффициенты определить относительные массовые содержания элементов в исследуемом объекте. Такой методический прием дает возможность выполнять количественный микрозондовый анализ тонких минеральных частиц (Мохов, 1986).

Необходимо иметь в виду, что при анализе тонких частиц на просвет, по существующим сейчас методикам, количественный расчет возможен только в условиях нормирования интенсивностей характеристического спектра, т. е. получаемый элементный состав всегда нормирован до 100 %. Количественный анализ в АПЭМ с использованием ЭДС является наиболее локальным из всех ныне существующих (Мохов, 1986). Отмечается (Мохов, Цепин, 1980), что количественный анализ тонких частиц требует специального экспериментального исследования и значительных временных затрат.

Следует оговориться, что чувствительность ЭД-спектрометров все же недостаточно высока. Однако они незаменимы для изучения дисперсных выделений минерального вещества, в том числе и рыхлых урановых руд.

Просвечивающие микроскопы лишь немного позже, чем сканирующие стали оснащаться спектрометрами, однако и до настоящего времени АПЭМ не получили широкого распространения. Причина, прежде всего, в сложности проведения эксперимента, поскольку отсутствует автоматизация исследований; каждый из методов АПЭМ (микродифракция, высокое разрешение, фазовый контраст, вакуумное декорирование, количественный анализ состава) требует индивидуального подхода, как к проведению съемки, так и к обработке результатов.

Методические примечания

Многолетняя практика работы на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе позволила обобщить некоторые методические особенности исследования дисперсных урановых минералов.

1. Выше уже говорилось о проявление эффектов вторичной дифракции. В большинстве случаев это связано с проявлением рефлексов, запрещенных законами погасаний. Так, например, в случае коффинита (пр. гр. $I4_1/amd$) могут появляться запрещенные рефлексы 002, а в случае нингиоита (пр. гр. $P6_222$) — рефлексы $000l$ с $l \neq 3n$. Связывать появление этих рефлексов с эффектом вторичной дифракции позволяют их слабая интенсивность по сравнению со всеми другими рефлексами МДК, а также присутствие в структуре минералов тяжелого элемента (урана). Реже вторичная дифракция проявляется в «нивелировании» интенсивностей точечной картины дифракции: ослабление сильных и усиление слабых рефлексов. Вторичные дифракционные эффекты исчезают при небольшом (несколько градусов) наклоне кристалла.

2. В составе гидрогенных урановых руд нередко присутствует плохо окристаллизованный рентгеноаморфный уранинит. Эта рудная фаза будет «утеряна» при определении минерального состава с помощью одной лишь рентгенографии. Такая ошибка имела место при диагностике состава руд Чу-Сарысуйской рудной провинции как монокоффинитовых. Для полной диагностики минерального состава тонкодисперсных экзогенных руд незаменимы методы ПЭМ с их аналитическими возможностями.

3. Опыт изучения урановых минералов показывает, что при диспергировании образцов в процессе приготовления суспензионных препаратов хорошо окристаллизованные разновидности оксидов урана значительно быстрее опускаются на дно пробирки по сравнению с менее раскристаллизованными или другими урановыми минералами. Чтобы исключить ошибки диагностики («недоопределение» одной из фаз), необходимо исследовать как осадок, так и взвесь суспензии.

4. Целесообразно проводить анализ состава в АПЭМ уже после съемки МДК с изучаемой минеральной частицы, поскольку за время анализа изучаемая частица претерпевает длительное (до 3 мин) термическое воздействие пучком. Если минерал структурно неустойчив (или структура ослаблена процессами растворения, замещения), может наблюдаться ухудшение дифракционной картины, вплоть до полного ее исчезновения.

Глава 2

ВОЗМОЖНОСТИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОВ

Сканирующая ЭМ (СЭМ) предназначена для изучения массивных образцов и использует отраженные и рассеянные лучи, возникающие при взаимодействии пучка электронов с объектом. В основе метода лежит телевизионный принцип сканирования поверхности электронным лучом. Взаимодействие электронов луча с твердым веществом образца вызывает различные типы излучения и, соответственно, обусловливает различные методики исследования сканирующей ЭМ (анализ состава, фазовый и магнитный контраст, катодолюминесценция и др.).

Более 30 лет назад микроскопы начали оснащаться аналитическими приставками — спектрометрами (ЭДС), и сейчас аналитическая СЭМ (АСЭМ) уже стала нормой. Чаще всего АСЭМ применяется для объемных неполированных объектов, при этом изучаются морфологические особенности, детали микрорельефа, взаимоотношения минеральных фаз. При работе с объемными объектами, когда целостность образца не нарушена препарированием, минералы наблюдаются и изучаются в их естественном природном взаимоотношении, при увеличении 20–150 тысяч и с разрешением 100–150 Å (в современных моделях 10 Å). В случае рельефных образцов для фазовой диагностики в АСЭМ используется *качественный* анализ состава.

Количественный анализ состава минерального вещества возможен лишь в случае полированной поверхности образца (аншлиф). Для плохо проводящих минеральных образцов необходимо предварительное напыление тонкой пленки проводящего вещества, обеспечивающего стекание статического заряда поверхности, вызванного потоком электронов. Напыляется обычно графит, алюминий, золото.

Следует учитывать, что при использовании лишь количественного анализа диагностика минеральных фаз может быть неоднозначной, например в случае существования полиморфных модификаций или близких по составу минералов. Когда методами АСЭМ исследуются микронные выделения минералов (в полированных образцах), всегда остается открытым вопрос соответствия определяемого состава изучаемой фазе, поскольку нельзя полностью исключить вклад окружающей матрицы. В этом случае на первый план при диагностике вновь выходят дифракционные методы просвечивающей ЭМ.

2.1. Сравнение аналитических возможностей электронной микроскопии и РСМА

В аналитической ЭМ химический анализ осуществляется так же, как и в рентгеноспектральном микроанализе (РСМА). Проводятся измерения интенсивности рентгеновского характеристического излучения в индивидуальном для каждого элемента диапазоне длин волн или энергий. Методические вопросы проведения качественного и количественного анализа подробно описаны в литературе (Рид, 1979).

Для сравнения возможностей анализа состава минералов в аналитической ЭМ и зондового анализа в РСМА необходимо сравнить разные типы спектрометров, которые, соответственно способу регистрации излучения, разделяются на два типа: *волновые* (волно-дисперсионный спектрометр — ВДС) и *энергодисперсионные* (ЭДС). В ЭМ в настоящее время используются, преимущественно ЭДС (Kevex, Link и др.) а в микрозондах, широко известных в минералогии, — волновые спектрометры (Cameka, Camebax и др.). В спектрометрах с дисперсией по длине волны рентгеноспектральные измерения регистрируемого излучения проводятся с помощью кристалл-дифракционного спектрометра (КДС). В спектрометрах с дисперсией регистрируемого излучения по энергиям, ЭДС, рентгеновское излучение регистрируется полупроводниковым детектором (ППД). Принципы работы этих двух типов спектрометров применительно к решению задач минералогии очень удачно рассмотрены М.И. Лапиной в тексте информационной страницы о лаборатории кристаллохимии минералов в интернет-сайте ИГЕМ РАН (www.igem.ru).

Оба типа спектрометров способны регистрировать все элементы в диапазоне от Be до U. В случае ЭДС возможно наблюдение на экране сразу всего набора (спектра) элементов, входящих в состав минерала, что невозможно для ВДС. При использовании ЭДС для количественного анализа особенно высоки требования к качеству полировки.

ЭДС выгодно отличаются экспрессностью количественного анализа (50–100 с). Однако из-за более низкого отношения пик/фон ЭДС существенно уступают волновым спектрометрам в чувствительности. Энергетическое разрешение ЭДС значительно хуже, чем ВДС, что осложняет анализ при низких концентрациях элементов и при наложении пиков. Микрозондовый ВДС позволяет проводить качественный и количественный анализы химического состава минералов с объемной локальностью в несколько кубических микрометров (n·мкм^3). Минимальная масса вещества, которую можно обнаружить методом РСМА (абсолютная чувствительность), составляет 10^{-9}–10^{-15} г. Относительная чувствительность, определяющая минимальное содержание элемента, при равномерном его распределении в минерале, находится в интервале 0,1–0,001 % в зависимости от элемента и условий анализа (Авдонин, 1985). Для ВДС полный анализ спектра обычно занимает

5–20 мин. Высокая спектральная дисперсия волновых спектрометров сводит к минимуму наложение спектральных линий друг на друга.

Эти два типа спектрометров обладают близкой чувствительностью лишь в тех областях спектра, где пики элементов (спектральные линии) легко разделяются. Лишь в этих областях спектра корректно сопоставление пределов обнаружения при количественном анализе элементов: для ЭДС до десятых долей процента ($n.0$–$0.n$ мас. %), для ВДС обычно до сотых долей процента ($0.n$–$0.0n$ мас. %). Оба типа спектрометров допускают качественный и количественный анализ в точке и по площади, а также получение картин распределения элементов по площади или по профилю. Более низкие (на порядок, по сравнению с микрозондом) токи в АЭМ меньше нагревают образец и поэтому позволяют изучать более широкий круг объектов (водосодержащие, «сгорающие» под пучком и т. п.).

Приведенное выше сравнение спектрометров относится к изучению массивных полированных образцов методами РСМА и АСЭМ. В случае порошкообразных объектов (например, образцы экзогенных урановых руд) корректный количественный анализ возможен лишь для материала, плотно запрессованного в специальную кювету.

Оценка эффективности использования метода РСМА, основанная на опыте изучения урановых минералов, приведена в работе (Авдонин, 1985). Показано, что при исследовании уранового минералообразования зоны окисления метод РСМА не позволяет однозначно решить вопрос о форме нахождения урана в тонкодисперсных минералах (т. е. установить, сорбированная она или собственно минеральная). Причиной является недостаточно высокое пространственное разрешение зонда, не позволяющее выделить самостоятельные минеральные фазы урана в среде дисперсных минералов.

Глава 3

ВКЛАД ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИИ УРАНА

Урановые руды нередко являются трудными объектами для традиционных минералогических методов диагностики (оптического, рентгенофазового, микрозондового анализа и др.) по причине тонкой дисперсности или метамиктности вещества. Исследование тонкодисперсной урановой минерализации часто затруднено крайне малым количеством рудной фазы. Значительный прогресс в минералогии урана был достигнут за последние 20–25 лет благодаря использованию высоколокальных методов электронной микроскопии, которые традиционно развивались в институтах ИГЕМ РАН и ВИМС. Успехи в изучении сложной урановой минерализации, достигнутые в ЭМ-лабораториях этих институтов, послужили предпосылкой и стимулом для создания в конце 70-х годов электронно-микроскопических ячеек в производственных организациях.

Первые опыты ЭМ-изучения минералов урана в ИГЕМе были связаны с изучением морфологии частиц методом суспензий (Грицаенко и др., 1961) и с методом реплик (Белова, Фролова, 1960; Белова и др., 1976). В развитие последнего метода в ВИМСе для изучения радиоактивных минералов и руд была разработана принципиально новая методика — *электронномикроскопическая микроавторадиография* (ЭМАР), — развивающая ранее известную контрастную радиографию. Начиная с 70-х годов ЭМАР являлся эффективной методикой для визуализации распределения радиоактивных элементов в образце. С помощью ЭМАР было установлено, что основная масса радиоактивных элементов (РАЭ) в гиалите (разновидность опала) распределена неравномерно и связана с ним механически. РАЭ в гиалите находятся в собственной минеральной форме, которая представлена оксидами U^{4+} и Th, фосфатами U^{6+} или аморфными образованиями (Сидоренко и др., 1986). Установлено, что РАЭ в природных флюоритах также связаны с решеткой минерала-хозяина механически: сорбированы дефектами решетки и стенками микротрещин (Дубинчук и др., 1996).

Детальное описание новых способов препарирования урановых и урансодержащих минералов и руд, в том числе методики ЭМАР, приведено в книге Сидоренко и др. (1986); представлен метод препарирования рыхлых пористых образцов для изучения их методом реплик; рассмотрена техника ионного утонения (травления) и ультрамикротомирования, что позволяет получать срезы минералов толщиной 10–100 нм. Для изучения слабо сцементированных, рыхлых рудных образцов разработаны специальные методы фиксации матрицы образца

(Дубинчук и др., 1990). В монографии (Сидоренко и др., 1986) предложен также рациональный комплекс ЭМ-методов для исследования урановых руд (определения форм нахождения урана в минералах, рудах и технологических пробах), рассмотрен метод МД-исследования урановых минералов. С привлечением МД-метода определена структура мельчайших кристаллитов коффинита (R-фактор = 0,04). Используя этот метод, авторы убедительно, как кажется, поставили точку в многолетнем научном споре о примитивизации ГЦК-решетки оксида урана в результате окисления. Доказано, что разрушение UO_2 идет без образования примитивной промежуточной фазы, а причиной снижения симметрии элементарной ячейки является ошибочное индицирование кольцевых МДК-минерала. В указанной монографии подчеркнута решающая роль АПЭМ при контроле технологического процесса извлечения урана.

Изучение методом реплик титаната урана браннерита (Дубинчук, Беляевская, 1975) выявило различные типы поверхности на сколе его метамиктных кристаллов и, в том числе, участки с четко выраженными кристаллами (до 2–4 мкм) или их агрегатами. Отмечено, что всегда возможно найти участки, где извлеченные на реплику частицы браннерита демонстрируют точечные монокристальные МДК. Это подтвердилось при изучении автором браннерита методом МД (Иванова и др., 1982).

Метод реплик, применяемый для изучения микроморфологии урановых и урансодержащих минералов в работах В.Т. Дубинчука с соавторами (1981, 1990, 1996), В.С. Гайдуковой (1983), Г.А. Сидоренко с соавторами (1986), до настоящего времени широко используется и позволяет получать важную, недоступную другим методам информацию о минералообразовании урана. Так, исследование рядовых руд пластово-инфильтрационного месторождения, проведенное с помощью ПЭМ, не только выявило форму урановой минерализации, но и позволило получить генетическую информацию о характере накопления и отложения урана в рудной залежи (Дубинчук и др., 1990). Признаки растворения рудных минералов в рудах инфильтрационных месторождений, установленные с помощью реплик, убедительно свидетельствуют о процессах перераспределения урановой минерализации, что полностью соответствует данным других методов (радиохимического, изотопного) и теории пластово-инфильтрационного рудообразования.

Работа по сравнительному изучению ургитов и гидронастуранов (Дубинчук и др., 1981) является ярким примером эффективности использования ЭМ-методов (микродифракция и микрозондовый анализ) в их сочетании с другими структурными методами исследования (электронографией, рентгенографией, термическим анализом, ИК-спектроскопией). Установлено, что гидронастураны представляют собой промежуточную форму изменения (окисления) уранинита до полной его аморфизации, завершающейся образованием ургита. Авторами сделан вывод, важный для понимания гипергенной мине-

ралогии урана: формированию кристаллических гидроксидов уранила предшествует аморфизация первичных оксидов урана.

Многолетний опыт ЭМ-изучения дисперсных экзогенных урановых руд из различных месторождений обобщен в статье (Дубинчук и др., 1990). Многочисленные изученные образцы подразделяются на три типа месторождений (ураноугольные, «песчаникового типа», палеоруслоные), которые объединены общей природой рудообразующих инфильтрационных процессов. Авторами выявлены сходные формы выделения и близкий для всех объектов состав рудных минералов, что позволило сделать вывод о генетической однотипности, принципиальном сходстве и общности рудного минералообразования; по данным ЭМАР отчетливо установлена безминеральная (сорбированная) форма концентрирования урана, приуроченная к поверхности глинистых минералов и полевых шпатов.

Наиболее важные результаты исследования урановой минерализации представлены в материалах крупнейшего за последние 30 лет международного совещания «УРАН-2000» (Уран России, 2002). В работах (Остроумов и др., 2002; Скоробогатова, 2002; Бахур и др., 2002) отмечена важная роль ЭМ в комплексе минералогических методов.

В последние годы с новой точки зрения возродился интерес к минералогии урана. После обширных исследований 40-х 50-х годов вновь возрос интерес к уранините как к аналогу UO_2 в отработанном ядерном топливе (ОЯТ). Так, работа (Janeczek et. al., 1993) посвящена изучению ранних стадий окисления уранинита. Постановка задачи рассматривается авторами как часть фундаментальной проблемы уранинитовой минералогии, связанной с определением предела, до которого уранинит является аналогом синтетического UO_2 по химическим и коррозионным свойствам. Для проведения исследований привлечен широкий комплекс кристаллохимических методов, включающий рентгеновскую дифрактометрию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и детальные исследования методами аналитической электронной микроскопии (с использованием дифракции электронов, ВДС- и ЭДС-анализа). Были изучены образцы уранинитов из месторождения Сигар Лейк, Канада. Анализ литературы и собственные результаты не позволили авторам, вопреки их ожиданиям, получить доказательства природного происхождения тетрагонального оксида урана U_3O_7; сделаны выводы, что опубликованные находки U_3O_7 являются смесями «изометричных уранинитов слегка различных составов».

В настоящее время развиваются исследования, связанные с вопросами захоронения ядерного топлива, при этом пристальное внимание в исследованиях вещества обращается на вторичные минералы урана. Изучается преобразование минералов урана при выветривании (например, Finch et al., 1992; Isobe et al., 1992 и др.), систематизируются и пополняются данные по кристаллохимии минералов уранила (Stohl, Smith, 1981; Burns et al., 1996; Locock, Burns, 2002; Бернс, 2003; Хотторн, 2003; и др.). Повышение интереса к гипергенным минералам

урана (главным образом, к минералам уранила U^{6+}), связано с рассмотрением процессов преобразования первичных рудных минералов как прообраза поведения захороненных РАО. В этом свете вновь приобретает актуальность исследование гипергенного минералообразования урана и кор выветривания урановых руд. Экологические исследования по данной проблеме требуют изучения современного минералообразования и, следовательно, изучения дисперсного минерального вещества в малых количествах, что возможно лишь при использовании методов АПЭМ.

В последнее десятилетие при изучении минералов урана зарубежными исследователями все шире используется аналитическая сканирующая электронная микроскопия. Первый опыт ее применения был скорее иллюстративным, как в работах М. Дельена (Deliens, Piret, 1977, $1985_{1,2}$), где была показана морфология выделений вторичных фосфатов урана (алюмо-уранилфосфаты), слишком мелких для разрешения световой оптики. С конца 80-х годов. М. Шармова и Б. Шарм с коллективом соавторов проводят исследования урановых минералов в рудах Северной Богемии, Чехия, с помощью АСЭМ (Scharm, 1993; Scharm et al., 1994; Scharmova et al., 1993; Scharmova, Scharm, 1994). В публикациях, посвященных изучению Th–U-фосфатов, представлены находки наиболее крупных из всех известных на настоящее время кристаллов нингиоита (20–40 микрон); приведены результаты анализа его состава.

Новые данные

Изучение дисперсных минералов урана с использованием оптимального комплекса АПЭМ методов, а также разработка методик расшифровки МДК выполнялись в соавторстве с Л.Н. Беловой, А.И. Горшковым, А.В. Сивцовым. Полученные результаты послужили основой исследования гипергенной урановой минерализации и позволили прийти к целому ряду *минералогических открытий*, полученных при участии автора.

• Открыт новый фосфатный (нингиоитовый) тип ураново-рудной минерализации.

• В результате детального исследования черневой урановой минерализации АПЭМ- методами открыто новое минеральное семейство (надгруппа) — фосфаты четырехвалентного урана U^{4+}. Семейство состоит из представителей различных минеральных групп и объединено близкими условиями образования в восстановительной зоне гипергенеза. До наших исследований был известен единственный фосфат U^{4+}, нингиоит, который считался минералогической редкостью.

• Открыты две новые группы минералов урана: 1) группа лермонтовита — фосфаты U^{4+}; 2) группа кокониноита — сульфофосфаты алюмо-уранила (Дойникова, Сидоренко, 2006).

• В минеральную группу лермонтовита, индивидуальность которого ранее подвергалась сомнению и была доказана методами АПЭМ

(Мелков и др., 1983), отнесены открытые нами два новых урановых минерала — фосфаты U^{4+} вячеславит и урфоит (Белова и др., 1998).

• В группу кокониноита, кроме самого вида, давшего название группе, включены еще мороит, фуронгит и сяндзянит (Белова и др., 1993, Belova et al., 1994). Основанием для объединения этих минералов в единую минеральную группу послужили сходные оптические характеристики, близость состава, подобие элементарных ячеек структуры (симметрия и параметры), а также общность условий образования вблизи границы окислительной и восстановительной зон гипергенеза. Установлен широкий изоморфизм Al, Fe, Cr в составе кокониноита (Белова и др., 1993; Дойникова, Сидоренко, 2006).

АПЭМ-изучение дисперсных фосфатов урана привело к открытию новых минеральных разновидностей: железосодержащей разности U^{4+}-фосфата – Fe-нингиоита и чисто Al-разности уранилфосфата — Al-кокониноита (Белова, Дойникова и др., 1996). Открыта новая минеральная разновидность REE-фосфата — Ca-рабдофан (Гулий и др., 1990; Дойникова и др., 1993).

Результаты изучения дисперсных минералов U^{4+} приведены в соответствующих главах минералогического раздела настоящей работы (уранинит, коффинит — гл. 1, U^{4+}-фосфаты — гл. 2). Материалы по новой минеральной группе Al-уранильных сульфофосфатов, заявленной ранее в кратких публикациях, обобщены в работе О.А. Дойниковой, Г.А. Сидоренко (2006).

На примере исследования природного браннерита автором показана возможность дифракционного изучения метамиктных минералов (Иванова, 1982): были впервые получены параметры элементарной ячейки и др. характеристики структуры браннерита в естественном непрогретом состоянии. На основе МД (рис. 7, 8) доказано, что браннерит является титанатом урана, а не сложным оксидом U и Ti, как считалось ранее (Иванова и др., 1982).

В результате многолетнего изучения урановой минерализации методами АПЭМ была получена новая информация о наиболее широко распространенных в природе урановых слюдках. С помощью МД-метода были изучены процессы замещения урановых слюдок гидроксидами железа (Белова и др., 1976); показана неустойчивость под электронным пучком слюдок, затронутых процессами замещения или выщелачивания (Белова и др., 1981). Эти данные обобщены в диссертации (Иванова, 1982). Детальное изучение темных, до черного, отенита и ураноспинита не подтвердило существовавшее представление о природе окраски этих минералов, а именно, что темная окраска вызвана выделением оксидов U^{4+} (Белова и др., 1992). С привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (данные Ю.П. Дикова), впервые установлено присутствие пирофосфатных и пироарсенатных группировок в составе темных слюдок (наряду с обычными ортогруппировками), что вызывает потемнение окраски этих минералов (Belova et al., 1994). Методом РФЭС установлено, что причиной почернения карнотита,

изученного АПЭМ-методами, является присутствие в его структуре разновалентных форм ванадия V^{4+} и V^{5+} (Белова и др., 1983).

Методами АПЭМ в образцах, визуально относимых к урановым черням, обнаружен новый, ранее практически не известный, U^{4+}-фосфат нингиоит (вторая находка в мире) (Белова и др., 1978_1). Доказано широкое распространение этого уранового фосфата в различных типах месторождений (см. далее). Изучение минерального парагенезиса и изоморфных примесей в составе нингиоитов позволило сделать ряд предположений о геохимических условиях образования этого фосфата урана (Дойникова, 2003). Обнаруженные нами в ряде месторождений Болгарии мононигиоитовые руды (Белова и др., 1986) позволили выделить новый тип урановых руд — фосфатный (подробнее см. далее минералогический раздел).

Использование АПЭМ оказалось весьма эффективным для изучения вещественного состава рыхлой и тонкодисперсной урановой минерализации. Методы АПЭМ, применявшиеся при исследовании рыхлого ураново-рудного вещества, были обобщены в одной из глав методической монографии, посвященной изучению урановых месторождений в осадочных толщах (Белова и др., 1985).

В результате исследований, проведенных совместно с Л.Н. Беловой, выдающимся специалистом по гипергенной минералогии урана, был показан полиминеральный характер широко распространенной ураново-рудной минерализации (Белова и др., 1991; Белова и др., 1997; Doynikova et al., 2002; Дойникова и др., 2003). Доказано, что так называемые урановые черни могут быть представлены тремя различными минеральными формами урана: оксидной (уранинит), силикатной (коффинит) и фосфатной (нингиоит) в различных пропорциях, вплоть до образования мономинеральных выделений (наиболее распространены оксидные). Показано, что традиционно употребляемое понятие «урановая чернь» может характеризовать лишь морфологию и темный, почти черный цвет рудной пробы, но употребление этого термина для характеристики минерального состава было бы ошибочным.

В последние годы весьма востребованными при проведении исследований оказываются методы аналитической сканирующей ЭМ. Автор принимал участие в изучении урановых руд Приладожья (Карку), которые по типу и условиям локализации (пологозалегающие зоны структурно-стратиграфического несогласия, небольшие глубины) отнесены к новому для отечественных месторождений типу — так называемому типу несогласия (Величкин и др., 2002; Velichkin et al., 2003). Эти руды сложны для традиционной оптической диагностики по причине микронеоднородности (многофазности) рудного вещества, обусловленной различным содержанием «загрязняющих» примесей (Si, Pb, Ca, S) и обилием мельчайшей субмикронной вкрапленности галенита. Только использование МД-метода позволило уверенно диагностировать богатые кремнием ($\approx$10 % Si) рудные выделения как плохо раскристаллизованный уранинит. Неоднородность оксидной ураново-рудной

минерализации представлена различными по оттенку сферолитоподобными и сферолитовыми образованиями (не мене трех видов), которые имеют близкий состав и отличаются лишь присутствием углерода и/или кремния в более темных фазах. В богатых рудных образцах обнаружено обогащение рудной фазы углеродом. Морфология таких ураноксидных (с углеродом) сферолитовых образований в сочетании с анализом их состава позволяет предполагать, что здесь имели место процессы перекристаллизации рудного вещества, ведущие к очищению образующихся сферолитов настурана (от Pb, S — в виде галенита, и от Si). Выводы относительно условий процессов, протекающих в рудной толще, были сделаны на основании результатов растворения кварца и пирита, наблюдаемых в одном и том же образце. Анализ условий, допускающих одновременное растворение этих минералов, привел автора к выводу о воздействии нейтральных подогретых вод со свободным кислородом, что указывает на просачивающиеся поверхностные воды и региональный прогрев толщи (Дойникова, 2007).

Комплекс методов АЭМ применялся автором при изучении рудной минерализации месторождений, локализованных в палеодолинах Западно-Сибирской плиты: Малиновского и Хохловского.

В рудах Малиновского была впервые определена силикатная минеральная форма урана в мельчайших (микронных) рудных выделениях. (Ранее, по результатам предварительного минералогического изучения, был сделан вывод только об оксидной форме рудной минерализации.) Коффинит диагностирован по совокупности данных МД-электронов (АПЭМ) и анализа состава (АСЭМ). В рудных интервалах обнаружена сопутствующая урану селеновая минерализация (ферроселит — $FeSe_2$) и отмечена интенсивная хлоритизация. Морфологические соотношения коффинита с пиритом четко фиксируют место урановой (U–Si) минерализации в процессе минералообразования — после начавшегося растворения (окисления) раннего пирита и сингенетично с пиритом поздней генерации (Дойникова и др., 2000). На основании полученных результатов, уже на первом этапе минералогического исследования образцов, сделан вывод о том, что руды месторождения не подлежат разработке способом подземного выщелачивания, поскольку тесная ассоциация урановой руды с Fe-хлоритом выводит месторождения такого типа из сферы рентабельности их эксплуатации методом ПВ (Винокуров и др., 2001).

В отличие от преимущественно коффинитовых руд Малиновского, промышленная урановая минерализация на Хохловском месторождении представлена уранинитом. Отмечено обилие различных видов органики, широко развиты фитоморфозы по углистым остаткам. Главная особенность уранового оруденения — это микро- и нанозернистость оксидов урана в хорошо проницаемых песках, что представляет интерес для ПВ (Дымков и др., 2003). Результаты минералогического изучения бедных руд месторождения (Дойникова, 2009) использованы

в работе Величкина и др. (2009), обобщающей комплексное изучение хохловских руд.

Исследования автора позволили рассмотреть вопрос об образовании битумов за счет полимеризации природной нефти под влиянием радиоактивной минерализации (Дымков и др., 2002). Получено экспериментальное подтверждение влияния урановой минерализации на преобразование природной нефти. С помощью методов АСЭМ визуализированы пленки пиробитума (80–120 мкм) на сферолитах настурана, образованные на контакте с нефтью в результате термо-баро-обработки в автоклаве ($T = 300$ °C, $P = 195 \pm 10$ кгс/см^2). Таким образом, получено экспериментальное подтверждение влияния радиоактивной минерализации на преобразование природной нефти. Образование битума на настуране идет более интенсивно, чем на молибдате урана моурите. Толщина корок битума и количество битума вокруг зерен настурана на порядок выше по сравнению с более крупным осколком моурита. Собственно радиационное воздействие минералов урана на нефть во время эксперимента было коротким, однако результаты позволяют уверенно говорить о каталитической роли минералов урана при образовании твердых битумов из нефти.

Влияние радиоактивности природного уранинита на преобразование органического вещества прослеживается и в раннепротерозойских золото-урановых рудах бассейна Витватесранд, ЮАР (образцы Ю.Г. Сафонова). Использование АСЭМ позволило получить дополнительные факты, подтверждающие выводы о первично осадочной природе золоторудных «рифов». Нами изучаются образцы «бонанцевых» руд, представляющие собой углеродистые слойки мощностью до 5 см, где присутствуют неизмененные, нередко совершенной формы, кубические кристаллы уранинита, вкрапленные в битумные (керогеновые) образования (Сафонов и др., 2000). Эти образования представлены своеобразными столбчатыми формами, пересекающими слой перпендикулярно подошве, и создающими грубую (~200 мкм), черного цвета, полосчатость образца. Реже битум облекает зерна настурана в виде «рубашки», заполняя и залечивая трещины в кристаллах настурана. Морфология этих образований удивительно напоминает фоссилии водорослевого происхождения — группы Spongiostromata, отдел цианобактерий (cyanophyta) (Мейн, 1987). По мнению ведущего н.с. ГИН РАН д.г.-м.н. М.Е. Раабен, велика вероятность, что эти столбчатые углеродные образования изначально были мини-строматолитами. Морфология их внешних очертаний очень близка, отсутствует лишь присущее строматолитам внутреннее послойное строение. Типичные для строматолитов условия осадконакопления (лагунные фации мелководного морского водоема) позволяют предположить, что современные битумные образования первоначально существовали в раннем протерозое в виде водорослей или цианобактерий (строматолиты). Такая трактовка результатов опирается и на заключение сотрудника ПИН РАН М.А. Федонкина (устное сообщение) о сохранении растительной

органики как керогена. Присутствие вкрапленных в битумные столбчатые «прослои» кубических кристаллов уранинита хорошо объясняется механической миграцией уранинита и накоплением его микрокристаллов в придонной растительной массе. Россыпной характер накопления уранинита (первично гипогенного) во время восстановительного архейско-нижнепротерозойского этапа в развитии Земли, когда в атмосфере отсутствовал кислород, хорошо известен в исторической геохимии урана (Перельман, 1989). Наблюдаемая рассланцованность углеродистого вещества (керогена) в образцах Au–U-руд Витватерсранда, на данном этапе исследований, объясняется влиянием радиоактивного облучения (продуктами спонтанного распада урана) на захороненный органический материал.

Опыт изучения урановой минерализации АПЭМ и АСЭМ методами позволяет автору обобщить некоторые методологические аспекты, важные для минералогических наблюдений. Статистика изучения урановых руд, различных по содержанию рудного компонента, показала, что закономерности распределения в них урановой минерализации одинаковы. Для исследования процессов минералообразования предпочтительными (и при этом вполне представительными) являются богатые рудные пробы.

Использование АПЭМ позволило не только сделать ряд минералогических открытий, но послужило также основным источником кристаллохимических данных, необходимых для уточнения закономерностей развития окислительно-восстановительной ураново-рудной минеральной зональности в зоне гипергенеза, а именно: в ее нижних горизонтах и участках вторичного обогащения (Белова, 2000; Белова, Дойникова, 2003; Дойникова и др., 2003).

Глава 4

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА

Объектами исследования являлись главным образом руды экзогенных месторождений урана в рыхлом осадочном чехле, а также образцы окислительно-восстановительной минеральной зональности (главным образом из зон вторичного обогащения) из кор выветривания эндогенных месторождений урана (преимущественно образцы из коллекции Л.Н. Беловой). Изучавшиеся ураново-рудные образцы обычно представляли собой поликомпонентные порошкообразные дисперсные смеси.

Автором проводилось кристаллохимическое изучение урановых минералов в рыхлых тонкодисперсных минеральных смесях, основанное на методе МД электронов, и фазовая диагностика рудного вещества в образцах. Работа выполнялась, в основном, на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе (АПЭМ) JEM-100C (производства Jeol, Япония, 1969 г.). Ускоряющее напряжение 100 кВ. Разрешение изображения на просвет $\sim 4{,}5$ Å. Прибор оборудован гониометром, обеспечивающим азимутальное вращение (в плоскости препарата) на $\pm 180°$ и наклон на $\pm 60°$.

Локальность дифракционных исследований в данном приборе обеспечивается выделением изучаемого участка образца селекторной диафрагмой диаметром $\leqslant 1$ мкм. Микроскоп оснащен ЭДС Kevex-5100 (производства США), позволяющим получать качественную и полуколичественную характеристику химического состава микронных частиц минерального вещества, а также растровой приставкой ASID-4, позволяющей изучать образцы (размером $\approx 4 \times 6 \times 8$ мм) с разрешением на просвет до 15 Å, во вторичных электронах ~ 30 Å.

Аналитический сканирующий электронный микроскоп (АСЭМ) JSM-5300 (Jeol, Япония, 1992 г.) позволяет получать объемное изображение во вторичных электронах (SE) с разрешением ~ 40 Å. Микроскоп оснащен ЭДС Link ISIS (Oxford, Англия, 1993 г.), что позволяет изучать состав массивных образцов: качественный анализ рельефных образцов и количественный анализ полировок. Характеристики спектрометра приведены выше, в соответствующем разделе.

Раздел II
МИНЕРАЛЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА U^{4+} ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Глава 1
РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА — УРАНОВЫЕ ЧЕРНИ

В минералогии урана чернью называются землистые сажистые радиоактивные минеральные образования черного (реже коричневато-черного) цвета. Эта дисперсная урановая минерализация в виде рыхлого порошка проявлена практически во всех типах урановых месторождений. На гидротермальных месторождениях урановые черни образуются при выветривания сульфидсодержащих урановых руд в самой нижней зоне деятельности гипергенных процессов. Руды гидрогенных (экзогенно-эпигенетических) месторождений урана в осадочном чехле повсеместно сложены урановыми чернями. В месторождениях осадочного чехла черни представляют наибольший промышленный интерес, поскольку для таких месторождений экономически целесообразна разработка способом ПВ.

Черневая минерализация нередко является основным и даже единственным рудным компонентом промышленных месторождений урана. Эти ураново-рудные образования сложны для диагностики традиционными методами минералогии. Однако безусловный интерес к их минеральному составу вызывает широкая распространенность черней, их проявление в рудах различных генетических типов.

1.1. Закономерности проявления черневой минерализации в зоне гипергенеза

На базе результатов многолетних полевых наблюдений и минералогических исследований, с привлечением литературных данных Л.Н. Беловой была создана систематика экзогенного рудного концентрирования урана (Белова, 2000), обобщающая минералогию окисленных (уранильных) форм урана. (Указанная статья была подготовлена к печати автором монографии совместно с А.В. Тимофеевым по материалам Л.Н. Беловой.) В систематику как составная часть вошла классификация (Белова, 1975) зон окисления гидротермальных урановых месторождений. Данные по закономерностям образования

рудных скоплений урана в зоне гипергенеза (для зон окисления), объединенные Л.Н. Беловой в таблицу типичных минеральных зон в корах выветривания месторождений, были уточнены путем добавления восстановительной (черневой) минеральной зоны (табл. 1.1) (Белова, Дойникова, $2003_{1,2}$). Позднее, по материалам Л.Н. Беловой (2000), эта таблица расширена: указаны примеры месторождений и рудопроявлений, где наиболее явно и широко представлены соответствующие типы зон окисления и восстановления (правый столбец табл. 1.1) (Дойникова, 2005).

В работе (Белова, 2000) из обобщенного рассмотрения закономерностей минералообразования сделаны выводы об особенности развития процесса, формирующего минеральную зональность на урановых месторождениях в зоне гипергенеза. Стадийность процессов уранового минералообразования, приведенная Л.Н. Беловой в текстовом виде, была для наглядности представлена в виде схемы. Идея схематизации принадлежит А.В. Тимофееву. Схема стадийности, с добавлением восстановительной (черневой) стадии, приведена в публикации (Дойникова и др., 2003). Опубликованный здесь вариант схемы позднее дополнен еще одним типом руд — инфильтрационным (Дойникова, 2005). Таким образом, здесь на схеме (табл. 1.2) представлены все типы рудного концентрирования урана, проявленные в зоне гипергенеза и объединенные общими закономерностями минералообразования.

Для характеристики места восстановительной (черневой) урановой минерализации в зоне гипергенеза далее кратко рассматриваются условия гипергенного уранового минералообразования.

1.1.1. Образование рудных скоплений урана в зоне гипергенеза. *Рудная минеральная зональность.* В зоне гипергенеза Л.Н. Беловой (2000) выделены три *вида* рудных скоплений урана (табл. 1.1). Первый *вид* представлен зонами окисления урановых месторождений. К скоплениям второго *вида* отнесены зоны окисления сульфидных месторождений, которые служат своеобразным фильтром, осаждающим уран из просачивающихся вод. Источником урана в большинстве случаев служат расположенные рядом кристаллические массивы (преимущественно гранитные). *Третий вид* ураново-рудных скоплений представлен минерализацией окисленного урана в кристаллических массивах; характеризуется отсутствием на глубине первичных руд и поэтому условно назван «бескорневым». Используя терминологию С.С. Смирнова (1954), известного отечественного исследователя зон окисления, Л.Н. Белова образно назвала эти три вида рудного концентрирования урана «шляпы на голове», «шляпы с чужой головы» и «шляпы без головы» соответственно. В таблице типов экзогенного ураново-рудного концентрирования (табл. 1.1) помещены примеры месторождений и рудопроявлений, где наиболее ярко проявлены соответствующие типы зон окисления и восстановления.

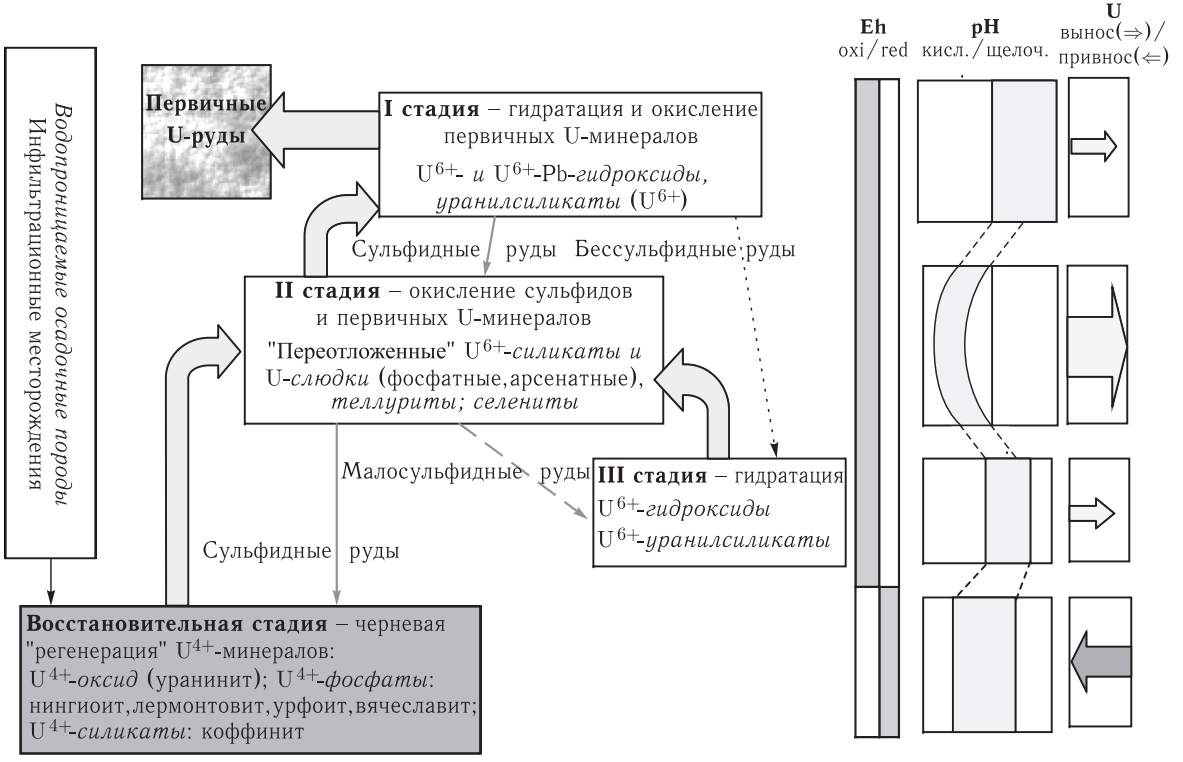
Таблица 1.1. Типы экзогенного рудного концентрирования урановых минералов (по Л.Н. Беловой, 2000) и позиция экзогенной черновой минерализации

Группы месторождений (по типу первичных руд)	Виды концентрирования	Типы зон окисления/восстановления и рудопроявлений урана	Месторождения и рудопроявления, где наиболее явно представлены соответствующие типы зон
Урановые			
Собственно урановые (бессульфидные)		Гидроксидно-силикатный	Стрельцовское (Забайкалье); Желтая Речка (Украина) Панфиловское, Аккан-Бурлук (Казахстан)
		Силикатный	Бештау (Северный Кавказ); Чаули (Средняя Азия); Ласточка (Дальний Восток)
Сульфидно-урановые (U-руда ≫ сульфиды)	**I** «Шляпы на голове»	Силикатный	Кара-Кия (Казахстан); Киргизия; Северный Тянь-Шань; Джеркамар (Средняя Азия); Забайкалье
		Слюдково-силикатный	
		Слюдковый	Табошар (Таджикистан); Адрасман,Чаркасар (Средняя Азия)
Уран-сульфидные (сульфиды ≫ U-руда) (U ≪ Mo)		Лимонитовый	Бештау (Северный Кавказ); Адрасман (Средняя Азия)
		U-молибдатный	Тулукуй, Лучистое (Забайкалье); Кызыл-Сай (Казахстан)
		Черневый	Табошар (Таджикистан); Косачиное (Северный Казахстан)

Таблица 1.1. (*Продолжение*)

Группы месторождений (по типу первичных руд)	Виды концентрирования	Типы зон окисления/восстановления и рудопроявлений урана	Месторождения и рудопроявления, где наиболее явно представлены соответствующие типы зон
Сульфидные Безурановые (резко подчиненная роль U) молебденит, галенит, селениды, теллуриды (U ≪ Mo)	**II** «Шляпы с чужой головы»	U-Pb-фосфатный U-Pb-арсенатный U-селенитный U-теллуритный U-молибдатный	Западный Лашо (Франция); Джеркамар (Средняя Азия) Шварцвальд (Германия) Мусаной (Катанга, Заир), (Cu-Ni-е близ U-месторождения Колвези) Моктесума (Мексика) Катта-Сай (Средняя Азия)
«Бескорневые» Без связи с урановыми месторождениями	**III** «Шляпы без головы»	Слюдковый Силикатный	Плато Сила (Италия); Маунтин Спокэн (США); Фойтов (Чехия); Антрайг (Авейрон, Франция) Горное (Центральное Забайкалье); Бештау (Северный Кавказ); Бельмекен, Белый Искыр (Болгария)
Инфильтрационные		**Черневый**	Чу-Сарысуйская РП, Кызылкумская РП

Таблица 1.2. Стадии формирования окислительно-восстановительной минеральной зональности на урановых месторождениях в зоне гипергенеза (по данным Л.Н. Беловой составлено О.А. Дойниковой и А.В. Тимофеевым)



Черневая минерализация, которая является объектом настоящего исследования, проявлена в первом и в третьем виде концентрирования.

Образование черней в *I виде* концентрирования необходимо уточнить, поскольку по закономерностям формирования зон окисления здесь (в пределах этого вида концентрирования) существенно различаются собственно урановые и сульфидно-урановые месторождения.

В зонах окисления *собственно-урановых* (бессульфидных и малосульфидных) месторождений, как правило, не бывает зоны вторичного обогащения (рис. 1.1). Здесь вторичная минерализация возникает непосредственно на месте первичной, внутри контура первичных руд: идет последовательное замещение первичных минералов различными гидроксидами и силикатами урана. Окисленные участки сохраняют морфологию первичных руд, что указывает на незначительный вынос урана за пределы рудных тел. Вследствие этого, возможна количественная оценка масштабов первичного оруденения по вторичным зонам окисления.

Для *сульфидно-урановых* месторождений (рис. 1.2) характерна четкая *вертикальная* зональность и присутствие восстановительной зоны вторичного обогащения (она же — зона цементации). Наблюдается минеральная зональность по мере развития зоны окисления в глубину: от ассоциации гидроксидов и силикатов урана, через U-слюдки к зоне вторичного обогащения.

При выветривании сульфидно-урановых руд четко прослеживается зависимость минерального состава зон окисления и степени проявления (мощности) зоны цементации от степени сульфидности руд. Образование зоны вторичного обогащения наиболее характерно для руд повышенный сульфидности, т. е. для зон окисления уран-сульфидных месторождений. На этих месторождениях идет интенсивный вынос урана и разубоживание рудных тел, контуры первичных руд «размыты», что указывает на интенсивный вынос урана за пределы зоны окисления; в зоне цементации образуется регенерированная черневая минерализация. Эти признаки позволяют предполагать возможное наличие зоны вторичного обогащения, представляющей промышленный интерес.

Для месторождений *II вида* развитие гипергенной урановой минеральной зональности происходит аналогично — по схеме выветривания сульфидно-урановых руд. Следовательно, здесь также можно ожидать присутствия восстановительной урановой минерализации; однако едва ли эти скопления будут достигать промышленных масштабов, поскольку не являются урановыми сами первичные руды (обычно сульфидные).

III вид рудного концентрирования в зоне гипергенеза, «бескорневой», представлен минерализацией зоны окисления. Типичными представителями месторождений третьего типа являются скопления урановых слюдок (отенит, метаотенит, реже ураноцирцит) и силикатов уранила в зоне гипергенеза, достигающие промышленных кон

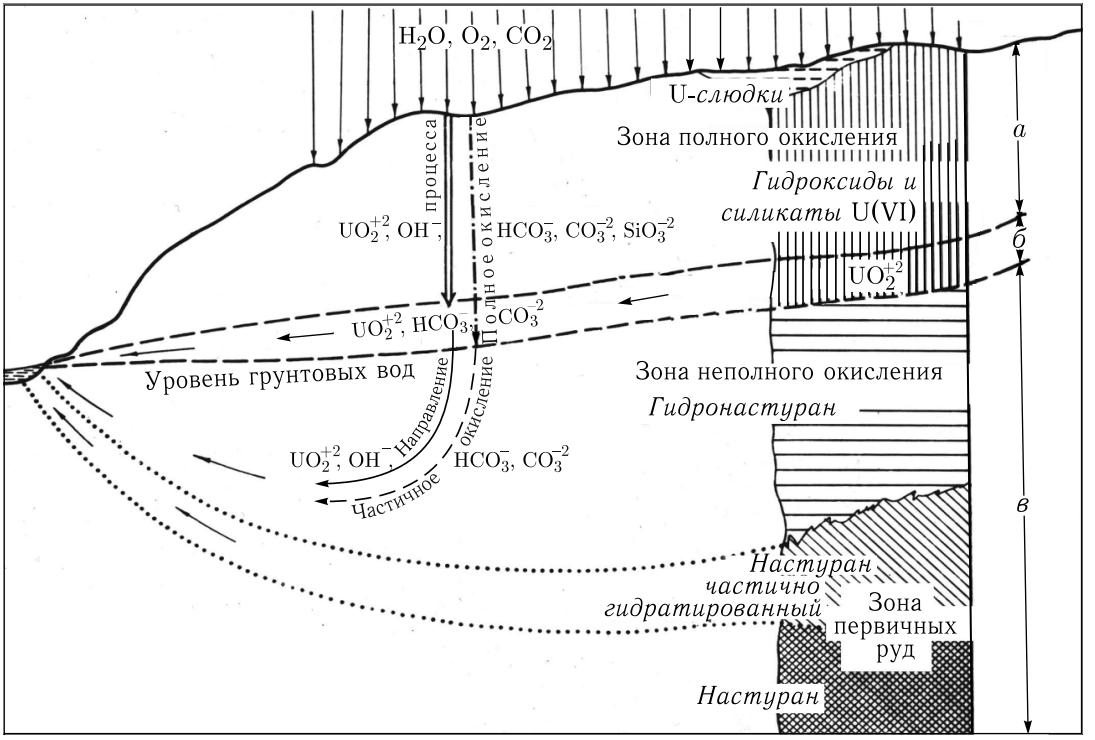


Рис. 1.1. Схема вторичной зональности в собственно-урановых месторождениях (по Г.С. Грицаенко, Л.Н. Беловой и др., фонды ИГЕМ, 1958). Гидрогеохимические зоны: *а* — просачивания, *б* — зона колебания уровня грунтовых вод, *в* — зона насыщения грунтовыми водами

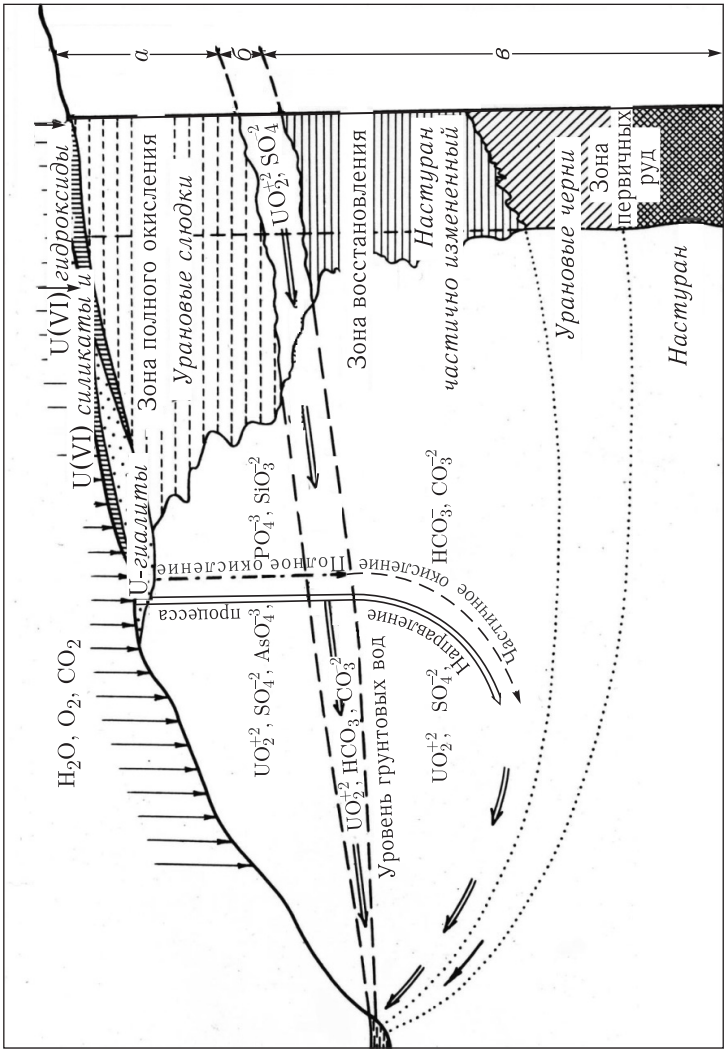


Рис. 1.2. Схема вторичной зональности в урново-сульфидных месторождениях (по Г.С. Грицаенко, Л.Н. Беловой и др., фонды ИГЕМ, 1958). Гидрогеохимические зоны: *а* — просачивания, *б* — зона колебания уровня грунтовых вод, *в* — зона насыщения подземными водами

центраций (см. табл. 1.1). Обычно они связаны с непосредственной близостью гранитных массивов либо урановых месторождений с характерным интенсивным выносом урана.

Восстановительная черневая урановая минерализация образуется как в нижних горизонтах кор выветривания U-сульфидных месторождений, так и в инфильтрационных месторождениях (разд. 1.2.1, 1.2.2). Руды инфильтрационных месторождений условно отнесены автором в *III вид* концентрирования (табл. 1.1), поскольку они могут рассматриваться как «бескорневые». Заметим, что Л.Н. Беловой в это подразделение были помещены рудные скопления, сложенные только минералами окисленных форм урана (уранила). Как некоторое подобие, вероятно, правомерно рассматривать и черневую минерализацию, сложенную только минералами восстановленного урана, с отсутствием первичных руд на глубине. Руды экзогенно-эпигенетических (инфильтрационных) месторождений по существу (обобщенно) представляют собой обширно проявленную минерализацию зоны восстановления. Так же, как и при окислении сульфидно-урановых руд, здесь проявляется зависимость масштабов оруденения от наличия восстановительных факторов, которыми являются сульфиды и органическое вещество в составе рудовмещающих пород (Кисляков, Щеточкин, 2002).

Отнесение руд инфильтрационных месторождений к третьему виду концентрирования в некоторой степени условно и необходимо лишь для выявления общих, наиболее типичных закономерностей, поскольку в природе существует многообразие рудных проявлений, индивидуальное для каждого месторождения. Так, например, характерная для выветривания сульфидно-урановых руд вертикальная зональность (от силикатов урана, через U-слюдки к зоне вторичного обогащения) прослеживается в горизонтальной зональности ураново-рудной минерализации на пластово-инфильтрационном месторождении Сугралы, Кызылкумской рудной провинции (РП) (Кисляков, Щеточкин, 2002). Этот факт подтверждает общие закономерности развития гипергенной минеральной зональности урана под воздействием кислородсодержащих поверхностных вод.

1.1.2. Процессы формирования гипергенной зональности минералами урана. При выветривании U-руд, под влиянием насыщенных кислородом поверхностных вод, происходит псевдоморфное замещение первичных руд вторичными минералами урана с образованием закономерной окислительно-восстановительной зональности, рассмотренной в таблице (табл. 1.1).

Как было установлено Л.Н. Беловой, главным фактором, определяющим развитие зон окисления урановых месторождений и проявление вторичной зональности, является то обстоятельство, что при выветривании минералы урана оказываются менее стабильными, чем сульфиды. На схеме (табл. 1.2) сверху вниз показана последовательность вторичного минералообразования урана, которая отражает изменения

среды минералообразования вдоль направления просачивания (фильтрации) кислородных вод.

Стадийность в развитии минералообразующего процесса связана с непрерывным изменением кислотно-щелочных (pH) и окислительно-восстановительных (Eh) условий. Степенью сульфидности первичных руд определяются различные направления развития стадийности (указанные стрелками) и различные варианты соответствующей минеральной зональности.

При рассмотрении процесса взаимодействия сульфидно-урановых руд с природными растворами выделены четыре последовательные стадии: три окислительные и восстановительная (Белова, Дойникова, 2003_1).

Рассмотрение окислительных стадий необходимо для целостной характеристики процессов вторичного минералообразования урана в зоне гипергенеза. Их описание приводится далее по опубликованным материалам (Белова, 1975, 2000).

Первая стадия — окисление только первичных урановых минералов — протекает в условиях нейтральной или щелочной среды. Происходит их гидратация и замещение гидроксидами и в меньшей степени силикатами уранила. Постепенное изменение первичного уранинита (настурана) заключается во все возрастающей степени гидратации и постепенном замещении гидроксидами урана (кларкеитом, кюритом, фурмарьеритом, скупитом, минералами из групп беккерелита, велсендорфита, ургита). Их катионный состав (помимо урана) определятся составом вмещающих пород и жильных минералов. Чем более щелочная обстановка существует на месторождении при выветривании, тем больше в первую стадию образуется гидроксидов урана. Образование конкретных гидроксидов, точнее — их катионный состав (помимо урана), определятся составом растворов, который, в свою очередь, задается составом вмещающих пород и жильных минералов. Одновременно идет замещение первичных руд и силикатами урана (уранофан и бета-уранофан, соддиит, склодовскит, казолит), поскольку нейтральные и слабощелочные природные воды всегда содержат небольшие количества кремнезема. Образуются так называемые «гуммитовые» каймы и оторочки. Так как растворимость SiO_2 достигает максимума в сильнокислой и сильнощелочной среде, то с уменьшением щелочности (т. е. увеличением кислотности при окислении сульфидов) увеличивается количество силикатов урана.

Образование гуммитовых оторочек демонстрирует очень близкую локализацию вторичной минерализации рядом с первичными рудами, что указывает на слабую подвижность окисленного урана. Вторичная минерализация возникает непосредственно на месте первичной, внутри контура первичных руд. Вероятно, перенос урана здесь происходит в виде органических комплексов, благодаря незначительному количеству фульвокислот, которые неизменно присутствуют

в почве (Перельман, Касимов, 1999) и участвуют в составе просачивающихся поверхностных вод. При отсутствии карбонатов и повышенной концентрации урана (более 10^{-4} М) возможно нахождение в растворе полимеров уранила типа $[UO_2(OH)_2^{2+}]$ (Гидрогенные месторождения урана, 1980). Можно предположить, что при гидратации урановых руд на первой стадии окисления (как и в случае окисления бессульфидных урановых руд) происходит образование именно таких уранильных комплексов. Тогда удовлетворительно объясняется многообразие минеральных и политипных разновидностей уранилгидроксидов, основной строительной единицей которых являются идентичные или близкие по строению уранил-анионные слои состава $[UO_2(OH)_2]$ (Сидоренко, 1978).

Широко распространенные Pb-содержащие гидроксиды урана могут содержать свинец радиогенного происхождения, который попадает в минералообразующие растворы при разрушении первичных минералов урана. Тогда качественный состав гидроксидов урана зависит от времени образования урановых руд. Так, на месторождении протерозойских урановых руд (Шинколобве) очень широко развиты сложнокатионные гидроксиды урана (масюит, фурмарьерит, кюрит, вандендрисшеит, велсендорфит). В бессульфидных неогеновых урановых рудах (Северный Кавказ) устанавливаются только бескатионные и малокатионные гидроксиды урана (беккерелит и скупит).

Вторая стадия процесса окисления начинается с окисления сульфидов, протекает при нарастающей степени кислотности, при одновременном окислении сульфидов и минералов урана. Окисление сульфидов обеспечивает появление в растворах серной кислоты и, как следствие, образование легкорастворимых, подвижных комплексов уранила (UO_2^{2+}). Развитие этой стадии зависит от степени сульфидности рудных тел (или от степени насыщенности вмещающих пород восстановителями). При резком преобладании сульфидов в первичных рудах и, как следствие, в кислой среде с преимущественно сульфатным характером растворов происходит активный вынос урана (в виде уранильных комплексов) за пределы зоны окисления. Однако масштабы проявления действия кислых растворов могут ограничиваться присутствием минералов-нейтрализаторов или карбонатным составом жил и вмещающих пород. Из этих двух факторов, взаимно уравновешивающих друг друга, для описания общих закономерностей Л.Н. Беловой выбран наиболее общий (наличие сульфидов); вторым из них, реже встречающимся, приходится пренебречь, но следует всегда помнить о возможности его влияния (в случае присутствия карбонатов). При широком проявлении нейтрализаторов (карбонатов) минералы второй стадии будут проявляться в виде пятнистых участков, а минералы первой стадии — лишь частично коррозироваться.

В идеальном случае — при отсутствии нейтрализаторов либо полном их растворении до начала растворения сульфидов — во вторую

стадию полностью (или частично) исчезают минералы первой стадии, неустойчивые в кислой среде, создаются условия, благоприятные для образования урановых слюдок, фосфатов и арсенатов уранила типа отенита $[Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10{-}12H_2O]$. Состав слюдок тем разнообразнее, чем богаче месторождение различными сульфидами (и арсенидами) и чем разнообразнее катионно-анионный состав минералообразующих просачивающихся растворов, обусловленный составом вмещающих пород.

При широком развитии сульфидов (и при отсутствии нейтрализующих факторов) кислая среда становится более агрессивной, минералы первой стадии в зоне окисления могут замещаться полностью. Условия второй стадии благоприятны для образования урановых слюдок: фосфатов и арсенатов уранила типа отенита $[Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \times \times 10{-}12H_2O]$. Возникающие переотложенные слюдки и силикаты уранила образуются на некотором удалении от первичных руд, указывая на возрастающую подвижность уранильных комплексов с повышением кислотности среды. При резком преобладании сульфидов в обстановке кислой среды и преимущественно сульфатном характере растворов происходит активный вынос урана (в виде уранильных комплексов) за пределы зоны окисления.

Для месторождений, где сульфиды находятся в подчиненном отношении к первичным минералам урана, минерализация второй стадии проявлена слабо: наряду с появлением урановых слюдок, сохраняются и минералы первой стадии (формируется слюдково-силикатный и слюдковый тип зоны окисления, см. табл. 2.1).

При незначительном количестве сульфидов в составе первичных руд вторая стадия полностью выпадает, происходит слияние первой и третьей стадии. В результате наблюдается лишь прогрессирующее изменение «гуммитовых оторочек» — обогащение их кремнеземом и глиноземом.

Третья стадия — изменение ранее образованных минералов после полного окисления сульфидов — проявлена в отложении гидратов урана (скупита, параскупита), что отмечает щелочной характер конечной стадии формирования зоны окисления. По масштабу и интенсивности она подчинена второй стадии. Переход от второй к третьей стадии окисления четко фиксируется по развитию минералов группы фосфуранилита $[Ca(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 10H_2O]$. Увеличение относительного количества уранильных группировок по сравнению с отенитом и появление OH-групп в составе этих минералов также указывает на возрастающую щелочность среды минералообразования. Кислая среда, где устойчивыми были урановые слюдки, меняется на более щелочную, где устойчив фосфуранилит и его мышьяковый аналог.

Восстановительная стадия гипергенного процесса, формирующая восстановительную минеральную зональность, характерна для место-

рождений с повышенной сульфидностью первичных руд. Она проявлена как рудообразующая и в различных типах инфильтрационных месторождений: при наличии в рудовмещающих толщах восстановителей, представленных сульфидами или органическим веществом. Отличается от предыдущих окислительных стадий привносом урана и отложением полиминеральной черневой минерализации (Doynikova et al., 2002).

Эта последняя стадия гипергенного преобразования первичных урановых руд проявлена в образовании зоны цементации (вторичного обогащения), закономерно связанной с вышележащей зоной действия окислительных процессов. По существу, зона вторичного обогащения представляет собой нижние горизонты деятельности гипергенных процессов. В процессах образования инфильтрационных руд это соответствует своеобразной зоне цементации с восстановительными условиями, следующей за окисленной зоной и представленной наиболее богатым оруденением. И в том, и в другом случае, на определенном восстановительном интервале, образуются так называемые «регенерированные» урановые черни, создавая резко повышенные, рудные, концентрации урана.

Полное проявление всех стадий окислительно-восстановительного процесса, включая восстановительную, обусловлено обязательным присутствием восстановительных факторов. Кроме сульфидов, *восстановительным фактором* в развитии гипергенного процесса может являться также наличие органического вещества в составе рудовмещающих толщ, что особенно наглядно проявляется в образовании черневой минерализации на различных инфильтрационных месторождениях. Как отмечено выше, руды этих месторождений, по существу, демонстрируют широко проявленную *восстановительную* стадию гипергенного процесса.

Установленные Л.Н. Беловой (1975, 2000) закономерности минералообразования урана в зоне гипергенеза позволяют по поверхностным выходам судить о составе первичных руд на глубине и делать прогнозные оценки. Так, в бессульфидных месторождениях, где уран практически не выносится за пределы рудных тел, возможна количественная оценка масштабов первичного оруденения по вторичным зонам окисления. Изучение зон окисления сульфидно-урановых месторождений, где характерно разубоживание руд, позволяет судить о возможном образовании зоны вторичного обогащения, представляющей промышленный интерес, и судить о масштабах ее развития.

1.1.3. Общие закономерности минералообразования урана в зоне гипергенеза. На схеме (табл. 1.2) отражены общие закономерности уранового минералообразования, проявленные в зоне гипергенеза, показывающие последовательное изменение среды минералообразования (Eh и pH) по направлению просачивания (фильтрации) кислородных вод (сверху вниз). Таким образом, на схеме представлены

все типы уранового концентрирования, проявленные в зоне гипергенеза и объединенные общими закономерностями минералообразования.

При сравнении особенностей развития процессов выветривания первичных руд (образования кор выветривания) и особенностей процессов инфильтрационного рудообразования урана выявляются следующие общие черты.

• Подкисление среды, зафиксированное по образованию урановых слюдок (вторая стадия развития зоны окисления первичных руд) соответствует окислительным условиям рудовмещающего пласта в дорудной зоне окисленных пород пластово-инфильтрационных месторождений.

• Последующее повышения щелочности (pH) среды минералообразования непосредственно перед зоной вторичного обогащения, установленное в зонах окисления первичных урановых руд по характерному образованию минералов группы фосфуранилита (третья стадия), в инфильтрационных месторождениях прослеживается по результатам исследований минералов железа вдоль рудоносного пласта. О щелочной обстановке свидетельствует как монтмориллонитизация предрудных интервалов (Гидрогенные месторождения урана, 1980), так и гетитизация глин рудоносного пласта, приуроченных к границе рудного тела с зоной окисления. В локализованных здесь желтых глинах, в отличие от серых глин из неокисленных и полностью окисленных участков пласта, монтмориллонит зафиксирован по данным рентгенофазового анализа (Гидрогенные месторождения урана, 1980; с. 201–203).

Для предрудных интервалов инфильтрационных месторождений характерный вынос Fe из передней части зоны пластового окисления (подзоны «частичного окисления») отмечен ранее М.Ф. Каширцевой (1970, с. 142). Соответствующее обеление пород трактуется как перераспределение (вынос) железа, в условиях локального проявления глеевой обстановки (Гидрогенные месторождения урана, 1980). Это явление зафиксировано наблюдениями зон «обеления» в рудоносных пластах непосредственно перед рудным интервалом (по направлению фильтрации).

Следовательно, закономерности изменения среды минералообразования, выявленные Л.Н. Беловой в зоне окисления урановых руд по смене урановой минерализации, прослеживаются в месторождениях пластового окисления (инфильтрационных) по анализу распределения различных форм железа, что позволяет объединить их в общей таблице (табл. 1.2). Прежде всего, имеется в виду характер изменения pH по направлению просачивания, что в данном случае нагляднее, чем смена значений Eh-потенциала, характеризует протекание гипергенного процесса.

Обобщенное рассмотрение процесса уранового минералообразования в зоне гипергенеза предполагает изучение как собственно зон окисления (с окислительной обстановкой среды), так и тесно связан-

ных с ними зон вторичного обогащения, где геохимическая обстановка меняется на восстановительную.

Окислительно-восстановительная зональность гидрогенных месторождений урана подробно рассматривалась ранее в ряде монографий (Каширцева, 1970; Гидрогенные месторождения урана, 1980; Кисляков, Щеточкин, 2000). В первой из перечисленных работ убедительно показана целесообразность выделения такой полной зональности; в работе подробно рассмотрена минералого-геохимическая зональность инфильтрационных месторождений урана (точнее, молибден-селен-урановых) и приведена схема эпигенетической зональности, базирующаяся на обширном полевом материале. Как и в двух следующих работах, проведен анализ распределения различных форм железа в эпигенетической зональности пластово-инфильтрационных месторождений. В результате зоны пластового окисления разделены на подзоны «полного», «неполного» и «частичного» окисления. Правомерно предположить, что такая зональность отвечает геохимическим закономерностям уранового минералообразования, которые наблюдались Л.Н. Беловой в зонах окисления урановых месторождений. Выделение подзоны «рудного тела» и опережающего «ореола рассеяния» урана в зоне восстановления по существу указывает на присутствие зоны вторичного обогащения (рудное тело), следующей за зоной накопления урана.

О неразрывном единстве окислительно-восстановительной зональности в корах выветривания урановых месторождений неоднократно говорилось в работах А.И. Перельмана (Перельман, Касимов, 1999). В сжатой формулировке теории формирования экзогенно-эпигенетических урановых месторождений Н.П. Лаверовым подчеркивалось, что «…геохимически контрастные окислительные и восстановительные обстановки оказываются пространственно связанными между собой» (Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах, 1995, с. 3–4). Поэтому при рассмотрении с единых позиций условий и закономерностей рудообразования во всех урановых скоплениях зоны гипергенеза целесообразно, в целях унификации (в общем случае), говорить об *окислительно-восстановительной зональности* в зоне гипергенеза, включающей зоны окисления месторождений как составную часть (Белова, Дойникова, 2003_2).

Независимо от масштабов проявления восстановительной стадии — явно выраженная зона цементации, или локальные участки в осадочных породах — она всегда представлена так называемой черневой минерализацией (черневый тип зональности в табл. 1.1). Изучение этой дисперсной урановой минерализации, как в зонах вторичного обогащения, так и в различных типах инфильтрационных месторождений, позволило говорить о сходстве условий и закономерностей черневого рудообразования.

1.2. Примеры месторождений урана с промышленным черневым оруденением

Урановые черни широко проявлены в месторождениях осадочного чехла и в зонах вторичного обогащения гидротермальных (эндогенных) урановых месторождений. В гидрогенных месторождениях урановые черни представляют наибольший промышленный и научный интерес, поскольку такие месторождения перспективны для промышленной разработки методом подземного выщелачивания (ПВ).

Кратко рассмотрим примеры различных генетических типов урановых месторождений, на которых черневая минерализация развита в объемах, представляющих промышленный интерес. Рассмотрение предварим уточнением применяемой далее терминологии.

Термин «экзогенно-эпигенетические», традиционно употребляемый для определения месторождений урана в осадочных толщах, на современном уровне геологической изученности таких месторождений представляется архаичным. Введенный в середине прошлого века, термин справедливо указывал, что оруденение произошло после осадконакопления, отвергая «син»-генетичность рудообразования, обсуждаемую в то время наравне с «эпи»-генезом руд. Первая составляющая термина обозначает близповерхностный характер процессов рудообразования, а вторая относится, скорее, к характеристике рудовмещающей толщи (сопоставляются периоды осадконакопления и рудообразования).

Современный термин «гидрогенные», употребляемый для характеристики месторождений осадочного чехла, представляется более точным, дающим генетическую характеристику собственно рудообразования. Обзорная монография Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина «Гидрогенное рудообразование» (2000) в полной мере представляет современную систематику гидрогенных месторождений, которая принята и в настоящей работе. Напомним, что термин «гидротермальные» в настоящее время относится к месторождениям, которые связаны с высокотемпературными глубинными процессами.

На гидротермальных месторождениях урановые черни образуются в процессе выветривания сульфидсодержащих урановых руд в самой нижней зоне деятельности гипергенных процессов, известной как зона вторичного обогащения. Под влиянием насыщенных кислородом поверхностных вод происходит псевдоморфное замещение первичных руд с образованием закономерной окислительно-восстановительной зональности (Белова, 2000; Белова, Дойникова, $2003_{1,2}$). Масштабы таких преобразований, как и объемы развития самой зоны вторичного обогащения, зависят от ряда геолого-геохимических и гидрологических факторов.

1.2.1. Примеры полного замещения первичных руд в гипергенных условиях (месторождения Табошар, Тюя-Муюн). Месторождения Средней Азии, Табошар и Тюя-Муюн, являются примером полного замещения первичных руд в гипергенных условиях.

На месторождении Табошар первичные руды целиком замещены агрегатом урановых черней. Месторождение расположено в рудном районе Карамазар, Средняя Азия, в юго-западной части Кураминского хребта (западные отроги Тянь-Шаня). По данным Б.Л. Рыбалова с соавторами (Рыбалов и др., фонды ИГЕМ, 1956) месторождение в целом можно рассматривать как линейный штокверк сложных трещинно-жильных зон, сосредоточенных на площади ~ 10 км^2 в пределах интрузивных пород (гранитпорфиров, прорывающих гранодиориты).

Табошар — месторождение, где впервые в отечественной геологии в 40-е годы был обнаружен черневый тип промышленных урановых руд. Схематично данное месторождение представляет собой рудное тело, глубоко переработанное процессами окисления, локализованное полностью в зоне тектонических нарушений вмещающих пород. В первые годы разработки месторождения отмечалось: «*Современный облик руд определяется исключительно интенсивным развитием процессов окисления, чему способствовала сильная тектоническая проработка и наличие сульфидов*» (Г.С. Грицаенко и др., фонды ИГЕМ, 1956). По существу вся руда сложена вторичными минералами урана («*слюдками, остаточными и переотложенными чернями*»), а первичные урановые образования «*представляют лишь минералогический интерес*». Представленная слюдками зона окисления распространяется до глубины 20–30 м (уровень грунтовых вод) и является сочетанием минерализации последних стадий окисления. Это свидетельствует о полном исчезновении минералов первой стадии окисления в результате их замещения под воздействием кислых растворов, обусловленных наличием сульфидов. Далее до глубины ~ 300 м от поверхности, в зоне насыщения трещинно-грунтовыми водами, где отсутствует кислород, локализованы черневые руды зоны вторичного обогащения (цементации) (рис. 1.3).

К этому же типу по характеру локализации в современной коре выветривания всего рудного тела, полностью переработанного процессами окисления, следует отнести и урановое (U-V) месторождение Тюя-Муюн, расположенное в южном обрамлении Ферганской долины в Средней Азии. Согласно представлениям А.Е. Ферсмана, месторождение было сформировано в результате глубокой циркуляции подземных вод, заимствующих U и V из углисто-кремнистых сланцев (Кисляков, Щеточкин, 2000). Руды месторождения также сложены исключительно вторичными минералами урана — натечными слюдковыми образованиями. В отличие от руд Табошара здесь отсутствуют черневые руды, т. е. нет зоны вторичного обогащения.

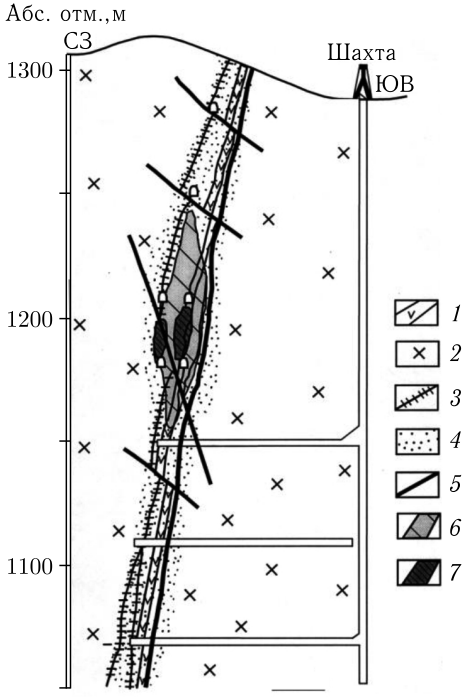


Рис. 1.3. Схематический геологический разрез уранового месторождения Табошар, Средняя Азия, с промышленным черневым оруденением (по Б.Л. Рыбалову и др., фонды ИГЕМ, 1956): *1* — диабазовые порфириты, *2* — гранит-порфиры. *3* — баритовые и кварцевые жилы, *4* — зоны березитизации, *5* — тектонические нарушения, *6* — рудное тело; *7* — богатые руды

Изучение вещественного состава руд Тюя-Муюна всегда было затруднено колломорфным тонкозернистым характером натечных рудных агрегатов. Долгое время, с самого открытия месторождения в 1925 году, оставался открытым вопрос о составе первичной урановой руды. Наши исследования рудных образцов нижнего горизонта этого месторождения с помощью методов АПЭМ позволили определить первичный рудный минерал — дисперсный, так называемый «остаточный», настуран (Белова и др., 1985).

Согласно закономерностям образования зон окисления урановых месторождений (Белова, 2000), опираясь на характер минерализации окисленных руд, можно судить о типе первичных урановых руд. В данном случае отсутствие зоны вторичного обогащения на месторождении однозначно указывает на отсутствие сульфидов в составе первичных руд. Из этого следует интересный минералогический вывод: первичные руды Тюя-Муюна были собственно урановые (настурановые), бессульфидные.

1.2.2. Пластово-инфильтрационные месторождения (чу-сарысуйского типа). Типичным примером крупных промышленных объектов, перспективных для промышленной разработки методом ПВ, являются богатые (часто очень крупные) пластово-инфильтрационные месторождения Притяньшаньской рудной мегапровинции, детально рассмотренные в монографии (Кисляков, Щеточкин, 2000). Схематический разрез такого гидрогенного месторождения чу-сарысуйского типа (рис. 1.4) представляет собой сочетание пластообразных рудных тел ролловой морфологии, приуроченных к высокопроницаемым напорным водоносным горизонтам песчано-глинистых комплексов осадочного чехла, которые контролируются региональными или «локальными» зонами пластового окисления. Источником поступления урана являются, как правило, выходящие на дневную поверхность гранитоидные кристаллические массивы фундамента. Они промываются поверхностными водами, которые затем проникают (стекают), фильтруются в водоносные горизонты. Низкоурароносные кислородные воды обеспечивают накопление и переотложение черневых урановых руд на подвижных восстановительных барьерах в водоносных горизонтах. Такие рудоосадительные барьеры обусловлены обилием углефицированных органических (растительных) остатков (и/или сульфидов) в продуктивных осадочных толщах. Последние исследования показывают, что рудонакопление на таком восстановительном барьере происходит за счет микробиального окисления углистого вещества во вмещающих сероцветных породах (Кисляков, Щеточкин, 2000).

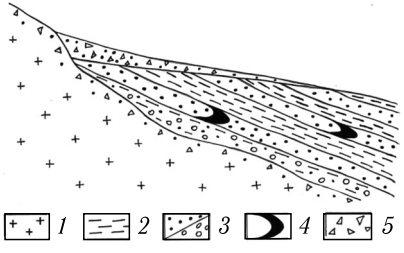


Рис. 1.4. Схематический разрез (по Л.С. Евсеевой и А.И. Перельману, 1962) уранового месторождения чу-сарысуйского типа с промышленным черневым оруденением: *1* — граниты, *2* — глинистые породы, *3* — песчаные породы с галькой, *4* — рудные залежи, *5* — гравелиты

1.2.3. Месторождения с новым типом черневой минерализации — фосфатным (нингиоитовым). Схематический разрез *палеорусловых* месторождений, для которых характерен новый фосфатный тип урановых черневых руд, представлен на рис. 1.5. Их основным или существенно преобладающим рудным компонентом является фосфат четырехвалентного урана — нингиоит. Это, например, локализованное в палеодолине месторождение Нингио-Тоге, Япония, руды которого

сложены преимущественно нингиоитом и где впервые был открыт этот U^{4+}-фосфат. К этому же типу принадлежат и месторождения Болгарии, в рудах которых нингиоит является единственным (Момино) или основным (Навысен, Хасково) рудным компонентом. Богатые рудные образцы представляют собой неплотный рыхлый (сажистый) материал от черного до темно-коричневого цвета, т. е. минерализация вполне соответствует названию «черни».

При изучении урановых руд инфильтрационных месторождений Болгарии выделены два типа месторождений и две формы фосфатно-рудной (нингиоитовой) минерализации: мономинеральная и нингиоит-пиритовая. Во всех случаях проявлений эта рудная минерализация — тонкодисперсная. Рудовмещающими породами *первого типа* месторождений (Момино, Хасково) являются *палеоруселовые* осадочные толщи плиоценового возраста, что роднит их с месторождениями Японии и Канады (Boyle et al., 1981). Нингиоитовая минерализация локализуется среди неокисленных пород непосредственно вблизи контакта с окисленными породами. Рудный минерал в таких месторождениях — обычный беспримесный нингиоит.

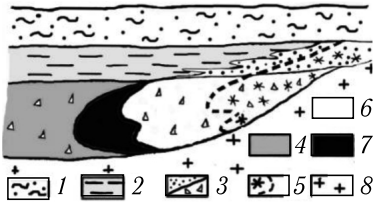


Рис. 1.5. Схематический продольный разрез уранового месторождения с промышленным черневым оруденением палеодолинного типа (по Кислякову и Щеточкину, 2000): *1* — рыхлые отложения, *2* — глинистые породы, *3* — песчаники и гравелиты, *4* — первично-сероцветные породы, *5* — пестроцветно-окисленные породы, *6* — обеленные породы, *7* — урановое оруденение, *8* — граниты

Второй тип месторождений (Навысен, Марица) приурочен к туфогенно-осадочным толщам верхнего эоцена. Рудные тела с преимущественно нингиоитовой минерализацией (количество коффинита и уранинита резко подчиненное) расположены в сероцветных толщах на контакте с зеленоцветными. Зеленоцветные породы обычно подстилают прослои сероцветных, но иногда наблюдаются постепенные переходы окрасок или секущие их контакты в литологически едином пласте. По мнению О.И. Зеленовой зеленоцветные породы являются результатом восстановления ранее окисленных лимонитизированных прослоев. В этом типе месторождений встречены и более молодые, типично ролловые образования на контакте окисленных и неокисленных туфов. Рудный минерал в месторождениях второго типа представлен исключительно Fe-содержащим нингиоитом.

Согласно классификации гидрогенных месторождений Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина (2000), месторождения урана в палеодолинах относятся к грунтово-инфильтрационному подклассу. Они, в отличие от выше рассмотренных, образуются в результате свободной безнапорной фильтрации подземных вод, и характеризуются небольшими глубинами залеганий (до $n \cdot 100$ м). Рудные залежи, по морфологии сходные с пластово-инфильтрационными, приурочены к проницаемым песчанистым аллювиальным отложениям древних долин, русла которых врезаны в кристаллические породы фундамента. Оруденение, обычно связанное с верховьями палеодолин, формировалось потоками урароносных подземных (грунтовых) вод, направленных в сторону местных базисов эрозии.

Вероятно, геохимические условия аллювиальных, богатых органикой (и, следовательно, микробиально активных) отложений палеодолин в данных условиях свободного водообмена и небольших глубин, доступных для атмосферного кислорода, являются наиболее благоприятными для образования фосфатного (мононингиоитового) типа урановых руд.

1.2.4. Вторичные руды месторождения Косачиное. Примером накоплений урановой черни в рудных масштабах в коре выветривания являются вторичные руды месторождения Косачиное Грачевского рудного поля, Северный Казахстан. Вследствие резко отличающихся особенностей гипергенного преобразования первичных руд, оно будет рассмотрено подробнее других месторождений. Все использованные данные по геологии и минералогии первичных руд месторождения взяты из неопубликованных материалов А.А. Горшкова с соавторами (Отчеты в фондах ИГЕМ: Горшков, Омельяненко, и др., 1988; Горшков, Раудонис и др., 1977). Вторичная рудная минерализация изучена нами (Белова и др., 1978, фонды ИГЕМ) с помощью методов АПЭМ.

Месторождение представляет собой скопление плитообразных, плоско вытянутых или столбчатых метасоматических рудных тел, приуроченных преимущественно к линейным зонам разломов на контакте осадочных толщ с интрузивными (субвулканическими) телами, или к зонам интенсивного дробления и повышенной трещиноватости на пересечении крупных разрывных нарушений.

Повсеместно развитая в зоне гипергенеза, интенсивно проработанная, зрелая кора выветривания мощностью до 150 м сложена глинистыми элювиальными образованиями (рыхлая желтовато-серая масса). По трещинным зонам гипергенные образования прослеживаются до 250 м. Над рудными зонами, где высока тектоническая нарушенность рудных тел, характерно образование «карманов» в коре выветривания с увеличением мощности $\sim$ в 1,5 раза.

Промышленное оруденение локализовано в коре выветривания, где отмечено заметное увеличение мощности рудных тел и их обогащение (до $n\,\%$) по сравнению с первичными собственно урановыми рудами.

Первичная рудная минерализация представлена настураном и рентгеноаморфными коффинитом и урансодержащим титанатом (предположительно — браннерит). Рудные выделения в виде тонких (несколько миллиметров) прожилков или цементирующего материала брекчируют интенсивно альбитизированные породы, образуя массивные блоки рудных тел, представляющие собой метасоматическую ассоциацию урановосных альбититов.

Типичный для месторождения Косачиное схематический разрез плитообразного рудного тела на контакте с базальтовым массивом приведен на рис. 1.6. Рудное тело плоско вытянутой формы (с раздувами до 10 м), сохраняя выдержанное простирание вдоль контакта, прослеживается в коре выветривания (с некоторым размывом формы) до подошвы самого верхнего пестроцветного горизонта.

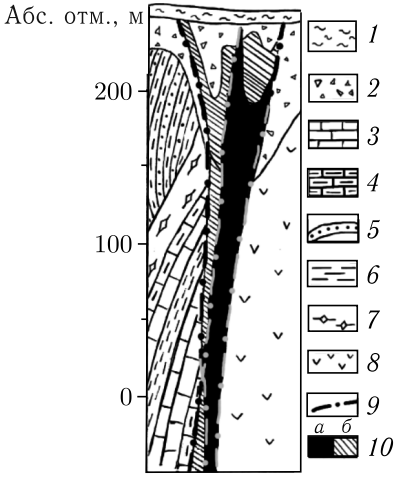


Рис. 1.6. Схематический геологический разрез уранового месторождения с промышленными черневыми вторичными рудами — Косачиное, Сев. Казахстан (по А.А. Горшкову и др., фонды ИГЕМ, 1988): *1* — рыхлые отложения, *2* — образования коры выветривания, *3* — известняки и доломиты, *4* — известняки углистые, *5* — песчаники кварцевые, *6* — сланцы глинистые, *7* — зоны тектонического меланжа, *8* — базальтовые порфириты, *9* — разломы, *10* — рудное тело (богатые и бедные руды)

Руды коры выветривания представлены вторичными черневыми образованиями. Основная масса урана в этих рудах из глинистого элювия сосредоточена в пелитовой фракции (<0,01 мм). АПЭМ-исследования показали, что эти руды сложены преимущественно Fe-содержащим нингиоитом. Реже встречается комковатый коффинит. Всегда, во всех образцах присутствует плохо раскристаллизованный уранинит; нередко он электроноаморфен и диагностируется только по составу

(Белова и др., 1978, фонды ИГЕМ). Наиболее богатые рудные участки приурочены к своеобразным зонкам вторичного обогащения. По данным полевых наблюдений тонкодисперсная урановая минерализация локализована в прослоях органики. Рудные концентрации максимальны в углисто-кремнистых сланцах, обогащенных $C_{орг}$ и сульфидами. Обогащение руд в коре выветривания указывает на образование здесь типичной зоны вторичного обогащения, обычно не возникающей при выветривании бессульфидных урановых руд.

Общие закономерности гипергенных преобразований бессульфидных урановых месторождений, установленные Л.Н. Беловой (2000), проявлены на Косачином в сохранении расположения рудных тел, продолжающихся в коре выветривания, и в незначительном выносе урана (слабо размытые контуры). Однако сочетание геологических условий на месторождении привело к образованию нехарактерной для бессульфидных (малосульфидных) урановых руд зоны вторичного обогащения. Ее образование здесь обусловлено органическим углеродом, который повсеместно распространен в коре выветривания кроме самого верхнего пестроцветного горозонта, где преобладает окислительная обстановка (отчеты в фондах ИГЕМ: Горшков, Омельяненко и др., 1988; Горшков, Раудонис и др., 1977).

Специфика геологической обстановки обусловлена развитием в коре выветривания мощных (до 250 м) «карманов» над продуктивными участками, где высока тектоническая нарушенность рудных тел. Здесь создаются глубокие области застойной бескислородной среды в зоне гипергенеза, благоприятные для восстановительных условий.

На гумидный характер условий, в которых образовалась существующая кора выветривания, указывает повышенное в рудных интервалах (до 5 кларков) содержание бериллия, более подвижного в гумидных ландшафтах, чем в аридных (Перельман, Касимов, 1999). Тенденция к аккумуляции в болотных почвах, присущая бериллию, в какой-то степени характеризует ландшафтные условия накопления Be на данном месторождении. Условия миграции и накопления бериллия во многом сопоставимы с условиями коры выветривания месторождения Косачиное, что позволяет предположить наличие здесь, в зоне гипергенеза, щелочного *фосфатного*, осадительного для Be барьера.

Преимущественно фосфатный (нингиоитовый) состав вторичных руд месторождения, как и редкие проявления фосфатных урановых слюдок, демонстрируют эти условия повышенной концентрации фосфатных ионов. В этом случае геохимическим барьером является вся область выделения тонкодисперсной нингиоитовой минерализации. Слабокислые и нейтральные значения pH, характерные для образования нингиоита, соответствуют условиям, необходимым для осаждения Be.

Месторождение Косачиное необычно также по форме выделения руд в зоне вторичного обогащения. В данном случае трудно назвать ее зоной цементации, поскольку среди рыхлых желтовато-серых отложений коры выветривания рудные интервалы отличаются лишь более

темным оттенком серого цвета. Эта зона занимает преобладающую часть коры выветривания под пестроцветным горизонтом четвертичных отложений. Локализованные здесь рыхлые промышленные руды по минеральному составу отличаются от соответствующих нерудных образований коры выветривания лишь присутствием урановых минералов и повышением содержания $C_{орг}$ и сульфидов.

Согласно геологическим исследованиям (А.А. Горшков и др., фонды ИГЕМ, 1988), в первичных рудах и околорудных метасоматитах содержание $C_{орг}$ уменьшается по сравнению с количеством его во вмещающих породах, что объясняется исследователями его «сгоранием», т. е. разложением при окислении органики в процессе рудообразования. Руды же, прослеженные в зоне гипергенеза как продолжение, обогащены органическим углеродом (до 15 % $C_{орг}$) и сульфидами по сравнению с первичными неизмененными рудами. Заключение А.А. Горшкова с соавторами о накоплении $C_{орг}$ «на месте», за счет поступления из почвенного слоя с поверхностными водами, логично завершается, если предположить ведущую роль биогенного фактора в процессе вторичного обогащения.

Повышенная сульфидность рыхлых руд указывает, скорее всего, на деятельность сульфатвосстанавливающих (десульфуризирующих) бактерий. Эти бактерии развиваются в системах биосферы, которые не имеют доступа свободного кислорода и содержат органические вещества, рассеянные в осадочных горных породах. В процессе жизнедеятельности анаэробные бактерии отнимают кислород у сульфат-ионов для окисления органики, что создает условия для восстановления серы до H_2S и для образования биогенных сульфидов (Перельман, Касимов, 1999). Жизнедеятельностью бактерий можно убедительно обосновать как образование сульфидов за счет разложения $C_{орг}$ (предполагаемое ранее А.А. Горшковым и соавторами), так и присутствие сульфидов и $C_{орг}$ по всему профилю коры выветривания. Очевидно, образованию вторичных руд месторождения в значительной степени способствовало сообщество микроорганизмов, присущее всем корам выветривания, и особенно разнообразное при выветривании осадочных пород, содержащих растительный материал (здесь — в виде частых углистых прослоев).

Вывод о значительной роли биогенного фактора в формировании промышленных руд месторождения Косачиное может быть подкреплен следующими результатами исследований. Предпочтительная приуроченность $C_{орг}$ к рудным интервалам может быть объяснена присутствием в первичных рудах сульфатной серы (в виде отмеченных пострудных выделений гипса и барита), которая используется в процессах деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Кроме того, не исключается также присутствие здесь других, известных в бактериальной гидрометаллургии (Биотехнология металлов, 1989) анаэробных микроорганизмов, жизнедеятельность которых связана с ураном, что приводит к преобразованию минеральных форм урана в органические

соединения. В этом случае обогащенность руд в коре выветривания органическим углеродом логично объясняется увеличением бактериальной биомассы в результате жизнедеятельности бактерий.

Косвенно на деятельность бактерий указывает и крайне рыхлый дисперсный характер промышленных руд. Еще одним непрямым указанием на широкую деятельность микроорганизмов в процессе гипергенеза может служить преимущественно глинистый минеральный состав коровых образований. Отсутствие здесь карбонатов, широко представленных в коренных породах, может быть результатом деятельности автотрофных бактерий, извлекающих и перерабатывающих углерод из неорганических, минеральных форм; в данном случае из карбонатов осадочных толщ. Вероятно, сообщества автотрофных микроорганизмов (включая сульфатвосстанавливающие бактерии) сыграли роль восстановительного фактора в бескислородной подзоне коры выветривания месторождения Косачиное.

Таким образом, закономерности гипергенного преобразования урановых месторождений, неоднократно наблюдаемые в условиях аридной климатической зоны Средней Азии (на месторождениях такого типа разработана систематика Л.Н. Беловой), дополняются новыми особенностями в случае весомого вклада в климатические условия гумидной составляющей. Так, в континентальном климате обилие органического вещества в коре выветривания в сочетании с благоприятными геологическими условиями может обеспечить образование зоны вторичного обогащения, которая нехарактерна для месторождений собственно уранового типа руд.

Подводя итоги этому краткому геологическому разделу, следует отметить, что при изучении дисперсной черневой ураново-рудной минерализации повышенное внимание, безусловно, привлекает к себе биогенный фактор уранового рудообразования. Интерес геологов к биогенным особенностям урановосных осадочных толщ, возникший в 70-е годы, проявляется в постоянном внимании к этой теме, что нашло отражение в обобщающих монографиях (Гидрогенные месторождения урана, 1980; Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах, 1995; Кисляков, Щеточкин, 2000).

Кратко формулируя суть теории формирования так называемых экзогенно-эпигенетических урановых месторождений, академик Н.П. Лаверов говорит: *«Биогенный фактор проявляет себя в качестве генератора восстановительных обстановок»* (Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах, 1995, с. 3–4).

Вслед за В.И. Вернадским, отметившим значительную роль бактерий в образовании руд марганца, «выдающаяся роль органического (бактериального) мира в ходе диагенетического преобразования осадков» отмечена Н.М. Страховым (1957). Общеизвестна микробиологическая природа ряда железных и железомарганцевых руд. Образование почв, обусловленное деятельностью бактерий, рассматривается как мо-

дель процессов выветривания и корообразования (Перельман, Касимов, 2000). В частности, с деятельностью бактерий связывают в настоящее время образование кор выветривания сульфидных месторождений. О важной роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров, локализующих рудонакопление урана, впервые было заявлено А.К. Лисициным (Лисицин, Кузнецова, 1967). Очевидно, что биогенный фактор, генерирующий черневое урановое оруденение, заслуживает детального системного изучения.

В этой связи хочется привлечь внимание читателей к новой теории биогенного рудообразования урановых месторождений, предлагаемой В.П. Виниченко (2004). Эта теория поддерживает и развивает идеи В.И. Вернадского о роли биосферы в формировании земной коры, опираясь также на положения современных ученых — А.К. Лисицина, Г.А. Заварзина, А.И. Перельмана и других. Убедительно объяснены отличительные условия образования богатых руд на популярных сейчас месторождениях «типа несогласия». Не останавливаясь на некоторых небесспорных фрагментах новой теории, следует отметить ее перспективность в целом. Ее автор при анализе материалов по изучению современного накопления урана в торфяниках и в углистых сланцах пришел к выводу, что «рудообразование зависит от деятельности живых микроорганизмов, и подчиняется не химическим законам». Признание ведущей роли живой материи в рудонакоплении позволяет ему утверждать, что концентрация рудного вещества в водных (гипергенных) растворах происходит в результате биогенных процессов, вызываемых живыми бактериями. Для рассмотрения роли последних в рудообразовании следует знать, что среди ряда микроорганизмов (в том числе бактерий) существуют *аэробы* и *анаэробы*. Аэробные бактерии нуждаются для своей жизнедеятельности в свободном кислороде, анаэробные способны жить в отсутствие атмосферного кислорода.

По заключению работы (Виниченко, 2004) «Благодаря жизнедеятельности аэробов, продуцирующих обилие органических кислот, (в окислительной зоне) образуются богатые рудоносные растворы, в которых содержание урана достигает сотен мг/литр». Продукты метаболизма аэробов, в свою очередь, обеспечивают жизнедеятельность анаэробов. Аэробные бактерии, по мнению автора новой теории, образуют (!) восстановительную обстановку, а не повышают восстановительные свойства среды, как принимается в современных геохимических взглядах на урановое рудообразование (Гидрогенные месторождения урана, 1980). «Активизация жизнедеятельности бактерий является не следствием наличия геохимического барьера, а причиной его образования». Именно такая восстановительная обстановка является осадительным для урана *био*химическим, а не геохимическим, барьером. «…В существующих генетических моделях учитывается роль только анаэробных бактерий, продуцирующих сероводород, водород, метан. «Работа» аэробной микрофлоры в образовании барьера осталась практически незамеченной».

Автор полностью разделяет более широкий, чем принято сейчас, взгляд В.П. Виниченко на осадительный для урана рудообразующий барьер: «В структуру рудолокализующего барьера органически входит не только восстановительная, но и окислительная зоны, ...рудолокализующим является не восстановительный, а окислительно-восстановительный ...биохимический (биогенный) барьер». Это заключение, безусловно, дополняет и развивает существующую теорию экзогенного рудообразования.

По мнению В.П. Виниченко: «Новые идеи о ведущей роли живых микроорганизмов в образовании рудолокализующих барьеров обоснованы фактами, ранее известными, но не учтенными при разработке модели «гидрогенного» рудообразования. ...С учетом биогенных процессов находят убедительное объяснение все особенности минерального состава руд и все околорудные изменения без привлечения гипотез».

Поддерживая в целом данную теорию биогенного образования урановых руд (в приложении к черневым рудам), автор настоящей работы сожалеет, что эти прогрессивные идеи до сих пор не находят должного признания.

Дальнейшее изучение биогенного фактора является, безусловно, перспективным направлением в будущих исследованиях условий гипергенного осаждения урана. По заключению П.В. Виниченко «Фундаментальное изучение роли микроорганизмов в дифференциации земного вещества и в образовании различных полезных ископаемых, несомненно, будет способствовать повышению эффективности геологоразведочных работ».

1.3. Минеральный состав урановых черней

До последнего времени в геологической литературе понятие «урановая чернь», как правило, отождествлялось с единственной минеральной формой урана — оксидной. Такие рыхлые сажистые выделения черного (или темно-коричневого) цвета сложны как для оптической диагностики, так и для диагностики традиционными минералогическими методами (рентгенография, ИКС, рентгеноспектральный анализ и др.). Все эти методы анализируют валовой состав образца (когда речь идет о смеси тонкодисперсных фаз), и результаты характеризуют преобладающую в образце фазу, упуская фазы, представленные в резко подчиненном количестве или рентгеноаморфные. С учетом дисперсности изучаемых минералов и, нередко, малых размеров выделений в рудопроявлениях зоны гипергенеза, наиболее эффективной для изучения фазового состава таких сложных полиминеральных урановых руд оказалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Для этого метода не являются препятствием малое количество одной из фаз в полиминеральной смеси или крайняя (недоступная рентгену) степень дисперсности вещества (см. разд. 1).

Начиная с 70-х годов, автором детально изучались рыхлые тонкодисперсные урановые руды из различных месторождений осадочного чехла, а также из зон вторичного обогащения гидротермальных месторождений. Однако все наши публикации посвящены, в подавляющем большинстве, либо отдельным минеральным находкам, либо описанию кристаллохимии дисперсных минералов, обнаруженных в составе урановой черневой минерализации методами ЭМ. Наше заключение о полиминеральном составе урановых черней, впервые в виде тезисов, было опубликовано на VI съезде ВМО (Белова и др., 1987) и в малотиражном сборнике (Белова и др., 1991_1), а последующие публикации на эту тему представлены тезисами докладов на двух международных конференциях (Белова и др., 1997; Doynikova et al., 2002). Результаты изучения минералогии урана в месторождениях рыхлого осадочного чехла кратко опубликованы в материалах международных (Белова и др., 1984) и отечественных (Белова и др., 1987) минералогических форумов. Подробнее обобщение материалов, полученных к началу 80-х годов при изучении урановых месторождений в осадочных толщах, сделано в одной из глав методической монографии (Белова, Иванова и др., 1985). Обобщению опыта исследований черневой урановой минерализации методами АПЭМ посвящена обзорная статья (Дойникова и др., 2003).

В настоящей работе предпринята попытка обобщения результатов более чем 20-летнего изучения минерального состава урановой черневой минерализации с целью выявления генетических особенностей такого рудообразования.

1.3.1. Краткая историческая справка об изучении «урановой черни». Термин «урановая чернь» в отечественную минералогию введен впервые В.И. Вернадским в 1927 г. как дословный перевод немецкого термина «Uranschwärze», которым пользовались рудокопы при добыче руды на знаменитом месторождении Яхимов (Чехия) еще в XIX веке. Термин обозначает богатые ураном рыхлые сажистые выделения, сопровождающие уранинит (uraninite) и настуран (nasturan) — урановую смоляную руду (pitchblende). В.И. Вернадский в 1938 г. предположил, что урановая чернь является продуктом распада настурана (возможно, радиохимического) ниже кислородной поверхности, выше которой образуются только соединения UO_3 (Вернадский, 1954).

В 1939 г. урановая чернь выделена В.Г. Мелковым как новая минеральная форма урана (самостоятельный минеральный вид) в группе оксидов урана (Мелков, Пухальский, 1957). Предложенное им выделение двух типов урановых черней, а именно разделение черней на «остаточные» и «регенерированные», стимулировало изучение процессов минералообразования в зонах вторичного обогащения. В докторской диссертации Г.С. Грицаенко (1958, фонды ИГЕМ) были предприняты попытки различать эти два вида урановых черней по электронномикроскопическому (ЭМ) изображению суспензионных препаратов

на просвет, по морфологии (характеру очертания частиц). Это были первые шаги в изучении урановых руд методом ПЭМ.

Еще до середины 50-х годов урановые черни однозначно и несомненно считались землистыми сажистыми оксидами урана. После открытия в 1955 г. коффинита было установлено широкое развитие этого U^{4+}-силиката в составе руд большинства месторождений урана. Возможно, первая находка коффинита именно в неокисленных частях экзогенных месторождений Колорадо и затем его частые находки в составе гидротермальных (эндогенных) руд привели к тому, что коффинит не связывали столь тесно с урановыми чернями.

К середине 70-х годов в составе черневых руд уже был отмечен коффинит. В монографии, обобщающей обширный материал по минералогии урановой смоляной руды, Ю.М. Дымков (1973) отмечает неправомерность рассмотрения урановой черни как «минерала». Он относит урановые черни к той же категории понятий, что и урановая смоляная руда. «...Минеральный состав черней тот же: настуран, коффинит, уранинит...», и указывает, что урановая чернь — разновидность урановой смоляной руды, характерная для зон окисления и экзогенных месторождений. И хотя в этой монографии коффинит рассматривается как эндогенный минерал, отмечено, что при рентгенографическом изучении некоторых урановых черней (в том числе ассоциирующих с гипогенным гидронастураном), они были определены как коффинит. Однако практически до конца 80-х годов минеральный состав урановых черней и черневых руд, как правило, отождествлялся исключительно с оксидной формой урана, а присутствие коффинита рассматривалось скорее как редкая их особенность. Лишь в недавней монографии (Кисляков, Щеточкин, 2000), где рассмотрен широкий круг вопросов гидрогенного рудообразования, коффинит наравне с настураном упоминается как обычная составляющая черневых руд. В современных зарубежных публикациях для обозначения рыхлого сажистого урановорудного вещества используется термин «powder uraninite» или «sooty uraninite».

1.3.2. Результаты исследований минерального состава. Многолетнее изучение в лаборатории ИГЕМа так называемых черневых урановых руд подтвердило заключение Ю.А. Дымкова о полиминеральности урановых черней и расширило перечень ураново-рудных минералов в их составе. Результаты исследований свидетельствуют о многофазном составе рудного компонента урановых черней (Белова, Горшков, Дойникова и др., 1991; Doynikova *et al.*, 2002). В составе урановых черней могут встречаться дисперсные нерудные минеральные примеси: кварц, глинистые минералы, молибденит, органические остатки и др., изучение которых не входило в круг задач автора. Рудный состав урановых черней может быть представлен по крайней мере тремя различными минеральными формами урана: оксидом (уранинит), фосфатом (нингиоит) и силикатом (коффинит). Нередко в составе ураново-рудных черневых образований встречается Ti–(Fe)-оксид,

содержащий переменные примесные количества урана; этот «титанат» (типа рутила, анатаза) пока не диагностирован точнее.

Основанием для вывода о полиминеральности рудного компонента в составе урановых черней послужило многолетнее их кристаллохимическое исследование комплексом методов АПЭМ. Не исключено, что при дальнейших исследованиях вещественного состава черней (их ураново-рудных компонентов) возможны находки дополнительных, новых для этого материала минеральных видов урана.

Многолетнее изучение так называемых черневых урановых руд показало, что термины «урановая чернь» или «черневые» руды правомерны только как *морфологическая* характеристика сажистого черного рудного материала.

1.3.2.1. Уранинит. Главные компоненты урановых черней — U-оксиды различной степени кристалличности (урановая смолка, настуран). Многочисленные микродифракционные исследования подтверждают отмеченную ранее многими исследователями (Kerr, 1951; Сидоренко, 1978 и др.) кристаллохимическую принадлежность природных оксидов урана к одному минеральному виду — уранониту. Принятое в минералогии подразделение простых оксидов урана на уранинит, урановую смолку и урановые черни отражает только их внешнюю морфологическую характеристику, дифракционно же все они представляют собой один минерал с кубической гранецентрированной решеткой типа флюорита; пространственная группа (пр.гр.) $Fm3m$. Параметр элементарной ячейки уранинита уменьшается с увеличением степени окисленности; прослеживается тенденция генетической приуроченности оксидов с максимальными значениями параметра к эндогенным рудам, а с минимальными — к экзогенным.

Оксиды урана с дифракционными характеристиками уранинита (от $a_0 = 5{,}42$–$5{,}38$ до $a_0 = 5{,}47$–$5{,}49$ Å) встречаются наиболее часто в составе урановых черней. На ЭМ-снимках (рис. 1.7) видно, что частицы оксидов урана представляют собой плотные образования без определенных очертаний, с округлыми или угловатыми краями, в некоторых случаях угадываются сферическая форма агрегатов урановой смолки. Чаще морфология микронных частиц уранинита однотипная: комковатые частицы, которые нередко являются агрегатом еще более мелких (субмикронных) частичек. Дифракция различных частиц может быть точечной, кольцевой или совершенно отсутствовать (рис. 1.8 *а*).

Возможность дифракционного изучения индивидуальных минеральных частиц U-оксидов, с контролем состава каждой из них привела к следующим выводам. Тонкодисперсный характер выделений оксидов урана способствует быстрому окислению $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$, пропорционально степени дисперсности материала, что уже отмечалось ранее в ряде работ (Сидоренко, 1978; Сидоренко и др., 1986; Дубинчук и др., 1990). С увеличением степени дисперсности U-оксидов соответству-

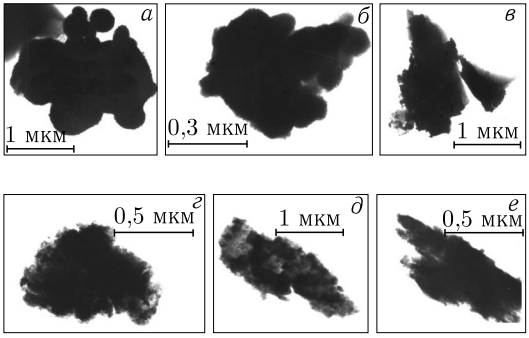


Рис. 1.7. Уранинит. ЭМ-изображение микрочастиц на просвет (ПЭМ)

ющие кольцевые электронограммы начинают статистически преобладать над точечными в одном и том же образце. Процесс окисления понижает степень кристалличности частиц, что отчетливо прослеживается на картинах микродифракции. По мере убывания структурного совершенства (за счет увеличения структурных нарушений при окислении) точечные дифракционные рефлексы исчезают, преобразуясь в кольцевые. Рефлексы становятся шире, уменьшается их количество, вплоть до сохранения одного широкого гало, соединяющего бывшие рефлексы 111 и 200 (значения $d = 3{,}2$–$2{,}5$ Å). Руды с соответствующим минеральным веществом постепенно становятся рентгеноаморфными, а затем и электроноаморфными (рис. 1.8 *а*). Таким образом, степень раскристаллизации уранинита может быть настолько малой, что не позволяет определить минерал даже с помощью электронной дифракции. На электронограмме, соответствующей таким «бесструктурным» образованиям уранинита, в лучшем случае, фиксируется лишь слабое сгущение интенсивности в области первых двух колец уранинита. Электроноаморфные выделения уранинита встречаются в природных образцах достаточно часто, и диагностика их на приборах, не оснащенных микроанализатором, проблематична. Основным методом диагностики в случае аморфного рудного вещества служит элементный состав, определяемый непосредственно в электронном микроскопе, и косвенным — характерная морфология частиц.

В составе плохо окристаллизованных уранинитов, с диффузными кольцевыми рефлексами электронной дифракции, часто присутствует Si (рис. 1.8 *а*). С уменьшением степени кристалличности количество примесного Si увеличивается. Для уранинитов, раскристаллизованных в достаточной степени (точечные картины электронной дифракции), которые минералогами определяются как настураны, также возможно присутствие в составе Si, однако в значительно меньшем количестве; возможно также присутствие незначительных примесей Pb и Ca в составе (рис. 1.8 *в*).

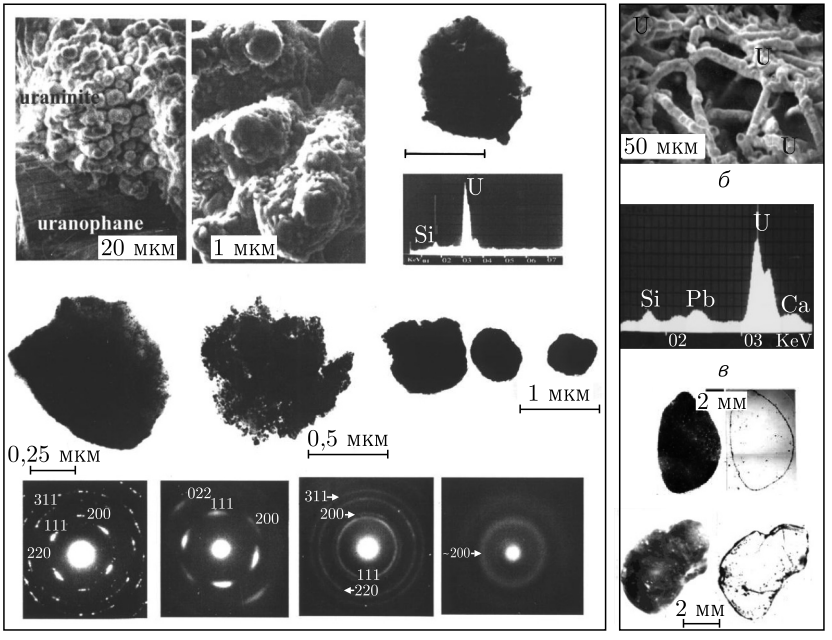


Рис. 1.8. Уранинит: *а* — ЭМ-изображения в режиме сканирования и на просвет; соответствующие картины микродифракции, демонстрирующие разную степень кристалличности и спектр состава от электроно-аморфной частицы (с наименее совершенной структурой); *б* — биогенные формы уран-оксидного состава. СЭМ-изображение; *в* — спектр состава, характерный для природных выделений его морфологической разновидности — настурана; *г* — распределение урана в кварцевых гальках. (Слева микрофотографии шлифа, справа прямое отражение распределения урана на лавсановой пленке

При изучении черневой минерализации в зоне окисления одного из месторождений урана, там, где зафиксировано образование смолки по уранофану (что указывает на процессы подзоны восстановления), установлены необычные биогенные образования оксида урана в виде спутанных нитей (рис. 1.8 *б*). Диаметр «нитей» не превышает 10 мкм. Такие образования напоминают сложенные оксидом Fe бактериальные формы *Gallionella*, встреченные неоднократно при ЭМ-изучении Fe–Mn руд в исследованиях Ф.В. Чухрова и А.И. Горшкова (Гипергенные окислы железа в геологических процессах, 1975). Однако по мнению доктора биологических наук Н.В. Верховцевой (биолого-почвенный ф-т МГУ) такие формы, скорее всего, образованы микроводорослями судя по размерам, превышающим обычные бактериальные образования.

В экзогенных рудах оксиды урана могут быть связаны с углефицированным органическим материалом, но гораздо чаще они приурочены к цементирующему материалу или сами выступают в роли цемента.

Такая связь оксидов урана с цементирующим материалом весьма характерна для гидрогенных руд осадочного чехла в месторождениях роллового и песчаникового типа. Многолетний опыт изучения черневой минерализации из различных экзогенно-эпигенетических месторождений позволил уточнить некоторые аспекты генезиса черневых отложений, а именно детализировать процесс образования оксидов урана в рудах и определить последовательность их отложения.

Процесс образования рудного вещества в рыхлых черневых рудах песчаникового типа, где оксиды урана часто выступают в роли цемента, представляется следующим образом. Начальной стадией образования смолкового (настуранового) цемента является процесс сорбции урана вокруг зерен детритового материала, в первую очередь на поверхности зерн кварца. Во многих участках осадочных месторождений с содержанием десятых долей процента урана даже применение наиболее эффективных, современных минералогических методов не позволяет установить индивидуальные минералы урана. Повышенная активность здесь связана с появлением темноокрашенных кварцев. И только осколковая f-радиография показывает, что урановые треки приурочены именно к таким темным кварцевым зернам и мелким галькам, образуя вокруг них тончайшие оторочки (рис. 1.8 *г*). Степень потемнения кварца прямо пропорциональна плотности оторочек. По достижении определенного уровня плотности в таких оторочках аналитическим методом ПЭМ фиксируются оксиды урана. Дальнейшее накопление урана приводит к выделению индивидуализированной (самостоятельной) минеральной фазы в виде уранинита. Так, в межзерновом цементе образуются дисперсные оксиды урана. При благоприятных условиях накопления, разрастаясь, они играют роль цементирующего материала. С органическими остатками в подобных рудах чаще связаны выделения коффинита.

1.3.2.2. Коффинит. Этот силикат четырехвалентного урана U^{4+} весьма широко распространен в составе тонкодисперсных черневых руд, нередко как значимая их часть. Кристаллохимическая формула: $U^{4+}(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, с учетом частого проявления Si-дефицита и присутствия (OH)-групп (Сидоренко, 1978). Сингония тетрагональная, пространственная группа $I4_1/amd$, изоструктурен с цирконом и торитом. В экзогенных месторождениях, как и в зонах вторичного обогащения, коффинит, как правило, хорошо окристаллизован, а в гидротермальных — обычно метамиктизирован, рентгеноаморфен, что связано с его более значительным возрастом.

В экзогенных рудах оптически часто невозможно установить признаки, которые отличают коффинит от U^{4+}-фосфата нингиоита и уранинита (в его скрытокристаллических выделениях). В большинстве экзогенных месторождений коффинит в полированных шлифах можно ошибочно диагностировать как нингиоит, если проводить диагностику по окраске, отражательной способности и внутренним рефлексам.

Вероятно, подобные ошибки допускаются и при изучении гидротермальных руд, когда проводится лишь оптическая диагностика тонкодисперсных рудных выделений без привлечения ЭМ. Поэтому для диагностики рентгеноаморфного гидротермального коффинита необходимо кроме обычных оптических методов использовать весь комплекс методов ЭМ.

Для многих экзогенных месторождений характерна высокая степень дисперсности коффинита, размеры его кристаллов 1–10 мкм. В суспензионных электронно-микроскопических препаратах коффинит очень редко имеет характерные формы — игольчатые, веретенообразные, овальные (рис. 1.9), чаще это разные по толщине, комковатые по морфологии частицы, которые являются агрегатами еще более мелких образований (рис. 1.10 *а*, *б*). Реже встречается коффинит в виде шариков (рис. 1.9 *б*) или бесформенных монокристальных обломков. Размеры кристаллов обычно не более нескольких микрон, иногда встречаются двойниковые сростки двух микрокристаллов (рис. 1.9 *в*, *д*).

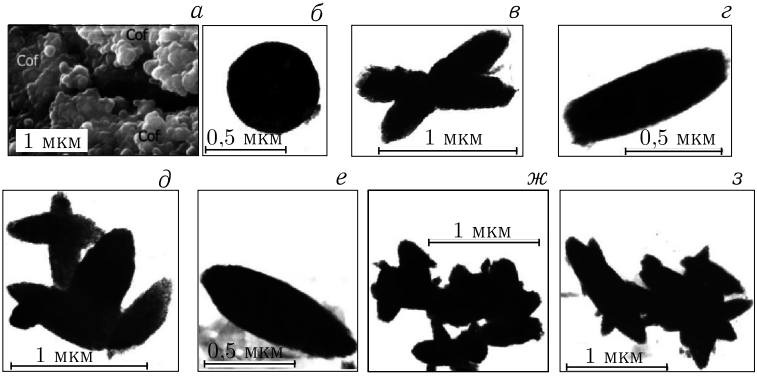


Рис. 1.9. Коффинит. Изображения в режиме сканирования (*а*) и на просвет отдельных микрокристаллов (*б*, *г*, *е*) и их сростков (*в*, *д*, *ж*, *з*, последний — месторождение Семизбай)

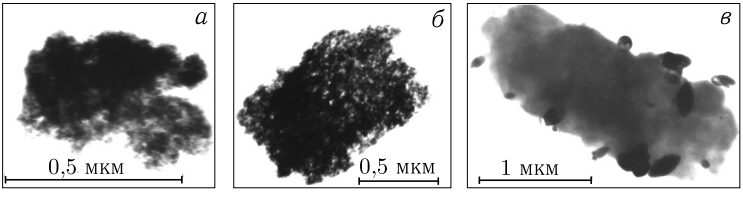


Рис. 1.10. Коффинит. Изображения на просвет: *а*, *б* — частицы, представляющие собой мономинеральные агрегаты, *в* — микрокристаллы коффинита на слоистом силикате

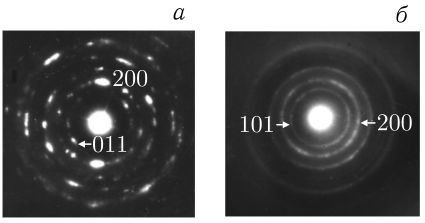


Рис. 1.11. Коффинит. МДК наименее окристаллизованных частиц: *а* — точечно-кольцевая, *б* — кольцевая

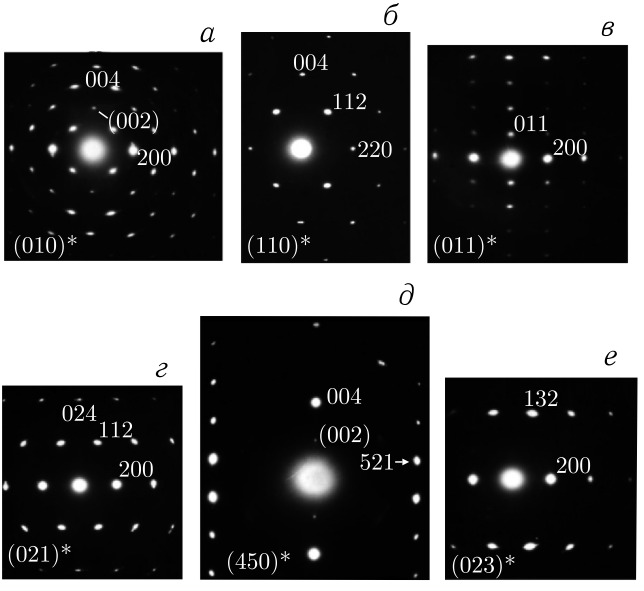


Рис. 1.12. Коффинит. Точечные (монокристальные) картины электронной дифракции от микрочастиц, характеризующие различные плоскости обратной решетки

Характерная особенность коффинита — высокая степень кристалличности. Кольцевые микродифракционные картины (МДК) электронной дифракции характерны лишь для бесформенных субмикронных агрегатов еще более мелких частиц (рис. 1.11). В отличие от уранинита коффинит во всех изученных образцах экзогенных руд никогда не был электроноаморфным. МДК коффинита обычно точечные (монокристальные) (рис. 1.12). Даже в случае визуально наблюдаемых признаков выщелачивания в изображении на просвет, когда частицы коффинита как бы «изъедены» растворением, они нередко сохраняют точечную дифракцию. Такая способность дифрагировать подобно моно-

кристаллу, при нарушении сплошности кристаллической частицы, позволяет привлечь для объяснения концепцию В.А. Франк-Каменецкого (1964), развивающего идеи Н.В. Белова о блочном изоморфизме минералов.

Проведенные лабораторные эксперименты подтвердили устойчивость структуры коффинита, а именно его способность сохранять структуру даже при значительной потере урана. Выщелачивание проводилось в условиях, близких к промышленной переработке по методу Г.В. Пакульниса: неокисленные разности породы (навеска 20 г), раздробленные до 200 меш, помещались в колбы емкостью 250 мл, куда добавлялось 100 мл водопроводной воды с pH ≈7,8, и выдерживались 2,5 месяца (Шмариович и др., 1982). На микрокристаллах беспримесного коффинита после двух месяцев выщелачивания, при значительной потере урана (пик U в спектре понижается до уровня пика Si и ниже), точечная дифракция фиксирует сохранность структуры без существенных изменений (рис. 1.13). Коффинит, в составе которого присутствуют примеси P, V, Fe, As (рис. 1.14), в этих же условиях полностью выщелачивается, растворяется в течение недели.

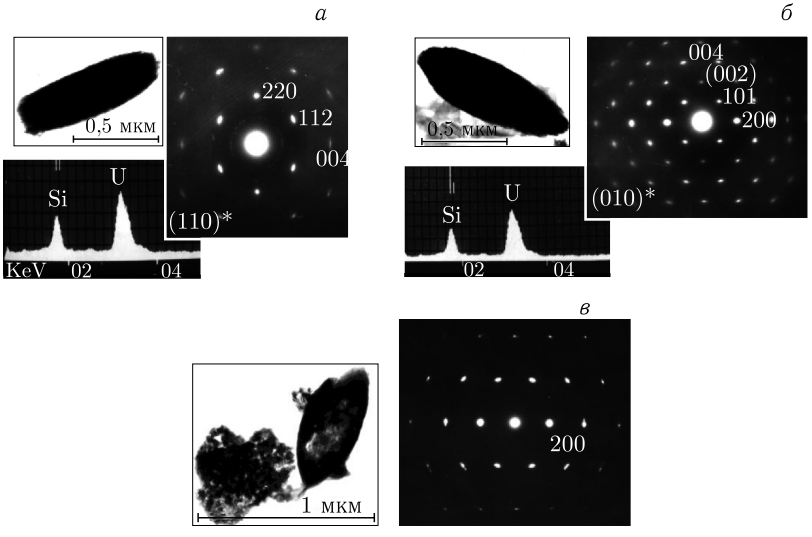


Рис. 1.13. Коффинит. Лабораторное выщелачивание беспримесного коффинита: *а* — исходный образец, *б* — через 2 недели, *в* — через месяц; изображение частиц на просвет, МДК и спектры состава

Фосфорсодержащий коффинит. Нередко в рудных участках, где прослеживается четкая положительная корреляция урана и фосфора, в большом числе рудных проб обнаруживается P-содержащий коффинит, по форме очень похожий на нингиоит: микрокристаллы коффинита размером от 0,5 до 2 мкм имеют игольчатую, веретенообразную или

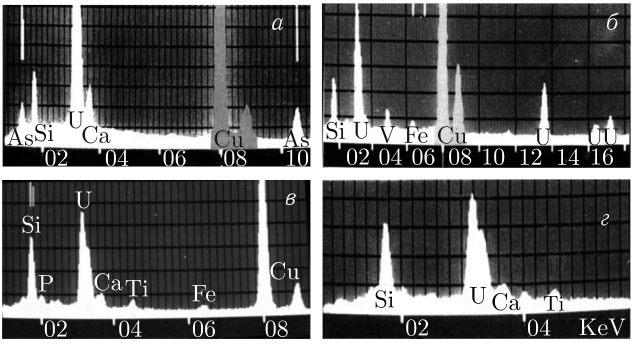


Рис. 1.14. Коффинит. Спектры состава различных коффинитов с примесями As и Ca (*а*), Fe и V (*б*), P, Ca, Ti и Fe (*в*, *г*) (пики Cu — от препарирования)

овальную форму (рис. 1.15). Иногда такой коффинит представлен массивными веретенообразными и овальными частицами с разрушенной, частично растворенной («изъеденной») серединой. Эти частицы, однако, сохраняют точечные рефлексы дифракции, указывающие на высокую степень кристалличности. Такое нарушение сплошности минерального материала, его микроблочность, указывает на протекавший в природных условиях процесс переработки (растворения/замещения) рудного вещества — природное «выщелачивание».

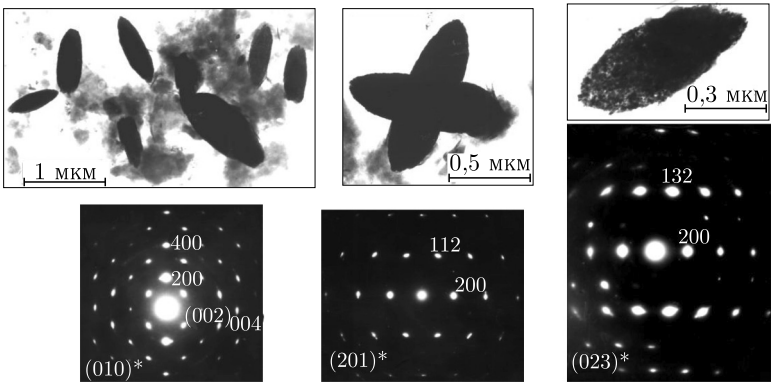


Рис. 1.15. P-содержащий коффинит. Изображение частиц в суспензионном препарате (со слоистым силикатом) и их МДК, характеризующие минерал

В состав частиц такого коффинита, помимо характерных для его состава катионов U и Si, входят также P и, иногда, Fe (рис. 1.14 *в*). Изменчивость содержания P и Fe в веретенообразных микрокристаллах коффинита от образца к образцу позволила предположить, что указанные элементы в структуру коффинита не входят. Эксперимент

по выщелачиванию P и Fe из частиц коффинита, проведенный непосредственно на ЭМ-препарате (Белова и др., 1980), показал, что Fe (более легко) и P практически полностью удаляются, содержание U уменьшается (рис. 1.16). Для частично выщелоченных (растворенных) микрокристаллов соотношение в спектре интегральных интенсивностей пиков урана и кремния I_U/I_{Si} оказывается таким же, как и для коффинитов без примесей. Поскольку электронограммы от выщелоченных частиц отвечают коффиниту, следует вывод, что указанный режим выщелачивания на структуру коффинита не влияет (либо это влияние незначительно). В раствор ушли P, Fe и частично U; характер взаимоотношения с коффинитом выщелоченных элементов пока не ясен. Учитывая отсутствие на электронограммах каких-либо дополнительных дифракционных эффектов, можно предполагать присутствие бесструктурных образований фосфатного (нингиоитового) состава, ассоциирующих с микрокристаллами коффинита, как указано в нашей публикации, посвященной P-коффиниту (Белова и др., 1980). С большей вероятностью, однако, можно предполагать проявление здесь так называемого блочного изоморфизма (Франк-Каменецкий, 1964). Такой характер изоморфизма согласуется с наблюдаемой морфологией выщелоченных микрокристаллов и частиц коффинита.

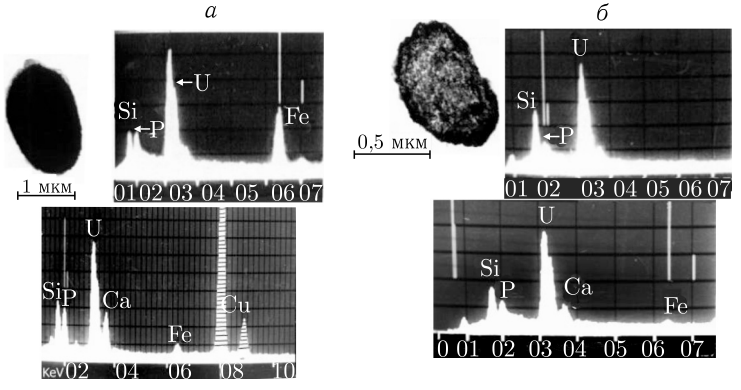


Рис. 1.16. Коффинит. Лабораторное выщелачивание коффинита с примесями P и Fe. Изображение частиц и энергодисперсионные спектры, *а* — до выщелачивания, *б* — после выщелачивания

Полученные данные обосновывают предположение о возможном образовании такого (веретенообразного) морфологического типа коффинита в качестве псевдоморфозы по нингиоиту. Нингиоитоподобную форму микрокристаллов коффинита можно рассматривать как наследственную, подтверждением чего служит близость параметров координатных граней (010) нингиоита ($a = 6{,}77$–$6{,}9$ Å; $c = 6{,}3$–$6{,}37$ Å) и коффинита ($a = 6{,}9$–$7{,}0$ Å; $c = 6{,}21$–$6{,}31$ Å). Неодинаковые содержания P (и Fe) в веретенообразных частицах коффинита в разных

образцах, по-видимому, указывают на некоторое различие в скорости или длительности выноса этих элементов растворами, под влиянием которых и происходит процесс замещения, т. е. преобразование нингиоита в коффинит. Тогда, вероятно, правомерно предположить возможность обратного преобразования коффинита в нингиоит, что требует дополнительных подтверждений.

Таким образом, микродифракционное исследование послужило основанием для выводов о поведении коффинита в процессах выщелачивания. Исследование разнообразных и многочисленных образцов позволило говорить о минералогической приуроченности его выделений в экзогенных рудах: коффинит, как правило тесно связан с углефицированным органическим материалом (рис. 1.17). Здесь уместно отметить, что так же легко, как коффинит с примесями, выщелачиваются дисперсные оксиды и фосфаты урана. Поэтому при анализе подвергавшихся окислению тонкодисперсных черневых руд одним лишь традиционным рентген-дифракционным методом возможна ошибочная диагностика: на фоне рентгеноаморфных оксидов урана вещественный состав таких руд будет определен как монокоффинитовый. Именно такие ошибочные выводы первоначально были сделаны при изучении руд Чу-Сарысуйской депрессии, состав которых был уточнен с помощью методов АПЭМ.

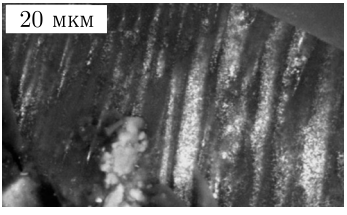


Рис. 1.17. Выделения коффинита (белое) в прослоях углистого вещества (черное). Изображение в отраженных электронах (BSE). (Месторождение Хохловское, обр. Ю.М. Дымкова.)

1.3.2.3. Нингиоит. Фосфат U^{4+} с идеализированной формулой $CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в составе урановых черней участвует как значимая примесь, или образует самостоятельные выделения. Нингиоит, история его находок и степень изученности детально рассмотрены в соответствующем разделе гл. 2.

При описании нингиоита в составе урановых черней следует подчеркнуть, что характерной особенностью этого минерала является крайне дисперсный характер его выделений (во всех изученных образцах величина кристаллов не превышала 1,5–2 мкм). Следует также отметить сложность оптической диагностики нингиоита в экзогенных рудах и морфологическое сходство тонкодисперсных микронных выделений нингиоита и коффинита (в виде игольчатых и веретенообразных

микрокристаллов). Для надежной диагностики этих минералов (даже на уровне ЭМ) необходимо использовать анализ состава микронных ураново-рудных частиц и микродифракцию электронов.

Установленная нингиоитовая мономинеральность черневых руд на месторождении Навысен, Болгария (Белова и др., 1986, фонды ИГЕМ), позволила нам, учитывая сходство с нингиоитовыми рудами Японии, впервые заговорить об открытии нового типа ураново-рудной минерализации. По существу, это означает открытие нового типа урановых руд — фосфатного нингиоитового, что подтвердилось обнаруженными позднее преимущественно нингиоитовыми рудами Канады (Близзард, Тайи), рудными проявлениями в Сибири (Хиагда) и составом вторичных руд месторождения Косачиного (Казахстан) (см. выше).

Изучение нингиоита в составе тонкодисперсных черневых руд, позволяет сделать вывод о его широкой представительности в зоне гипергенеза. Во всех экзогенных рудах для нингиоита характерен широкий диапазон изменений близ нейтральных значений pH и четкая приуроченность к границе окислительной и восстановительной среды.

Обобщение результатов качественного анализа нингиоита, полученных на большом количестве изученных образцов, показало широкое проявление катионного изоморфизма (U, Ca, Th, REE) в его структуре (Дойникова и др., 1993); сделаны выводы об изоморфном вхождении Fe в его состав (см. далее). Методом микродифракции автором доказана принадлежность нингиоита к минеральной группе гексагональных водных фосфатов — группе рабдофана. Именно это обстоятельство позволило анализировать допустимые схемы изоморфных замещений в рабдофаноподобной структуре нингиоита и, в результате, судить об условиях образования черней.

1.4. Роль микробиологических процессов в образовании черневых нингиоитовых руд

Приуроченность нингиоита к границе сред удивительным образом совпадает с особенностями распространения биохимических процессов при осаждении урана на восстановительном геохимическом барьере. «*Наиболее интенсивное развитие биохимических окислительно-восстановительных процессов наблюдается на границах разнородных сред*», эти «*проявления максимумов развития микрофлоры*» обуславливают «*...формирования рудной минерализации в зоне гипергенеза именно в таких местах*» (Гидрогенные месторождения урана, 1980, стр. 71). Ранее в обзорной статье (Kajitani, 1970), посвященной изучению геохимических условий образования нингиоита, биогенный фактор (жизнедеятельность микроорганизмов) был признан определяющим при образовании этого Ca–U-фосфата (см. разд. 2.1).

Решающая роль, которую играют анаэробные бактерии в осаждении урана из фильтрующихся растворов в рудах экзогенно-эпигенетических месторождений, неоднократно отмечалась ранее (Гидрогенные месторождения урана, 1980; Дубинчук и др., 1990; Кисляков, Щеточкин, 2000).

В наших исследованиях тесная ассоциация нингиоита с органическим материалом встречена в рудах практически мономинерального фосфатного состава месторождений Болгарии, Момино и Хасково, (Белова и др., 1978, фонды ИГЕМ). Образцы представляли собой рыхлый темно-коричневый порошок, смесь нингиоита и неизученной органики. Очевидно, что здесь решающую роль в образовании мононингиоитовых руд играли микробиологические процессы. Значительный вклад анаэробной бактериальной деятельности в образование вторичной нингиоитовой минерализации прослеживается на месторождении Косачиное, Северный Казахстан. Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод, подтверждающий выводы К. Каджитани, о ведущей роли биогенного фактора при образовании нингиоита.

В образцах, представляющих руды такого вида, всегда отмечается присутствие фрамбоидальных выделений пирита (рис. 1.18). Идиоморфные очертания и незатронутая изменением (или растворением) поверхность микрокристаллов пирита в таких выделениях позволяют считать их сравнительно «молодыми», образовавшимися не ранее, чем нингиоит. Морфология расположения микрокристаллов пирита во фрамбоидах, как и их размерность, демонстрируют сходство с ячеистым строением ископаемых диатомей (*diatoms*), однако предположение о биогенной природе фрамбоидальных образований требует подтверждения.

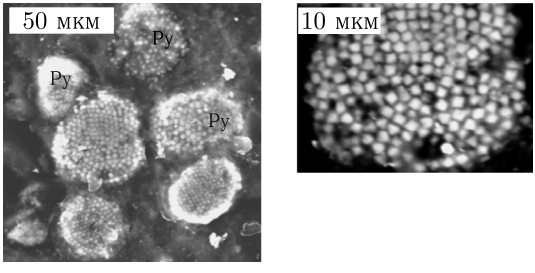


Рис. 1.18. Фрамбоидальные выделения пирита (Py) на фоне органического вещества, смешанного в образце с нингиоитом (образец — рыхлый темно-коричневый порошок, Болгария)

Рыхлый характер изученной нингиоитовой минерализации (микронные кристаллические индивиды) и тесная ассоциация с органическим веществом, позволяет автору разделить мнение исследователей о решающей роли микробиологических процессов в образовании мо-

нонингиоитовых руд. Ведущая роль таких процессов, создающих восстановительную среду (Кораго, 1992) и способствующих образованию данного фосфата, подтверждается результатами современных исследований.

В последнее десятилетие минералоги, изучающие урановые руды, локализованные в зоне гипергенеза, все чаще обращают внимание на важную роль микробиологических процессов в рудообразовании. Показательна публикация японских геохимиков, посвященная изучению современных окислительно-восстановительных условий на урановом месторождении Тоно (Iwatsuki et al., 2003). Это месторождение, как и Нингио-Тоге, руды которого сложены преимущественно нингиоитом, локализовано в едином ураново-рудном регионе Японии. Окислительно-восстановительная (ОВ) буферная емкость водно-минерально-микробной системы внутри и вокруг месторождения была изучена, с целью оценить долгосрочную стабильность ОВ (redox) системы. Урановое месторождение Тоно расположено в нижней части серии осадочных миоценовых пород, несогласно перекрывающих граниты. Подземные воды месторождения содержат сульфат- и сульфид-ионы, чувствительно реагирующие на ОВ условия. Обилие и жизнеспособность микробов в этих водах, а также изотопные соотношения сульфатной серы, послужили основанием для следующего заключения: микробиальная сульфат-редукция, вовлекающая органическое вещество в процесс рудообразования, и последующее осаждение пирита являются доминирующими ОВ реакциями на глубине залегания ураново-рудных тел. Такой ОВ процесс в водно-минерально-микробной системе продолжается со времени осадконакопления. Проведенные авторами вычисления, с использованием содержания сульфатной серы пород и скорости сульфатного растворения, показывают, что исключительно микробиальная сульфатная редукция может поддерживать необходимые восстановительные условия для сохранения урановых руд на несколько сотен тысяч лет (при неизменной гидрогеологической обстановке).

В публикации ученых из Хорватии (Kniewald et al., 2002) для гидрогеохимического и термодинамического контроля ОВ образования различных форм урана в водных растворах и U-рудах проведен расчет термодинамически возможных реакций. Здесь концентрация органического вещества рассматривается как параметр, задающий Eh потенциал системы (наряду со свободной энергией радикала и степенью окисления). Подчеркивается присутствие и геохимическая значимость переходного состояния урана U^{5+}, что учитывалось в моделях, прогнозирующих redox видообразование урана, и в реакциях его массопереноса в гидротермальных растворах. Знание ОВ реакций урана полагается критически важным для объяснения ОВ фронта в осадочной урановой минерализации. Развиваемая гипотеза о стабильнности U^{5+} в твердой фазе, в отличие от водного раствора, учитывает равновесие этой формы урана и термодинамическую стабильность в слабо окислен-

ной и бескислородной обстановке. Обращение хорватских геохимиков к U^{5+} при изучении закономерностей уранового минералообразования в осадочных толщах, отражает как возрастающий интерес к этой малоизученной ранее форме урана, так и признание ведущей роли органического материала.

1.5. Генетическая кристаллохимия минеральных компонентов урановой черни

Раздел посвящен выявлению геохимических условий образования урановых черней на основе определения условий кристаллизации различных ураново-рудных минеральных компонентов, составляющих черни. Показано, что геохимические особенности минерала: элементный состав и структурный изоморфизм — могут, в определенных случаях, однозначно характеризовать условия кристаллизации. Рассмотрено, каким образом указывают на условия образования руды (урановой черни) геохимические особенности входящих в ее состав коффинита и нингиоита, присутствие которых установлено комплексом методов аналитической электронной микроскопии (Дойникова, 2003).

Термин «*Генетическая кристаллохимия*», впервые предложенный В.А. Франк-Каменецким (1978), как и более поздний, предложенный Н.В. Беловым (1982), термин «*кристаллохимическая геохимия*» относятся к одной и той же «ныне возникающей науке о строении кристаллических веществ, которая дает представление о процессах образования природных соединений». Начиная с публикации «Очерки по структурной минералогии» в 1976 г. Н.В. Белов рассматривает геохимические процессы, связанные с образованием минералов и горных пород, на основе структурных данных. Кристаллохимическая геохимия, по определению Н.В. Белова, рассматривает «проблемы строения кристаллического вещества …и проблемы протекания процессов, при которых эти вещества возникают». В центре внимания этой науки стоят «связи между условиями образования кристаллического вещества (минералов) в природе, преобразование минералов в процессах эпигенеза, метаморфизма, различных внешних воздействий…» (Франк-Каменецкий, 1985). «Проблемы генетической кристаллохимии минералов приобретают все большее значение, открывая новые возможности выявления связей между кристаллическим строением минералов и процессами их образования». Раскрытие «связи между реальной структурой минерала и его геологическим прошлым» отражает суть данного научного направления. В последние годы вопросы генетической кристаллохимии ставятся на новом уровне исследования структур минералов (Урусов, 2001).

Автором предпринята попытка получить генетическую информацию через имеющиеся кристаллохимические данные. О *геохимической обстановке кристаллизации* дисперсных минералов U^{4+} можно су-

дить по их элементному составу, опираясь на особенности миграции и закономерности концентрации урана в зоне гипергенеза. Основой для рассуждений послужила специфика миграции U^{4+} в гипергенных условиях (в водных растворах). Здесь чрезвычайно важна дисперсность минерального вещества, поскольку этот факт позволяет говорить о близости во времени процессов миграции и кристаллизации и даже, с некоторым допущением, об их одновременности — в геологическом смысле. С этой точки зрения, в генетическом аспекте, была проанализирована имеющаяся в распоряжении информация о составе минеральных компонентов урановой черни — коффинитов и нингиоитов из различных рудных образцов (Дойникова, 2003).

Генетический анализ кристаллохимических данных. Данные о кристаллохимии урановых минералов отражают особенности минералообразования и позволяют определять закономерности миграции и отложения рудных компонентов — в виде минералов — в пределах зоны гипергенеза. Кристаллохимические особенности минерала — состав и характер структурных изоморфных преобразований — служат индикаторами геохимических условий минералообразования. В качестве примеров рассмотрим конкретные минералы, входящие в состав урановых черней: коффинит и нингиоит. На примере этих рудных минералов посмотрим, как элементный состав указывает на геохимические условия среды.

Согласно А.И. Перельману, миграция урана в зоне гипергенеза может осуществляться в кислородных и бескислородных (глеевых) водах. Каждому типу вод свойственна определенная ассоциация парагенных мигрирующих химических элементов и ассоциация элементов, запрещенных для миграции. И хотя перенос урана в природных водах осуществляется преимущественно в шестивалентной форме, А.И. Перельман допускает при определенных условиях возможность миграции его на короткие расстояния и в четырехвалентной форме.

Элементы, входящие в состав дисперсного U^{4+}-фосфата нингиоита, рассматриваются в настоящей работе как парагенные, одновременно с ураном (U^{4+}) сосуществующие (и подвижные) в рудообразующих водных растворах (поскольку речь идет о гидрогенных минеральных образованиях). Анализ условий, при которых они подвижны в растворах одновременно с U^{4+}, позволяет сделать вывод о геохимической остановке минералообразования, основываясь на классификации геохимических остановок А.И. Перельмана (Гидрогенные месторождения урана, 1980).

Определяя состав микронного кристалла, мы получаем набор элементов, которые формируют структуру и входят в минерал в виде примесей. Выбрав в препарате частицу (без признаков выщелачивания или растворения), дифракционная картина которой подтверждает ее мономинеральность, определяем состав. Анализ мономинеральной частицы определяет набор элементов, которые сосуществовали в растворе

при кристаллизации этого минерала и поэтому вошли в его состав. В результате мы, таким образом, определяем *парагенные* элементы.

Сосуществующие с ураном в составе минерала парагенные элементы (как основные, так и примесные) указывают на их одновременную водную миграцию. Поскольку урановые черни образуются преимущественно в месторождениях осадочного чехла, т. е. речь идет о гидрогенных минеральных образованиях, рассматривается именно водная миграция элементов. Строго говоря, примесные элементы можно считать парагенными с основными минералообразующими элементами лишь в случае их изоморфного вхождения в структуру минерала. Однако и захваченные в процессе кристаллизации, и сорбированные поверхностью, элементы-примеси в определенной степени характеризуют условия образования минерала.

Опираясь на исследования А.И. Перельмана, посвященные геохимии урана в зоне гипергенеза (Перельман, 1989; Перельман, Касимов, 1999) можно определить геохимические условия минералообразования, создавшие урановые черни. Имея набор элементов, зафиксированных в составе рудного минерала, и анализируя условия одновременной с ураном подвижности этих элементов, возможно по А.И. Перельману определение типа геохимической обстановки. Следует отметить, что отождествление условий водной миграции элементов и условий осаждения минерала из этих же элементов, корректно лишь в случае одновременности протекания этих процессов. Показателем такой геологической одновременности процесса минералообразования является дисперсность минерального вещества. Микронная размерность минералов свидетельствует об относительной (геологической) кратковременности процесса кристаллизации.

Именно микронный (не более нескольких микрон) размер кристаллов коффинита и нингиоита, присутствующих в составе урановых черней, позволяет определить парагенные элементы. Анализ условий, при которых подвижны элементы, слагающие минералы урана, позволяет сделать вывод о геохимической остановке рудообразования.

Выявление условий образования урановых минералов и, следовательно, сложенных ими урановых черней, заключается в анализе типов геохимических обстановок. Это осуществляется благодаря предложенной А.И. Перельманом систематике *геохимических барьеров*, т. е. *типов геохимических обстановок* в зоне гипергенеза. Выделенные типы обстановок приведены в виде таблиц в различных монографиях А.И. Перельмана (одна из последних — Перельман, Касимов, 1999). Как частный случай, ранее детально рассмотрены типы условий концентрации урана на восстановительных барьерах зоны гипергенеза (Гидрогенные месторождения урана, 1980). В некоторых случаях набор парагенных элементов, зафиксированный в монокристалле, позволяет с большой степенью вероятности определить условия минералообразования в урановых чернях.

Рассмотрим, например, широко распространенный в составе урановых черней U^{4+}-силикат – коффинит, $U^{4+}(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$. Если взять за основу исследования А.И. Перельмана, то присутствие в составе различных коффинитов примесей P, As, Ca, Ti, V, Fe (рис. 1.14) позволяет охарактеризовать геохимическую обстановку как восстановительную *глеевую* (без H_2S) среду, поскольку только здесь возможна совместная миграция каждого из перечисленных элементов одновременно с ураном и кремнием. Этот набор парагенных элементов указывает на обстановку геохимического барьера, в которой происходит осаждение силиката четырехвалентного урана. По А.И. Перельману такая обстановка соответствует ряду восстановительных геохимических барьеров глеевого и сульфидного (сероводородного) типа.

Для Fe-содержащего Ca–U^{4+}-фосфата нингиоита, одновременное вхождение в структуру четырехвалентного урана U^{4+} и двухвалентного железа Fe^{2+} (рис. 2.9) указывает на *слабоглеевую* восстановительную среду осаждения. Набор парагенных элементов (Ca, U^{4+}, P, Fe^{2+}) указывает на сульфидные осадительные барьеры урана для глеевого типа вод, допускающие миграцию Fe^{2+}. Такими барьерами могут являться сульфидные образования в составе рудоносных пластов. Кристаллизация минерала такого состава возможна также в резковосстановительной сероводородной обстановке, что подтверждается наблюдениями переслаивания нингиоита и пирита (рис. 2.11, 2.12) в полированных шлифах.

Судя по изоморфным примесям (Fe, Y, As, S, V, Ce, Ti), встреченным в составе различных нингиоитов (рис. 2.9), преобладающая обстановка кристаллизации нингиоита в гипергенных условиях — *слабоглеевая*. Именно здесь допустима водная подвижность (миграция) названных элементов одновременно с ураном и фосфором. Восстановительными барьерами в слабовосстановительных условиях служит сульфидная минерализация или углефицированное органическое вещество.

Приведенные примеры показывают, каким образом восстановительная геохимическая обстановка (глеевая или сероводородная), характерная для образования (осаждения) урановых черней в зоне гипергенеза, фиксируется (отражается) в составе ее минеральных компонентов.

Использование набора парагенных с ураном элементов (в составе кристаллических фаз четырехвалентного урана — силиката или фосфата) допускает, однако, лишь некоторое уточнение условий минералообразования. Более точное определение типа геохимической обстановки на месторождении требует привлечения детальных геолого-минералогических характеристик конкретного рудопроявления. Так, например, согласно А.И. Перельману (1989, Гидрогенные месторождения урана, 1980), на кислородный характер вод и, соответственно, на типы кислородной зональности укажут теплые тона окраски сформированной зоны окисления (рыже-буро-желто-красная гамма). На глеевые воды — и на типы глеевой зональности — холодные тона окраски (бело-сизо-серо-зеленая гамма).

Таким образом, анализ типов геохимических обстановок, согласно классификации А.И. Перельмана, по набору установленных парагенных элементов, т. е. генетический анализ кристаллохимических данных о минерале, позволяет делать выводы о геолого-геохимической обстановке, в которой образовались промышленные скопления урановой черни.

Дисперсность U^{4+}-минералов в составе черней свидетельствует о непродолжительной кристаллизации, что указывает на относительно узкий интервал времени, в котором оставался неизменным состав растворов. Если дисперсность, присущую черневым выделениям, рассматривать как показатель условий образования рудных минералов, то кратковременность кристаллизации подтверждает существующее в настоящее время предположение о мало благоприятной обстановке для устойчивой миграции U^{4+} в подземных водах.

Четкая приуроченность выделений нингиоита к границе окислительной и восстановительной среды, по существу, позволяет рассматривать такую зону рудного минералообразования как геохимический барьер, что служит иллюстрацией к утверждению А.И. Перельмана: «*уменьшение пространства, занимаемого обстановкой, приводит к переходу количества в качество: обстановка превращается в барьер (и наоборот)*». В данном случае пространственные объемы, где выделена содержащая нингиоит (или преимущественно нингиоитовая) урановая чернь, представляют собой геохимические барьеры, осадившие уран. Установив геохимическую обстановку кристаллизации рудных минералов урановой черни, мы таким образом определяем тип осадительного барьера для урана. В частности, в качестве геохимического барьера, накопительного для бериллия, рассмотрены вторичные руды месторождения Косачиное.

Элементный состав минералов, кроме того, может служить критерием характера изоморфных замещений, как будет показано далеее при рассмотрении изоморфизма в рабдофаноподобных структурах.

Результаты кристаллохимического изучения дисперсной (черневой) урановой минерализации методами АПЭМ позволяют сделать следующие выводы.

- Установленные кристаллохимические особенности дисперсных урановых минералов (их микрокристаллов в составе черней) являются индикаторами геохимической обстановки и позволяют качественно определять условия процесса рудного минералообразования.
- Парагенные элементы, зафиксированные в составе минералов, свидетельствуют об одновременности их нахождения в водной среде и, таким образом, характеризуют рудоносные растворы и среду минералообразования.

1.6. Выводы

В заключение всестороннего рассмотрения рудной черневой минерализации, образованной в восстановительных гипергенных условиях, следует еще раз отметить сходство процессов, образующих урановые черни как в корах выветривания уже сформированных урановых месторождений, так и в формирующихся относительно молодых инфильтрационных месторождениях осадочного чехла.

В коре выветривания урановых месторождений зона вторичного обогащения характерна только для обогащенных сульфидами первичных урановых руд. Образование этой зоны (с регенерированной урановой минерализацией) обусловлено обязательным присутствием восстановительных факторов (наличием сульфидов или органического материала). Руды инфильтрационных месторождений, по существу, представляют собой обширно проявленную минерализацию восстановительной зоны гипергенеза. Так же как и при окислении сульфидно-урановых руд, здесь проявляется зависимость масштабов оруденения от наличия восстановительных факторов в урароносных пластах. Такими восстановителями являются как сульфиды, так и различные формы органического вещества (углефицированная органика, бактерии и другие микроорганизмы).

Таким образом, сама природа накопления осадочных толщ обеспечивает наличие восстановительных факторов, которые могут служить осадительным барьером при фильтрации урароносных кислородсодержащих водных растворов. Как пример образования нетипичной зоны вторичного обогащения, когда функции восстановительного фактора вместо сульфидов выполняет органический материал, рассмотрены вторичные руды месторождения Косачиное, Северный Казахстан.

Следовательно, осадочные толщи в зоне гипергенеза можно рассматривать как среду, всегда благоприятную для создания черневой урановорудной минерализации, при наличии источника водорастворимых форм урана. Таким источником могут быть, например, кристаллические массивы, открытые денудацией и промываемые поверхностными водами. Такие примеры во множестве известны в урановой геологии месторождений осадочного чехла. Однако значительно бульшего, чем сейчас внимания геологов заслуживают вопросы поведения органического вещества (главным образом, микроорганизмов, наименее изученных в настоящее время) в процессах образования экзогенных черневых руд.

Глава 2

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО МИНЕРАЛОВ — ФОСФАТЫ U^{4+}

В отличие от широко известных фосфатов уранила $(UO_2)^{+2}$ — урановых слюдок, фосфаты четырехвалентного урана U^{4+} практически неизвестны. К середине 70-х годов, когда начинались исследования дисперсной урановой минерализации методами АПЭМ, среди минералов урана был известен только один фосфат четырехвалентного урана — нингиоит. Существование еще одного минерала — лермонтовита, открытого в 50-е годы на Кавказе «силико-фосфата» урана, считалось сомнительным. Недостаточная изученность единственной находки лермонтовита не исключала возможного тождества этого минерала открытому позднее нингиоиту.

После открытия в конце 50-х гг. в Японии первого фосфата U^{4+} — нингиоита долгое время не было ни других находок этого минерала, ни находок новых фосфатов U^{4+}. Находки лермонтовита в 50-е годы. были сделаны благодаря возможности анализа элементного состава микронных кристаллов непосредственно в электронном микроскопе. Детальное изучение материала из первой находки лермонтовита (образец В.Г. Мелкова) АПЭМ-методами позволило доказать индивидуальность этого U^{4+} фосфата и уточнить его состав (Мелков и др., 1983). Дальнейшие исследования вещественного состава тонкодисперсной экзогенной ураново-рудной минерализации привели к открытию еще двух новых минералов — фосфатов U^{4+}: вячеславита (Белова и др., 1983, 1984) и урфоита (Белова и др., 1996).

Попытки систематики группы U^{4+}-фосфатов и обобщения всей имеющейся информации впервые были предприняты в краткой обзорной работе (Белова и др., 1998), где оптические, химические и структурные характеристики минералов были сведены в единую таблицу. Содержание данного раздела составляют результаты детального исследования перечисленных U^{4+}-фосфатов, рассмотренные ранее в работе (Дойникова, 2005).

К настоящему времени известно 4 фосфата четырехвалентного урана. Один из них — нингиоит, $CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ — относится к минеральной группе рабдофана, а другие пока объединены в единую минеральную группу (табл. 2.1), с общей идеализированной формулой $U(PO_4)OH \cdot nH_2O$, но различающимися структурными характеристиками. Не исключено, что в дальнейшем, при уточнении кристаллохимических данных по новым находкам, минералы этой группы будут индивидуализированы, т. е. каждый из них может оказаться

Таблица 2.1. 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 $CePO_4 \cdot H_2O$					
Нингиоит	$(U,Ca,Ce)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ $CaU(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $n=1$–2	Ромбич., псевдогекс. *Гексагон., $P6_222$ $a=6{,}86$, $c=6{,}38$, $Z=3$	коричневый, зеленый (на просвет) 4,74 (выч.)	$N_{ср} \approx 1{,}64$	Muto et al., 1959 Белова и др., 1985
«Тристрамит»	$(CaU^{4+}Fe^{3+})[(PO_4)(SO_4)(CO_3)] \times$ $\times 1{,}5H_2O$ $Ca \gg U \gg Fe$; $PO_4 \gg SO_4$	Гексагон. $P6_222$ $a=6{,}913$, $c=6{,}422$, $Z=3$	зеленовато-желтый 3,8–4,2; 4,18 (выч.)	$N_o=1{,}644$ $N_e=1{,}664$	Atkin et al., 1983 Белова и др., 1987

Таблица 2.1. (*Продолжение*)

Минералы	Химическая формула	Структурные параметры (Å) сингония, пр.гр.	Цвет, плотность (г/см^3)	Оптические константы	Источник данных
Группа лермонтовита с общей формулой: $UPO_4OH{\cdot}nH_2O$					
Вячеславит	$(U_{1,061}Ca_{0,04})_{1,1}(PO_4)(OH)_{1,3}\times$ $\times 2{,}7H_2O$	*Ромбич., $Cmcm$, $Cmc2_1$, $C2cm$; $a=6{,}96$, $b=9{,}10$, $c=12{,}38$, $Z=8$	темно-зеленый, 4,6–5,2; 5,02 (выч.)	$N_g=1{,}731$–$1{,}729$ $N_m=1{,}729$–$1{,}726$ $N_p=1{,}700$	Белова и др., 1984
Лермонтовит	$(U_{0,94}Tl_{0,4}Ca_{0,02})_{1,0}(PO_4)(OH)_{1,2}\times$ $\times 0{,}4H_2O$	*Ромбич., $Ccca$ — ?, $a=9{,}74$, $b=19{,}0$, $c=10{,}1$; $Z=8$	зеленый, 4–4,5; 4,37 (выч.)	$N_g=1{,}724$–$1{,}726$ $N_m=1{,}707$ $N_p=1{,}686$–$1{,}690$	Мелков и др., 1983
	$(U^{4+}_{0,73}Ca_{0,005})_{0,74}(PO_4)$	Моноклинная, $a=10{,}00$, $b=19{,}40$, $c=8{,}55$; $\gamma=96°$	— ” —	— ” —	Сидоренко и др., 1986
Урфоит	$U_{0,85}Ca_{0,004}(PO_4)_{1,0}(OH)_{0,48}\times$ $\times\sim 3H_2O$	*Ромбич., $Ibca$, $a=14{,}06$, $b=13{,}22$, $c=14{,}4$; $Z=24$	изумрудно-зеленый 4,29 (выч.)	$N'_g\approx N'_m\approx 1{,}734$ $N'_p\approx 1{,}707$–$1{,}708$	Белова и др., 1996

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

представителем самостоятельной группы. Следовательно, в классификации урановых минералов можно выделить более высокий, чем минеральная группа, таксон U^{4+}-фосфатов. Это должен быть таксон более мелкий, чем минеральный класс, который объединяет все фосфаты в общей минеральной систематике. Очевидно, наиболее подходящим названием для таксона, объединяющего U^{4+}-фосфаты, будет термин *семейство*, имеющий широкое применение. По определению Г.Б. Бокия «этим таксоном объединяются минеральные виды по сходству их состава, ...независимо от структуры минералов» (Бокий, 1997). Следовательно, правомерно говорить о выявлении нового *семейства* минералов: фосфаты четырехвалентного урана (U^{4+}-фосфаты).

Здесь уместно заметить, что в публикации (Максюшин и др., 1989) сообщается о находке двух разновидностей (железистая и кальциевая) ранее неизвестного U^{4+}-фосфата с идеализированной формулой U_{1-x} $(Fe, Ca)_x$ $(P0_4)$. Валентность урана в минерале установлена методом определения кислородного коэффициента для валовой рудной пробы, содержащей коффинит и уранинит. Преобладание четырехвалентной формы урана (до 70–90 % от общего содержания урана), некорректно относить к составу U-фосфата, как делают авторы, поскольку в статье указан преимущественно коффинитовый состав руды (подробнее см. в гл. 3). В результате нет достаточных оснований для внесения указанного минерала в общую таблицу U^{4+}-фосфатов.

Большой объем раздела, посвященного нингиоиту, по сравнению со всеми остальными разделами главы в полной мере отражает степень распространенности (известную на данный момент) и степень изученности каждого минерала. Многочисленные находки нингиоита позволили не только определить условия его образования в самых разных геологических условиях, но и уточнить классификацию внутри минеральной группы, к которой он принадлежит — в группе рабдофана (см. гл. 3). Для других U^{4+}-фосфатов приведенные здесь данные являются, по существу, описанием их единичных или единственных находок. Кристаллохимические данные минералов ограничиваются тем объемом информации, который доступен методам АПЭМ при изучении микронных объектов.

Фосфаты четырехвалентного урана встречаются преимущественно в условиях восстановительной стадии окислительно-восстановительных (ОВ) процессов зоны гипергенеза, характерной как для зон окисления гидротермальных урановых месторождений, так и для гидрогенных месторождений (Белова, Дойникова, $2003_{1,2}$; Дойникова и др., 2003). Ярким «маркирующим» признаком восстановительной зоны в минеральной ОВ-зональности является так называемая черневая минерализация (см. гл. 1). Именно ее изучение привело к открытию новых U^{4+}-фосфатов, для которых ассоциация с ураново-рудными черневыми выделениями весьма характерна.

2.1. Нингиоит — минерал группы рабдофана

Краткая история находок. Минерал Ningyoite — $CaU^{4+}(PO_4)_2 \times \times nH_2O$ открыт в 1957 г. (Muto et al., 1959) на экзогенном урановом месторождении Нингио-Тоге, Япония и назван по месту находки. Идеализированная формула нингиоита $CaU^{4+}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Поскольку более 20 лет не было новых находок нингиоита, среди минералогов утвердилось мнение об уникальности находки в Японии. Долгое время нингиоит считался минералогической редкостью. Одной из причин этого были, вероятно, выводы японских минералогов об исключительности условий образования нингиоита, редко встречаемых в природе (Muto et al., 1959; Muto, 1962; Kajitani, 1970). Интересно, что обоснованием такой исключительности послужило, кроме всего прочего, и длительное отсутствие новых находок нингиоита.

Второй находкой в мире была наша находка нингиоита на территории бывшего СССР в составе руд экзогенного месторождения Сугралы, Кызылкумского рудного района, Узбекистан (Белова и др., 1978_1). В результате впервые примененного комплекса АПЭМ-методов для изучения тонкодисперсного материала руд в месторождениях рыхлого осадочного чехла нингиоит был обнаружен нами в 1976–1977 гг. практически одновременно в Советском Союзе и в Болгарии (Белова и др., $1978_{1,2}$, Белова и др., 1979). Вторая отечественная находка нингиоита, сделанная в коре выветривания гидротермального месторождения Косачиное, Северный Казахстан, выявила его новую, Fe-содержащую разновидность (Белова и др., 1978_2). В результате изучения инфильтрационных месторождений Болгарии установлено, что в этом регионе нингиоит распространен особенно широко, причем в ряде месторождений нингиоит представлен исключительно Fe-содержащей разновидностью.

После отечественных находок опубликованы данные о находках нингиоита в урановых месторождениях Северной Богемии, Чехословакия (Scharm, Hofreitr, 1978; Scharm et al., 1980) и в Нижней Силезии, Польша (Kucha, Weiczorek, 1980). Позднее нингиоит обнаружен в инфильтрационных месторождениях Британской Колумбии, Канада (Boyle et al., 1981). Затем, под именем тристрамита (см. далее), нингиоит был открыт в старых шахтных отвалах в Великобритании (Atkin et al., 1983; Белова и др., 1987).

Проявления нингиоита были установлены в Сибири на месторождении Хиагда, Бурятия, где по данным минералогов ИГЕМ, на основе изучения методами АПЭМ, минерал установлен как преобладающий рудный компонент (Рыжов и др., 1985), а по данным ВИМС — как подчиненный в составе настуран-коффинитовых руд.

Нингиоит гидротермального генезиса обнаружен в рудах пятиметальной (U–Bi–Co–Ni–Ag) формации классического жильного месторождения Чешского массива Горни Славков (Дымков и др., 1986),

в этой же публикации сообщается о широком развитии гидротермального нингиоита в рудных жилах урановых месторождений Яхимов и Рожна, Чешская Республика.

Серия публикаций посвящена результатам изучения нингиоитов из инфильтрационных месторождений рудного района Северной Богемии, Чехия, с помощью сканирующего аналитического ЭМ (Scharm, 1993; Scharm et al., 1994; Scharmova et al., 1993; Scharmova, Scharm, 1994).

На территории бывшего Советского Союза до последних лет не было обнаружено экзогенных месторождений с мононингиоитовыми рудами, но были встречены преимущественно нингиоитовые рудные выделения. Отдельные находки нингиоита были сделаны в различных месторождениях, связанных с корой выветривания (Косачиное, Северный Казахстан), зонами вторичного обогащения (Заозерное, Северный Казахстан), зонами пластового окисления (Сугралы, Узбекистан) и зонами грунтового окисления (Хиагда, северное Забайкалье, Бурятия). По мнению Л.Н. Беловой, вполне возможно, что на ряде других месторождений нингиоит был бы найден в бóльших содержаниях, если бы была возможность использования ЭМ при изучении рудных проб.

2.1.1. Морфологические и оптические характеристики

Морфология выделений. Первооткрывателями минерал обнаружен с помощью световой оптики в виде мельчайших игольчатых кристалликов, покрывающих пирит или апатит, либо выполняющих пустоты и трещинки в гальке. Характерной особенностью нингиоита является крайне дисперсный характер его выделений. В гипергенных условиях нингиоит проявляется в составе урановых черней. Мономинеральные выделения этого Ca–U-фосфата представляют собой типичные черневые образования: рыхлый порошок коричневато-черного или темно-коричневого (в смеси с органикой) цвета. В гидротермальных рудах (Дымков и др., 1986) нингиоит проявлен преимущественно в виде зернистых масс и почковидных корок, обрастающих настуран или раммельсбергит.

Размер и форма кристаллов (*по данным электронной микроскопии*). Во всех изученных нами образцах размер кристаллов нингиоита обычно был менее 1 мкм, а максимальная величина не превышала 1,5 мкм. Наиболее крупные столбчатые кристаллы, установленные в рудах Стражского блока, Северная Богемия, Чехия (Scharm et al., 1980; Scharmova, Scharm, 1994), достигают 10–40 мкм; как исключительная редкость отмечена находка кристаллов до 100 мкм.

По нашим данным, которые подтверждаются другими исследователями (Muto et al., 1959; Scharm et al., 1980; Boyle et al., 1981; Atkin et al., 1983; Scharmova, Scharm, 1994), габитус мелких микрокристаллов нингиоита игольчатый, веретенообразный (рис. 2.1, 2.2). В более крупных выделениях габитус микрокристаллов столбчатый (рис. 2.3 *а*, 2.3 *б*), узко-столбчатый (Scharmova, Scharm, 1994). Там же, в Чехии,

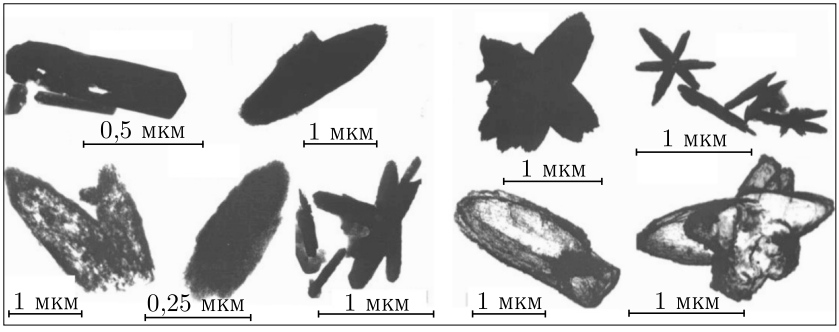


Рис. 2.1. Нингиоит. Изображения на просвет отдельных микрокристаллов и их сростков; два правых в нижнем ряду — угольные реплики

встречены колломорфные выделения нингиоита с уранинитом (рис. 2.3 *б* В). Кристаллы нингиоита ромбовидные или гексагональные в сечении (рис. 2.3 *в*, 2.4), имеют волокнистый облик в почковидных корках и микросферолитах (Дымков, 1985; Дымков и др., 1986).

Для разновидности нингиоита, содержащей железо, характерны вытянутые микрокристаллы (удлиненные по оси *c*) с достаточно четко проявленными гранями и ограненными вершинами, что отличает их от игольчато-веретенообразной формы безжелезистой разности этого минерала. Кристаллы Fe-нингиоита также мелкие: длина от 0,5 до 1,5 мкм при ширине, соответственно, от 0,1 до 0,3 мкм. Учитывая одинаковые геологические условия образования железистой и безжелезистой разновидностей минерала, можно предположить, что установленные морфологические различия связаны с присутствием (или отсутствием) атомов Fe в структуре нингиоита. Влияние примесных атомов на изменение морфологии кристаллов отмечалось и ранее (Петровская, Новгородова и др., 1976), что позволяет считать наше предположение правомерным.

Для двух разновидностей нингиоита одинаково часто встречаются звездообразные сростки размером 0,5–2 мкм, реже – сферолитоподобные звездчатые агрегаты (рис. 2.2, 2.3 *а*).

В гидротермальных жилах Горни Славкова (Дымков и др., 1986) основная масса нингиоита представлена ксеноморфными выделениями (выполнение пустот и цементация кристаллов других минералов); реже нингиоит образует индивидуальные кристаллы до 0,5–0,7 мкм длиной, сростки кристаллов, корки обрастания. Установлена (Дымков, 1985) эволюция кристаллических форм нингиоита — тенденция развития индивидов нингиоита во времени: постепенное удлинение кристаллов от почти изометричных (плоскогранно-кривогранных) к игольчатым, резкий переход к образование сферолитовых корок из кристаллов уменьшенных размеров (рис. 2.4).

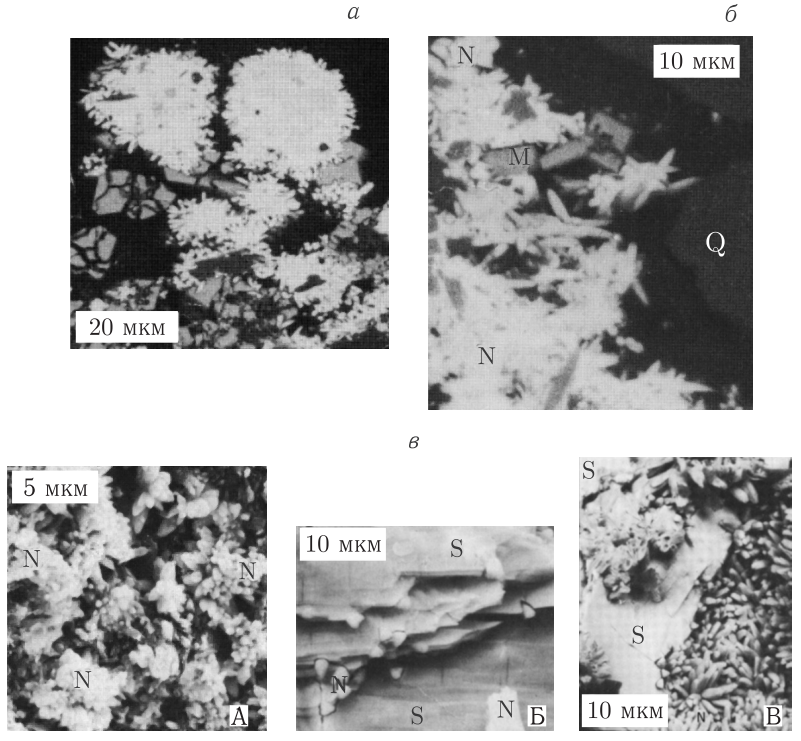


Рис. 2.2. Нингиоит (полированный шлиф; из Boyle et al., 1981). *а* — Урановая руда Нингио-Тоге, Япония (образец музея Онтарио, Канада): агрегаты веретенообразных кристаллов нингиоита (белое) в матрице обломочного кварца (серое) и углеродистого материала (черное), внутри белых сферолитовых агрегатов — пирит (серое). *б* — Урановая руда месторождения Тайи (Туее), Канада : звездчатые сростки и сросшиеся массы веретенообразных кристаллов нингиоита (N) среди кварца (Q), марказита (M) и углеродистого материала (черное). *в* — Урановая руда месторождения Близзард, Канада: веретенообразные кристаллы нингиоита (N), образуют розетки (А), растут по салеиту (S) и трещинам спайности в нем (Б, В). СЭМ изображение в отраженных (*а*) и вторичных (*б*, *в*) электронах

Оптические характеристики. Под оптическим микроскопом цвет нингиоита зеленовато-коричневый, зеленый. В проходящем свете минерал коричневато-зеленый или коричневый. Плеохроизм слабый, более темный — по N_g. Показатели преломления нингиоита $N_{ср} = 1{,}64$ (Muto et al., 1959); $N_{ср} = 1{,}60$–$1{,}70$ (Boyle et al., 1981). Удлинение положительное, угасание параллельное удлинению. Флюоресценция отсутствует. Следует отметить сложность оптической диагностики нингиоита в экзогенных рудах и морфологическое сходство тонкодисперсных

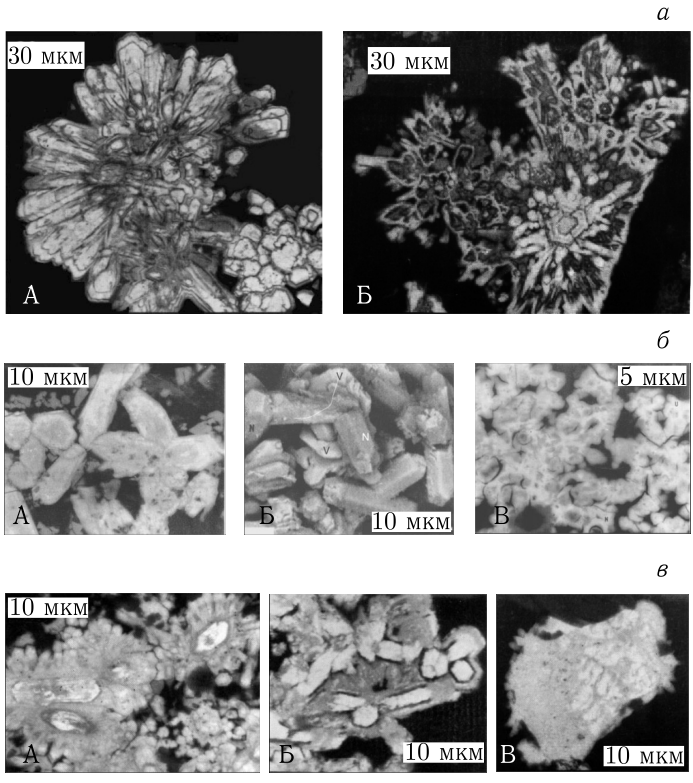


Рис. 2.3. Нингиоит, СЭМ-изображение, отраженные электроны; Страж, Сев. Богемия, Чехия (из Scharmova, Scharm, 1994). *а* — Аншлифы: А — розеткообразный агрегат идиоморфных нингиоитовых кристаллов, темные зоны и серые участки в некоторых кристаллах нингиоита представлены пиритом (Р); Б — орнаментальная текстура, сложенная тесным срастанием нингиоита (светлое) и пирита (серое). *б* — Аншлифы (А, В) и объемный образец (Б): А — характерные сростки столбчатых кристаллов нингиоита; Б — столбчатые кристаллы нингиоита (N) в срастании с пластинками вячеславита (V); В — слабо дифференцированное минеральное вещество гелеобразного происхождения, основные его компоненты близки по составу к уранините (белое, U), нингиоиту (серое, N) и бадделеиту (темно-серое). *в* — Участие в процессах замещения: А — пример замещения нингиоита оксидом урана (белое в центре нингиоитовых агрегатов); Б — пример прогрессивного замещения нингиоита (белое) пиритом (серое); В — пример поглощения нингиоитом (серое) РЗЭ-фосфата, химически близкого рабдофану и монациту (светло-серое)

микронных выделений нингиоита и коффинита (в виде игольчатых и веретенообразных микрокристаллов).

Под рудным микроскопом отражение нингиоита крайне низкое (ниже коффинита). При наблюдении в темном поле нингиоит из гидротер-

мальных жил имел коричневый цвет, однако Ю.М. Дымков отмечает, что «первичный цвет нингиоита должен быть ...в зеленых тонах», сходным с другими фосфатами четырехвалентного урана. «В отраженном свете среди урановых минералов он почти черный, но кристаллы среди сульфидов прозрачны...», «при минераграфическом изучении нингиоита не исключена возможность ошибочных определений...» (Дымков и др., 1986).

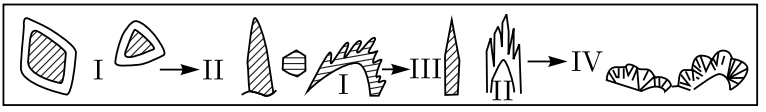


Рис. 2.4. Эволюция форм кристаллов нингиоита во времени (по Ю.М. Дымкову, 1985): постепенное удлинение кристаллов от почти изометричных (плоскогранно-кривогранных) к игольчатым с шестигранным сечением (I–II); тенденция к вытянутым формам с плоско параллельными гранями (I–III); расщепление на вершине кристаллов (II); образование (II–IV) сферолитовых корок. Устойчиво выдерживаются микронные размеры кристаллов

В экзогенных рудах оптически часто невозможно установить признаки, которые отличают нингиоит от коффинита. В рудах большинства экзогенных месторождений в полированных шлифах нингиоит можно ошибочно диагностировать как коффинит или уранинит (в его скрытокристаллических выделениях), если проводить диагностику по окраске, отражательной способности и внутренним рефлексам. По этой причине для диагностики необходимо кроме обычных оптических методов использовать полный комплекс методов электронной микроскопии. Вероятно, подобные ошибки допускаются и при изучении гидротермальных руд, когда проводится только оптическая диагностика тонкодисперсных рудных выделений без привлечения электронной микроскопии. Для надежной диагностики этих минералов анализ состава должен сочетаться с микродифракцией.

2.1.2. Кристаллохимические характеристики

2.1.2.1. Дифракционные данные. Первооткрыватели нингиоита определили параметры его элементарной ячейки рентгеновским порошковым фото-методом и получили следующие результаты: сингония ромбическая, $a = 6{,}78 \pm 0{,}03$, $b = 12{,}10 \pm 0{,}05$, $c = 6{,}38 \pm 0{,}03$ Å; пространственная группа $P222(D_2^1)$, $Z = 3$. Было установлено сходство дебаеграмм природного нингиоита и его синтезированного аналога с дебаеграммой рабдофана — гексагонального фосфата церия.

Методами *порошковой рентгенографии* автором изучены два образца нингиоита: безжелезистый и Fe-содержащий. За основу расчета рентгенограмм для индицирования отражений были взяты данные микродифракции (см. методический разд. I): параметры ячейки и относительные интенсивности рефлексов с учетом кратности.

В образцах, изученных рентгенографически, преобладающая часть минерального вещества представлена нингиоитом: первый является смесью нингиоита с неизученной органикой, во втором присутствуют дисперсные минеральные примеси. Для уточнения параметров оба образца сняты с эталоном (Si). Высокий уровень фона на дебаеграмме Fe-нингиоита (рис. 2.5) и уширение всех рефлексов, вызванное, вероятно, дисперсностью материала, обусловили низкую точность определения межплоскостных расстояний d/n (не выше $\pm 0{,}01$ Å; камеры РКД — 86,0 и 114,6 мм; Fe-излучение). Для существенно обогащенного образца безжелезистого нингиоита, где проба представлена коричневато-черным порошком смеси нингиоита с растительной органикой (наиболее крупные кристаллы нингиоита $\sim$1,5 мкм), получена дифрактограмма (УРС-50, Cu-излучение) (рис. 2.6). Для разновидностей нингиоита — безжелезистой и Fe-содержащей — значения параметров не отличаются в пределах точности метода, кольцевые МДК разновидностей практически идентичны (рис. 2.7).

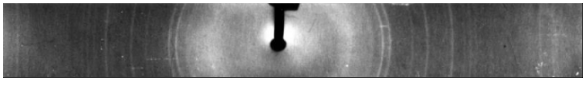


Рис. 2.5. Дебаеграмма Fe-содержащего нингиоита (порошковый образец, Навысен, Болгария; РКД-86 мм; Fe-излуч.)

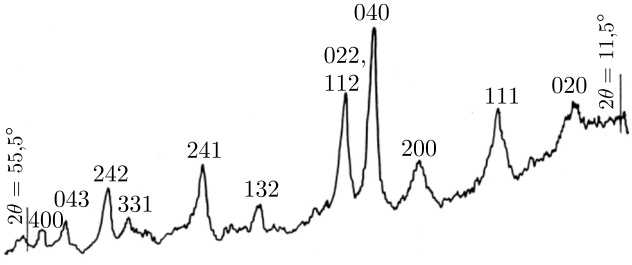


Рис. 2.6. Нингиоит. Рентгеновская дифрактограмма мономинерального образца (темно-коричневый порошок смеси нингиоита с органикой; Момино, Болгария; УРС-50, Cu)

Результаты рентгенографического изучения нингиоита с индицированием в ромбической и гексагональной сингонии приведены в таблице, где для сравнения помещены также все опубликованные ранее результаты рентгеновского изучения нингиоита (табл. 2.2). Параметры гексагональной ячейки нингиоита, уточненные по МНК: $a = b = 6{,}87$ Å; $c = 6{,}40$ Å.

Изучение параметрических характеристик нингиоитов проводилось с помощью метода микродифракции электронов. При сравнительном

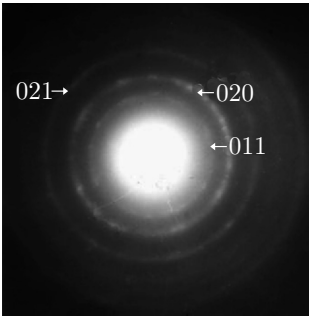


Рис. 2.7. Нингиоит. Кольцевая картина микродифракции

изучении наших первых находок минерала и образца из Нингио-Тоге, который был любезно предоставлен Л.Н. Беловой доктором Т. Ватанабе, было установлено, что ромбическая структура минерала характеризуется не примитивной, как определено японскими исследователями, а центрированной по базису *C* элементарной ячейкой. Погасания отвечали одной из пространственных групп: $C222$, $Cmm2$, $Cm2m$, $Cmmm$. Удлинение микрокристаллов по оси c. Вычисленные по картинам микродифракции параметры элементарной ячейки практически не отличались от установленных ранее японскими исследователями. В пределах точности метода не установлено различий в параметрах двух найденных разновидностей нингиоита: обычного, беспримесного, и Fe-содержащего. Данные о C-центрированной ромбической элементарной ячейке нингиоита, приведенные в статьях (Белова, и др., $1978_{1,2}$), подтверждены исследователями из Британской Колумбии, Канада (Boyle et al., 1981).

Позднее при тщательном микродифракционном исследовании образцов, в которых нингиоит является единственным рудным минералом и представлен более крупными микрокристаллами (1,5–2 мкм), были уточнены параметры элементарной ячейки и доказано, что истинная симметрия структуры нингиоита гексагональная (см. разд. I). Выбранная ранее C-центрированная ячейка с ортогональными кристаллографическими осями в действительности является ортогексагональной (Белова и др., 1985). Эти данные подтверждены параллельным изучением образца нингиоита из Японии, в качестве эталонного. Параметры гексагональной ячейки нингиоита: $a = b = 6{,}86$; $c = 6{,}38$ Å ($\pm 0{,}03$). Вычисленная плотность $D_{\text{выч.}} = 4{,}74$.

При доказательстве гексагональной симметрии нингиоита важную роль сыграло оснащение просвечивающего электронного микроскопа гониометром с большим диапазоном наклона (120°), что позволило последовательно зафиксировать идентичные дифракционные картины через каждые 60° при повороте кристаллов вокруг оси удлинения

Таблица 2.2. Результаты рентгеновских исследований нингиоита

Muto et al., 1959			Scharm, Hofreitr, 1978		Scharm et al., 1980		Boyle et al., 1981			Белова, Горшков, Дойникова и др., 1980,1985		
I	*d*	*hkl* ромб.	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*hkl* ромбич.	*I*	*d*	*hkl* гексаг.
5	12,0	010										
5	6,8	100										
20	6,35	001			20	6,31				16	6,38	001
40ш	5,99	020	40	5,98	65	5,98	5	6,02	020	25ш	5,95	100
20	5,65	011			30	5,69						
20	4,49	120			20	4,53						
60	4,33	111	40	4,36	55	4,37	9	4,35	111	40	4,33	011
5	4,02	030										
20	3,45	130			50	3,44	6*	3,44	130			
60ш	3,38	200	40	3,40						27	3,38	110
5	3,19	002								5	3,20	002
100	3,02	040	100	2,99	100	2,99	10	3,00	040	100	3,00	020, 111
80	2,81	022, 112	50	2,819	55	2,818	9	2,81	022, 112	70	2,81	012
20	2,73	041					1*	2,71	041			
20	2,69	221										
40	2,35	132	20	2,342	20	2,343	1	2,35	132	24ш	2,48	021
5	2,33	202					3*	2,32	202	12	2,34	112
5	2,26	240								10	2,24	120
5	2,22	310										
80	2,13	241	50	2,130	90	2,129	8	2,13	003, 151	40	2,13	003
5	2,01	060					4*	2,01	113, 060			

Таблица 2.2. (*Продолжение*)

I	*d*	*hkl* ромбич.	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*hkl* ромбич.	*I*	*d*	*hkl* гексаг.
5	1,93	061										
20	1,903	331			40	1,904				9ш	1,90	031
40	1,845	242	30	1,846	30	1,842	5	1,843	152	33	1,84	122
40	1,740	043					1	1,735	043	16	1,74	023
5	1,728	223					1/2	1,719	260			
40	1,692	400			15	1,691	4	1,691	062, 400	14	1,69	220, 032
20	1,681	332					1/2	1,674	332			
20	1,653	350					1	1,657	170, 261	11	1,65	130, 221
5	1,634	420					3*	1,594	004	5	1,59	004
20	1,547							2	1,536	313		
							1/2	1,518	262			
5	1,505						1	1,501	080			
							1	1,475	172			
5	1,451						1/2	1,450	422			
							1	1,432	441			
							1	1,363	370			
20	1,343						1/2	1,342	281			
20	1,307						2	1,304	154			
5	1,262											
5	1,247											

Примечание: * — линии усилены примесью марказита, ш — широкая

(см. гл. 1). Специфическая морфология микрокристаллов — удлинение по оси c — способствовала четкой ориентации получаемых картин электронной дифракции (сечений кристаллической решетки).

В настоящее время представляется перспективной задача определения структуры U–Ca-фосфата нингиоита с использованием данных монокристальной электронной дифракции — по интенсивностям точечных рефлексов на МДК. Ясно, однако, что речь может идти только о расчете предварительной опорной модели структуры нингиоита на базе уже определенной структуры синтетической упорядоченной низкотемпературной фазы $CaU(PO_4)_2$ (Dusausoy et al., 1996). Учитывая на порядок меньшую, чем в рентгенографии, точность определения межплоскостных расстояний d/n, очевидно, что для решения этой задачи не обойтись без привлечения методов порошковой рентгенографии.

2.1.2.2. Новые структурные данные о нингиоите. Для детализации структурных особенностей образцы природного нингиоита и эталонного природного рабдофана — те же, что изучались методом рентгенографии — были изучены методом ИК-спектроскопии (неопубликованные ранее данные Н.В. Чуканова). ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировались на спектрофотометре Specord 75IR. Для сравнения приведены ИК спектры обоих минералов — нингиоита и рабдофана (рис. 2.8).

Расщепление полосы $\nu_a(PO_4)$ 1056–1010 $см^{-1}$ для нингиоита (1060–1009 $см^{-1}$ для рабдофана) говорит о присутствии неэквивалентных тетраэдров PO_4 в структурах этих минералов. Главным отличием нингиоита от рабдофана по ИК-спектрам является разнообразие воды (три типа) в нингиоите (область $\nu(H_2O) = 3000–3500$ $см^{-1}$); повышенное содержание слабосвязанной (адсорбированной?) воды (3380 $см^{-1}$). Плечо при 3530 $см^{-1}$ в ИК-спектре нингиоита по-видимому относится к колебаниям ионов OH^-. Отсутствие характерной для рабдофанов полосы симметричных P–O валентных колебаний при 953 $см^{-1}$ свидетельствует об отсутствии сильных искажений тетраэдров PO_4 в структуре нингиоита.

Таким образом, в ИК-спектре нингиоита Н.В. Чукановым выявлены различные формы OH-группировок в структуре. Установлена симметричность PO_4-тетраэдра в нингиоите и несимметричность его в рабдофане. Для локализации позиций легких атомов в структуре природного нингиоита, при дальнейшем проведении структурного анализа, необходимы расчеты с учетом приведенных здесь данных ИКС, а также учет возможных изоморфных замещений в идеализированной формуле нингиоита.

2.1.2.3. О валентности урана в нингиоите. Т. Муто с соавторами на основании данных ИК-спектроскопии обогащенного рудного концентрата, его микрохимического анализа и рентгенографии пришли к выводу о четырехвалентном состоянии урана в минерале. В при-

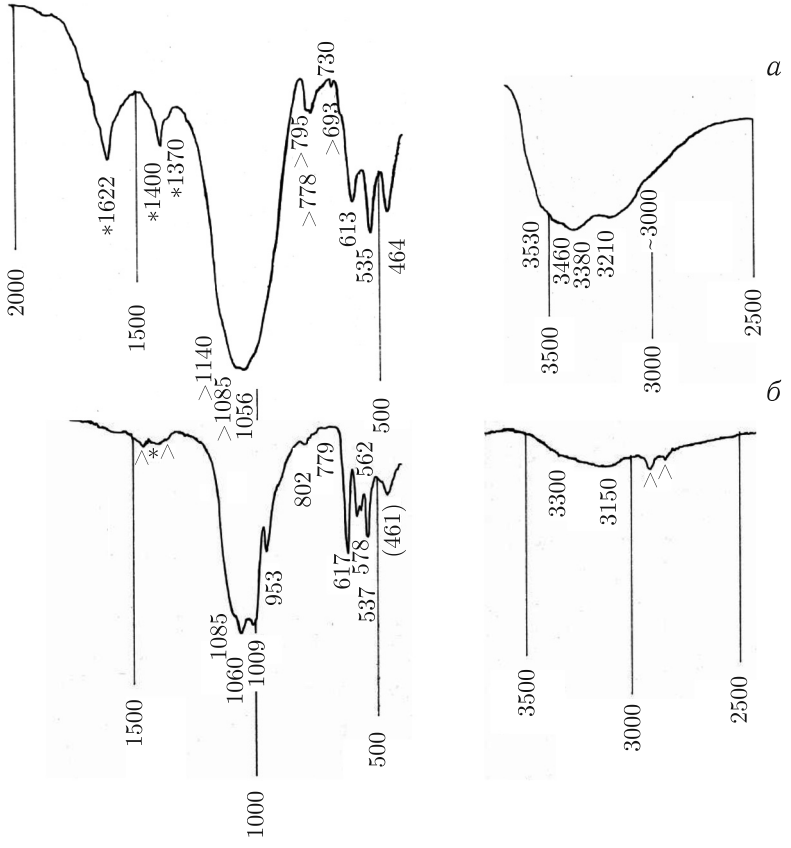


Рис. 2.8. ИК-спектры нингиоита (*а*) и рабдофана (*б*) (данные Н.В. Чуканова). Обозначения примесей: *а* — (∧) кварц, (*) оксалат; *б* — (∧) углеводород, органика, (*) карбонат

веденном ИК-спектре нингиоит характеризуется широкой депрессией от 1250 $см^{-1}$ до 833 $см^{-1}$ (8–12 мкм) с пиком на 1052,6 $см^{-1}$ (9,5 мкм). В этой области не обнаруживается присутствия радикала уранила, который отчетливо проявился бы на длине волны 943 $см^{-1}$ (10,6 мкм). Именно это обстоятельство позволило японским авторам прийти к заключению, что нингиоит является минералом четырехвалентного урана (гидратированным), потому что все известные минералы шестивалентного урана содержат радикал уранила.

Одним из дополнительных аргументов в пользу четырехвалентности урана японские авторы считали идентичность рентгенограмм нингиоита и рабдофана, на основании чего сделан вывод о подобии их структур и предложена формула $CaU(P0_4)_2 \cdot 2H_20$.

В минералогии долгие годы считалось, что U^{5+} не может создать стойких соединений, поэтому в природе нет минералов пятивалентного урана. Такое мнение существовало до выхода первой публикации Ю.А. Тетерина с соавторами, в которой сообщалось о присутствии U^{5+} (до 70 %!) в составе природных оксидов урана (Teterin et al., 1981). Указанная публикация послужила поводом для определения валентного состояния урана в безжелезистом нингиоите. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), выполненное Ю.П. Диковым, проводилось на образцах тонко истертого порошка (смесь нингиоита с органикой). Полученные результаты, по мнению Ю.П. Дикова, свидетельствуют о преимущественно пятивалентной форме существования U в структуре нингиоита (Белова и др., 1985). Трактовка полученных спектров РФЭС опиралась на спектры, полученные для оксидов урана в работе (Teterin et al., 1981). Однако позднее при устном обсуждении качества исходного материала выяснилось, что принятые в качестве эталонных природные образцы оксидов урана были недостаточно изучены. Таким образом, опубликованное ранее сообщение о пятивалентности урана в нингиоите следует считать недоказанным.

На настоящий момент известно несколько публикаций о существовании минералов, содержащих U^{5+}, но вопрос однозначности определения такого валентного состояния урана остается открытым.

2.1.2.4. Химический состав. С учетом вхождения в структуру редкоземельных элементов (РЗЭ, или REE) японские минералоги предложили формулу $Ca_{1-x}U_{1-x}REE_{2x}[P(O,OH)_4]_2 \cdot 1 - 2H_2O$, основываясь на результатах «мокрого» химического анализа обогащенной рудной фракции (Muto et al., 1959).

По нашим данным, полученным при ЭДС анализе индивидуальных микрокристаллов в АПЭМ, установлено, что в эталонном образце нингиоита из Японии в составе микрокристаллов минерала РЗЭ отсутствуют. Фиксация их в анализах японских исследователей обусловлена присутствием в образцах других дисперсных РЗЭ-минералов. Это подтверждено позднее данными Д.Бойля (Boyle et al., 1981) по отсутствию корреляции U и REE в картинах распределения элементов на зонде.

Как и в составе других беспримесных разновидностей здесь выявлены только характерные для этого минерала элементы: P, U, Ca (рис. 2.9). При пересчете на атомные соотношения в качестве эталона использовалась хорошо проанализированная урановая слюдка — метаотенит, в состав которой входят те же самые элементы (Белова и др., 1978_1). Атомные соотношения колебались от частицы к частице в следующих диапазонах P : U : Ca= 2 : 0,6–0,9 : 1,04–1,1. Увеличенное содержание Ca по сравнению с U является характерной особенностью нингиоитов. Это подтверждается также результатами зондовых анализов нингиоитов Богемии, выполненных позднее в сканирующем аналитическом электронном микроскопе (Scharmova, Scharm, 1994).

В обобщенном случае количество урана в составе нингиоита одинаковое с кальцием и характеризуется соотношением (U+Ca) : P = 1:1, что соответствует отношению U : P = 1 : 2.

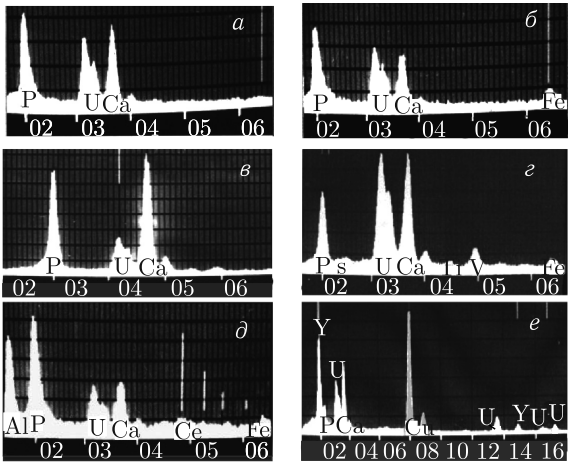


Рис. 2.9. Нингиоит. Энергодисперсионные спектры состава нингиоитов из различных образцов: беспримесного (*а*) и содержащих примеси (*б–е*). Присутствие пиков Cu (*е*) обусловлено препаратной сеткой-подложкой

Учитывая некоторый избыток Ca по сравнению с U и полученные атомные соотношения, предложена следующая формула: $Ca_{2-x}U_x[P(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$. Эта формула, принятая также в публикации (Boyle et al., 1981), убедительно подтверждена многочисленными ЭДС-анализами нингиоитов, выполненными в исследованиях (Scharmova, Scharm, 1994). Для Fe-содержащего нингиоита, исходя из предположения изоморфного замещения в его структуре кальция двухвалентным железом Fe^{2+}, предложена следующая формула: $U_x(Ca,Fe)_{2-x}$ [P $(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$, где $x \leqslant 1$ (Белова и др., 1978_2).

Составы изученных нингиоитов демонстрируют изменчивость катионного состава (Дойникова и др., 1993). Для детализации таких изменений, считая неизменным фактором анионную (фосфатную) составляющую, предложена диаграмма, отражающая закономерности катионных преобразований (рис. 3.5, см. след. гл. 3). Область составов, которые наиболее часто встречались среди изученных нингиоитов, представлена на диаграмме штриховкой.

Исследование химического состава нингиоита из гидротермальных жил методом РСМА привело А.Н. Преображенского к заключению, что такое исследование «представляет собой сложную, до конца еще не решенную методическую задачу, поскольку нингиоит относится к разряду термонеустойчивых водосодержащих минералов, изменяющих свой состав ... при воздействии электронного пучка» (Дымков

и др., 1986). Длительное воздействие тонко сфокусированным пучком зонда приводит к удалению воды и увеличению концентраций элементов, входящих в его состав, а затем к образованию кратера выгорания на его поверхности. В приведенных результатах количественного анализа резко занижены суммы анализов (обычно 61 %–69,5 мас. %), что характерно для минерала со столь высоким содержанием воды (до 20–23 %).

М. Шармова и Б. Шарм справедливо отмечают, что до выхода их статьи в 1994г. не было опубликовано удовлетворительных количественных анализов нингиоита. Ранее в литературе были известны лишь результат традиционного «мокрого» химического анализа обогащенной фракции нингиоита, сделанного его первооткрывателями, а также упомянутые выше РСМА-анализы гидротермального нингиоита. Чешскими минералогами выполнено около 200 анализов нингиоита и брокита (Th-аналог нингиоита, см. разд. 3.1) на образцах из различных частей ураново-рудного района Северной Богемии (Чехия). Анализ проведен в сканирующем электронном микроскопе CamScan-4DV с помощью зонда LINK AN 10.000. Достаточно часто встречались Th-содержащие нингиоиты с различным количеством тория в составе, что позволило авторам отчетливо продемонстрировать непрерывность поля составов между конечными членами минерального ряда нингиоит–брокит на диаграмме Ca–U–Th (рис. 3.6, см. гл. 3). Эта диаграмма демонстрирует также «преобладание Ca над U+Th», установленное ранее в наших исследованиях. В приведенной таблице из 26 анализов, где определялись CaO, UO_2, ThO_2, P_2O_5, Fe, S, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, различие в суммах (Σ от 72 до 95 %) отнесено на счет неровностей полировок из-за полиминеральности образцов и пустот в минеральных агрегатах. Чешские авторы отмечают, что все приведенные в таблице анализы представлены как смесь и не пересчитываются из-за тесного срастания этих фосфатов с пиритом. Остается нерешенным вопрос о том, какая часть Fe и S представляет изоморфную примесь в фосфате, а какая часть этих же элементов принадлежит Fe-сульфидам. Анализ изучаемых нингиоит-брокитов на присутствие в составе CO_3-ионов (анализатор Microspec WDX-2A) показал значительные различия в его содержании. Эти результаты позволили авторам объяснить недостаток фосфора в составе нингиоитов и, соответственно, необходимую компенсацию зарядов частичной заменой PO_4-ионов на ионы CO_3 и/или SO_4.

В наших определениях качественного элементного состава нингиоитов в просвечивающем ЭМ, когда вклад соседних минеральных частиц в анализ был исключен, присутствие серы фиксировалось крайне редко (в виде пика, слегка превышающего фон). Этот факт трактуется как присутствие посторонних, не заметных на изображении, мельчайших примесей, не образующих индивидуальную минеральную фазу, однако не исключается и вероятность изоморфизма $[PO_4]\leftrightarrow[SO_4]$ в анионной части состава.

2.1.2.5. Изоморфизм состава. Изоморфизм в катионной части состава. Неоднократно встреченный в различных образцах Fe-нингиоит представляет разновидность Ca–U-фосфата, где, по нашему мнению, присутствует изоморфное замещение $Ca^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, что согласуется с его рабдофаноподобной структурой.

Несмотря на отсутствие РЗЭ в находках первооткрывателей минерала, японские минералоги, предполагая (обоснованное дифракционно) изоструктурное подобие нингиоита REE-фосфату — рабдофану, справедливо предвидели возможность вхождения РЗЭ в состав нингиоита. В наших исследованиях среди многочисленных находок минерала в различных образцах неоднократно были встречены нингиоиты, содержащие в составе РЗЭ (обычно Y-ряда). Первая находка REE-содержащего нингиоита сделана в 1985 г. (Дойникова и др., 1985). Нингиоит, содержащий более 10% иттрия, был установлен в рудах зоны вторичного обогащения, на месторождениях Косчека и Джантуар в Узбекистане (Центральный Кызылкум), локализованных в коре выветривания черносланцевых толщ. Таким образом, предполагавшееся ранее (Muto et al., 1959) вхождение REE в структуру минерала экспериментально доказано. Изученные REE-нингиоиты образовались в гипергенных условиях. Характерное для них присутствие REE-элементов преимущественно Y-подгруппы соответствует закономерности фракционирования, выявленной для гипергенных рабдофанов (Bowles, Morgan, 1984).

Присутствие РЗЭ в анализах нингиоитов из урановых руд Сев. Богемии чешские минералоги считают случайностью и относят такие редкие находки на счет тесных агрегатных срастаний с другими минералами. Лишь присутствие Y (до 4% Y_2O_3) рассматривается ими как возможное изоморфное вхождение в состав нингиоита (Scharmova, Scharm, 1994).

Многолетний опыт изучения нингиоитов из разных месторождений свидетельствует о существовании в его природных проявлениях вариаций катионного состава. Выводы о проявленном изоморфизме U–Ca–Th–REE в катионной части состава нингиоитов сделаны в работе (Дойникова и др., 1993). Здесь на примере нингиоита рассмотрены возможные схемы изоморфных замещений в катионной части состава минералов с рабдофаноподобной структурой. Рассмотрение этого U–Ca-фосфата как типичного представителя минеральной группы рабдофана позволило провести уточнение систематики среди изоструктурных фосфатов, относящихся к данной минеральной группе. (Подробнее вопросы катионного изоморфизма будут рассмотрены в следующей главе, в разделе, посвященном систематике минералов группы рабдофана.)

Данные об *изоморфизме в анионной части состава* получены при изучении нингиоита с помощью АСЭМ. По результатам количественного анализа состава природного нингиоита из Болгарии зафиксировано около 4 вес.% Si. Анализировалась не полировка, а спрессованный образец мононингиоитовой руды, представляющий собой

коричнево-черный порошок, состоящий из игольчатых микрокристаллов (до 2 мкм) нингиоита и аморфной органики. Впервые зафиксированное присутствие Si в составе этого фосфата свидетельствует, вероятно, о возможности изоморфного замещения фосфора на кремний (P→Si). При АПЭМ изучении многочисленных образцов нингиоита в ЭД-спектрах (рис. 2.9) наблюдалось присутствие примесных элементов As, V, очень редко S (на пределе чувствительности спектрометра) и Ti. По данным (Scharmova, Scharm, 1994) допускается изоморфная замена анионов PO_4 на SO_4 и CO_3.

2.1.3. Тристрамит — аналог нингиоита. В 1983 г. опубликованы данные о находке в старых шахтных отвалах Корнуэлла, в Великобритании, нового кальциево-уранового фосфата из группы рабдофана — тристрамита (Atkin et al., 1983). Учитывая наше, почти десятилетнее к тому моменту, изучение кальциевых фосфатов четырехвалентного урана, мы не могли не заметить сходства ряда оптических и физических характеристик тристрамита и нингиоита. Сходны показатели преломления и габитус кристаллов; для обоих минералов характерен слабый плеохроизм, положительное удлинение и угасание, параллельное удлинению, отсутствие флюоресценции. Так же как и в нингиоите, соотношение Ca : U в составе тристрамита близко к значению 2 : 1. Приведенный состав тристрамита небезупречен по отношению к данным микрозондового анализа и лишь мельком упомянутого «частичного химического анализа». Условия нахождения минерала в почти столетней давности отвалах, да еще при теснейшей ассоциации урановой смолки и тристрамита с пиритом и марказитом позволяет предположить существенную его окисленность или заохренность вторичными новообразованиями урана и железа. В результате этого наблюдается нетипичный для минерала цвет, от бледно-желтого до зеленовато-желтого. Пропитанность тристрамита мельчайшими частичками гетита, которую отмечал Д. Аткин, не исключает ошибочности отнесения всего железа, установленного зондовым анализом, к составу тристрамита. Эти данные не позволяют согласиться с пересчетом всего установленного урана на U^{4+}, а железа на Fe^{3+}; более чем странно одновременное помещение этих элементов в катионную часть формулы. Набор самых интенсивных линий порошкограммы тристрамита соответствует таким же линиям нингиоита (Muto et al.,1959), по уточненным данным (Белова и др., 1985) параметры обоих минералов сходны. Основным отличием тристрамита от нингиоита была заявлена принадлежность его к гексагональной сингонии. Уточненные к 1985 г. параметрические характеристики нингиоита и тот факт, что принятая ранее ромбическая ячейка в действительности характеризует ортогексагональную сингонию, позволяют считать сомнительной индивидуальность тристрамита. По нашему мнению, выделенный в качестве самостоятельного минерала *тристрамит*, является нингиоитом с соотношением Ca : U ≈ 2:1. Поскольку тристрамит не аннулирован Комиссией по новым минералам

Международной Минералогической ассоциации (КНМ ММА), он приведен в сводной таблице фосфатов четырехвалентного урана, но взят в кавычки (табл. 2.1) как несамостоятельный с нашей точки зрения (Белова и др., 1987).

2.1.4. Условия образования. В данном разделе обобщены и проанализированы литературные данные по всем известным находкам нингиоита в сопоставлении с нашими собственными данными по месторождениям бывшего Союза и Болгарии (Белова и др., 1985, 1986; Дойникова и др., 1993). На основе анализа геологической обстановки месторождений и геолого-геохимических условий локализации минеральных находок были сделаны выводы о геохимических условиях образования нингиоита, а именно о нейтральном или близком к нему слабощелочном и слабокислом характере pH растворов, сопровождающих образование нингиоита. Это опровергает предположение (Kajitany, 1970) об исключительно низких значениях pH, необходимых для осаждения нингиоита из природных вод. Резкое повышение кислотности можно допустить лишь в локальных — на уровне границ минеральных зерен — участках в зоне рудообразования, что, вероятно, и отражено в изученных случаях переслаивания нингиоита с пиритом.

Все зарубежные исследователи нингиоита пришли к единому выводу, что ключевую роль в его образовании играет активность фосфатного иона, однако взгляды на происхождение фосфата различаются. Эти разные точки зрения обсуждаются в работе (Boyle et al., 1981). С одной стороны, в исследованиях Т. Муто и Д. Катаяма (Muto, 1962) предполагалось, что нингиоит образуется путем замещения обломочного апатита в аллювиальных отложениях, поскольку апатит присутствует в бедной урановой руде, но редко обнаруживается в богатой; кроме того, отмечено, что концентрации урана уменьшаются с увеличением стронция и иттрия почти линейно. С другой стороны, К. Каджитани (Kajitani, 1970) предположил, что фосфат имеет органическое происхождение, будучи ремобилизованным из неогеновых озерно-болотных отложений и переотложенным в аллювиальных осадочных пластах в виде нингиоита.

В обзорной статье (Kajitani, 1970), посвященной геохимическому изучению генезиса нингиоита, проанализирован широкий круг публикаций японских минералогов по исследованию единственной на то время находки нингиоитовых урановых руд в окрестностях Нингио-Тоге. Здесь нингиоит является преобладающим рудным минералом в двух из пяти месторождений региона. Анализируя обширные данные по распределению элементов, К. Каджитани установил, что для фиксации урана решающее значение имеет распределение фосфора и серы. Отмечается общее для месторождений региона соотношение P/S. Однако для нингиоитовых руд характерна тесная корреляция урана как с фосфором, так и с серой (в виде пирита), что не наблюдается в уранинитовых рудах данного региона.

В нингиоитовых месторождениях и рудопроявлениях (минеральных зонах) отмечено обилие коллоидального органического вещества, с его распределением коррелирует содержание урана, здесь редки углефицированные растительные остатки. В рудах, преимущественно уранооксидного (уранинитового) состава, и в уранинитовых минеральных зонах преобладает углефицированная древесина, корреляция U и S (пиритная) отрицательная; в коффинитовой зоне много силифицированной древесины. К. Каджитани считает, что области, где проявлены различные формы ураново-рудной минерализации, отличались в период осадконакопления преобладанием определенных биологических форм (фауна, травянистая или древесная растительность).

Отмечается, что во всех изученных образцах нингиоитовых руд содержание фосфора строго лимитируется содержанием серы. Концентрация же серы в осадках обусловлена биохимической генерацией пирита сульфат-редуцирующими бактериями в бескислородной гумидной среде (отмечается взаимодействие Fe и H_2S). К. Каджитани считает, что мелкие организмы распадались, образуя коллоидное органическое вещество с обилием гумидной субстанции, служившей субстратом и энергетическим источником для бактерий, образующих сульфиды (пирит). Предполагается, что для образования нингиоита именно пирит играл основную роль восстановителя урана. Кроме того, поскольку пирит преобладает в этих месторождениях Японии, К. Каджитани полагает, что именно сульфат-ион был преобладающим сильным кислородным радикалом в водах месторождений, и связывает образование пирита с биохимической сульфат-редукцией. Таким образом, при анализе содержания и выводов статьи (Kajitani, 1970), в конечном счете, на первый план выходит биогенный фактор рудонакопления.

Поскольку в публикации сообщается, что в богатых нингиоитовых рудах присутствуют сульфаты, кажется логичным предположить здесь преобладание автотрофных микроорганизмов, жизнедеятельность которых ведет к восстановлению сульфат-ионов ($SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$).

На палеорусловых месторождениях Японии отмечена концентрическая (от центра палеорусла) минеральная зональность: центр сложен уранинитом и/или коффинитом; далее к периферии идет зона нингиоитовой минерализации, где коффинит находится в подчиненных количествах и только в силифицированных древесных остатках; за нингиоитовой зоной уран представлен минералами уранила. Внутренняя (уранинитовая) зона отвечает более низким значениям Eh, чем окружающие ее внешние зоны, т. е. минеральная зональность соответствует уменьшению степени восстановительной способности от центра к периферии. Согласно японским исследователям, от периферии к центру рудных тел выделяется: 1) слабо-восстановительная зона, где не будет фиксироваться уран, 2) обогащенная пиритом зона, где будет осаждаться нингиоит, и 3) зона, обогащенная углистым веществом, в которой образуется коффинит, поскольку при распаде древесины повышается pH и, соответственно, увеличивается концентрация Si в воде.

В центральной зоне, «...если Eh был достаточно низок, а pH умеренно высок», мог образовываться уранинит. К. Каджитани пришел к выводу, что различные варианты урановой минерализации были обусловлены, главным образом, преобладающим восстановительным агентом среды, т. е. относительными количествами пирита и углефицированной органики в осадочных толщах.

Для термодинамических расчетов и построения полей стабильного существования изучаемых минералов урана К. Каджитани использовал данные, характерные для грунтовых вод Японии. В его работе общая активность иона Ca^{2+} на всех диаграммах 10^{-2} (как в большинстве подземных вод региона $\sim 10^{-3}$–10^{-2}). Кроме того, принято, что активность фосфатного иона в природной среде с обилием органического вещества должна быть меньше, чем его активность в растворе, равновесном с $Ca_3(PO_4)_2$, т. е. ниже известных значений. Основываясь на уникальности находки нингиоита, был сделан вывод о сугубо кислой среде его осаждения: «нингиоит не должен осаждаться из слабокислых, нейтральных или щелочных вод». «Если бы нингиоит осаждался из таких вод, он существовал бы во многих урановых месторождениях, поскольку фосфор довольно распространен в таких месторождениях, а нингиоит нет». На этом заключении основано предположение, что активность фосфатного иона, необходимая для образования урановых отложений, будет грубо представлена суммарным количеством ($\Sigma\ PO_4$) в равенстве: $\log(\Sigma PO_4) = -(2+pH)$. Термодинамические значения нингиоита получены из данных, основанных на идеализированной формуле $CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Диаграммы полей стабильности построены именно на этих допущениях. Поля стабильности нингиоита и уранинита перекрываются при условии $\log(Ca^{+2}) + 2\log(\Sigma PO_4) < -19{,}6$ (рис. 2.10). Характеристики среды для случая, когда в существующих урановых водах идет прогрессирующее окисление пирита, способствующее осаждению нингиоита, выведены из диаграмм Eh–pH для некоторых минералов железа.

Контуры области Eh–pH устойчивости нингиоита приняты сообразно условиям подземных вод в течение их эволюции внутри материнских первичных осадков (по Kajitani, 1970). Поля относительной стабильности нингиоита и уранинита в обстановке, когда $(Ca^{+2}) = 10^{-3}$, $(\Sigma PO_4) = 10^{-7}$ и $(\Sigma U) = 10^{-6}$ показаны на рис. 2.10. Нингиоит нестабилен в щелочных восстановительных средах с $pH > 7{,}8$ из-за увеличения растворимости фосфатных составов в щелочных условиях (Muto, 1965). Следовательно, условия Eh–pH являются столь же важной характеристикой этого фосфата, как и его активность.

В результате, К. Каджитани сделаны выводы, что рудообразующие растворы имеют высокие значения Eh, значительное содержание (обилие) иона Ca^{+2}, а осаждение урана зависит от количества восстановителей. Уран был осажден восстановительной средой, созданной органическим материалом, микроорганизмами и пиритом. Проявления P и S в рассматриваемых месторождениях непосредственно (или кос-

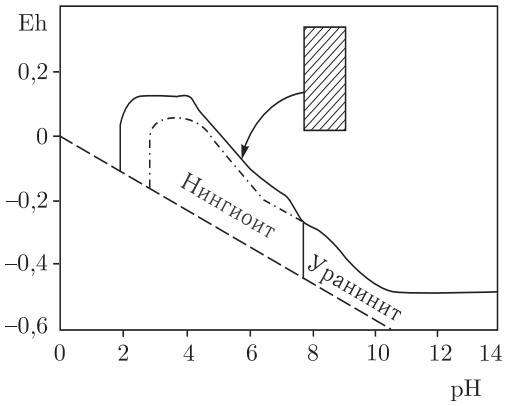


Рис. 2.10. Диаграмма Eh–pH, показывающая поля стабильности уранита и нингиоита (сплошная линия): $[Ca^{2+}]= 10^{-3}$, $[\Sigma PO_4]= 10^{-7}$, $[\Sigma U]= 10^{-6}$. Граница поля стабильности уранинита, при $2\log\Sigma\,(PO_4)+\log Ca^{+2} < -19{,}6$ обозначена штрих-пунктирной линией (— · —). Заштрихованный прямоугольник — поле Eh–pH для большинства подземных вод, поступающих в водоносные горизонты осадочных пород; стрелка указывает на изменение Eh–pH в соответствии с осадительными условиями в подземных водах, дренирующих гранитные массивы. Штриховая линия — нижний предел устойчивости воды (— —). По данным Kajitani, 1970; из Boyle et al., 1981

венно) связаны с влиянием микроорганизмов. Значительное обеспечение сульфатом в этих областях необходимо для обильной аккумуляции серы. Сделанное К. Каджитани (1970) ошибочное предположение об исключительно низких значениях pH, необходимых для осаждения нингиоита, опровергается всеми последующими находками нингиоита в гидрогенных месторождениях урана.

Наиболее интересны результаты изучения современных физико-химических условий на нингиоитовых месторождениях. В настоящее время подземные воды на месторождениях Близард и Тайи Британской Колумбии (Канада), которые дренируют интрузивные породы, подстилающие область оруденения, содержат повышенные концентрации урана (>10 ppb) и аномально высокие концентрации фосфата, от 80 до 2.000 ppb (Boyle et al., 1981). Авторы пришли к заключению, что преобладающая часть фосфата привнесена вместе с ураном посредством инфильтрации подземных вод. Предполагается, что нингиоитовые отложения образуются только в речных палеодолинах, лежащих на гранитных базальных комплексах. Высокие концентрации фосфата в аллювиальных отложениях превышают количества, которые могут быть объяснены простым замещением апатита. Кроме того, не наблюдалось замещение апатита нингиоитом, что свидетельствует о второстепенной роли обломочного апатита как источника фосфата в растворах.

По мнению Д. Бойля с соавторами (Boyle et al.,1981) подземные воды, дренирующие гранитное основание, являются в основном нейтральными до слабо кислых и имеют низкую буферную емкость. Предполагается, что оптимальные условия для образования нингиоита достигаются там, где слабощелочные подземные воды, выщелачивающие базальный гранитный комплекс и содержащие высокие концентрации урана и PO_4, фильтруются через пиритсодержащие, богатые органическим веществом осадки. При анализе условий образования руд в изученных месторождениях Британской Колумбии (Канада), отмечается, что нингиоит может образоваться по марказиту в существенно восстановленных осадках, насыщенных гумидными кислотами (месторождение Тайи; рис. 2.2 *б*); или в случае, когда слабо окислительные условия подземных вод, благоприятные для образования уранильных минералов (таких как салеит), локально уступают место более восстановительным условиям. Такие локальные изменения условий происходят, по мнению авторов, в результате окисления пирита до лимонита или распада растительного материала (месторождение Близзард, рис. 2.2 *в*). Как в Канаде, так и в Японии кислотные условия предполагаются на основании проявления окисления пирита до лимонита (Близзард) и присутствия гуминовых кислот в нингиоитовых месторождениях. По экспериментальным данным Т. Муто (Muto, 1965), нингиоит является низкотемпературным минералом, который не будет стабильно осаждаться при температурах существенно более 25 °С.

Анализ минералогических данных по всем известным находкам нингиоита приводит к выводу о следующих геохимических условиях его образования: нейтральном или близком к нему, слабощелочном или слабокислом характере pH растворов. Наши выводы о наиболее высоких для осадочных месторождений значениях Eh, по сравнению с другими типами урановo-рудной черневой минерализации, полностью подтверждают выводы первооткрывателей нингиоита. Отмечена активная роль атомарного водорода H^+ при кристаллизации нингиоита и преобладающая слабоглеевая обстановка его образования в гипергенных условиях (см. гл. 3).

В мономинеральной фосфатной руде из месторождений Момино и Хасково, Болгария (Белова и др., 1978, фонды ИГЕМ), образцы которой представляли собой рыхлый темно-коричневый порошок (смесь нингиоита и органического вещества), очевидно значительное влияние биогенного фактора на образование нингиоитовых руд. Вклад анаэробной бактериальной деятельности в образование вторичной нингиоитовой минерализации прослеживается и на месторождении Косачиное, Казахстан. Учитывая тесную ассоциацию этого Ca–U-фосфата с органическим веществом, представленную практически во всех находках нингиоита в природе, следует согласиться с выводом К. Каджитани, о ведущей роли биогенного фактора при образовании нингиоита.

2.1.4.1. Генетические выводы из кристаллохимических данных. Поскольку основным направлением всех научных геологических исследований (включая и минералогию, и кристаллохимию, и многие другие методы изучения вещества) является, в конечном итоге, выяснение условий рудообразования, была интересна попытка получить генетическую информацию через имеющиеся кристаллохимические данные. Оказалось, что о *геохимической обстановке кристаллизации* дисперсных минералов U^{4+} можно судить по их элементному составу, именно по особенностям миграции элементов и закономерностям концентрации урана в зоне гипергенеза, опираясь на исследования А.И. Перельмана (1968). Детальному генетическому анализу кристаллохимических данных посвящен последний раздел предыдущей главы. Здесь лишь кратко напомним основные положения и выводы, полученные при изучении нингиоитов.

Основой для рассуждений послужила специфика миграции U^{4+} в гипергенных условиях (в водных растворах). В данном случае чрезвычайно важна дисперсность минерального вещества, поскольку этот факт позволяет говорить о близости во времени процессов миграции и кристаллизации и даже, с некоторым допущением, об их одновременности — в геологическом смысле. С этой точки зрения, в генетическом аспекте, была проанализирована имеющаяся информация об элементном составе минеральных компонентов урановой черни — коффинитов и нингиоитов из различных рудных образцов.

Уточнить геохимическую обстановку образования нингиоита помогают установленные ранее изоморфные примеси в его составе (Дойникова и др., 1993). Так, для Fe-содержащего нингиоита одновременное вхождение в структуру четырехвалентного урана U^{4+} и двухвалентного железа Fe^{2+} (возможно, изоморфного кальцию), указывает на *слабоглеевую* восстановительную среду переноса (Дойникова, 2003). Другие захваченные при кристаллизации микропримеси As, V, Y, S, Ce, Ti, которые встречены в составе различных образцов (рис. 2.9), также указывают на преобладающую *слабоглеевую* обстановку его образования в гипергенных условиях. Именно в этой обстановке допустима водная подвижность/миграция названных элементов одновременно с ураном U^{4+} и фосфором (см. гл. 1).

Анализ минеральных ассоциаций в рудопроявлениях нингиоита позволяет судить о природе осадительных барьеров. Так, например, на кристаллизацию фосфата в резко восстановительной сероводородной обстановке (сероводородный осадительный барьер) указывает переслаивание нингиоита и пирита (рис. 2.11 и рис. 2.12), встреченное в полированных шлифах месторождения Момино, Болгария. Ассоциация Fe-содержащего нингиоита с шаровидными частицами цинкита (рис. 2.13) в образцах месторождения Навысен, Болгария, где отмечено отсутствие пирита в рудных интервалах, позволяет предположить

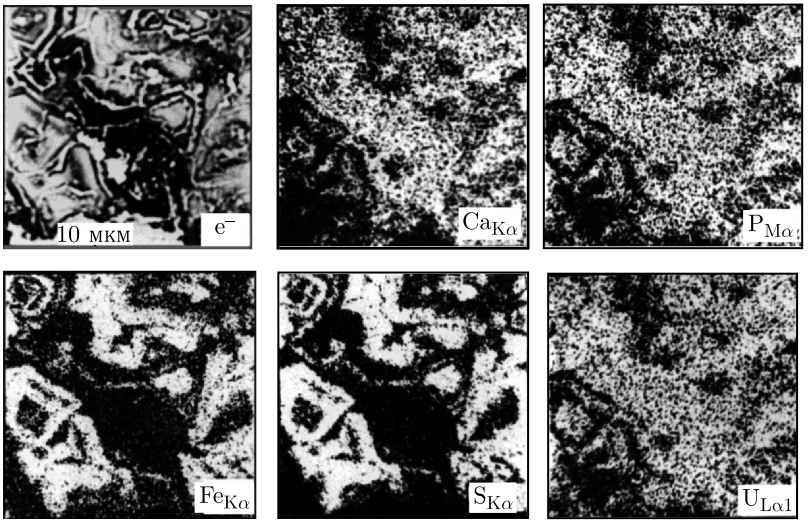


Рис. 2.11. Переслаивание нингиоита (черное) с пиритом (светлое): изображение в отраженных электронах (e^-) и в характеристическом излучении указанных элементов; полированный шлиф (Момино, Болгария)

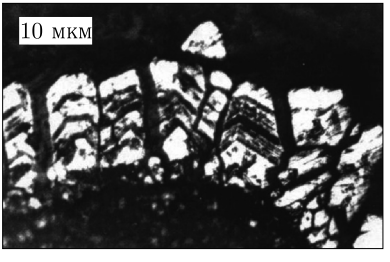


Рис. 2.12. Переслаивание нингиоита (черное) в агрегате с пиритом (светлое); полированный шлиф, оптический микроскоп (Момино, Болгария)

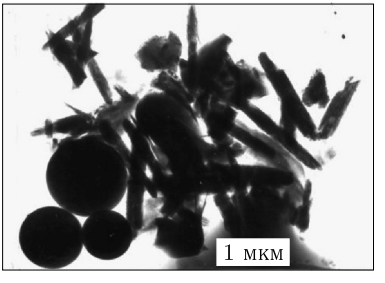


Рис. 2.13. Fe-содержащий нингиоит. Изображение на просвет вытянутых кристаллов в ассоциации с шаровидными частицами цинкита (?) и пластинками слоистых силикатов (Навысен, Болгария)

щелочную обстановку кристаллизации. Связь минерализации черневых урановых руд с геохимическими барьерами рассмотрена выше (см. гл. 1).

Сопоставляя основные формы нахождения урана в водных растворах, а также исходя из малых значений произведения растворимости для соединений четырехвалентного урана, А.И. Перельман предпола-

гал, что «обстановка устойчивого существования четырехвалентного урана мало благоприятна для его миграции в подземных водах» (Гидрогенные месторождения урана, 1980). Находки нингиоитов исключительно микронных размеров доказывают справедливость этого предположения. Размер $\sim n\cdot$ мкм, является подтверждением относительной кратковременности (непродолжительности) таких условий.

Интересно отметить, что условия непродолжительного устойчивого существования U^{4+} в растворе логично объясняются биохимической природой барьера рудонакопления, если принять теорию биогенного образования урановых месторождений (Виниченко, 2004): наблюдается повышенная концентрация в растворе органоминеральных соединений урана и, одновременно, резко повышенное количество анаэробных бактерий, что имеет место в восстановительной зоне окислительно-восстановительного биохимического барьера. Положения этой новой теории позволяют также разрешить вопрос о причине крайне мелкой, исключительно микронной размерности кристаллов нингиоита.

2.1.4.2. О причинах микроразмерности кристаллов нингиоита. Отметим, что согласно полевым наблюдениям, Ca–U-фосфат нингиоит локализуется в зоне восстановления и приурочен к границе окислительно-восстановительной зональности.

Принимая положение теории П.В. Виниченко (2004) о создании окислительно-восстановительного рудолокализующего барьера биогенным путем, можно согласиться с выводом о локальном обогащении растворов в окислительной зоне барьера. Аэрофобы, окисляя органику, создают обилие органических кислот, которые, в свою очередь, образуют хорошо растворимые металлоорганические соединения с рудным компонентом (ураном). Иными словами, аэрофобы формируют богатые рудные растворы. «Продукты жизнедеятельности аэробных бактерий служат питательной средой для анаэробов, создающих сильно восстановительную среду. С поглощением продуктов метаболизма аэробов жизнедеятельность анаэробов затухает» (Виниченко, 2004). Следовательно, объем (количество) богатого рудоносного раствора, в котором кристаллизуется нингиоит, исчерпаем (имеет предел). Он ограничен размером зоны окисления и количеством органического вещества в ее пределах, а точнее тем количеством органики, которое было переработано аэробной микрофлорой в зоне окисления. Таким образом, количество предварительно переработанного органического материала определяет впоследствии как степень насыщенности раствора ураном, так и степень накопления питательных веществ для анаэробов. Затухание деятельности анаэробов (расходование питательных веществ), установленное за границей рудоотложения, свидетельствует об отсутствии здесь и концентраций урана, необходимых для отложения рудной фазы. Следовательно, условия для кристаллизации уранового минерала

(нингиоита), созданные в анаэробной зоне, существуют не столь долго, чтобы обеспечить формирование более крупных кристаллов.

Продвижение фронта рудоотложения урана в водопроницаемых осадочных толщах, отмечаемое в ряде фундаментальных исследований (Гидрогенные месторождения урана, 1980; Кисляков, Шеточкин, 2000), показывает, что время существования условий для кристаллизации нингиоита в конкретном пространстве непродолжительно в геологическом масштабе. Расходование анаэробами питательных веществ обеспечивает продвижение обогащенной ими зоны восстановления по осадочным толщам в направлении водной фильтрации. Поэтому время образования кристаллов нингиоита ограничено и определяется скоростью перемещения фронта окислительно-восстановительных условий. Таким образом, логично объясняются микронные размеры кристаллов нингиоита.

Интересно подчеркнуть, что многолетний опыт геолога-практика привел В.П. Виниченко к выводам, которые позволяют нам, минералогам, объяснить причины малой размерности микрокристаллов урановой фазы (нингиоит, коффинит) в черневых рудах.

Четкая приуроченность выделений нингиоита к границе окислительной и восстановительной среды позволяет рассматривать такую зону рудного (нингиоитового) минералообразования как биогеохимический барьер. Нингиоитовая минерализация — это своеобразный «маркер», индикатор смены геохимических условий.

2.1.5. Нахождение (типы месторождений, минеральные ассоциации). Первая находка нингиоита была сделана в четвертичных конгломератах (формация Нингио-Тоге), залегающих на эродированной поверхности меловых гранитов, среди *палеорусловых* отложений грунтово-инфильтрационного месторождения Нингио-Тоге, где этот Ca-U-фосфат представлен как основной рудный компонент неокисленных экзогенных руд. Согласно классификации гидрогенных месторождений (Кисляков, Щеточкин, 2000) Нингио-Тоге относится к *грунтово-инфильтрационому* подклассу (тип «*палеодолин*»).

В бывшем Советском Союзе отдельные находки нингиоита были сделаны в различных месторождениях, главным образом связанных с *зонами пластового окисления*. Второй находкой в мире была наша находка нингиоита в составе руд пластово-инфильтрационного месторождения Сугралы, Кызылкумского рудного района, Узбекистан (Белова и др., 1978_1). В образцах, помимо нингиоита, широко представлены урановые смолки (уранинит). Рудная минерализация на месторождении проявлена в цементе песчаников в виде порошковатых колломорфных выделений смеси урановой черни и иордизита. Здесь в рудовмещающих отложениях отсутствуют углистые органические остатки, а роль восстановителя, по мнению Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина (2000), очевидно, играют «наложенные» дисульфиды, образованные до отложения урановых черней. Руды месторождения настуран-сульфидные.

По данным тех же авторов, со стороны поступающих кислородных вод перед богатыми рудными телами отмечены участки с уранофановыми рудами. Такая последовательность урановой минерализации (минеральная зональность) демонстрирует установленную Л.Н. Беловой закономерность развития окислительно-восстановительных процессов в зоне гипергенеза, характерную и для выветривания эндогенных (гидротермальных) месторождений урана.

Третья находка нингиоита (наша вторая) была сделана *в коре выветривания* гидротермального месторождения Косачиное, Северный Казахстан, (Белова и др., 1978_2), где был впервые обнаружен Fe-содержащий нингиоит. Здесь щебенистые и глинисто-карбонатные коры выветривания образовались по глинистым и углисто-глинистым пирит-содержащим сланцам (см. гл.1). Наиболее богатые рудные участки приурочены к своеобразным зонкам вторичного обогащения, где окисленные участки с рыжими гидроокислами железа и каймами обеления сменяются переотложенным пиритом и тонкодисперсной урановой минерализацией. Вторичные руды месторождения Косачиное сложены преимущественно Fe-содержащим нингиоитом, с подчиненным количеством коффинита и плохо раскристаллизованного уранинита. Рудные выделения тяготеют к прослоям органики. Условия нахождения и минералогическая обстановка показывают, что нингиоит осаждался из слабо щелочных, близких к нейтральным растворов.

Единичные находки нингиоита (среди оксидов урана) были сделаны нами в 80-е годы в своеобразной *коре выветривания* (в виде карстовых воронок) на месторождении Заозерное, Северный Казахстан. По данным Н.А. Глаголева под карстовой воронкой в верхней части рудного тела развивается зона окисления, непосредственно под которой имеет место зона обогащения с развитыми оксидами урана в ассоциации с марказитом и нингиоитом.

Особенно широко нингиоит представлен в Болгарии (Белова и др., 1978, фонды ИГЕМ), где наряду с месторождениями со сложным составом руд (нингиоит, коффинит, уранинит) установлены месторождения с мононингиоитовыми рудами. Мономинеральная фосфатная черневая руда сложена беспримесным нингиоитом (в смеси с органикой). В месторождениях с преимущественно нингиоитовой минерализацией количество коффинита и уранинита резко подчиненное.

Нингиоит в месторождениях мономинерального типа руд представлен исключительно Fe-содержащим нингиоитом (рис. 2.13). В пробах этих руд установлена тесная ассоциация нингиоита со сферическими электроноаморфными (не дающими дифракции) образованиями микронных размеров. ЭДС анализ показал в одних шаровидных частицах присутствие только Zn или только Al, а в других (Zn+Al). Отсутствие в составе серы дает основание предполагать, что эти шаровидные частицы являются цинкитом (ZnO) или глиноземом (Al_2O_3). Такая минеральная ассоциация Fe-содержащего Ca,U-фосфата указывает на щелочную среду образования. По условиям локализации руд

гидрогенные месторождения Болгарии можно отнести к *грунтово-* и *пластово-инфильтрационному* виду.

В Польше несколько новых минералов (Th-нингиоит и нингиоитоподобные Fe–Th-фосфаты) установлены *в пегматитах* Богатыни и *в гидротермальных жилах*, локализованных в Лужицких гранитоидных породах Нижней Силезии (Kucha, Weiczorek, 1980).

В Канаде, Британская Колумбия, нингиоит является основной рудной фазой (Boyle et al., 1981) мелких «приповерхностных» инфильтрационных месторождений «в современных аллювиальных осадках в местах разгрузки урановосных подземных вод, циркулирующих по трещиноватым гранитам»; рудные залежи расположены непосредственно у дневной поверхности, на глубине не более 30 м (Кисляков, Щеточкин, 2000). По классификации указанных авторов, эти месторождения с определенной долей условности относятся к *грунтово-инфильтрационным* месторождениям *палеодолинного типа*.

Нингиоит, открытый под именем тристрамита в старых шахтных отвалах Великобритании (разработки конца 19 века кварц-полиметаллических, с урановой смолкой, гидротермальных жил), найден в условиях активного действия процессов современного выветривания, в тесной ассоциации с гидроксидами железа (Atkin et al., 1983).

По данным АПЭМ, нингиоит ранее был установлен в виде основного компонента дисперсных руд в Сибири, на месторождении Хиагда, Бурятия (Рыжов и др., КНТС, 1985). Продолжающееся в последние годы изучение урановых руд других месторождений Витимского урановорудного района — Дыбрын, Намару, Коретконде — показало, что их состав также нингиоитовый, мономинеральный. По данным ВИМС (Уран России, 2000, с. 33) главные рудные минералы Хиагдинского месторождения — оксиды урана и коффинит, а нингиоит проявлен здесь в подчиненном количестве. Отмечается, что «*урановая минерализация характеризуется исключительно высокой дисперсностью и ее изучение возможно только при помощи ЭМ*». Мелкие рудопроявления «овражной» сети Витимского плато, куда относятся и перечисленные выше месторождения, локализованы в осветленных и сероцветных аллювиальных фациях терригенных и вулканогенно-осадочных пород, обогащенных органическими остатками. Здесь, как и во всех других месторождениях, рудная нингиоитовая минерализация развита на непосредственном контакте с окисленными толщами. По классификации Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина (2000) данное месторождение относится к *палеодолинному типу грунтово-инфильтрационного подкласса*. Отмечена четкая связь урановосных палеодолин («овражной» палеосети) с гранитно-купольными структурами, что позволяет рассматривать эти граниты как источник рудного вещества.

Многочисленные находки нингиоита, в стратиформных рудах сеноманских платформенных образований Богемского массива, Чехия (Scharm, Hofreitr, 1978; Scharm et al., 1980; Scharm, 1993; Scharm

et al., 1994; Scharmova et al., 1993), локализованы в скоплениях, которые классифицируются авторами как месторождения несогласия песчаникового типа (Scharmova, Scharm, 1994). По вышеназванной классификации гидрогенных месторождений Я.М. Кислякова и Н.В. Щеточкина урановые месторождения в плитном комплексе Чешско-Богемского массива относятся к *пластово- и грунтово-инфильтрационному подклассу*.

Нингиоит *гидротермального* генезиса установлен в рудах пятиметалльной (U–Bi–Co–Ni–Ag) формации классического жильного месторождения Чешского массива Горни Славков (Дымков и др., 1986), в этой же публикации сообщается о широком развитии гидротермального нингиоита в рудных жилах урановых месторождений Яхимов и Рожна, Чешская Республика. В гидротермальных жилах Чешского массива нингиоит встречен среди поздних сульфидов в прустит-пиритовых гнездах уран-арсенидной линзы, преимущественно в виде зернистых масс и почковидных корок, обрастающих настуран или раммельсбергит; отмечена ассоциация с апатитом, бравоитом, монтрозеитом, настураном и коффинитом. Здесь, в разных образцах, отмечено замещение нингиоитом настурана (различные стадии замещения), коффинита и апатита; по картинам распределения элементов (РСМА, Camebax) установлено, что нингиоит замещается бравоитом, пиритом, реже пруститом.

Суммируя данные о минералогии проявлений нингиоитов в рудах инфильтрационных месторождений, можно сказать, что этот Ca–U^{4+}-фосфат как значимая примесь присутствует в составе урановых черней или образует самостоятельные рудные (черневые) выделения (см. гл. 1); характерна ассоциация нингиоита с коффинитом и уранинитом (как правило, с его плохо окристаллизованной формой — урановой смолкой). Достаточно часто отмечается тесная, вплоть до переслаивания, ассоциация с пиритом, которая встречена в образцах из Болгарии, а также зафиксирована чешскими минералогами в образцах из Северной Богемии, Чехия.

Следует еще раз подчеркнуть факт широкого распространения нингиоита в природе. Этот вопрос заслуживает специального внимания, поскольку длительное, более чем 20-летнее, отсутствие новых находок этого фосфата после его открытия рассматривалось минералогами, как показатель крайне редкого его проявления в природе. Многолетняя работа по АПЭМ изучению вещественного состава руд в различных месторождениях осадочного чехла подтвердила несостоятельность выводов о крайней редкости нингиоита. Этот Ca–U^{4+}-фосфат был найден в составе руд различных географически отдаленных регионов, отличающихся широким диапазоном геолого-геохимических условий минералообразования.

2.1.5.1. Положение нингиоитовых руд в структурно-геологической металлогенической классификации. Мононингиоитовые руды Японии локализованы в депрессии Нингио-Тоге на южном окончании

о. Хонсю, в четвертичных вулканогенно-осадочных отложениях палеодолины, врезанной в меловые гранитоиды. Этим экзогенным месторождением, в классификации Н.П. Лаверова с соавторами (Основы прогноза урановорудных провинций и районов, 1986), представлен один из ураноносных районов Азиатско-Австралийской ветви Тихоокеанского складчатого ураново-рудного пояса.

Гидрогенные урановые месторождения Болгарии с мононингиоитовыми или преимущественно нингиоитовыми рудами расположены в пределах позднеальпийских предгорных впадин, среди осадочных и вулканогенно-осадочных отложений депрессионной впадины третичного возраста. Согласно вышеназванной классификации, изученные нами месторождения Болгарии расположены, в одной из кайнозойских геосинклинальных областей (Альпийской), образующих центральную часть складчатого Средиземноморского ураново-рудного пояса. Они дополняют перечень известных здесь месторождений инфильтрационного происхождения (грунтового и пластового типа).

Преимущественно нингиоитовые руды Канады локализованы среди осадочных пород платформенного чехла, в кайнозойских, насыщенных органикой толщах. По вышеназванной классификации руды расположены в пределах древней платформы в Канадском ураново-рудном поясе (Южно-Канадская урановая провинция).

Ураново-рудная минерализация месторождения витимского типа в Сибири, по нашим предварительным данным, сложена преимущественно нингиоитом. Здесь мелкие рудопроявления «овражной» сети расположены в районе Витимского плато, Северное Забайкалье, в неогеновых отложениях палеодолин, врезанных в гранитоидный палеозойский фундамент. По этой же класификации (Основы прогноза урановорудных провинций и районов, 1986) они относятся к позднекайнозойским экзогенным (инфильтрационным) месторождениям в областях послеплатформенного орогенеза в пределах Урало-Монгольского геосинклинально-складчатого пояса.

Преимущественно нингиоитовые вторичные руды месторождения Косачиное, северный Казахстан, находятся в пределах Грачевского рудного поля, также расположенного в пределах Урало-Монгольского урановорудного пояса (Основы прогноза урановорудных провинций и районов, 1986).

2.1.6. Новый тип урановых руд. К настоящему времени для ряда ураново-рудных месторождений (Нингио-Тоге в Японии; Момино, Хасково, Навысен в Болгарии; Близзард и Тайи в Канаде; ряда инфильтрационных месторождений Северной Богемии в Чехии; вторичных руд Косачиного в Казахстане) было установлено, что нингиоит является главным преобладающим компонентом руд или слагает мономинеральные руды.

В результате исследований, проведенных в ИГЕМ РАН, была установлена как мононингиоитовая рудная минерализация (Момино,

Навысен, Болгария), так и преимущественно нингиоитовая (Марица, Хасково, Болгария; Косачиное, Казахстан). Учитывая установленное сходство урановых руд Болгарии с нингиоитовыми рудами Японии, было заявлено о существовании нового типа черневых урановых руд (Иванова, 1982). Это подтвердилось обнаруженным позднее преимущественно нингиоитовым составом инфильтрационных урановых руд в Канаде (Британская Колумбия). В последние годы в результате исследований, проведенных в ИГЕМ РАН, был установлен практически мононингиоитовый состав урановых руд и в России: на месторождениях Сибири — Хиагда, Дыбрын, Намару, Коретконде. Характерные для этих Витимских месторождений формы рудных образований — в виде скоплений микронных кристаллов нингиоита — представлены на фоне обложки и на ЭМ-снимках обратной ее стороны. Таким образом, изучение вещественного состава руд методами АПЭМ послужило основой для выделения ранее неизвестного *нового типа урановых руд* — фосфатного, нингиоитового. Однако не следует забывать, что ЭМ-изучение таких руд является сложной и весьма трудоемкой методической задачей.

Анализируя условия локализации нового типа фосфатных черневых руд, можно заключить, что все известные к настоящему времени месторождения, где по литературным и нашим данным нингиоит преобладает в составе руд, можно отнести к сходному типу образования. Согласно классификации инфильтрационных месторождений Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина (2000), месторождения Нингио-Тоге (Япония), Момино (Болгария), мелкие «приповерхностные» месторождения Близзард и Тайи (Британская Колумбия, Канада), месторождения Витимского типа (Сибирь, Россия), ряд месторождений Чешско-Богемского массива относятся к *грунтово-инфильтрационому* генетическому подклассу. Это преимущественно месторождения «палеодолинного», палеоруслового типа. С некоторой долей условности, если опираться на сходство процессов в зоне гипергенеза, к этому же типу можно, вероятно, отнести и вторичные руды месторождения Косачиное в Казахстане, локализованные в коре выветривания.

2.1.7. Выводы. Итогом детального кристаллохимического изучения наиболее распространенного фосфата четырехвалентного урана-нингиоита, по сути открывшего новое минеральное сообщество — семейство U^{4+}-фосфатов, явилось получение ряда результатов, принципиально новых для минералогии урана.

• Получены ранее неизвестные кристаллохимические характеристики минерала (доказана его принадлежность к гексагональной симметрии, изоморфизм катионов REE–Ca–U–Th в составе); экспериментально доказано ранее лишь предполагавшееся вхождение REE в структуру минерала; установлена новая минеральная разновидность — Fe-содержащий нингиоит.

• Доказана широкая распространенность нингиоита как в различных условиях зоны гипергенеза: в коре выветривания (Косачиное,

Северный Казахстан), в зоне вторичного обогащения (Заозерное, Северный Казахстан), в зонах пластового (Сугралы, Узбекистан) и грунтового окисления (Хиагда, Дыбрын, Намару, Коретконде; Бурятия, Россия) гидрогенных месторождений; так и в рудных жилах урановых месторождений (Горни Славков, Яхимов, Рожна, Чешская Республика).

• Обобщение и анализ геологических условий и минеральных ассоциаций для всех известных в мире проявлений нингиоита указывает на следующие условия его образования: нейтральный или близкий к нему (слабощелочной/слабокислый) характер растворов; наиболее высокие значения Eh, по сравнению с другими типами урановой минерализации (оксидным, силикатным); локализация в зоне восстановления и приуроченность к границе окислительно-восстановительной зональности.

• Полученные АПЭМ данные послужили основой для выделения ранее неизвестного типа урановой рудной минерализации — фосфатной, нингиоитовой, которая в разной степени может входить в состав руд, вплоть до образования мономинеральных черневых руд.

• Анализ геологических условий, в которых проявлена в природе преимущественно нингиоитовая минерализация, приводит к выводу: все известные к настоящему времени гидрогенные месторождения нингиоитовых руд (в Японии, Болгарии, Канаде, Казахстане, России) относятся к сходному генетическому типу; согласно классификации Я.М. Кислякова и В.Н. Щеточкина (2000) — это месторождения грунтово-инфильтрационного подкласса.

2.2. Минеральная группа лермонтовита

2.2.1. Лермонтовит. Открытие В.Г. Мелковым в 1952 г. нового минерала лермонтовита (Lermontovite — $(U^{4+}_{0,94}\ Tl_{0,4}\ Ca_{0,02})\ [PO_4]^{3-}(OH)_{1,2} \cdot 0{,}4\ H_2O$) положило начало изучению минералов из новой группы фосфатов четырехвалентного урана (Мелков, Пухальский, 1957; Гецева, Савельева, 1957). Сообщение о находке, которая остается пока единственной в мире, было сделано в 1955 г. на Первой Женевской Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Материалы..., 1958).

Информация о лермонтовите ограничивалась кратким макроскопическим описанием образца, данными световой оптики и рентгенограммой порошка, рефлексы которой не были индицированы (т. е. симметрия не определена). Неполнота химического анализа в течение длительного периода оставляла минерал в разряде сомнительных, поэтому при детальном рассмотрении ряда U^{4+}-фосфатов возникла необходимость дополнительного исследования лермонтовита. В 1980 году был изучен образец лермонтовита из коллекции его первооткрывателя В.Г. Мелкова. Использование комплекса кристаллохимических

методов АПЭМ позволило получить новую, более подробную информацию об этом минерале и подтвердить его индивидуальность (Мелков и др., 1983).

2.2.1.1. Морфологические и оптические характеристики. Морфология. По данным (Мелков, Пухальский, 1957; Гецева, Савельева, 1957) минерал встречен преимущественно в виде землистых агрегатов и прожилков. На стенках открытых трещинок и других полостей сульфидной жилы минерал наблюдается в виде агрегатов-сфероидов (до 1,0–1,5 мм в поперечнике) радиально-лучистого строения, часто покрывая корочки Mo-сульфата мосулита (рис. 2.14 *а–в*). При этом Mo-сульфат или совсем не изменяется и сохраняет свой черный цвет даже при проникновении в него лермонтовита по системе тончайших трещинок, или замещается U^{4+}-фосфатом с образованием тонкозернистого агрегата, состоящего из радиально-лучистых пучков лермонтовита и тончайших темно-бурых реликтов и обломков мосулита. По нашим данным (Мелков и др., 1983) частицы лермонтовита в суспензионном препарате (изображение на просвет в электронном микроскопе) имеют форму пластинок (рис. 2.15).

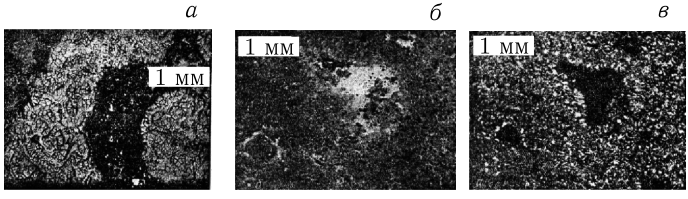


Рис. 2.14. Лермонтовит: *а* — гроздевидные агрегаты (светлое) в ассоциации с мосулитом $MoSO_4$; *б*, *в* — тонкозернистый агрегат лермонтовита (светлое) и мосулит (черное); *а*, *в* — с анализатором, *б* — без анализатора. Шлиф, ×30 (Гецева, Савельева, 1957)

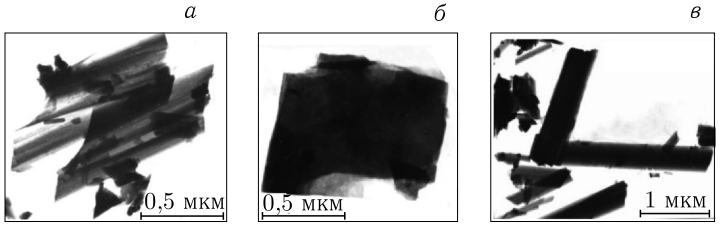


Рис. 2.15. Лермонтовит. Пластинчатые кристаллические частицы (*а*, *б*, *в*) в суспензионном препарате; ЭМ-изображение на просвет

Оптические и диагностические характеристики. Минерал серовато-зеленого цвета, с матовой поверхностью и шелковистым блеском на изломе. Агрегаты хрупкие, плотность 4,50–4,00 г/см^3. В ультра-

фиолетовых лучах лермонтовит не люминесцирует; сильно засвечивает фотопластинку за несколько часов экспозиции. В шлифе лермонтовит прозрачный, травянисто-зеленого цвета. Радиально-лучистые агрегаты минерала имеют концентрически-зональное строение. Погасание прямое, плеохроизм в зеленоватых и зеленовато-серых тонах: $N_p = 1{,}686–1{,}690$; $N_m = 1{,}707$; $N_g = 1{,}724–1{,}726$; $N_g = c$ (удлинению). Минерал из верхних горизонтов имеет более низкие показатели преломления. Лермонтовит легко растворяется в азотной и соляной кислотах, не растворяется в КОН. В серной кислоте растворяется лишь в присутствии солей Fe^{+3} (Бурьянова, 1963; Мелков, Пухальский, 1957; Гецева, Савельева, 1957).

2.2.1.2. Кристаллохимические характеристики. Дифракционные данные. В суспензионном препарате лермонтовит представлен узкими тонкими пластинками, вытянутыми по оси c. Волокнистый характер строения пластинок хорошо виден на просвет (рис. 2.15 *а*). Точечные картины *электронной дифракции* от пластинок лермонтовита характеризуют достаточно высокую степень кристалличности, однако, при обычном режиме работы прибора частицы минерала крайне неустойчивы под электронным пучком. Это обстоятельство сделало невозможным съемку дифракционных картин от одной и той же частицы при различном ее наклоне. Поэтому почти все электронограммы получены от различных частиц лермонтовита при наклонном или перпендикулярном (обычном) положении препаратной сеточки относительно электронного пучка.

Характерная вытянутая форма частичек минерала и приуроченность одной из кристаллографических осей (c) к удлинению пластинок позволяет оценить взаимное расположение полученных дифракционных картин. Электронограмма с ортогональным расположением рефлексов (рис. 2.16 *а*) была выбрана за исходное сечение, соответствующее базисной плоскости обратной решетки (100)*. Остальные электронограммы оказалось возможным подразделить на группы, содержащие общие для каждой группы ряды рефлексов. Так, электронограммы, полученные от разных частиц, но имеющие общий ряд рефлексов $00l$ (рис. 2.17 *а–г*), можно рассматривать как серию различных сечений, полученных при повороте микрокристалла вокруг оси c. Другая серия электронограмм (рис. 2.18 *а–г*) рассматривалась как результат вращения частицы (или плоскости, секущей обратную решетку) вокруг оси b или близкой к ней. Третий параметр ячейки, перпендикулярный к базисной плоскости, определялся расчетным путем по сериям электронограмм, «наклоненных» относительно базиса. Некоторая несимметричность расположения интенсивностей и отклонение от ортогональности в расположении рефлексов на электронограммах рассматриваются как результат слабого изгиба отдельных пластинчатых волокон минерала, т. е. не плоскопараллельного расположения частиц на подложке. Параметры минерала рассчитаны, исходя из ортогональности элементарной

ячейки (допуская возможность отклонения в сторону моноклинной ячейки). По точечным МДК определены параметры ромбической ячейки: $a = 8{,}6$–$9{,}8$Å; $b = 18{,}6$; $c = 10{,}1$Å.

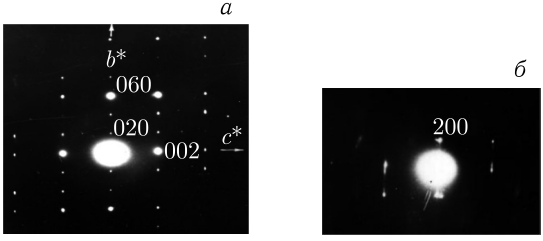


Рис. 2.16. Лермонтовит: *а* — МДК с ортогональным расположением рефлексов, соответствующая базисной плоскости обратной решетки (100)*; *б* — электронограмма, представляющая базальные отражения по оси a^* (первый порядок)

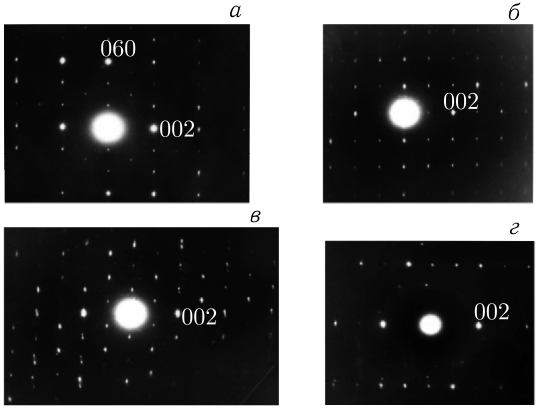


Рис. 2.17. Лермонтовит: электронограммы, имеющие общий ряд рефлексов $00l$, рассчитанные как серия сечений при повороте микрокристалла вокруг оси c^*

В изучаемом образце, кроме лермонтовита, встречено много частиц урановой слюдки, имеющих форму пластинок квадратных очертаний (рис. 2.19 *а*). Картины их микродифракции идентичны и отражают плоскость (001)* обратной решетки, соответствующую плоскости совершенной спайности слюдок (рис. 2.19 *б*).

Эти данные позволили уточнить набор межплоскостных расстояний d/n лермонтовита, полученный *методом порошковой рентгенографии*. Для съемки на дифрактометре образец готовился путем многократного нанесения на стеклянную пластинку капель густой водной суспензии. Из этой же суспензии, только достаточно разбавленной, готовились препараты для исследования на просвечивающем элек-

тронном микроскопе. При изучении суспензионного препарата этого образца достаточно часто встречены частицы слюдки. Из этого следует, что полученные рентгеновским методом порошкограммы образца (рис. 2.20) представляют собой совокупность пиков лермонтовита

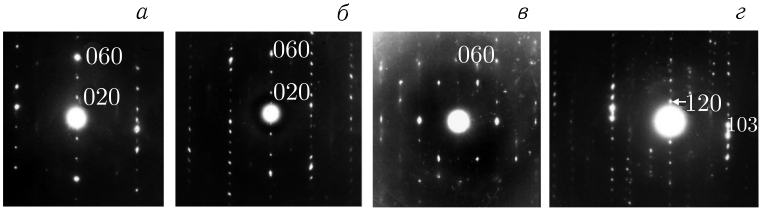


Рис. 2.18. Лермонтовит: серия электронограмм, которая рассматривалась как результат вращения частицы (или плоскости, секущей обратную решетку) вокруг оси b^* (*а*, *б*) или близкой к ней (*в*, *г*)

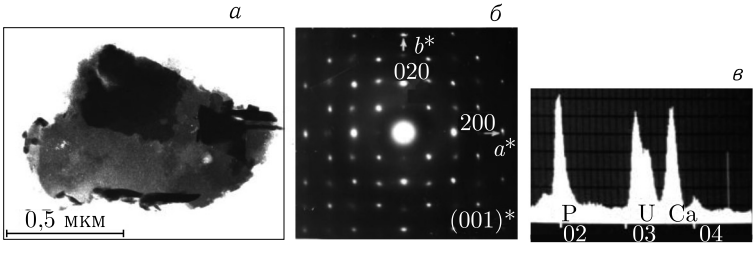


Рис. 2.19. Урановая слюдка: *а* — пластинчатая частица из порошкового образца лермонтовита; *б* — МДК от этой частицы, отвечающая плоскости (001)*; *в* — ЭД-спектр состава

и урановой слюдки (отенита). Наиболее интенсивные пики дифрактограммы соответствуют межплоскостным расстояниям, приведенным для лермонтовита в работах (Васильев и др., 1974; Сидоренко, 1981). Набор межплоскостных расстояний лермонтовита, полученный вычитанием из общего дифракционного спектра отражений слюдки (заштрихованы на рис. 2.20 *а*), приведен в табл. 2.3. Значения параметров ячейки лермонтовита были уточнены по дифрактограмме и составляют: $a = 9{,}74$; $b = 19{,}0$; $c = 10{,}1$Å $\pm 0{,}1$Å Сингония ромбическая, пространственная группа предположительно $Ccca$.

Химический состав. По результатам химического анализа первооткрывателей лермонтовита состав минерала следующий: Tl_2O 1,55 %; CaO 1,00; REE_2O_3 1,67; SiO_2 2,38; UO_2 36,33; UO_3 14,53; P_2O_5 20,40; H_2O 8,72; сумма 86,58 % (аналитик А.Я. Шаскольская). В работе (Соболева, Пудовкина, 1957) формула минерала представлена в следующем виде: $(U,Ca_2TR)_3[PO_4]_4 6H_2O$. В более поздней работе (Гецева,

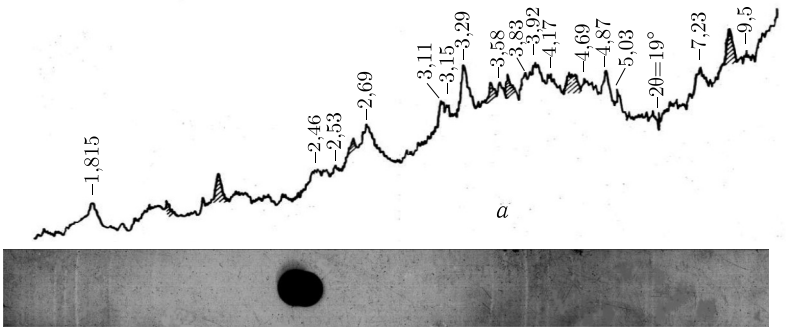


Рис. 2.20. Лермонтовит, рентгеновские порошкограммы образца: *а* — дифрактограмма, представляющая совокупность пиков лермонтовита и урановой слюдки (заштрихованы); *б* — дебаеграмма

Таблица 2.3. Лермонтовит: данные рентгеновской порошковой дифрактометрии

№	*I*	$d_{эксп.}$Å	$d_{выч.}$Å	*hkl*
1	20	9,5	9,5	020
2	40	7,23	6,92	021
3	50	5,03	5,05	002
4	80	4,87	4,87	200
5	70	4,69	4,70	131
6	80	4,12	4,3	220
7	100	3,92	4,29	041
8	80	3,83	3,93	221
9	80	3,58	3,65	132
10	95	3,29	3,289	222
11	70	3,15	3,167	060
12	70	3,11	3,138	113
13	70	2,69	2,683	062
14	30	2,53	2,525	004
15	30	2,46	2,44	024
16	40	1,815	1,816	174

Савельева, 1957) приведена следующая формула минерала: $(U,Ca,TR)_3[PO_4]_4 \cdot 6H_2O$. Учитывая зеленый цвет минерала, свойственный фосфатам U^{4+}, и отсутствие в составе меди, весь уран, входящий в состав минерала, принимается как U^{4+}. Химический анализ, выполненный

из навески 200 мг, загрязненной сульфатом молибдена и пиритом, отличался неполнотой, именно поэтому минерал в течение длительного периода относился к разряду сомнительных.

В наших исследованиях микрозондовый количественный анализ минерала был проведен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 «Камека», аналитик В.А. Боронихин. Регистрировались интенсивности аналитических линий: $U_{M\alpha 1}$; $P_{K\alpha 1}$; $Ca_{K\alpha 1}$; $Tl_{K\alpha 1}$. В качестве эталонов использовались UO_2, апатит и TlI.

По данным количественного анализа в четырех точках, содержание основных компонентов составляет (приводится соответственно по четыре значения):

UO_2 — 66,24; 65,81; 65,48; 65,49 %;

P_2O_5 — 19,15; 18,85; 18,34; 17,83 %;

Tl_2O — 7,65; 11,88; 8,97; 9,34 %;

CaO — 0,24; 0,18; 0,24; 0,42 %;

H_2O (по разности) — 6,72; 3,78; 6,97; 6,92 %. Состав минерала принят как среднее значение из четырех анализов: UO_2 — 65,63 %; TlO — 9,46; CaO — 0,27; P_2O_5 — 18,54; H_2O (по разности) — 6,10; сумма 100 %.

Обсуждая вопрос о формуле лермонтовита, следует отметить следующее. Несмотря на то что исследуемые образцы хранились в коллекции свыше 30 лет и с помощью электронного микроскопа в них фиксируется примесь урановой слюдки, степень окисленности урана в образцах (кислородный коэффициент, к.к.) не превышает значения 2,2. Это позволяет предположить, что весь уран, входящий в состав минерала, находится в виде U^{4+}. Следовательно, формула лермонтовита может быть представлена в виде: $(U^{4+}_{0,94}\ Tl_{0,4}\ Ca_{0,02})\cdot[PO_4]^{3-}\cdot(OH)_{1,2} \times \times 0{,}4H_2O$, или идеализированно — $U^{4+}\ [PO_4]\ OH\cdot H_2O$.

Данные АПЭМ о составе. При анализе отдельных частиц лермонтовита установлено, что спектр его состава представлен пиками фосфора, таллия и урана (рис. 2.21), пик кальция $Ca_{K\alpha 1,2}$ перекрывается пиком $U^{IV}_{M\alpha}$. (Присутствие в спектре пика меди обусловлено материалом сеточки-подложки.) Состав урановых слюдок, присутствующих в образце наряду с лермонтовитом, преимущественно фосфатный, однако встречаются отдельные частицы смешанного фосфатно-арсенатного состава (As в незначительном количестве).

2.2.1.3. Нахождение (место находок, минеральные ассоциации). Лермонтовит найден в локальной зоне вторичного обогащения на урановом месторождении Бык, района Кавказских минеральных вод, в пределах одного из участков жильной зоны, расположенной в крупном штоке гранит-порфиров. Зона содержит нарушенную тектоническими трещинами сульфидную жилу мощностью ~1 м с прожилками, сложенными серым галлуазитом с небольшим количеством мелких

кристалликов пирита, а также менее мощные жилы до 10–15 см. Галлуазит также цементирует брекчированные участки сульфидной жилы.

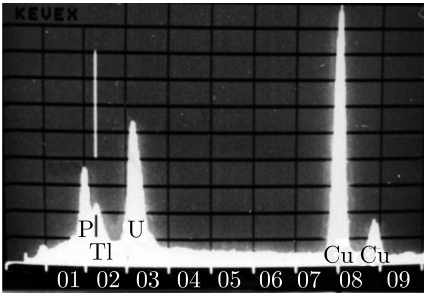


Рис. 2.21. Лермонтовит: энергодисперсионный спектр состава (пики Cu обусловлены препарированием)

По данным (Мелков, Пухальский, 1957; Гецева, Савельева, 1957) сульфидная жила состоит в основном из радиально-лучистого марказита, содержащего мышьяк и сурьму, и характеризуется пережимами и раздувами. В раздувах отчетливо прослеживается симметрично-полосчатое строение и крупные пустоты в центральной части. Минерал обнаружен в одном из участков раздува сульфидной жилы в виде тонких, размером до 1 мм, прожилков и импрегнации (рис. 2.14). Около них, а также в виде корочек на стенках открытых трещинок и других полостей, встречаются настуран, так называемые «остаточные» урановые черни, водный сульфат $Mo^{4+}+Mo^{6+}$ (мосулит), арсено-сульфиды таллия (врбаит, лорандит), реальгар AsS, опал, аморфный водный Al-фосфат (эвансит) и в небольших количествах сфалерит, галенит, пленочки и налеты так называемых «регенерированных» урановых черней.

Минерал, в виде микрокристаллических («землистых») агрегатов, локализован непосредственно в сульфидной жиле в виде тонких, размером до 1 мм, пологопадающих, почти параллельных, прожилков. Лермонтовит встречен также в прожилках, отходящих в измененные гранит-порфиры висячего бока последней.

2.2.1.4. Условия образования. В литературных данных (Мелков, Пухальский, 1957; Соболева, Пудовкина, 1956) отмечено, что лермонтовит встречается только в местах, расположенных ниже уровня грунтовых вод. Теснейшая ассоциация регенерированных и остаточных урановых черней в местах, где проявлен фосфат урана, свидетельствует о наличии здесь зоны вторичного обогащения. Эти факты указывают на приуроченность лермонтовита к бескислородной восстановительной зоне гипергенеза, к самым нижним горизонтам проявления окислительно-восстановительных процессов.

На повышенную кислотность растворов, из которых образуется лермонтовит, однозначно указывает содержание таллия в составе этого минерала. По А.И. Перельману (1968), подвижность Tl характерна для сильно кислых водных растворов. Локализация минерала непосредственно в сульфидной жиле (в виде тончайших прожилков) наглядно демонстрирует установленные ранее условия миграции таллия.

2.2.2. Вячеславит. Название этому новому минералу вячеславиту (Vyacheslavite — $U^{4+}(PO_4)(OH)\cdot nH_2O$) дано по имени российского минералога Вячеслава Гавриловича Мелкова, первооткрывателя природных фосфатов четырехвалентного урана. Минерал был открыт в 1983 году в образце из коллекции минералога Краснохолмскгеологии Л.И. Лизоркиной (Белова и др., 1983, 1984). О второй находке вячеславита в 1990 году в северо-чешском рудном районе Чехословакии было сообщено в публикации чешских минералогов Марты Шармовой и Богдана Шарма с соавторами (Scharmova et al., 1990).

Лишь благодаря использованию комплекса методов АПЭМ были получены информативные кристаллохимические данные о минерале, обнаруженном нами в малом количестве. Исследование минерала проводилось при параллельном сравнительном изучении фосфата четырехвалентного урана — лермонтовита.

2.2.2.1. Морфологические и оптические характеристики. Морфология. Вячеславит — новый фосфат четырехвалентного урана — в виде плотных зеленых агрегатов выделяется на кристаллах кварца в открытых полостях поздних кварцевых прожилков. Кристаллическое строение массивных агрегатов вячеславита, размером до 1 мм, выявляется только под электронным микроскопом, при больших увеличениях (рис. 2.22, 2.23). Массивные выделения этого фосфата урана изучались как на просвечивающем, так и на сканирующем электронном микроскопе. Минерал встречен также в виде присыпок на поверхности кристаллов кварца, пирита, реже флюорита; иногда наблюдается его тесная ассоциация с пиритом октаэдрического габитуса (рис. 2.22). При больших увеличениях видно, что плотные агрегаты представлены вытянутыми пластинчатыми кристаллами (длиной до 8 мкм) или их сростками (рис. 2.23 *г*, *д*). Толщина обособленных кристаллов не превышает 1 мкм при ширине до 5 мкм. Реже пластинчатые кристаллы этого фосфата могут образовывать сферолитоподобные агрегаты, срастаясь широкими боковыми гранями (рис. 2.23 *в*).

В находке чешских минералогов тонкие пластинки вячеславита размером до 10 мкм отмечены в срастании со столбчатыми кристаллами нингиоита (рис. 2.3 *б–Б*).

Оптические характеристики. Плотные агрегаты минерала имеют цвет зеленый до темно-зеленого и матовый блеск. Минерал не люминесцирует. Под оптическим микроскопом наблюдаются удлиненные таблитчатые, реже изометрические кристаллы зеленого цвета. Плеохроизм в зеленых тонах слабо выражен. Минерал двуосный

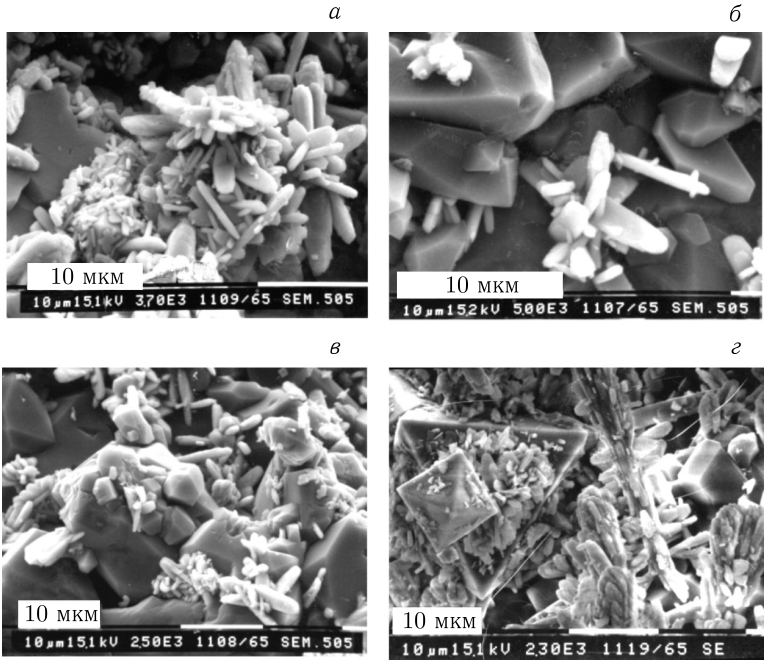


Рис. 2.22. Вячеславит: пластинчатые кристаллы на кварце (*а*, *б*, *в*) и на гранях октаэдрических кристаллов пирита (*г*). СЭМ изображение во вторичных электронах

отрицательный, угасание параллельное, удлинение положительное. $N_g = 1{,}731$–$1{,}729$, $N_m = 1{,}729$–$1{,}726$, $N_p = 1{,}700$; 2V малый.

2.2.2.2. Кристаллохимические характеристики. Химический состав. Практически весь уран в минерале четырехвалентный, поскольку из общего количества урана меньше 6 % приходится на долю U^{6+} (определение Л.С. Шулик, по методике, приведенной в монографии А.К. Лисицина, 1975). Химический состав нового минерала был определен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 Cameca для двух разновидностей, которые отличаются по оттенку цвета: зеленая и темно-зеленая. Эталоны UO_2 и апатит. Аналитические линии $U_{M\alpha}$, $P_{K\alpha}$ и $Ca_{K\alpha}$. Расчет истинных концентраций проводился методом ZAF по программе «Пума» (Боронихин, Цепин, 1980).

Состав *зеленой* разновидности вячеславита (данные двух анализов, мас. %): UO_2 69,75 и 67,63, CaO 0,5 и 0,55, P_2O_5 16,9 и 17,1, H_2O (по разности) 12,85 и 14,72. Эмпирические формулы минерала соответственно: $(U_{1,08}Ca_{0,04})_{1,12} \cdot (PO_4) \cdot (OH)_{1,4} \cdot 2{,}3H_2O$ и $(U_{1,06}Ca_{0,04})_{1,1} \cdot (PO_4)(OH)_{1,3} \cdot 2{,}7H_2O$. Состав *темно-зеленой* разновидности (среднее для 6 анализов): UO_2 76,98, CaO 0,55, P_2O_5 17,07, H_2O (по разности) 5,4 %.

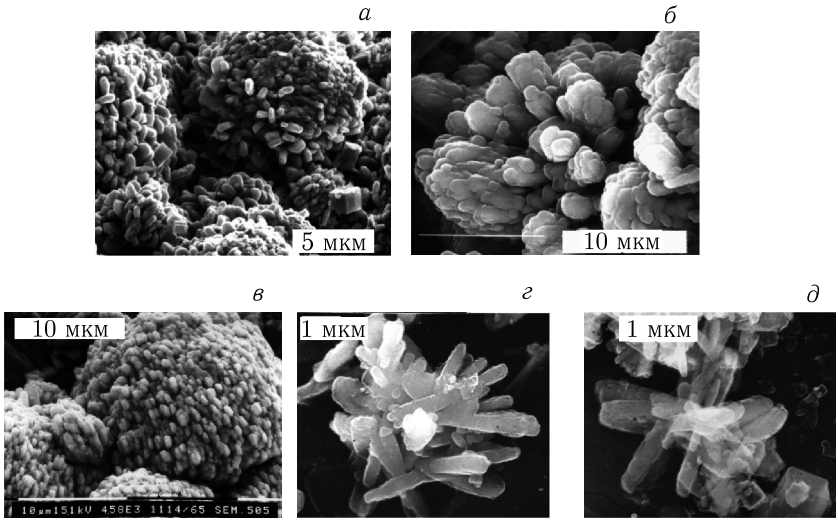


Рис. 2.23. Вячеславит: сферолитоподобные агрегаты кристаллов (*а–в*), и сростки (*г*, *д*). СЭМ изображение во вторичных электронах

Ему отвечает эмпирическая формула $(U_{1,18}\ Ca_{0,04})_{1,22}\ (PO_4)\cdot(OH)_{1,82} \times \times\ 0{,}35H_2O$. Значительный избыток урана по сравнению с идеальной формулой пока не нашел объяснения. Темно-зеленый, иногда почти до черного, цвет этой разновидности нового минерала позволяет предположить присутствие в нем нефиксируемой формы UO_2. Существенно меньшие количества воды были учтены при выводе идеальной формулы, где $n = 0$–3. При расчете формулы предпочтение отдано разновидности минерала более светлого оттенка, которая характеризуется близким к единице соотношением U : P. Обобщенная формула вячеславита: $(U_{1,06}\ Ca_{0,04})_{1,1}\ (PO_4)\ (OH)_{1,3} \cdot 2{,}7H_2O$.

Идеализированная формула: $(U^{4+}$,Ca)$\cdot(PO_4)OH\cdot nH_2O$, где $n = 2{,}5$. Вячеславит является почти чистым фосфатом урана с крайне незначительным количеством кальция. Энергодисперсионный спектр фосфата, полученный непосредственно в электронном микроскопе от отдельных частиц минерала, изолированно расположенных в препарате, представлен пиками U и P (рис. 2.24); пик $Ca_{K\alpha}$ перекрывается пиком $UM\alpha^{IV}$.

Плотность нового минерала, определенная микрометодом (минералогическая лаборатория ИГЕМ АН СССР, аналитик В.С. Амелина), равна 5 г/см^3; расчетное значение плотности для идеализированной формулы с $n = 2{,}5$ равно 5,02 г/см^3.

Дифракционные данные. При микродифракционном изучении нового U^{4+}-фосфата, а в конечном счете и для доказательства его индивидуальности, большое значение имело использование гониометра: от отдельных микрокристаллов при вращении их вокруг кристаллогра-

фических осей были получены серии электронограмм, отображающие различные сечения обратной решетки, и среди них координатные, что позволило определить ромбическую сингонию и пространственную группу минерала (разд. 1, рис. 5, 6).

В суспензионных препаратах минерал наблюдался в основном в виде изометричных, реже таблитчатых частиц с незначительным удлинением по оси c (рис. 2.25). Микродифракционные картины, фиксируемые при нормальном падении пучка электронов на препарат, наиболее часто отображали плоскость a^*c^* обратной решетки, что позволяет говорить о наличии у нового фосфата спайности или преимущественной отдельности по (010) (рис. 5). Величина параметра b определена по ряду базальных отражений $0k0$ (рис. 6) и уточнена по дифрактограмме (рис. 2.26). По данным микродифракции (разд. 1, рис. 5,6) установлено, что пространственная группа минерала одна из следующих: $Cmcm$, $Cmc2_1$ или $C2cm$.

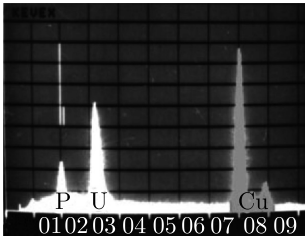


Рис. 2.24. Энергодисперсионный спектр вячеславита. Пик $Ca_{K\alpha}$ перекрывается пиком $U^{IV}_{M\alpha}$ (пики Cu от сеточки препарата)

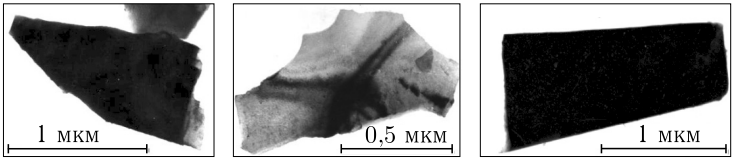


Рис. 2.25. Вячеславит. ПЭМ-изображение таблитчатых кристаллических частиц минерала в суспензионных препаратах

При получении порошковой рентгенограммы не представлялось возможным произвести чистую мономинеральную отборку из-за малых размеров выделений исследуемого минерала. В отборке присутствовал кварц, на поверхности которого хорошо выделялся по цвету нарастающий зеленый фосфат. Пики кварца на дифрактограмме заштрихованы; пики фосфата, совпадающие с пиками кварца, отмечены звездочкой (рис. 2.26). Параметры элементарной ячейки нового фосфата

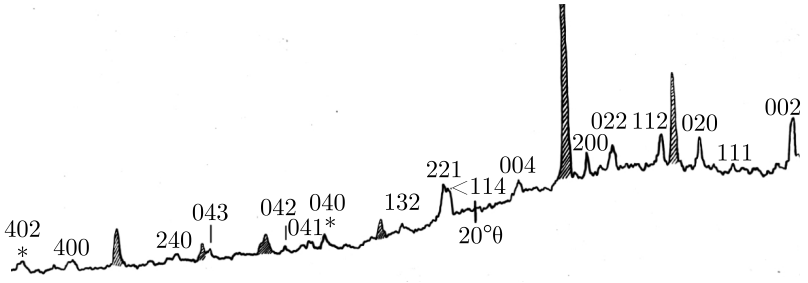


Рис. 2.26. Вячеславит. Рентгеновская дифрактограмма образца (заштрихованы пики кварца; * — пики фосфата, совпадающие с пиками кварца)

с учетом дифрактометрических данных следующие: $a = 6{,}96 \pm 0{,}01$Å, $b = 9{,}10 \pm 0{,}01$Å, $c = 12{,}38 \pm 0{,}01$Å, $Z = 8$. На основе этих параметров проиндицированы все пики дифрактограммы (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Вячеславит: результаты расчета порошковой рентгенограммы (Дрон-1,5; $Fe_{K\alpha}$)

I	$d_{\text{измер.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	hkl
10	6,19	6,19	002
2	5,03	5,05	111
6	4,56	4,56	020
6	4,13	4,12	112
5	3,68	3,67	022
2	3,48	3,48	200
3	3,04	3,045	004
5	2,71	2,71	114
7	2,69	2,699	221
2	2,53	2,54	132
3	2,28*	2,28	040
1,5	2,24	2,24	041
1	2,17	2,199	042
2	1,993	1,996	043
2	1,92	1,91	240
2	1,74	1,74	400
2	1,67*	1,67	402

Примечание: * — совпадающие отражения вячеславита и кварца.

2.2.2.3. Условия образования, нахождение (места находок, минеральные ассоциации). Вячеславит найден в зоне вторичного обогащения месторождения сложного генезиса Косчека, Узбекистан (Цент-

ральный Кызылкум). Ассоциирует с кварцем, пиритом, реже с флюоритом. Вторая находка вячеславита сделана в рудном районе Северной Богемии, Чехия, в стратиформных рудах сеноманских платформенных образований Богемского массива (Scharmova, Scharm, 1994). Здесь он встречен в виде тесных срастаний с минералом нингиоит-брокитового состава (рис. 2.3 *б* Б). Отмечается ассоциация вячеславита с пиритом и арсенопиритом.

Заявка об открытии была рассмотрена Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 10 февраля 1982 г. Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМ ММА) 27 мая 1983 г. утверждено наше открытие нового минерала — вячеславита. Образец хранится в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН.

2.2.3. Урфоит. В середине 90-х гг. еще один новый фосфат четырехвалентного урана урофит (Urphoite — $U_6(PO_4)_7(OH)_3 \cdot nH_2O$, минерал с идеализированной формулой $UPO_4OH \cdot nH_2O$, был установлен по данным кристаллохимических исследований (Белова и др., 1996) в зоне окисления урановых месторождений Косчека и Джантуар в Узбекистане (Центральный Кызылкум), и месторождения Канжуган в Казахстане (Чу-Сарысуйская депрессия).

Характерным отличием этого минерала от рассмотренных выше U^{4+}-фосфатов является слюдкоподобная, слоистая морфология чешуйчатых кристаллов, максимальные размеры которых редко достигают нескольких микрометров.

Этот фосфат был впервые отмечен еще в начале 80-х гг., в виде составляющей непрочного песчано-глинисто-фосфатного рудного агломерата. Однако характер его выделений не давал возможности провести детальные минералогические исследования. Комплекс АПЭМ-методов позволил первоначально установить лишь факт резкого отличия его структурных параметров от таковых для ранее известных природных фосфатов U^{4+}, описанных выше. Тонкая дисперсность изучаемого кристаллического материала во всех находках, а также незначительный размер выделений обусловили крайнюю сложность его изучения традиционными минералогическими методами. Наиболее информативными в изучении образцов этого нового фосфата оказались методы ЭМ.

2.2.3.1. Морфологические и оптические характеристики. Форма выделений, морфология. В месторождении Канжуган минерал проявлен в виде основной составляющей непрочного песчано-глинисто-фосфатного агломерата зеленовато-серого, землистого цвета. В месторождении Джантуар новый фосфат встречается в виде очень мелких выделений на поверхности урановых слюдок (рис. 2.27), особенно на Fe-салеите, реже на кокониноите (Al-уранилфосфат), резко выделяясь изумрудно-зеленым оттенком темно-зеленого цвета, отличным от окраски слюдок. Картина взаимоотношения нового фосфата с ура-

новыми слюдками очень сходна с таковой для нингиоита (на салеите), отмеченной Д. Бойлем на месторождении Близзард, Британская Колумбия, Канада, где кристаллы нингиоита образуются по трещинкам спайности в салеите (Boyle et al., 1981; см. рис. 2.2 *в–Б*, *В*). На месторождении Косчека минерал представлен плотными мелкими (несколько миллиметров) гнездообразными скоплениями или прослойками (тоньше 1 мм) темно-зеленого, изумрудно-зеленого цвета иногда с кристаллами пирита до 1 мм. На выветрелой светлой поверхности, сложенной преимущественно галлуазитом, зеленые выделения нового фосфата представлены микрокристаллическими сферолитами размером $n \cdot 10$ мкм (рис. 2.28).

Морфология (по данным ЭМ). Пластинчатые микрокристаллы минерала, вырастающие на поверхности слюдок (Джантуар), образуют агрегаты до 10 мкм, напоминающие розетки (рис. 2.27). По облику минерала и наличию совершенной спайности микрокристаллов предполагается «слоистый» характер кристаллической структуры.

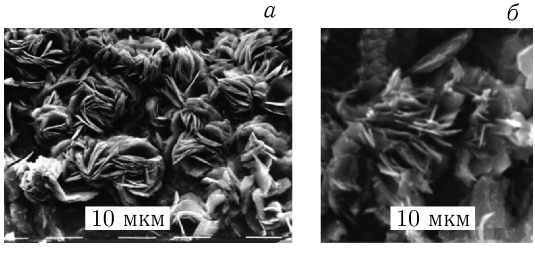


Рис. 2.27. Урфоит. СЭМ изображение во вторичных электронах: *а* — пластинчатые микрокристаллы фосфата, образующие розетковидные агрегаты на поверхности слюдок (Джантуар); *б* — чешуйчатый агрегат кристаллов

При АСЭМ-исследованиях рыхлых образцов из месторождения Косчека установлено, что новый фосфат образует сферолиты размером 20–100 мкм (рис. 2.28 *а*, *б*) и спутанно-пластинчатые агрегаты или, как и в образцах из Канжугана (рис. 2.28 *в*, *г*), покрывает поверхность в виде спутанных чешуек, в тесной ассоциации со слоистыми силикатами. Размеры отдельных пластинок и чешуек — несколько микронов (рис. 2.29).

Оптические характеристики. Определение оптических констант минерала затруднено дисперсностью микрокристаллов и разориентацией мельчайших, часто слипшихся его чешуек. Показатели преломления установлены не точнее, чем $N'_p = 1{,}707–1{,}708$, $N'_m \approx N'_g = 1{,}734$ (табл. 2.1). Блеск стеклянный; излом раковистый. Надо отметить, что показатели преломления достаточно близки для всех изученных фосфатов четырехвалентного урана U^{4+}.

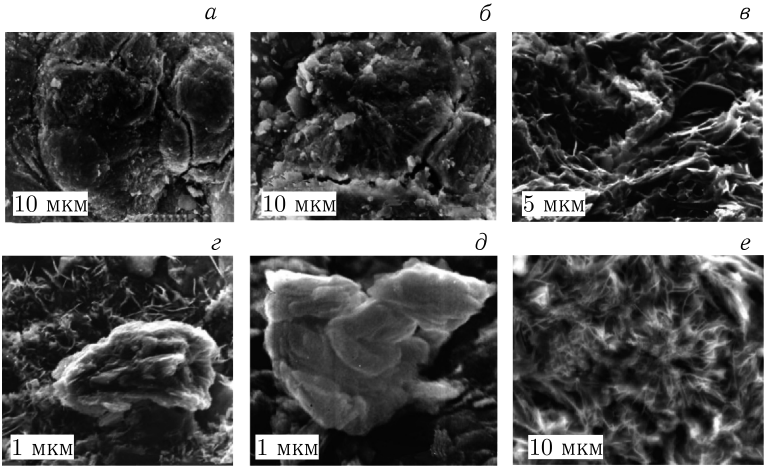


Рис. 2.28. Урфоит. СЭМ-изображение во вторичных электронах: *а*, *б* — микросферолиты (Косчека); *в*, *г* — спутано-чешуйчатые агрегаты (Канжуган); *д*, *е* — розетковидное образование и спутанно-чешуйчатые агрегаты на поверхности рыхлого образца (Косчека)

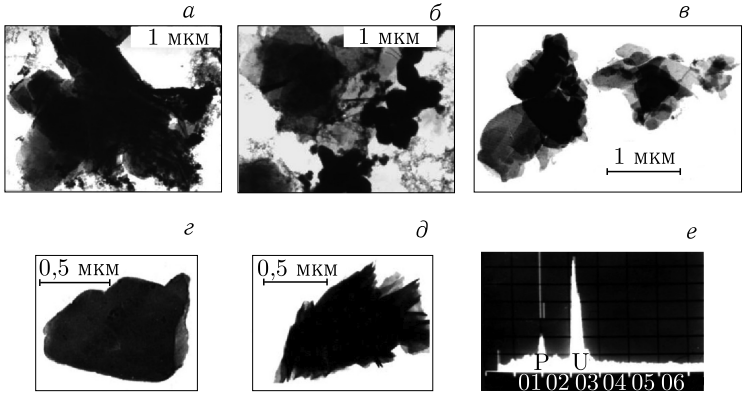


Рис. 2.29. Урфоит. ПЭМ изображение (на просвет) пластинчато-чешуйчатых частиц фосфата в суспензионном препарате (*а–д*); *б* — в ассоциации с настураном (черные округлые частицы); *е* — ЭД-спектр состава

2.2.3.2. Кристаллохимические характеристики. Химический состав. Выделения нового U^{4+}-фосфата малых размеров в резко подчиненном количестве проявлены среди подавляющего множества уранильных минералов зоны окисления. Уже изначально по специфическому оттенку зеленого цвета, не характерному для зеленоцветных уранильных минералов, Л.Н. Белова предположила четырехвалентную

форму U в минерале. Из-за невозможности выделить достаточное для полного химического анализа количество мономинеральной фракции валентность урана в новом фосфате определялась по величине кислородного коэффициента (к.к.), принятой в практике работы минералогов ИГЕМ, изучающих урановые минералы. Степень окисленности урана была установлена по отечественной методике, приведенной в работе (Лисицин, 1975). Суть методики — определение процентной доли урана шестивалентного U^{6+} от общего количества урана в минерале. Величина к.к.= 2,0 подразумевает наименьшую степень окисленности урана U^{4+} (отсутствие U^{6+}) и формулу оксида $UO_{2.0}$.

Для образцов руды месторождения Канжуган, сложенной преимущественно фосфатным материалом, к.к.= 2,15; для существенно обогащенной фракции из месторождения *Джантуар* к.к.= 2,17 (аналитик Л.С. Шулик). Это соответствует записи $UO_{2,15}$ и $UO_{2,17}$, т.е. из общего количества урана в образцах на долю U^{6+} приходится не более 15–17 %. Небольшое превышение кислородного коэффициента над значением 2 для суммарного урана обусловлено, вероятнее всего, незначительным количеством примеси U–V-слюдки (тюямунита), которая установлена в анализируемых отборках по АПЭМ-данным.

По данным АСЭМ: картины распределения элементов в составе сферолитоподобных образований фосфата фиксируют только P, U и кислород (рис. 2.30). В составе этого же образца (из месторождения Косчека, Узбекистан) по данным АПЭМ (микродифракция и элементный анализ состава) установлена незначительная примесь ванадиевой урановой слюдки — тюямунита. Примесь тюямунита была установлена при исследовании суспензии из того же самого материала, который был отдан на микрозондовый анализ (MS-46 Cameca). По данным АПЭМ: на энергодисперсионных спектрах в составе некоторых частиц фосфата фиксировались незначительные количества Fe и V (рис. 2.31 *в*, 2.32).

Состав этого образца по данным микрозонда (2 анализа): CaO 0,76–0,74; P_2O_5 20,62–18,70; V_2O_5 2,20–2,27; UO_2 71,82–68,46; H_2O (по разности) 4,60–9,83 %. Среднее из 2 анализов: CaO 0,75; P_2O_5–19,66; V_2O_5 2,235; UO_2 70,14; H_2O 7,215 %. Эталоны UO_2 и апатит, аналитические линии $U_{M\alpha}$, $P_{K\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$. Расчет по методу ZAF, программа ПУМА; аналитик В.А. Боронихин.

Состав тюямунита, рассчитанный на весь V_2O_5, вычитался из результатов зондового анализа; последующие расчеты формул нового фосфата урана проводились для составов: UO_2 65,29–61,72; CaO 0,08–0,04; P_2O_5 20,62–18,70; H_2O 2,86–8,03 %.

Соответствующие формулы, при расчете на одну группу (PO_4): $U_{0,84}\ Ca_{0,005}\cdot(PO_4)\ \cdot(OH)_{0,48}\cdot 0{,}25H_2O$ и $U_{0,87}\ Ca_{0,003}\cdot(PO_4)\cdot(OH)_{0,485}\times$ $\times\ 1{,}6H_2O$. Колебания в составе двух анализов фактически связаны с колебанием содержания воды, что характерно для фосфатов U^{4+}.

По среднему значению из двух анализов состав урфоита соответствует формуле: $U_{0,85}Ca_{0,004}\cdot(PO_4)\cdot(OH)_{0,48}\cdot nH_2O$, где $n \approx 0{,}3$;

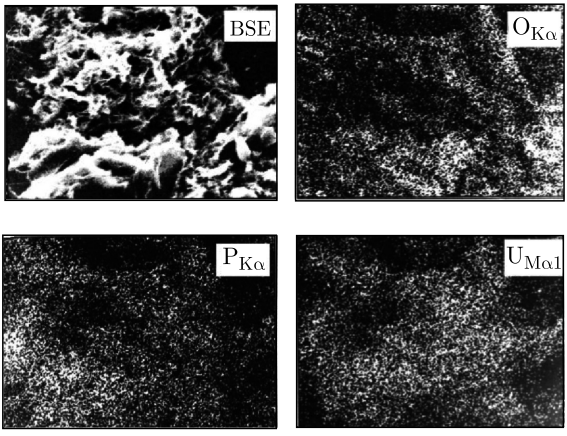


Рис. 2.30. Урфоит. СЭМ-изображение в отраженных электронах и картины распределения элементов в характеристическом излучении $O_{K\alpha}$, $P_{K\alpha}$, $U_{M\alpha1}$

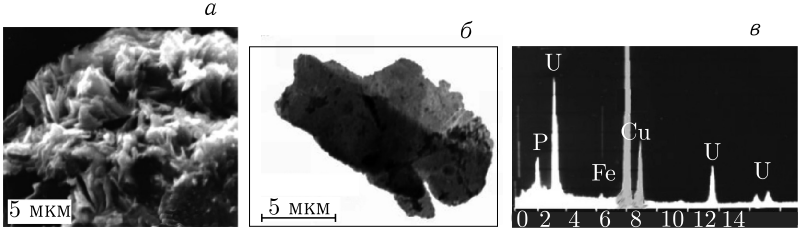


Рис. 2.31. Урфоит. СЭМ-изображение во вторичных электронах (*а*), ПЭМ изображение пластинчатой частицы в суспензионном препарате (*б*), энергодисперсионный спектр ее состава (*в*, пики Cu от препарата)

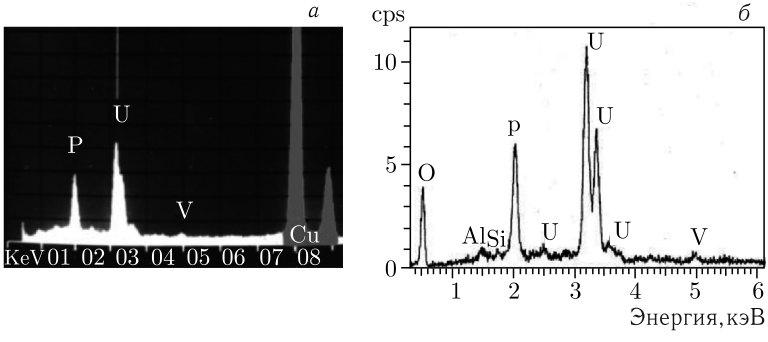


Рис. 2.32. Урфоит. ЭД-спектры состава от отдельных частиц фосфата в ПЭМ (*а*, пики Cu от препарирования) и от микрокристаллов в СЭМ (*б*)

с целочисленными коэффициентами — $U_6(PO_4)_7(OH)_3 \cdot nH_2O$, где $n \approx 2$–4. При записи состава в виде формулы необходимо добавлять гидроксильную группу (OH) для компенсации избыточного положительного заряда и сохранения электронейтральности минерала. (При расчете на единицу урана в формуле проявляется небольшое преобладание фосфора над ураном: $U_{0,995}Ca_{0,005}(PO_4)_{1,19}(OH)_{0,42} \sim 2H_2O$ и $U_{0,997}Ca_{0,003}(PO_4)_{1,15}(OH)_{0,55} \sim 7H_2O$. Предпочтение отдано первому варианту расчета, по аналогии с составами предыдущих фосфатов U^{4+}.)

Урфоит является по сути моноурановым фосфатом с незначительным количеством Ca. По картинам распределения элементов (АСЭМ) и ЭДС-спектрам (АПЭМ) в составе сферолитовых образований урфоита зафиксирован только P, U и кислород. Его состав, подобно вячеславиту, приближается к идеальной формуле $UPO_4OH \cdot nH_2O$. Для изученного нового фосфата также характерно соотношение U : P = = 1 : 1, но с небольшим преобладанием фосфора, тогда как в ряде образцов вячеславита наблюдалось отклонение в сторону увеличения урана (Белова и др., 1983). Вероятно, можно предположить, что новый фосфат четырехвалентного урана является полиморфной модификацией вячеславита, однако для выяснения этого вопроса требуются дополнительные исследования и, прежде всего, новые находки с более крупными выделениями минерала.

Дифракционные данные. В вакууме просвечивающего электронного микроскопа минерал оказался неустойчив к воздействию электронного пучка: при обычных режимах съемки быстро пропадали слабые рефлексы, что потребовало осторожной работы в режиме слабой освещенности препарата. Тонкие мелкие частицы нового фосфата в суспензионном электронно-микроскопическом препарате имеют пластинчатые очертания со сглаженными углами; они лежат на пленке-подложке плоскостью (001), что указывает на весьма совершенную спайность по этой плоскости. Близость базисных параметров в плоскости (001) обусловливает почти квадратную сетку рефлексов микродифракции. Морфологией, набором элементов в составе и характером дифракционных картин от плоскости $(001)^*$ спайных пластинок эти частицы напоминают урановые слюдки (рис. 2.33 — две верхние МДК). Однако серии электронограмм, полученные при вращении частицы урфоита вокруг координатных осей a^* и b^* (рис. 2.33, 2.34), позволили рассчитать параметры элементарной ячейки фосфата, отличные от отенита. На основе серий МДК с помощью графических построений были воссозданы плоскости обратной решетки $(100)^*$ и $(010)^*$ и определено расположение узлов решетки в графическом «обратном пространстве». В отличие от указанной ранее моноклинной сингонии (Белова и др., 1996) последующие дифракционные исследования привели к заключению об ортогональности кристаллографических осей.

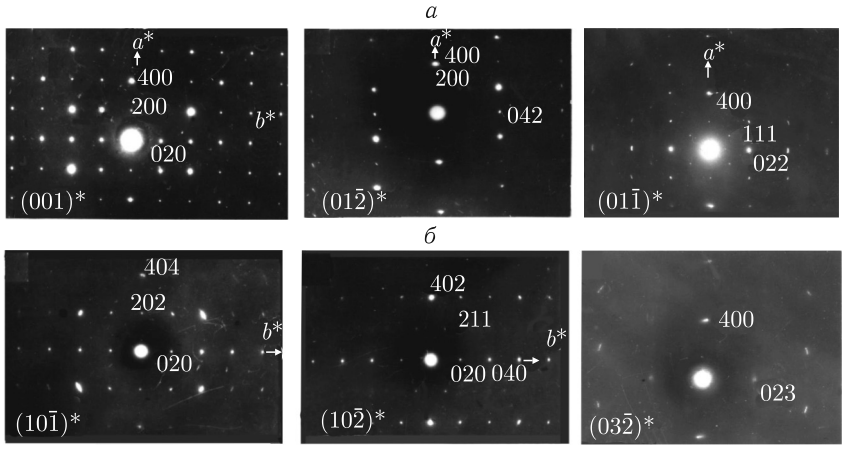


Рис. 2.33. Урфоит. Серии МДК, полученные при вращении частицы вокруг координатных осей a^* (*а*) и b^* (*б*)

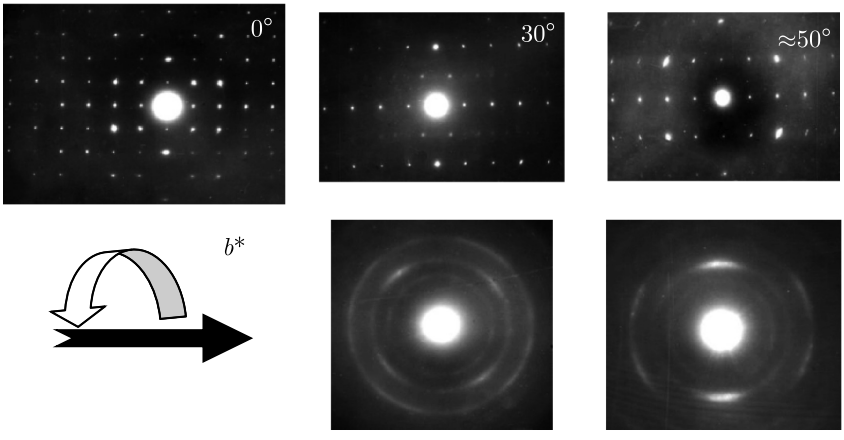


Рис. 2.34. Урфоит. Электронограммы, полученные при вращении частицы вокруг координатной оси b^*, и кольцевые МДК с проявлением текстурирования

Графически смоделированная плоскость $(100)^*$ демонстрирует прямоугольную сетку рефлексов и симметричное относительно плоскости $(001)^*$ и, в том числе, относительно оси b^*, расположение плоскостей $(0kl^+)$ и $(0kl^-)$. Углы между этими плоскостями по экспериментальным данным имеют следующие значения: $\angle(011)^*$ и $(01\bar{1})^* = 82°$; $\angle(012)^*$ и $(01\bar{2})^* = 50°$; $\angle(013)^*$ и $(01\bar{3})^* = 33°$; $\angle(014)^*$ и $(01\bar{4})^* = 25°$; $\angle(032)^*$ и $(03\bar{2})^* = 106°$. Из графического построения также следует, что $d_{001} = c \sim 14{,}4$ Å.

Измеренные непосредственно на электронограммах параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 14{,}08 \pm 0{,}03$ Å, $b = 13{,}22 \pm 0{,}03$ Å, $c = 14{,}6 \pm 0{,}09$ Å. Результат уточнения параметров МНК: $a = 14{,}06 \pm \pm 0{,}03$; $b = 13{,}22 \pm 0{,}02$; $c = 14{,}4 \pm 0{,}12$ Å (76 рефлексов, $R_d = 0{,}88\,\%$). Экспериментально зафиксированные (при повороте гониометра) углы между симметричными плоскостями типа $(0kl)$ и $(h0l)$ близки к значениям, полученным расчетным путем. Среди рефлексов типа $0kl$ и $0k0$ представлены только те, у которых $k = 2n$. Присутствуют $h0l$ рефлексы с $h = 2n$. Для рефлексов типа $hk0$ характерна четная сумма $h + k$, для hkl рефлексов — четная сумма $h + k + l$. В рядах $h00$ и $00l$ проявлены только рефлексы с четными значениями индексов. Таким образом, по данным монокристальной электронной дифракции урфоита определена пространственная группа $Ibca$.

Вычисленный объем элементарной ячейки $V = 2676$. В расчете на идеальную формулу минерала $UPO_4(OH)\cdot nH_2O$ число формульных единиц $Z = 24$. Вычисленная плотность $D = 4{,}29$ г/см^3.

Рентгенограмма порошка (камера Гинье, $Cu_{K\alpha}$ излучение), была получена от образца, где выделения нового минерала расположены наиболее густо (месторождение Джантуар). Полностью освободиться от примесей оказалось невозможным, поэтому материал для съемки представлял собой фракцию, лишь обогащенную новым фосфатом. Среди примесей отмечены кварц, салеит, псевдо-отенит, бертьерин (диагностированы по рентгенограмме), а также галлуазит, отенит, лепидокрокит, бассетит и пирит. Преобладание в рентгенограмме размытых и нечетких или четких, но широких рефлексов (рис. 2.35), а также присутствие примесных линий крайне осложнило расшифровку. Линии порошкограммы (табл. 2.5) были проиндицированы на основе данных электронной микродифракции. На кольцевых МДК также отмечено уширение рефлексов, обусловленное текстурированием (рис. 2.34). В данном случае параметры минерала урфоита определены методом *монокристальной* дифракции, но не рентгеновской, а электронной.

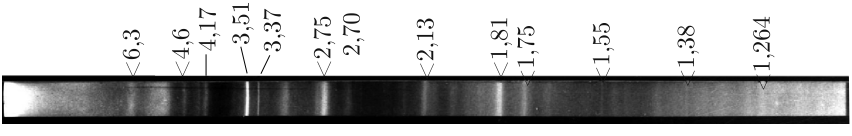


Рис. 2.35. Урфоит (Джантуар). Рентгенограмма порошка (камера Гинье, $Cu_{K\alpha}$)

Небольшие размеры минеральных выделений нового пластинчатого фосфата U^{4+}, тонкая дисперсность и примеси не позволили получить достаточное количество чистой, мономинеральной, отборки для надежной рентгеновской дифракционной характеристики нового минерала. Поэтому для определения параметрических данных использованы только результаты электронной микродифракции. В связи с этим

Таблица 2.5. Результаты расчета рентгенограммы образца урфоита

Новый фосфат U^{4+} — Урфоит				Кварц ASTM 5-490		Псевдоотенит, ASTM 18-1084		Салеит ASTM 8-313		Бертьерин**	
I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl	I	d	I	d	I	d	I	d
2 разм	9,3							10	9,94		
1	8,84							3	7,90		
2	7,2	7,2	002							10	7,02
1	6,9	7,03	200			6	6,78				
1 разм	6,59	6,61	020					3	6,61		
< 4	6,3					10	6,20				
8 о.ш.	5,7÷5,0	5,76÷4,87	112; 022			2	5,10	8	5,01		
8	4,78	4,816	220			1	4,66			2	4,67
1	4,48							3 ш	4,42		
1 ш	4,41÷4,37					1	4,38				
1	4,31*										
6	4,27			5	4,24					1/2	4,28
8	4,16	4,003	222			1	4,06				
2	3,72	3,74; 3,70	123, 321			3	3,72	1	3,71		
1	3,63	3,631; 3,60	132, 004								
10	3,52	3,515	400			3	3,57	9	3,52	10	3,52
5	3,38	3,372	114	10	3,34	5	3,38	3 ш	3,34		
1	3,308	3,305	040; 411			10	3,25				
5 ш	3,12÷3,06	3,103; 3,00	420, 042			8	2,95	3	3,12		
4	2,8	2,85	422			4	2,83	3	2,89	1	2,80
10 ш	2,76÷2,71	2,77; 2,762	413; 242							4	2,68
4 ш	2,55	2,547; 2,52	521; 404			2	2,65			9	2,52
2	2,479	2,444	152; 044	5	2,45	2	2,41	3	2,49		
1 ш	2,32	2,343; 2,33	600; 116								

Таблица 2.5. (*Продолжение*)

Новый фосфат U^{4+} — Урфоит				Кварц ASTM 5-490		Псевдоотенит, ASTM 18-1084		Салеит ASTM 8-313		Бертьерин**	
I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl	I	d	I	d	I	d	I	d
1	2,30	2,301; 2,28	244; 442	5	2,28	4	2,27				
2 ш	2,25	2,256; 2,25	026; 532								
3 дв	2,23	2,228; 2,21	602; 620	4	2,23	8	2,19	3 ш	2,23		
5 ш	2,13	2,15; 2,112	161; 622	5	2,12	3	2,15			6	2,14
3 разм	2,08	2,10; 2,084	260, 136			3	2,106				
3 ш	2,00	2,018; 2,00	262; 444			8	2,06	2	2,00	1	2,01
1 разм	1,879	1,88; 1,867	064, 460			9	1,915	1	1,86		
1 разм	1,845	1,848	642								
4 разм	1,838	1,841	363								
5 ш	1,814	1,816; 1,81	264; 172	9	1,813						
1	1,760	1,77; 1,76	732; 156			4	1,75	1	1,77	4	1,766
5 разм	1,753	1,758	800								
1	1,740	1,744; 1,74	208; 651								
1 ш	1,702	1,707; 1,70	802; 820			4	1,71				
2 ш	1,686	1,688; 1,68	644; 635			2	1,67	1	1,67		
1 ш	1,635	1,631	181			4	1,65				
1 ш	1,586	1,58; 1,579	266; 804					1	1,57		
4 ш	1,550	1,552; 1,55	840; 381							7	1,555
2 ш	1,528	1,532; 1,53	572; 716								
2 ш	1,494	1,502	084								
2 ш	1,438	1,44; 1,437	0.0.10; 574								
1	1,390	1,392	10.1.1								
2	1,386	1,386	826								

Примечание: * — линия не диагностирована; ** — G.W. Brindley, G. Brown. Crystal structures of clay minerals & their X-Ray identification. Mineralog Soc., London SW7 5HR, 1980; ш — широкая, разм — размытая

не исключается возможность сокращения межслоевого параметра c в условиях приборного вакуума за счет удаления из структуры слабо связанной воды при сохранении неизменными базисных параметров, как было отмечено, например, при исследовании кокониноита (Белова и др., 1993). Судя по пластинчато-чешуйчатой морфологии микрокристаллов нового U^{4+}-фосфата, можно предположить слоистый характер его структуры.

2.2.3.3. Нахождение (места находок, минеральные ассоциации). Места находок. Все находки нового фосфата сделаны в образцах из зоны окисления урановых месторождений, несколько различаются лишь формы его выделений и ассоциации. На месторождении Канжуган, Чу-Сарысуйская депрессия (Казахстан), минерал обнаружен в виде основной составляющей песчано-глинисто-фосфатного агломерата. На месторождении Джантуар, Центральный Кызылкум (Узбекистан), фосфат встречен в виде очень мелких выделений на поверхности пластинчатых уранильных минералов (урановых слюдок, кокониноита). На месторождении Косчека минерал представлен гнездообразными скоплениями или прослойками в глинисто-кварцевом материале измененной вмещающей породы; реже — микросферолитами на галлуазите.

Минеральные ассоциации. В ассоциации с новым фосфатом четырехвалентного урана наиболее обычны урановые слюдки (метаотенит, Fe-содержащий салеит, бассетит); реже встречены кокониноит (фосфат Al-уранила), галлуазит и слоистые силикаты, еще реже — пирит, кварц. Исключительно по данным электронной микроскопии в ассоциации установлены лепидокрокит, тюямунит, водородная урановая слюдка, нингиоит и самородная сера (рис. 2.36).

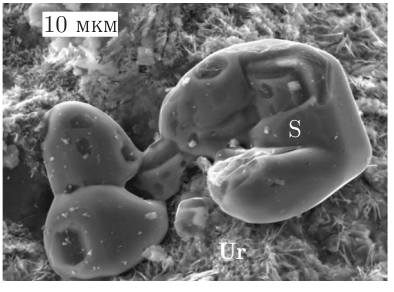


Рис. 2.36. Урфоит. Ассоциация урфоита (Ur) с самородной серой (S). СЭМ-изображение в отраженных электронах

2.2.3.4. Условия образования. Минеральный парагенезис показывает, что изучаемый фосфат U^{4+} выделялся в сложном процессе гипергенного минералообразования, чутко реагируя на узколокальные изменения окислительно-восстановительной обстановки в виде проявления

четырехвалентных урановых минералов на преобладающем фоне шестивалентных. Локальность процесса выражена в резко подчиненном количестве и дисперсности выделений новой фазы среди явно преобладающей массы урановых слюдок и других минералов U^{6+}-уранила. Этот минерал, в отличие от других фосфатов U^{4+}, встречен не только в зоне вторичного обогащения, но и в самых нижних горизонтах проявления собственно окислительных стадий минералообразования (на поверхности уранильных минералов). Присутствие самородной серы указывает на восстановительные геохимические условия среды минералообразования.

2.2.3.5. Об истории изучения урфоита. Историческая справка. Материал по изученной первой находке минерала в Казахстане был представлен в редакцию Докладов РАН в декабре 1994 г., а опубликован в конце 1996 г. Мы не давали имени минералу, называя его «новый фосфат четырехвалентного урана», однако не сомневались в его индивидуальности и новизне. Практика научной работы в минералогии свидетельствует о достаточно долгих сроках оформления и последующей публикации в случае открытия новых минералов. Поэтому мы убеждены в правомерности заявочной, приоритетной публикации. Последующие находки минерала на месторождениях Узбекистана позволили определить оптические характеристики, уточнить симметрию элементарной ячейки, и в 1997г. представить заявку на открытие нового минерала в комиссию по новым минералам (КНМ) ВМО и далее в КНМ Международной минералогической организации (ММА). Минералу предложено имя «урфоит», отвечающее его составу: по первым буквам названия — uranous phosphate — *urphoite*.

КНМ ММА не утвердила представленный нами урановый фосфат «урфоит». В заключении комиссии преобладали в целом справедливые замечания, касающиеся неудовлетворительных рентгеновских данных и состава нового минерала (всего 2 анализа), что было обусловлено недостатком чистого материала. Однако Комиссия ММА, к сожалению, не приняла во внимание тот факт, что в данном случае (изучение дисперсных минеральных выделений) преимущество в дифракционных исследованиях принадлежит не рентгеновской, а электронной дифракции (микродифракции). [1)]

[1)] С 1997 г. материал по исследованию нового U^{4+}-фосфата находится в редакции единственного в стране научного журнала соответствующего профиля «Записки Всероссийского минералогического общества». Из переписки с редакцией в 1997–98 гг. по поводу публикации статьи следует, что редколлегия руководствуется решениями КНМ ММА. Поэтому приведенные выше новые данные опубликованы лишь в кратком виде в другом издании, для сохранения приоритета заявки о находке. Однако публикация в профильном минералогическом журнале новых результатов отечественных исследователей, пусть даже не доведенных до стадии утверждения КНМ ММА, представляется необходимой. Такая публикация расширила бы обмен информацией среди

Образец Л.Н. Беловой из месторождения Косчека, Узбекистан, где на выветрелой светлой поверхности, сложенной преимущественно галлуазитом, четко выделяются зеленые микрокристаллические сферолиты нового фосфата, передан в коллекцию Минералогического музея им. А.И. Ферсмана РАН.

2.2.3.6. О цветовой характеристике U^{4+}-фосфатов. Известно существование многочисленных синтетических фосфатов U^{4+}, ни один из которых, однако, не приближается по составу к минералам группы лермонтовита с общей формулой $U(PO_4)\cdot nH_2O$. В связи со значительной сложностью исследования одного из минеральных видов этой группы — урфоита, возникла идея получения аналогичного искусственного соединения. Была предпринята попытка синтезировать такой фосфат в лабораторных условиях, аналитик Г.В. Любомилова. Полученный продукт синтеза, состава $HU_2^{4+}(PO_4)_3 \cdot 7{,}8H_2O$, по цвету не отличим от типичного урфоита; материал рентгено- и электроноаморфный, $N = 1{,}720$. Можно предполагать, что повторный синтез в условиях повышенных температур и давления приведет к получению окристаллизованного материала, как это происходит при синтезе многих соединений урана.

Лабораторный эксперимент по химическому синтезу фосфата четырехвалентного урана, хотя и не привел к образованию кристаллической

минералогов и, безусловно, способствовала бы дальнейшим исследованиям в данной области. Наш коллектив первооткрывателей урфоита отдает себе отчет в проблематичности утверждения в качестве нового минерала изученного фосфата урана со столь скромными рентгеновскими данными. Однако мы считаем нецелесообразным подходить к определению характеристик данного минерала с традиционными мерками, требующими дифракционного изучения непременно рентгеновским методом.

Наши комментарии о сомнительной пользе традиционного, исключительно «рентгеновского», подхода к оценке параметрических дифракционных характеристик минерала были отправлены в КНМ ММА. Поскольку представленный материал получил положительную оценку Российской комиссии по новым минералам, мы считаем допустимым и правомерным в целях приоритета опубликование его, с соответствующими комментариями, в отечественном минералогическом журнале.

В подобных случаях крайне малого количества вещества или его высокой дисперсности метод электронной дифракции (микродифракция) аналогичен и равноправен с методом рентгеновской дифракции в диагностике минералов; и микродифракцию (SAED) следует рассматривать как метод монокристального дифракционного изучения объекта. В таких случаях комплекс аналитических методов электронной микроскопии, позволяющий не только анализировать кристаллографические характеристики, но и определять состав микронных кристаллов, играет решающую роль. В качестве примеров можно привести историю открытия и изучения таких новых минералов и минеральных разновидностей, как вячеславит, ферроксигит, ахтенскит, ферригидрит, варламовит, бородаевит и др., утвержденных КНМ ВМО и ММА.

фазы, явился убедительным подтверждением цветовой характеристики U^{4+}-фосфатов. Зеленая окраска полученного материала была крайне важна для «снятия» вопроса о валентности урана в зеленоцветных U^{4+}-фосфатах. Вопрос возникал в связи с тем, что ко времени открытия вячеславита и урфоита в минералогии урана были известны только уранильные соединения зеленого цвета (и, в том числе, U^{6+}-фосфаты). Существовало мнение, что цветные, окрашенные, минералы урана представляют исключительно шестивалентную (уранильную) форму урана UO_2^{2+}, в отличие от черной и темно-коричневой окраски известных минералов U^{4+} (уранинит, коффинит, браннерит). Многообразие синтетических фосфатов четырехвалентного урана позволяет предполагать, что и группа природных U^{4+}-фосфатов будет систематически пополняться новыми членами.

2.2.4. Выводы. В настоящее время уровень изученности минералов группы лермонтовита позволяет говорить о самостоятельности каждого минерального вида, входящего в ее состав: лермонтовит, вячеславит, урфоит. Это заключение основано на индивидуальности структурных параметров каждого из них. Сходство составов позволяет на данный момент лишь предположительно говорить о полиморфности минералов данной группы; для окончательного утверждения необходимо как проведение полного химического анализа, так и определение структур. Однако крайне ограниченный по количеству материал единичных находок U^{4+}-фосфатов пока не дает оснований для этого. Возможные последующие находки минералов данной группы, более значительные по количеству, позволят провести детальный анализ их химического состава (с определением гидроксильных групп и степени водности), а также уточнение структурных параметров методами рентгенографии для прояснения оставшихся нерешенных вопросов.

Разрешены сомнения минералогов по поводу окраски фосфатов четырехвалентного урана. Лабораторный синтез урфоита убедительно подтвердил цветовую характеристику, а именно зеленый цвет U^{4+}-фосфата.

2.3. Общие выводы

Подведем основные итоги изучения природных U^{4+}-фосфатов методами АЭМ.

Рассмотренные выше фосфаты представляют самостоятельные минеральные виды из семейства фосфатов четырехвалентного урана. Вячеславит является почти чистым фосфатом урана с крайне незначительным количеством кальция; соотношение минералообразующих элементов $U:P=1:1$, но всегда фиксируется незначительное преобладание фосфора. В составе лермонтовита кальция еще меньше, но присутствует около 10 % таллия. Состав урфоита в целом близок к общей для группы лермонтовита формуле $UPO_4OH \cdot nH_2O$, однако уже

с отклонением в сторону увеличения содержания урана. В составе же нингиоита количество кальция равно или превышает количество урана. Полученные к настоящему времени данные не позволяют определенно говорить о полиморфности минералов группы лермонтовита или о политипности их строения.

В результате проведенных кристаллохимических исследований впервые систематизирована вся имеющаяся на данное время информация об U^{4+}-фосфатах. Рассмотренное в главе минеральное семейство объединено общностью условий образования: в зоне проявления восстановительной стадии гипергенных окислительно-восстановительных процессов, которая характерна как для кор выветривания гидротермальных урановых месторождений (интервалы вторичного обогащения урановых руд), так и для гидрогенных (инфильтрационных) месторождений. Ассоциация с ураново-рудными черневыми выделениями, «маркирующими» зону восстановительных условий в минеральной зональности, весьма характерна для U^{4+}-фосфатов.

Глава 3

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ УРАНА В СВЕТЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ АПЭМ

3.1. Вопросы изоморфизма и систематики фосфатов группы рабдофана

Многолетний опыт изучения нингиоита из разных месторождений свидетельствует о существовании вариаций его катионного состава. Учитывая подобие мотивов кристаллических структур нингиоита и REE-фосфата рабдофана — родоначальника минеральной группы, проблемы изоморфизма в составе Ca–U-фосфата необходимо рассматривать на основе анализа состава всех минералов данной группы. Это было выполнено в работе (Дойникова и др., 1993), где уточнена систематика фосфатов группы рабдофана на основе анализа, как известных литературных данных, так и результатов собственных исследований минералов, составляющих эту группу. Методами АПЭМ были изучены эталонные образцы Th-фосфатов брокита и смирновскита из Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Показано, что все входящие в группу минералы характеризуются рабдофаноподобной структурой; вопросы изоморфных преобразований в минеральной группе рабдофана разбираются на примере детально изученного автором нингиоита как типичного ее представителя.

3.1.1. Минеральный состав группы. В группу редкоземельного фосфата церия — рабдофана М. Флейшером (1990) отнесены как собственные его разновидности, отличающиеся по преобладающему REE-компоненту (Ce, La, Nd), так и еще четыре минерала: брокит, грейит, нингиоит и тристрамит. При классификации фосфатов по мотивам кристаллических структур в «Рентгенометрическом определителе минералов» (Васильев и др., 1974), кроме названных выше минеральных видов, в группу добавлены смирновскит и лермонтовит. В минералогическом справочнике (Минералогические таблицы, 1981) в группу рабдофана помимо собственных его разновидностей отнесены лишь брокит и нингиоит. В связи с неоднозначностью справочных данных возникла необходимость уточнить вопрос о минеральном составе группы рабдофана на базе кристаллохимических данных АПЭМ.

Общая формула для членов этой группы приведена М. Флейшером как $XZO_4 \cdot (1–2)H_2O$, где X = Ca, Ce, La, Fe^{3+}, Pb, Th; Z = P, S.

В перечень X-катионов, указанный в справочниках, автором внесены исправления и дополнения. Сомнительным представляется вхож-

дение в список катионов Pb (см. далее результаты изучения смирновскита). Ранее U не входил в список катионов. Ошибочно, без учета структурной позиции, указывалась валентность железа Fe^{3+}; по результатам изучения нингиоита следует указывать Fe^{2+}. В результате катионный состав в обобщенной формуле для минералов этой группы следует представлять так: X = REE, Th, Ca, Fe^{2+}, U; где REE = Ce, La, Nd.

Рабдофан — водный фосфат Ce гексагональной сингонии, подробно описан ранее (Семенов, 1963; 2001); его пространственная группа $P6_222$, параметры элементарной ячейки природного образца минерала: $a = 6{,}98$, $c = 6{,}39$ Å (ASTM 12-277). Выделяются три вида рабдофанов, отличающиеся по преобладающему REE-компоненту: цериевый (Ce), лантановый (La) и неодимовый (Nd). Эти минералы, по данным минералога П.М. Карташова (устное сообщение), слабо различаются лишь оттенками цвета: рабдофан (Ce) — желтоватый, рабдофан (Nd) — розоватый, поскольку всегда приурочен к ассоциации краснокрашенных минералов; рабдофан (La) считается бесцветным, цвет определить трудно по причине крайне мелких размеров его выделений.

Нингиоит — водный Ca–U-фосфат, подробно описан в предыдущей главе. До 1985 г. (Белова и др., 1985) во всех публикациях, включая и наши первые статьи, нингиоит рассматривался как ромбический, псевдогексагональный. Детальное микродифракционное изучение этого фосфата позволило впервые установить истинную гексагональность его кристаллической решетки и доказать ранее предполагавшееся по сходству порошковых рентгенограмм структурное подобие нингиоита рабдофану. Параметры элементарной ячейки природных нингиоитов, установленные по данным микродифракции: $a = 6{,}86$, $c = 6{,}38$ Å (Белова и др., 1987); пр. гр. $P6_222$. Обнаружена разновидность минерала, в составе которой установлено присутствие редкоземельных элементов, преимущественно иттриевой (Y) группы (Дойникова и др., 1985).

Тристрамит — рабдофаноподобный Ca–U-фосфат обнаружен в Англии и утвержден КНМ ММА как новый минерал (Atkin et al., 1983). По мнению отечественных минералогов (Белова и др., 1987) тристрамит таковым не является. При описании тристрамита как нового минерального вида гексагональная сингония считалась главным его отличием от нингиоита, сингония которого к тому времени считалась ромбической. Идентичность тристрамита нингиоиту вытекает из установленной позднее гексагональности последнего, а также уточненных значений параметров его кристаллической решетки. Отмеченная открывателями тристрамита его пропитанность гетитом послужила, вероятно, причиной более чем странного заключения о вхождении в катионную часть формулы трехвалентного железа Fe^{3+} (вместе с U^{4+}!?). Высока вероятность, что именно такая минеральная ассоциация привела авторов к ошибочному пересчету всего установленного железа на Fe^{3+}. Как следствие, в справочниках (Флейшер, 1990) этот эле-

мент ошибочно помещен в катионную часть формулы. Совокупность кристаллохимических данных указывает на двухвалентное состояние железа, входящего в структуру минерала, по-видимому, изоморфно с Ca.

Брокит — водный фосфат с общей формулой $(Ca,Th)\cdot PO_4\cdot H_2O$, дающий рентгенограмму, аналогичную рабдофану, открыт в Колорадо, США (Fisher, Meyrowitz, 1962). Обнаружен в виде массивных красноватых агрегатов скрытокристаллического вещества или в виде землистых желтых корочек и стяжений в измененных гранитных породах. Обычный размер отдельных зерен в стяжениях порядка 20 мкм. Такая тонкая дисперсность вещества крайне затрудняла получение чистой фракции минерала для исследований; проверка чистоты отборки определялась рентгеновским методом. Полуколичественный анализ (из 100 мг образца) дал соотношение основных компонентов в составе брокита $CaO : ThO_2 : P_2O_5 = 1 : 1 : 1$.

Низкая кристалличность изучаемого материала проявилась в том, что даже на лучшей рентгенограмме линии достаточно широкие. Индицирование проведено первооткрывателями по аналогии с рабдофаном, исходя из гексагональной ячейки и идентичности пространственной группы, установленные параметры ячейки $a = 6{,}98$ Å, $c = 6{,}40$ Å.

Изученный образец брокита из Минералогического музея РАН (№ 76057) характеризуется гексагональной элементарной ячейкой типа рабдофана с параметрами: $a = 7{,}03$, $c = 6{,}40 \pm 0{,}03$ Å (Дойникова и др., 1993). Состав музейного брокита представлен в энергодисперсионном спектре пиками P, Th, Ca (главные), небольшим пиком S, и на уровне фона — REE и Fe (рис. 3.1). Из сравнения пиков следует, что в катионной части этого фосфата Th ≈ Ca, в анионной P ≫ S.

Грейит — ториевый фосфат, по рентгенограмме структурно подобный рабдофану, обнаружен (Bowie, 1957) в Ю. Родезии (Зимбабве) и позднее в Вайоминге и Колорадо, США (Dooley, Hathaway, 1961). В этих двух известных находках минерал проявлен в порошковатой форме или в виде очень тонкой микронной фракции, что не позволило первооткрывателям детально исследовать оптические свойства и определить его состав точнее, чем полуколичественным спектральным методом. Недостаточно точная характеристика состава, такая как «...немного Ca, Pb; мало U и TR...», привела к тому, что в справочнике М. Флейшера (1990), свинец приведен в списке минералообразующих катионов. Очевидно, что такие данные не являются достаточным основанием для внесения свинца в катионную часть формулы. Косвенно на это указывает переменное содержание свинца в частицах смирновскита (см. далее).

Сообщение о псевдо-гексагональности грейита (Dooley, Hathaway, 1961), основанное на присутствии в рентгенограмме двух дифракционных линий, не индицируемых в гексагональной ячейке (4,54 Å и 1,81 Å), представляется недостаточно убедительным, поскольку

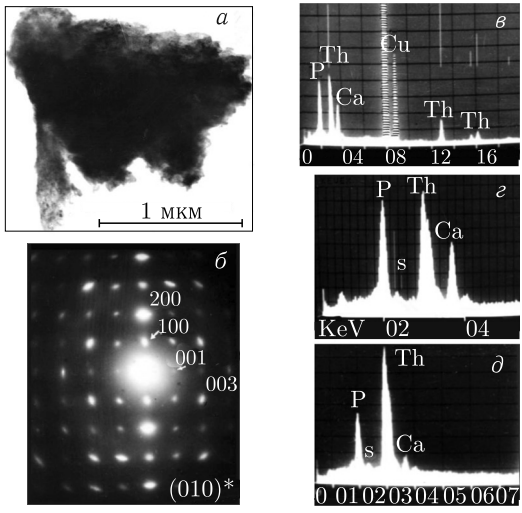


Рис. 3.1. Брокит. Образец Минералогического музея РАН (№ 76057): *а* — изображение частицы брокита на просвет; *б* — точечная МДК, плоскость (010)*; *в* — спектр состава и его фрагмент (*г*), (пики Cu от препаратной сеточки); *д* — спектр состава с пониженным содержанием Ca и P, от частиц брокита, встреченных в этом же препарате

не исключена вероятность посторонних примесей в анализируемом порошковатом материале. Отличие грейита от открытого позднее, но более тщательно изученного брокита Ф. Фишер и Р. Мейровиц (Fisher, Meyrowitz, 1962) находят именно в принадлежности названных фосфатов к различным сингониям, т. е. в псевдо- и истинной гексагональности их кристаллических решеток.

Е.И. Семенов (1963, с. 155) рассматривает грейит как несомненный аналог смирновскита. Смирновскит же, в свою очередь, он считает Th-аналогом рабдофана, хотя и не отождествляет смирновскит с брокитом.

Отсутствие в дальнейшем более подробных публикаций о грейите позволяет автору данной работы, вслед за Е.И. Семеновым, считать, что грейит не является новым минеральным видом, а представляет собой порошковатую разновидность Th-фосфата из группы рабдофана.

Смирновскит — найденный И.Ф. Григорьевым и Е.И. Доломановой в Забайкалье (1957), по заключению М. Флейшера, не является самостоятельным индивидуальным минералом (Fleischer, 1962). Учитывая более позднюю публикацию, посвященную смирновскиту (Доломанова, Борисовский, 1979), уточняющую его состав как фосфат тория (а не силикофосфат, как было заявлено сначала), и известные минералогические данные, возникло предположение, что смирновскит является аналогом брокита. Для доказательства этого утверждения

был изучен эталонный образец смирновскита из Минералогического музея РАН (№ 59990).

В изучаемом образце минерал представлен в основном аморфными частицами фосфата тория (рис. 3.2 *а*) с небольшим содержанием Ca и с очень малыми, на уровне фона, примесями Pb и Fe (рис. 3.2 *г*, *д*). Свинец, как правило, отчетливо фиксируется лишь в аморфных частицах, поэтому отнесение свинца в состав катионной части минерала сомнительно и требует тщательной проверки.

Отсутствие дифракции вполне объяснимо метамиктизацией, характерной для минералов, содержащих радиоактивные элементы (Th). Вместе с тем встречены и частицы, достаточно хорошо дифрагирующие под электронным пучком.

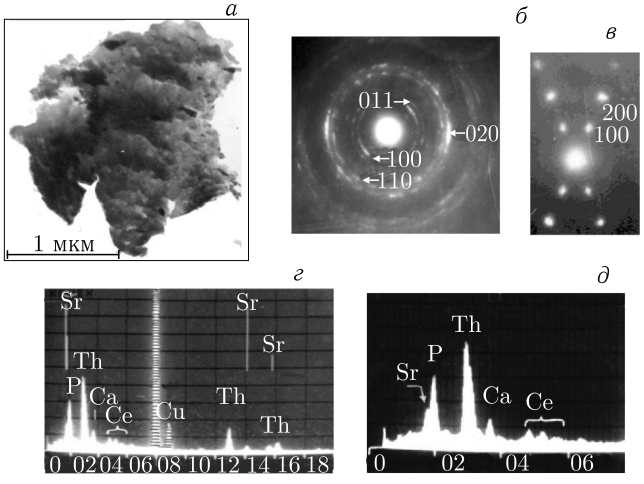


Рис. 3.2. Смирновскит. Образец Минералогического музея РАН (№ 59990). Характерное изображение на просвет частицы смирновскита (*а*), редкая кольцевая МДК (*б*); очень редкая точечная МДК (*в*); ЭД-спектр состава (*г*), и его фрагмент (*д*) (пики меди (заштрихованы) — от препаратной сеточки)

При этом были получены точечные и кольцевые электронограммы (рис. 3.2 *б*, *в*), которые по соотношению интенсивностей и геометрии расположения рефлексов аналогичны дифракционным картинам хорошо изученного нингиоита. Рассчитаны параметры гексагональной ячейки смирновскита: $a = 7{,}12 \pm 0{,}04$, $c = 6{,}47 \pm 0{,}04$ Å (Дойникова и др., 1993). Следовательно, фосфат тория смирновскит структурно подобен нингиоиту и является минералом группы рабдофана.

Таким образом, проведенные автором исследования позволили доказать, что смирновскит, найденный в Забайкалье, практически аналог брокита, открытого позднее в Колорадо. Следует отдать должное высокому профессионализму отечественных минералогов, которым, по сути, принадлежит приоритет в открытии данного минерального вида (Гри-

горьев, Доломанова, 1975). Лишь слабая изученность смирновскита, связанная с ограниченным приборно-аналитическим оснащением в те годы, обусловила сомнение в индивидуальности минерала.

Лермонтовит — фосфат U^{4+}, по результатам исследований (Мелков и др., 1983; Белова и др., 1986_1), приведенным в соответствующем разделе предыдущей главы, отнесен в группу рабдофана ошибочно, причиной чего была недостаточная изученность этого минерала.

Кальциевый рабдофан — разновидность редкоземельного фосфата со структурой типа рабдофана, был обнаружен при изучении включений в апатитах Алданского щита (рис. 3.3). Первые исследования (Гулий и др., 1990) были проведены на материале, прошедшем предварительную химическую обработку — растворение апатита в слабой соляной кислоте. Последующие работы В.Н. Гулия по изучению алданских апатитов (в СПбГУ) доказали, что проведенное препарирование не приводит к образованию новых минеральных фаз. Таким образом, показано природное происхождение рабдофаноподобных фосфатных включений преимущественно кальциевого состава.

Разновидность рабдофана, содержащая значительные количества кальция в составе была отмечена в работе (Дорфман и др., 1993), где установлен минерал состава $(Na_{0,02}Sr_{0,05}Ca_{0,35}Ce_{0,34}La_{0,29})_{1,05} \times \times (P_{0,94}S_{0,06})_1 \cdot (O_{3,93}F_{0,07})_4 \cdot 1{,}55H_2O$ (рис. 3.4). Соотношение в минерале $Ca : REE = 1 : 2$; $Ca : P \sim 1 : 3$. Вхождение Ca в структуру рабдофана авторы рассматривают как результат гетеровалентного замещения по схеме $2Ce^{3+} \rightarrow Ca^{2+}Ce^{4+}$, основываясь на близости атомных количеств церия и кальция в полученной формуле. Переход церия в четырехвалентное состояние объяснен вполне возможным его окислением в условиях места находки (площадная кора выветривания апатитов). Однако в таком случае непонятно одновременное сохранение неизмененной валентности лантана в пределах одной и той же структуры. Предположенный авторами изоморфизм вызвал сомнения и у Е.И. Семенова (2001): «...изоморфизм маловероятен, так как Ce-содержание в минерале нормально», т.е. количество церия не уменьшено вдвое (по сравнению с обычными содержаниями в рабдофанах), что неизбежно вытекало бы из данной схемы. В данной статье предлагается рассматривать находку как новую разновидность рабдофана, идеализированная формула которого $(Ca_{0,5}Ce^{4+}_{0,5})(PO_4) \cdot H_2O$. Такая трактовка полученных результатов анализа минерала представляется несколько искусственной, недостаточно обоснованной. Важен, однако, сам факт обнаружения рабдофана, в котором количество двухвалентных катионов превышает ранее известные значения в несколько раз.

По результатам изучения нашей находки Ca-рабдофана (Дойникова и др.,1993) содержание Ca значительно выше и сопоставимо с содержанием фосфора, что следует из сравнения спектров состава (рис. 3.3 и 3.4).

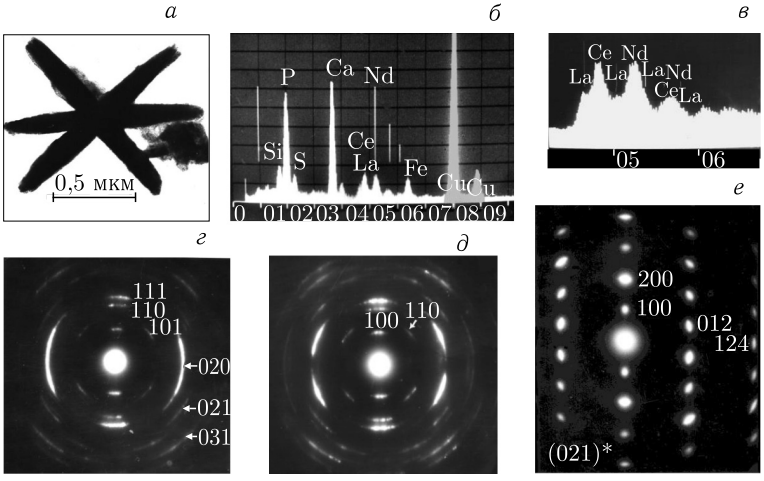


Рис. 3.3. Ca-разновидность рабдофана (из включений в апатитах Алданского щита, образец В.Н. Гулия). Изображение на просвет сростка микрокристаллов (*а*); ЭД-спектр состава (*б*) и его фрагмент (*в*); текстурированные кольцевые (*г*, *д*) и точечная (*е*) картины микродифракции (пики меди — от препаратной сеточки)

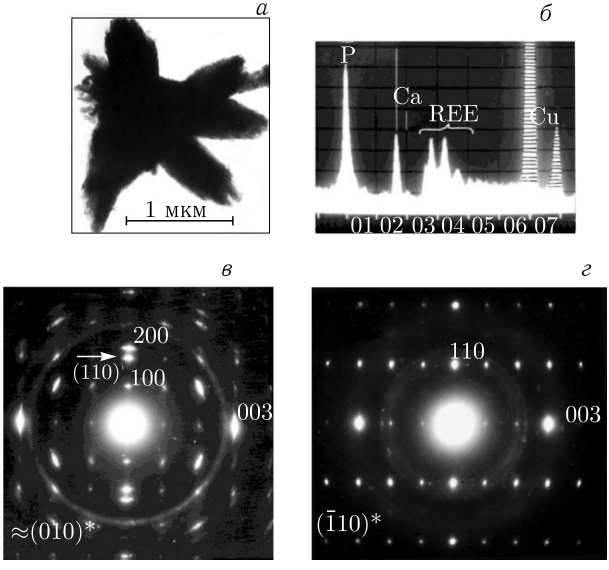


Рис. 3.4. Ca-разновидность рабдофана (из коры выветривания апатитов Южной Монголии, образец М.Д. Дорфмана). Изображение на просвет сростка микрокристаллов (*а*); энергодисперсионный спектр состава (*б*) и точечные (*в*, *г*) картины микродифракции (пики меди — от препаратной сеточки)

Таблица 3.1. Минеральная группа рабдофана (кристаллохимические характеристики)

№	Название	Формула	Сингония, пр. гр.	Параметры ячейки, Å	Источник данных
1–3	**Рабдофан*** -Ce, -La, -Nd	(Ce, La, Nd) $PO_4 \cdot H_2O$	Гексагональная, $P6_222$	$a=6{,}98$ $c=6{,}39$	Muto et al., 1959 Fleischer, 1990
4	**Нингиоит***	$Ca_{1-x}U_{1-x}REE_{2x}(PO_4)_2 \cdot (1–2)H_2O$; $x=0{,}1–0{,}2$	Ромбическая, $P222$	$a=6{,}78$ $b=12{,}10$ $c=6{,}38$	Muto et al., 1959
	Нингиоит**	$U_x(Ca, Fe)_{2-x}[P(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$, $n=1–2$ $Ca_{2-x}U_x\ [P(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$	Гексагональная, $P6_222$	$a=6{,}86$ $c=6{,}38$	Белова и др, 1985, 1987; Дойникова и др, 1993
	«Тристрамит»	$(Ca,U^{4+},Fe^{3+})[(PO_4)(SO_4)\ (CO_3)]\cdot(1{,}5–2)H_2O$ $Ca \gg U, Fe$; $PO_4 \gg SO_4, CO_3$	Гексагональная, $P6_222$	$a=6{,}913$ $c=6{,}422$	Atkin et al., 1983
5	**Брокит***	$(Ca,Th)PO_4 \cdot H_2O$	Гексагональная, $P6_222$	$a=6{,}98$ $c=6{,}40$	Fisher, Meyrowitz, 1962
	Брокит**	Th≈Ca; REE на уровне фона		$a=7{,}03$ $c=6{,}40$	Дойникова и др., 1993;
		$Ca_{2-x}Th_x\ [P(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$		—	Scharmova, Scharm, 1994
	Грейит	Th-фосфат «немного Ca, Pb; мало U и Th»	Ромбическая, Псевдогексагональная	—	Bowie, 1957; Dooley, Hathaway, 1961; Fleischer, 1962
	Смирновскит	$[Th_3\ (Ce, Fe)\ (U, Mn, Pb)_{0,1}Ca_1]\times$ $\times[F_3OH_2]_5\cdot[PO_4]_4\cdot 5H_2O$	Тетрагональная-?	—	Григорьев, Доломанова, 1957; Доломанова, Борисовский, 1979
	Смирновскит**	$(Th, Ca)\ PO_4 \cdot nH_2O$	Гексагональная, $P6_222$	$a=7{,}12$ $c=6{,}47$	Дойникова и др., 1993
6	Ca-разность**	$(Ca, REE)\ PO_4 \cdot nH_2O$ $Ca \gg TR$ (La,Ce)	Гексагональная, $P6_222$	$a = 6{,}90$ $c = 6{,}39$	Дойникова и др., 1993; Гулий и др., 1990

Примечание: * — индивидуальные минеральные виды, составляющие группу, ** — минералы, изученные в данной работе.

Неоднократность находок Ca-рабдофана позволяет уверенно говорить о существовании новой Ca-разновидности в минеральной группе рабдофаноподобных фосфатов.

В результате проведенных исследований установлено, что в минеральную группу Ce-фосфата — рабдофана, помимо его собственных Nd- и La-видов, входят еще три минерала: фосфат тория — брокит, идентичный смирновскиту, фосфат урана — нингиоит и рабдофаноподобная Ca-разновидность редкоземельного фосфата.

Исследование музейных образцов смирновскита и брокита, а также новой Ca-разновидности рабдофана и многочисленных образцов нингиоита свидетельствует о том, что все самостоятельные минеральные виды, составляющие эту группу водных фосфатов, характеризуются гексагональной симметрией, в отличие от допускаемой здесь ранее псевдогексагональной (ромбической) симметрии. Сведения о минералах группы рабдофана сведены в таблицу (табл. 3.1).

3.1.2. Изоморфизм в фосфатах группы рабдофана. В этом разделе рассматриваются вопросы изменчивости катионного состава в природных рабдофаноподобных фосфатах, т. е. вопросы катионного изоморфизма на примере его проявления в нингиоите — детально изученном типичном представителе группы. Что касается изоморфизма в анионной части состава, то автором в принципе не исключается возможность замены тетраэдрических групп $[PO_4]$ в структуре фосфатов группами $[SiO_4]$, $[SO_4]$ и др., что допускается в структурной минералогии (Белов, 1976, с. 53, 207). Зафиксированное присутствие Si и, реже, S в составе нингиоита свидетельствует о возможности изоморфизма $Si \leftrightarrow P$ и $S \leftrightarrow P$ в тетраэдрических группировках PO_4 анионной части состава. Значимое присутствие серы зафиксировано лишь в броките. По данным (Scharmova, Scharm, 1994) допускается также изоморфная замена PO_4 на SO_4 и на CO_3. Однако надежных экспериментальных доказательств анионного изоморфизма в составе нингиоитов пока недостаточно для более детального рассмотрения. Отчасти по этой причине, а главным образом, учитывая значительное количество воды, входящей в структуру рабдофана, для компенсации заряда, возникающего в структуре при изоморфных замещениях разновалентных элементов, автор считает предпочтительным для достижения баланса валентностей оперировать группами OH.

Детальное рассмотрение катионного изоморфизма U–Ca–Th–REE в природных нингиоитах позволило предложить схему, характеризующую диапазон замещений (рис. 3.5). Здесь на примере нингиоита рассмотрены теоретически возможные схемы изоморфных замещений в катионной части минералов с рабдофаноподобной структурой (Дойникова и др., 1993).

Для наглядного рассмотрения катионного изоморфизма в этих фосфатах, обобщая экспериментальные и литературные данные, предлагается представить область существования рабдофаноподобных водных

фосфатов с гексагональным типом элементарной ячейки (однотипные кристаллические структуры) в виде тетраэдра составов (рис. 3.5). В вершинах этого тетраэдра помещаются элементы, входящие в катионную часть формулы и, следовательно, занимающие предположительно одинаковые структурные позиции в кристаллической решетке. Вершины соответствуют крайним членам изоморфных преобразований в пределах структуры — как реально существующим в природе, так и гипотетическим.

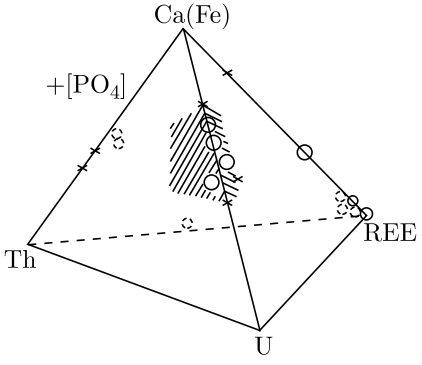


Рис. 3.5. Схема-тетраэдр, демонстрирующая область изменения катионного состава в фосфатах с рабдофаноподобной структурой (Дойникова и др.,1993). Данные автора (крестики) и литературные (кружки); штриховкой обозначена область составов, наиболее характерных среди изученных нингиоитов

В вершинах предложенного тетраэдра (фосфатных составов) находятся катионы REE, U, Th и Ca. Рабдофану, давшему название группе, соответствует REE-вершина; в идеальном случае — это синтетические бескальциевые Ce-, La-, Nd-аналоги рабдофана. Ca-вершина обозначает направление изменений катионного состава, ведущих к образованию самостоятельного минерального вида: Ca-рабдофана. Две другие вершины условно обозначают направления изменений катионного состава, ведущие к образованию самостоятельных минеральных видов: нингиоита (Ca–U-состав) и брокита-смирновскита (Ca–Th-состав). При сохранении рабдофановой структуры гипотетические составы, соответствующие этим вершинам, очевидно, не достижимы, что вытекает из различия валентности задающих структуру крупных катионов REE^{3+} и U^{4+}, Th^{4+}.

Переменное соотношение Ca : U в составе нингиоитов косвенно указывает на возможность существования в группе рабдофана чисто кальциевого фосфата. Как следует из справочных данных (Семенов, 1963, с. 156), практически во всех химических анализах самого природного рабдофана зафиксировано присутствие кальция. Эти факты привели

к выделению самостоятельной Ca-вершины в тетраэдре составов. Наиболее убедительным доказательством целесообразности такого выделения является находка преимущественно кальциевой разновидности рабдофаноподобного минерала (Гулий и др, 1990), а также последующая находка Ca-рабдофана (Дорфман и др., 1993). Следовательно, есть все основания отводить одну из вершин тетраэдра-диаграммы для самостоятельного кальциевого минерала группы. В эту же вершину, очевидно, следует помещать и железо (Fe^{2+}), установленное в составе нингиоита по данным АПЭМ (Белова и др., 1978_2) и достаточно часто встречающееся в составе других членов группы, иногда в значительном (Kucha, 1979) количестве.

Существование минерального ряда брокит–нингиоит, с изоморфизмом Th↔U в катионной части состава гексагональных фосфатов, убедительно доказано нашей находкой Th-разновидности нингиоита, по составу отвечающей промежуточному члену этого ряда. Многочисленные анализы более поздних находок, выполненные чешскими минералогами (рис. 3.6), доказали существование непрерывного минерального ряда брокит–нингиоит (Scharmova, Scharm, 1994).

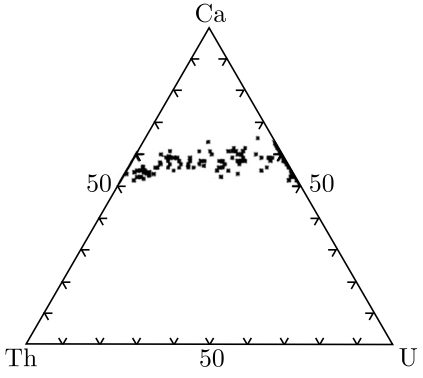


Рис. 3.6. Диаграмма фосфатных составов Th-содержащих нингиоитов (Страж, Северная Богемия, Чехия): демонстрирует непрерывность поля составов между конечными членами минерального ряда нингиоит — брокит и «преобладание Ca над U+Th» (Scharmova, Scharm, 1994)

В монографиях Е.И. Семенова (1963, 2001) сообщается о находках минералов ряда рабдофан–смирновскит–брокит с почти равным содержанием REE и Th (так называемый Th-рабдофан), где состав REE может быть как цериевый, так и существенно иттриевый (до 50% от ΣREE). В совокупности с экспериментальными результатами эти данные позволяют предполагать изоморфизм Th ↔ REE.

Исследование методами АПЭМ показало, что нингиоит практически всегда содержит значительное количество кальция. Соотношение Ca : U в составе нингиоитов, приближаясь к идеальному 1 : 1, в раз-

личных образцах колеблется, как правило сохраняя преобладание Ca. В предельном случае соотношение Ca : U близко к значениям 3 : 1. Из анализа литературных данных следует, что и в составе двух других фосфатов этой группы — брокита и рабдофана — также всегда присутствует Ca. В изученных автором образцах встречен рабдофан, содержащий около 10 % урана и немного (несколько %) кальция.

Составы собственно рабдофанов лежат вблизи REE-вершины. Нингиоиты занимают интервал посередине ребра Ca–U, а брокиты–смирновскиты — вблизи середины ребра Ca–Th. На диаграмме наглядно представлен минеральный ряд брокит–нингиоит (полоса вдоль ребра U–Th, отражающая постоянное присутствие Ca). Состав минералов ряда нингиоит–брокит закономерно расположен в центральной части грани с вершинами U, Th, Ca в виде непрерывного ряда вдоль ребра U–Th (рис. 3.6), указывая на приблизительно равные пропорции 4-валентных (U^{4+}, Th^{4+}) и 2-валентных (Ca^{2+}) элементов, занимающих позиции 3-валентного Ce (REE^{3+}).

Таким образом, составы всех минералов группы располагаются в пределах предложенного тетраэдра, обозначая область изменения катионного состава в «фосфатном» поле. Иначе говоря, на схеме представлены особенности катионного изоморфизма в структурах фосфатов, имеющих общий рабдофаноподобный структурный мотив.

Анализ экспериментальных и литературных данных, выполненный с помощью такой диаграммы позволяет сделать следующие выводы.

• В группе рабдофана отсутствует непрерывность замещения по схеме Ce ↔ (U, Th) + Ca. Известные изоструктурные минералы (рабдофан и нингиоит–брокит) представляют собой крайние члены возможного изоморфного замещения катионов по указанной схеме, т. е. отсутствуют составы с частичным, неполным изоморфизмом в единой структурной позиции. Это указывает на дискретность, а именно на дивариантность заполнения данной позиции в структуре рабдофана, что в природе проявляется отсутствием изоморфного ряда рабдофан–нингиоит (брокит).

• Присутствие редкоземельных элементов (REE < 10 %) в некоторых составах ряда нингиоит–брокит соответствует положению этих составов на диаграмме внутри тетраэдра, вблизи от плоскости U, Th, Ca. Этот факт позволяет предположить наличие структурных позиций, не участвующих в замещении по указанной схеме. Предположительно, это — индивидуальные катионные позиции Ca, которые могут быть заняты РЗЭ. Наличием такой индивидуальной позиции Ca можно объяснить и авторскую находку природного рабдофана, с небольшим содержанием U (< 10 %) и Ca. Окончательное решение этого вопроса остается за структурным анализом природных минеральных видов рабдофановой группы, который смог бы уточнить определенную ранее (Moopey, 1950) структуру синтетических рабдофанов.

3.1.3. Схемы катионного изоморфизма. Здесь будут проанализированы схемы катионного изоморфизма, теоретически возможные в рабдофановой структуре нингиоита, т. е. возможные изоморфные замещения, осуществляющиеся при образовании минералов группы рабдофана. На основе рассмотрения хорошо известной структуры рабдофана $CePO_4 \cdot H_2O$ как исходной (базисной), предложены возможные схемы изоморфных (катионных) замещений в структуре Ca-U-фосфата. Предполагаемые механизмы гетеровалентного катионного изоморфизма основаны на экспериментально зафиксированном качественном элементном составе природных нингиоитов. Вероятность изоморфных схем основана на объективных данных о составе минерала. Рассмотрим далее обоснованность каждого из механизмов, опираясь на элементный состав.

Наиболее вероятная схема катионного изоморфизма в рабдофаноподобной структуре нингиоита $2REE^{3+} \leftrightarrow U^{4+} + Ca^{2+}$ требует сохранения количественного равенства двух- и четырехвалентных элементов. В составе же природных нингиоитов это равенство сохраняется лишь приблизительно, отклоняясь в обе стороны. Соотношение Ca : U, приближаясь к идеальному 1 : 1, в различных образцах колеблется, как правило, сохраняя преобладание Ca. (В предельном случае зафиксировано соотношение Ca : U близкое к значениям 3 : 1.) Эта схема взаимосвязи катионов скорее всего отражает общую тенденцию в природных процессах изоморфизма, однако не объясняет их полностью. Указанный механизм изоморфизма не объясняет, в частности, существование разновидностей нингиоита с преобладанием в составе Ca над U в два–три раза, а также обнаруженную преимущественно кальциевую разновидность рабдофана.

Колебания в изменении состава, наблюдаемые в нингиоитах, и некоторое превышение Ca над U (как и существование Ca-рабдофана) автор объясняет таким видом компенсации валентностей: замена TR^{3+} на Ca^{2+} компенсируется по схеме $TR^{3+}[PO_4] \leftrightarrow Ca^{2+}[PO_3OH]$, т. е. путем замены кислорода фосфатной группировки на OH-группу. В этом случае не требуется привлечения четырехвалентных элементов для компенсации заряда. О том что такой механизм работает в природе наравне с названным выше, свидетельствует значительное преобладание нингиоитов, в составе которых Ca > U. Формула таких нингиоитов (при отсутствии в составе REE): $Ca_{2-x}U_x[P(O,OH)_4]_2 \cdot nH_2O$, где $x < 1$ (Белова и др., 1985). Этим же вариантом изоморфизма объясняется постоянное присутствие Ca в анализах природных рабдофанов. С такой схемой изоморфных замещений хорошо согласуются представительные результаты количественного ЭДС-анализа (рис. 3.6) минералов ряда нингиоит–брокит (Scharmova, Scharm, 1994).

Гораздо реже встречено незначительное преобладание U > Ca. В этом случае валентную компенсацию при гетеровалентной замене TR^{3+} четырехвалентными атомами (U^{4+}, Th^{4+}) можно объяснить замещением гидроксильной группой кислорода структурной воды H_2O, или

наличием вакантных позиций Ce в структуре. Однако такой вариант изоморфизма менее вероятен или действует в очень ограниченном объеме, поскольку в практике авторских исследований фиксировалось лишь незначительное превышение U над Ca в составе нингиоитов.

При образовании минералов группы рабдофана в природе наиболее вероятным представляется совокупное действие различных механизмов изоморфизма. Для уточнения реального механизма изоморфной замены гетеровалентных атомов в рабдофаноподобных структурах необходимы дальнейшие исследования с привлечением современных физических методов, которые позволят уточнить позиции разных катионов и гидроксила в кристаллической решетке минералов.

Связь особенностей изоморфизма с условиями образования минералов. Участие гидроксильных OH-групп в компенсации валентностей, по существу, означает широкое участие в этом процессе ионов водорода H^+. Большая вероятность такого компенсационного механизма имеет реальное генетическое обоснование. Как следует из большинства публикаций, фосфаты рабдофановой группы и, в том числе, нингиоит находятся в природе в тесной ассоциации с органикой, что обеспечивает активное участие атомарного водорода в процессах минералообразования. На примере нингиоита показано, как достоверность предложенных гипотетических схем изоморфных замещений в структуре минерала проверяется практикой изучения состава этого минерала.

При таком рассмотрении изменчивость элементного состава минерала (нингиоита) выступает как критерий характера изоморфных замещений. Совокупность кристаллохимических данных, полученных в результате исследования различных образцов нингиоита, служит для верификации предложенных гипотез и схем структурных изоморфных преобразований. Другим критерием служат условия нахождения минерала в природе, т. е. природные парагенные минеральные ассоциации ураново-рудных фаз (переслаивание с пиритом, «пропитка» углефицированного материала и т. п.). Кроме того, элементный состав минералов может опосредованно, через характер изоморфных замещений в структуре, указывать на условия образования минерала: как, например, на активную роль H^+ при образовании нингиоита. Вариации элементного состава в структуре минерала, подчеркивая специфику изоморфизма, указывают на вероятные схемы его реализации. Хорошим примером является рассмотренный выше катионный изоморфизм в рабдофаноподобной структуре нингиоита.

3.1.4. О структурном положении изоморфных катионов. Структура редкоземельного водного фосфата церия гексагональной сингонии была определена на его синтетическом аналоге (Moopey, 1950). Для структуры рабдофана (рис. 3.7), по описанию Н.В. Белова (1976, с. 207), характерны «основные (более массивные) архитектурные детали — стержни, в которых чередуются крупные девятивершинники вокруг редкоземельного Ce и ортотетраэдры $[PO_4]$. ... Эти колонки

подобны аналогичным из Y-восьмивершинников и P-тетраэдров в ксенотиме. ... В рабдофаните (рабдофане) колонки расположены менее плотно шестерками вокруг гексагональной оси, и в создающихся каналах, ... вдоль оси канала, протягивается (винтовая, закрученная) цепочка из молекул H_2O».

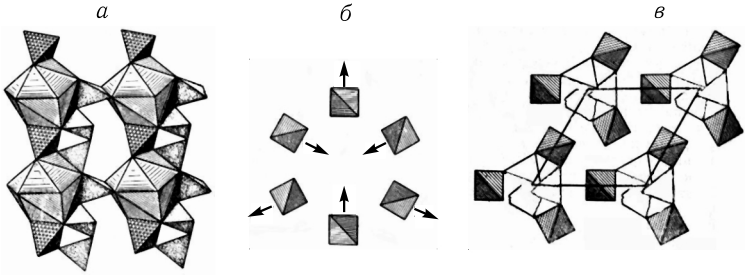


Рис. 3.7. Структура рабдофана по Н.В. Белову (1976): *а* — основные архитектурные стержни рабдофана из крупных 9-вершинников вокруг Ce, чередующихся с P-тетраэдрами; *б* — тригональный мотив расположения основных стержней в структуре рабдофана; *в* — основной мотив из гексагональных каналов, инкрустированных P-тетраэдрами, (вдоль оси каналов располагаются цепочки молекул H_2O)

Близкая восьмерная координация достаточно характерна для атомов Ca, Th, U в кристаллических структурах. Например, в структурах Ca-граната, гипса, ангидрита полиэдром Ca является скрученный томсоновский куб. Аналогичную координацию (атомами O) имеет Th в структуре Ca, Th-силиката эканита (Белов, 1976). Присутствующие в этой постройке Ca-полиэдры представляют собой искаженные (не строго тетрагональные) скрученные кубы, где «крышки восьмивершинника не точно квадратные и, кроме того, сломаны по диагонали».

Торий и уран в собственных минералах также характеризуются восьмерной координацией структурной позиции: в окислах (торианит, уранинит) полиэдр является кубом, в силикатах (торит, коффинит) — восьмивершинником с тригональными гранями. Таким образом, очевидно, что элементы с очень близкими к церию (Ce) размерами атомных радиусов — REE, U, Ca и Th — занимают в рабдофаноподобных структурах общую для них структурную позицию — в центре Ce-полиэдров.

Более внимательного рассмотрения заслуживает размещение Ca в рабдофановой структуре. Крупные восьмивершинники вокруг Ca^{2+} и REE^{3+} встречены и в структуре Ca–REE-силиката кайнозита, но «атомы Ca и REE здесь не перемешаны статистически, а чередуются, занимая дискретные самостоятельные позиции ...» (Белов, 1976). Дискретные колонки создают трехмерный каркас, сцепляясь в шахматном порядке с образованием каналов вдоль оси *b*.

В структуре вышеупомянутого эканита, несмотря на одинаковую восьмерную координацию и лишь небольшое различие координационных полиэдров, Ca и Th размещены в самостоятельных структурных позициях, т. е. Ca не занимает позиций Th в структуре.

Можно предположить, что в рассматриваемой группе фосфатов с рабдофановой структурой, аналогично кайнозиту и эканиту, существуют самостоятельные структурные позиции Ca, помимо расселения его в Ce-полиэдрах. Косвенным указанием на свою позицию является постоянное присутствие Ca во всех минералах группы рабдофана. Подтвердить или опровергнуть это предположение поможет лишь структурный анализ минералов данной группы.

К вопросу об условиях образования минералов группы рабдофана. Предполагаемая возможность непрерывного изменения катионного состава в ряду минералов нингиоит–брокит, основанная на единообразии кристаллических структур и широком диапазоне изменения составов в нингиоитах (Дойникова и др., 1993), убедительно доказана последующими работами чешских минералогов (Scharmova, Scharm, 1994). Основываясь на тесном структурном и микро-размерном сходстве рабдофаноподобных фосфатов, а также, рассматривая нингиоит в качестве типичного представителя минеральной группы, можно с высокой степенью вероятности предположить, что и другие минералы данной группы могут образовываться в сходных геологических условиях. А именно — при нейтральном или близком к нему (слабощелочном/слабокислом) характере pH минералообразующих растворов, вблизи окислительно-восстановительной границы среды минералообразования. По аналогии с нингиоитом, можно предположить, что значения Eh будут выше, чем характерные для урановых месторождений в осадочных толщах с оксидным и/или силикатным типом ураново-рудной минерализации. Опираясь на аналогию с нингиоитом, также можно предположить широкое распространение минералов группы рабдофана в различных геологических условиях зоны гипергенеза.

3.1.5. Выводы. Таким образом, рассмотрение минералов группы рабдофана в свете новых кристаллохимических данных, полученных методами АПЭМ, в сочетании с анализом известных справочных данных, привели к уточнению существующей систематики в данной минеральной группе. Интересными для минералогии представляются следующие выводы.

1. Группу составляют 6 минеральных видов: три вида редкоземельных водных фосфатов — рабдофаны, которые отличаются по преобладанию одного из трех редкоземельных компонентов (-Ce, -La, -Nd); Ca–U-фосфат — нингиоит; Ca–Th-фосфат — брокит-смирновскит; новая минеральная разновидность — Ca-рабдофан.

Ранее относимые к группе тристрамит и грейит являются недостаточно корректно изученными аналогами нингиоита и брокита, соответственно.

Привлечение музейных образцов для уточнения существующей систематики в минеральной группе рабдофана подтвердило приоритет отечественных минералогов (Григорьев, Доломанова, 1957) в открытии ториевого фосфата — смирновскита, который является аналогом позднее открытого (Fisher, Meyrowitz, 1962), но более подробно изученного брокита, утвержденного КНМ ММА как новый минерал.

2. В составе минералов данной группы, в катионной части формулы, представлены элементы REE, Ca (Fe^{2+}), U, Th, которые показывают проявление возможного изоморфизма. Список указанных в справочной литературе изоморфных катионов (Флейшер, 1990) дополнен ураном U^{4+}. Отмечаемое здесь ранее вхождение Pb в перечень катионов представляется сомнительным. В соответствии с условиями образования и кристаллохимическими данными следует указывать закисную форму железа Fe^{2+} вместо ранее приводимой окисной Fe^{3+}.

Диаграмма диапазона катионного изоморфизма в пределах группы, представленная в виде тетраэдра составов с соответствующими вершинами (REE–Ca–U–Th), характеризует проявления природного изоморфизма в рамках одной, общей для катионов, структурной позиции церия. А именно, показывает отсутствие изоморфного ряда рабдофан–нингиоит (брокит) и демонстрирует дискретность в замещении Ce на (U/Th + Ca). Это позволяет говорить о дивариантности заполнения структурной позиции Ce-полиэдров в структуре рабдофана, соответствующей крайним вариантам такого замещения. Находки минералов, составы которых несколько отклоняются от данной закономерности ($< 10\,\%$), рассматриваются как указание на возможность существования индивидуальной позиции Ca в структуре.

Структурно-химические характеристики минерала косвенно указывают на вероятную схему (механизм) изоморфного замещения, позволяя обсуждать условия кристаллизации минерального вещества.

3.2. К вопросу о минералогии четырехвалентного урана U^{4+}

Говоря о минералогии урана, следует, прежде всего, подчеркнуть, что поведение этого элемента в геологических процессах принципиально различно для его разных валентных состояний. Минералы четырехвалентного 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, морфологии, так и по физико-химическим свойствам.

Таким образом, необходимо рассматривать независимо, отдельно минералогию урана четырехвалентного и шестивалентного.

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+} индивидуален (нетипичен) и обычно представлен в природе в виде линейного иона $(U^{6+}O_2)^{2+}$ — уранила. Уникальная способность U^{6+} создавать специфический уранил-ион определяет индивидуальность соединений шестивалентного урана.

Принципиальное различие U^{4+}-минералов и уранильных U^{6+}-минералов, основанное на отличии ионной формы рудного элемента в их структурах, непременно следует учитывать при систематике урановых минералов. Из существующих справочников указанный факт адекватно отражается только в кристаллохимической классификации на базе структур минералов (Сидоренко, 1978). Минералогическая систематика урановых минералов, опирающаяся исключительно на химический состав, не проявляет эти уникальные особенности химического элемента U. В современной справочной литературе (Язиков, 2011) отсутствие четкого разделения минеральных видов урана по валентности главного минералообразующего элемента снижает достоинство столь необходимого учебного пособия.

Здесь следует сделать короткое отступление, рассмотрев существование в природе урана пятивалентного. Долгие годы считалось, что U^{5+} не может создать стойких соединений и поэтому в природе нет минералов пятивалентного урана. Последние годы появляются публикации о существовании минералов с U^{5+} в составе, но вопрос однозначности определения такого валентного состояния урана остается открытым. Определение пятивалентной формы в составе оксидов урана (Teterin et al., 1981) остается сомнительным по причине неоднородности и слабой изученности эталонных образцов. Опубликованы данные о синтезе устойчивого соединения пятивалентного урана U^{5+} и о находках природного минерала виартита с U^{5+} в составе (Burns, Finch, 1999). Заключение о присутствии пятивалентного урана в составе этого водного кальций-уранового уранил-карбоната основано на геометрии полиэдров и сумме валентных связей одной из позиций урана в структуре, требующей присутствия здесь U^{5+} для электронейтрального баланса валентностей. Это кристаллохимическое доказательство получено расчетным путем, поэтому является косвенным. Таким образом, в природных условиях к настоящему времени достоверно известны лишь соединения четырех- и шестивалентного урана.

В минералогии урана U^{4+} число минеральных видов весьма ограниченно. Из всего множества урановых минералов (более 200) сейчас известно менее десяти минералов четырехвалентного урана. Однако именно эти минералы являются на практике важнейшими составляющими минерального сырья для атомной промышленности. Поэтому к минералогии U^{4+} привлечено особое внимание.

Современное состояние минералогии четырехвалентного урана, сложившееся благодаря широкому привлечению в последние десятилетия данных кристаллохимических исследований методами АЭМ, рассмотрено в работе (Дойникова, Сидоренко, 2010; Doynikova, Sidorenko, 2010). До последнего времени этот раздел минералогии ограничивался тремя минеральными видами: оксид *уранинит* и его морфологические разновидности, силикат *коффинит*, титанат *браннерит*. В конце XX века промышленно значимые минеральные виды дополнились Ca–U^{4+}-фосфатом *нингиоитом*. Условно выделяемая в настоящее время минеральная группа лермонтовита объединяет фосфаты U^{4+} — лермонтовит, вячеславит, урфоит. Более ранние единичные находки седовита и моурита, известные как молибдаты U^{4+} (Сидоренко, 1978) все еще остаются недостаточно изученными и в настоящее время представляют лишь научный интерес. Предполагаемое одновременное сосуществование в их структуре различных форм урана — восстановленной (U^{4+}) и окисленной (U^{6+}), как и присутствие наиболее окисленной формы молибдена Mo^{6+}, представляется геохимически необоснованным. Учитывая высокую дисперсность этих минеральных образований, необходимо дополнительное их изучение.

Сведения о минералах U^{4+} значительно пополнились благодаря многолетнему изучению черневых урановых руд, сложных для традиционной диагностики, с помощью высоко локальных методов АЭМ.

Данные АЭМ об известных минералах четырехвалентного урана

Уранинит UO_{2+x}. Кристаллохимическое изучение уран-оксидной минерализации черневых руд методами АПЭМ выявило широчайший спектр степени кристалличности уранинита. Различная степень раскристаллизации уранинита выявляется по картинам микродифракции электронов, о чем уже говорилось в первой главе минералогического раздела монографии. Интересной для минералогов новой информацией является тот факт, что в природных образцах достаточно часто встречаются электроноаморфные выделения уранинита. Как отмечалось выше, в составе плохо окристаллизованных дисперсных уранинитов часто присутствует примесь кремния, количество Si увеличивается с понижением степени кристалличности. Вхождение Si в состав минерала в данном случае вызвано высокими сорбционными свойствами дисперсного вещества, его не следует связывать со структурой уранинита.

В минералогии U^{4+} к новым данным, полученным с помощью методов АСЭМ, следует отнести находки уранинитовой (настурановой) минерализации в виде минералоида, стекловидного затвердевшего геля. К минералоидам (образования типа опала) в минералогической практике относятся минеральные выделения, представляющие собой затвердевшее, первоначально коллоидное вещество, не обладающее кристаллической структурой.

Эта мало знакомая минералогам форма — твердый минеральный гель уран-оксидного состава, преобладает в рудах инфильтрационного уранового месторождения Хохловское, Южное Зауралье (Дымков и др., 2003, Волков и др., 2005; Халезов, 2005; Величкин и др., 2009). На рисунке (рис. 3.8) приведены изображения стекловидных микрообломков уранинита, напоминающих затвердевший гель, с характерным раковистым изломом на сколе и спектр состава; результаты анализа приведены в таблице (табл. 3.2). В этих же рудах уран-оксидный «гель» — минералоид, встречен в виде фитоморфоз и пропитки в углефицированных обломках лигнитов (рис. 3.8 *д*, *е*). По результатам анализа в составе этого стекловидного гель-настурана отмечены примеси циркона (4–6 %), кальция (2–3 %), кремния (1–4 %), иногда ванадия (~1 %).

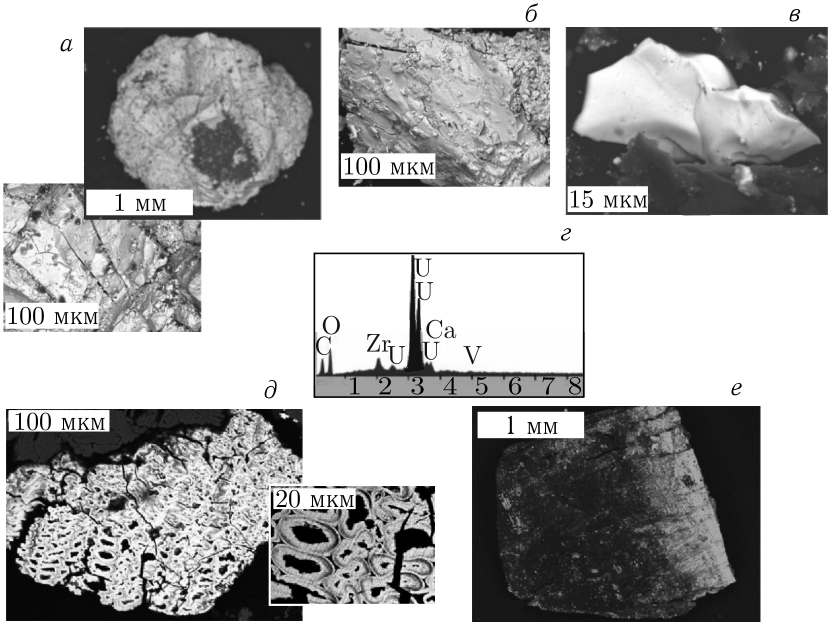


Рис. 3.8. Стекловидный настуран (ураноксид): *а* — округлое зерно из рудной пробы и его увеличенный фрагмент; *б*, *в* — обломки с характерным раковистым сколом; *г* — спектр состава; *д* — фитоморфоза настурана (с увеличенным фрагментом); *е* — зерно лигнита (углефицированный остаток растительности) с обильной «пропиткой» настураном по правому краю (белое)

Следует отметить, что такая минералоидная форма урансодержащего вещества впервые была обнаружена Ю.М. Дымковым в рудах Хохловского месторождения. В работе Ю.М. Дымкова с соавторами (2003) рассмотрены немногочисленные находки подобных урановосных

Таблица 3.2. Результаты ЭДС-анализа (вес.%) стекловидного ураноксида (нормирован, кислород расчетный)

Элемент	Ca	V	Zr	U	O	Итоги
Вес. %	2,41		4,64	79,66	13,30	100,00
Атом. %	2,45	0,44	6,28	76,96	13,87	100,00

стекол; обсуждаются возможные условия их образования. По косвенным признакам большинство стекловидных U-оксидов содержит воду; состав их близок к диоксиду урана. Стекловидный характер минерального геля указывает на отсутствие кристаллизации вещества, то есть его аморфное состояние, предопределяющее присутствие различных примесей. Строго говоря, такое некристаллическое ураноксидное соединение соответствует уранониту лишь по химическому составу; поэтому такое минеральное вещество лишь условно относится к уранониту.

Содержание в стекловидном «уранините» примесных элементов (Al, Si, Ca, Zr, Ti, Si, Fe, S, P,) невелико, однако их присутствие качественно характеризует геохимические особенности условий уранового рудообразования. Хочется отметить, что в рудах месторождений палеодолинного типа (Хохловское), где велика роль органического фактора в рудонакоплении, в составе стекловидных U-оксидов постоянно фиксируется присутствие P и Ca на уровне 2–3 %; примеси Si и Al в составе уран-оксидного минералоида встречаются не постоянно и не сохраняют столь выдержанного соотношения, как фосфор с кальцием.

В экзогенных рудах инфильтрационных месторождений оксид урана часто связан с углефицированным органическим материалом, но гораздо чаще дисперсный уранинит (настуран) приурочен к цементирующему материалу или сам выступает в роли цемента.

Коффинит с идеализированной кристаллохимической формулой $USiO_4$ на настоящее время считается единственным силикатом U^{4+}, который образуется в природных условиях. Практически до конца 80-х гг. 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 инфильтрационных месторождений, где он представлен микронными образованиями и тесно связан с углефицированным органическим материалом. Как уже отмечалось в гл. 1 минералогического раздела монографии, характерная особенность экзогенного коффинита — высокая степень кристалличности, способность сохранять структуру (точечные картины микродифракции) даже при значительной потере урана. В отличие от уранинита в образцах экзогенных руд никогда не был встречен электроноаморфный коффинит.

Браннерит $U(TiO_3)_2$ — единственный титанат, в котором U^{4+} является минералообразующим элементом. *Давидит*, часто упоминаемый геологами как титанат урана, не является собственно урановым минералом. Доказано, что с кристаллохимической точки зрения давидит — это редкоземельный REE-титанат, который условно относится к группе ильменита; в его составе уран является изоморфной примесью (Сидоренко, 1978).

В минералогической практике для исследования структурных характеристик метамиктизированного браннерита традиционно применяется предварительное прокаливание образца. Как было показано в методическом разделе монографии, структурные характеристики (параметры элементарной ячейки) браннерита в его естественном непрогретом состоянии были получены благодаря возможности электронной дифракции при изучении рентгеноаморфного образца. На основании этого был изучен эндогенный титанат урана из месторождения Антей Стрельцовского рудного поля (Иванова и др., 1982). На основе кристаллохимиических данных АПЭМ установлено, что понятие «сложный оксид» U и Ti, широко используемое в литературе при описании браннеритов, кристаллохимически необоснованно. Браннерит является титанатом четырехвалентного урана.

Семейство фосфатов четырехвалентного урана, включая новую минеральную группу лермонтовита, было выделено главным образом на основании детальных кристаллохимических исследований методом микродифракции электронов в просвечивающей АЭМ. Результатам изучения U^{4+}-фосфатов посвящена гл. 2 минералогического раздела монографии. Минералы этого семейства объединены общими условиями образования в восстановительной зоне гипергенеза.

3.3. О месте кальция в минералах четырехвалентного урана U^{4+}

Вопрос о форме нахождения Ca в составе U^{4+}-минералов давно привлекает к себе внимание и остается предметом обсуждения. Примечателен тот факт, что как фосфаты, так и коффинитоподобный фосфосиликат (Дойникова и др., 2009) со значительным количеством фосфора в составе (см. далее), 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 вызывало сомнение в силу кристаллохимической индивидуальности каждого. О месте кальция в минералах урана ведется давний спор. Первоначально равенство ионных радиусов и изоструктурность уранинита с флюоритом принимались как обоснование изоморфного замещения U^{4+} и Ca^{2+}. Не вызывало также сомнения, что в структуре апатита U^{4+} замещает Ca^{2+}. Эта версия была опровергнута

результатами технологической переработки руд, в которых U^{4+} связан с апатитом. При выделении чистого апатита не было получено ожидаемой концентрации урана. Следовательно, уран не является структурной примесью апатита.

Однако известно вхождение урана в структуру пирохлора с образованием уранпирохлора (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 при увеличении урана в составе: разупорядоченность структуры пирохлора, вплоть до разрушения (возможно через метамиктизацию), нарушение стехиометрии. Для сохранения баланса заряда при увеличении количества урана в структурном мотиве AB_2O_6(OH,F) идет обогащение минерала титаном Ti в позиции B (Ta,Nb). Как следствие идет нарушение стехиометрии в структурном мотиве. Кроме того, нарушается и сама кристаллическая постройка минерала. Судя по расширению линий дифракционных спектров, по мере обогащения структуры ураном идет сначала снижение размера элементарной ячейки (в 2 раза), затем нарушение трехмерного порядка, далее — полная метамиктизация.

Вероятно, при упорядоченном расселении U^{4+} и Ca^{2+} по структурным позициям в минералах будет устанавливаться индивидуальная кристаллическая структура, что, возможно, имеет место в структуре нингиоита. Вторым примером, предположительно, будет структура новой фосфосиликатной фазы, подобной коффиниту (Дойникова и др., 2009). Предполагать упорядоченность расселения U^{4+} и Ca по структурным позициям катионов позволяет достаточно выдержанное, четко фиксированное, соотношение урана и кальция как в идеализированном составе нингиоита, так и в составе фосфосиликата. Для нингиоита $(CaU)PO_4$ соотношение $U:Ca = 1:1$, а для коффинитоподобной фазы $(U,Ca)[(Si,P)O_4]_2$, содержащей существенные количества фосфора, соотношение $U:Ca = 3:1$.

Коффинитоподобной Ca–U^{4+}-фосфосиликат интересен не только смешанным анионным составом, но и высоким содержанием Ca, который наряду с ураном является минералообразующим элементом. Анионный изоморфизм SiO_4–PO_4 был экспериментально показан ранее при изучении P-содержащих коффинитов: Si и P (в незначительном количестве) сосуществовали в единой структуре, обеспечивающей дифракцию электронов (Белова и др., 1980).

Рассмотрим гипотетическое изменение химического состава от коффинита $USiO_4$ к нингиоиту $(Ca,U)PO_4$. С кристаллохимической точки зрения полная замена Si на P сопровождается появлением в катионной части кальция. Кристаллическая структура кардинально меняется от тетрагональной до гексагональной. Следовательно, здесь имеет место не изоморфизм U^{4+}–Ca, а формирование катионной части состава из двух элементов. Характерное для нингиоита некоторое преоблада-

ние Ca над U (переменная величина), можно рассматривать как один из вариантов расселения Ca в структуре.

Рассмотрим затем изменение состава от коффинита $USiO_4$ к U^{4+}-фосфосиликату $(U,Ca)[(Si,P)O_4]_2$. В катионной части последнего соотношение $U:Ca = 3:1$. По сравнению с нингиоитом, относительное дальнейшее превышение количества U над Ca сопровождается проявлением изоморфизма Si–P и в анионной части состава. Таким образом, можно сказать, что сочетание силикатных SiO_4 и фосфатных PO_4 группировок в структуре U^{4+}-минерала приводит к непременному появлению здесь иона Ca. В составе фосфосиликата баланс валентностей достигается равнозначным, с тем же соотношением 3 : 1, изменением состава — заменой U на Ca, а Si на P.

Таким образом, при появлении фосфосиликатных минеральных видов в семействе U^{4+}-фосфатов, когда происходит преобразование анионной части состава, изменяется и катионная составляющая, где U^{4+} обязательно «сотрудничает» с Ca.

По имеющимся к настоящему времени данным более вероятной представляется индивидуальная преимущественно структурная, а не изоморфная позиция Ca 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+}.

Что можно сказать о неструктурном Ca? Очевидно, он присутствует как примесь (~2 % Ca) в составе бесструктурных затвердевших гелей уран-оксидного состава, так называемых урановых стеклах. Кальций, который, по данным А.Б. Халезова (2005), инструментально фиксируется в составе уранинитов одновременно с фосфором (до 3,3 % CaO, до 2 % P_2O_5), логично связывать не со структурой уранинита, а с зарождением фазовой неоднородности (образованием новой микрофазы).

3.4. Предпосылки открытия новых минералов урана

Приведенный далее фактический материал свидетельствует о существовании ранее неизвестных природных соединениях урана U^{4+}. Эти минеральные фазы, согласно существующим нормам, еще нельзя называть новыми минералами, поскольку отсутствуют их полные структурные характеристики. Однако данные количественного анализа, полученные в АСЭМ, не позволяют сомневаться в индивидуальности их состава. Полученные экспериментально результаты не исключают также возможности появления новых уранильных минералов титана.

3.4.1. О находке предположительно нового фосфата. В начале 80-х гг. в составе руд уранового месторождения, связанного с зоной

пластового окисления, установлены первичные фосфаты четырехвалентного урана $U^{4+}_{1-x}(Fe, Ca)_xPO_4$ (Максюшин и др., 1989). Зафиксированы ранее неизвестные две (железистая и кальциевая) разновидности U^{4+}-фосфата, сходного по составу с нингиоитом, но отличающегося от последнего по морфологии и структурным параметрам. Преобладание четырехвалентной формы урана (до 70–90 % общего содержания) определено по методу кислородного коэффициента (Лисицин, 1975).

Морфология выделений железистого фосфата U^{4+}-урана — отдельные радиально-лучистые сферокристаллы размером от десятых долей до единиц микрон или агрегаты сферокристаллов и розеток, размером до десятков микрон (рис. 3.9 *а*, *б*). Кальциевая разновидность U^{4+}-фосфата имеет пластинчатые и таблитчатые формы выделений, размер отдельных пластин в суспензионном препарате от долей до первых микрон (рис. 3.9 *в*).

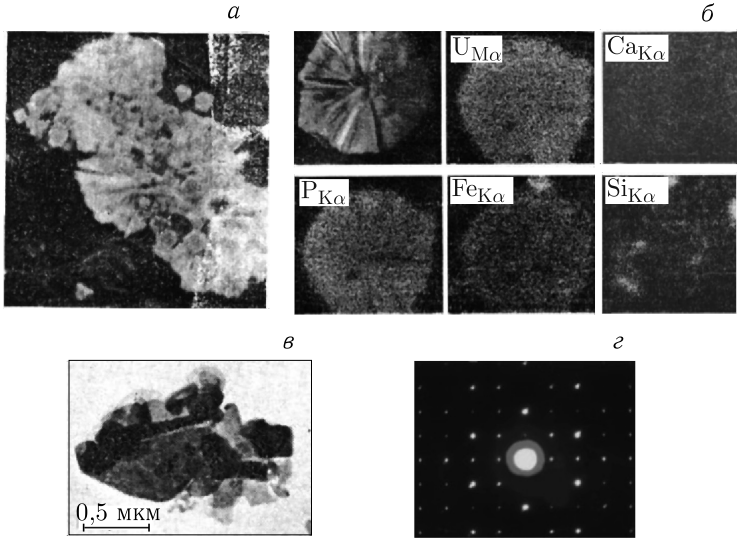


Рис. 3.9. Фосфат урана железистый (*а*, *б*) и кальциевый (*в*, *г*) (Максюшин и др., 1989): *а* — агрегат розеток минерала в ассоциации с пиритом, ×400; *б* — изображение сферокристалла (в поглощенных электронах) и растровые картины распределения урана, кальция, фосфора, железа и кремния, ×1500; *в* — ПЭМ-изображение; *г* — МДК, плоскость (001)*

Оптические характеристики этих U^{4+}-фосфатов не определены, поскольку материал проб представлен глинистыми песками различной степени зернистости. Обнаруженные фосфаты урана встречаются во всех гранулометрических фракциях рудных песков.

Данные о составе. По результатам РСМА содержание основных элементов в двух разновидностях изменяется в пределах: 47,2–59,2 % UO_2; 12,1–28,0 % P_2O_5; до 16,7 % Fe_2O_3; до 7,2 % CaO; присутствие до 12,2 % SiO_2 связывается с кварцем.

В анализах Fe-разности практически отсутствует кальций, а содержание Fe_2O_3 выше 10 %. Присутствие железа в составе отдельных микрокристаллов U^{4+}-фосфата зарегистрировано также АПЭМ-методом. Для Ca-разности, практически не содержащей железа, содержание CaO 6–7 %.

Обобщенная формула обнаруженных фосфатов: $U^{4+}_{1-x}\ A_x(PO_4)$, где A = Fe или Ca. Для железистой разности — $U_{0,56}Fe_{0,35}(PO_4)$, для кальциевой — $U_{0,58}Ca_{0,32}(PO_4)$.

Дифракционные данные получены только для Ca-разновидности, параметры элементарной ячейки с ортогональными осями: $a = 6{,}98$; $b = 6{,}84$ (6,54); $c = 7{,}16$ Å. (В тексте публикации значения параметров приведены дважды, с различным значением величины b.) Сингония предположительно ромбическая. Структурные характеристики Fe-разновидности отсутствуют.

Геохимические данные о находке. U^{4+}-фосфаты обнаружены в роллообразной залежи гидрогенного месторождения, в относительно богатых рудах мешковой части залежи. Отмечено, что отдельные рудные пробы содержали повышенное количество потенциалопределяющих компонентов Fe^{2+}, S^{2-}, $C_{орг}$. Восстановительная емкость в них, выраженная через $\Delta\varepsilon h$, составляет 60–100 мВ. В пробах с рядовым содержанием урана $\Delta\varepsilon h = 15$–25 мВ.

Радиоактивное равновесие в наиболее богатых рудах с повышенным содержанием потенциалзадающих компонентов смещено в сторону преобладания урана. В пробах с максимальным содержанием урана значения коэффициента радиоактивного равновесия равно 0,4–0,5 при незначительном колебании отношения Th^{230}/U от 0,9 до 1,1, что может указывать на частичную миграцию Ra.

Наиболее богатое оруденение тяготеет к проницаемым породам, обогащенным рассеянным растительным детритом и обломками углефицированной древесины. Содержание органического углерода в этих породах достигает нескольких процентов, фосфора — 0,1–0,2 %. В оконтуривающих рудоносных песках концентрация органического углерода составляет обычно лишь десятые доли процента.

Факты широкого развития фосфоритов в обрамляющих отложениях, и повышенного содержания фосфора в рудах побудили авторов указанной публикации к поискам фосфатов четырехвалентного урана.

Характеристика места находки, минеральные ассоциации. Fe–Ca-разновидности неизвестного U^{4+}-фосфата установлены в рудах пластово-инфильтрационного месторождения, локализованного в песчаных отложениях палеогена, которые, наряду с другими мезокайно-

зойскими породами, заполняют депрессионную структуру. Возраст оруденения, определенный изотопным урановым методом, колеблется от сотен тысяч до миллионов лет.

Рудные тела на месторождении имеют характерную ролловую и линзообразную форму.

Выявленные фосфаты четырехвалентного урана приурочены к относительно богатым рудам, обогащенным U^{4+} и восстановителями. В участках наиболее богатого оруденения в мешковой части ролла, где обнаружены U^{4+}-фосфаты, отмечено повышенное содержание органического углерода.

Руды сложены преимущественно коффинитом, в составе которого отмечены примеси фосфора, железа и кальция. В подчиненном количестве присутствуют настуран, тонкодисперсные аморфные оксиды урана. Отмечена тесная ассоциация с пиритом и углефицированной органикой. Так, внутри отдельных розеток Fe-разности фосфата, или их агрегатов, располагаются хорошо образованные кристаллы пирита размером 1–5 мкм (рис. 3.9 *а*, *б*), сцементированные более поздним фосфатом урана. Розетки «первичного» фосфата иногда располагаются в коррозионных пустотах кристаллов раннего пирита размером от долей до нескольких миллиметров.

Об условиях образования. Локализация в профиле рудного ролла и минеральные ассоциации указывают на ярко выраженные восстановительные условия образования Fe–Ca–U^{4+}-фосфатов. Значительную роль играет, очевидно, присутствие органики, проявленное в повышенном содержании $C_{орг}$.

Поскольку заключение о валентности урана в предполагаемом новом минерале (подразумевая обе разновидности фосфата) основано на определении кислородного коэффициента для валовой рудной пробы (где присутствуют другие U^{4+}-минералы коффинит и уранинит), валентность урана в фосфате остается недоказанной. В настоящее время нет достаточных оснований для внесения этого неназванного минерала в общую таблицу U^{4+}-фосфатов. Однако сам факт установления необычных минеральных выделений, не отмечаемых ранее, заслуживает внимания. Не исключено, что последующие находки подобных выделений и их более тщательное изучение приведут к открытию новых минеральных видов из семейства U^{4+}-фосфатов.

3.4.2. О минеральной фазе фосфосиликатного состава. Фосфосиликатная фаза урана U^{4+} была установлена 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 изученных рудных интервалах; приурочена, как правило, к измененному полевому шпату. Микрокристаллы слегка

вытянутой, чечевицеобразной формы, размером порядка нескольких микрон часто образуют агрегаты (рис. 3.10), реже — коломорфные

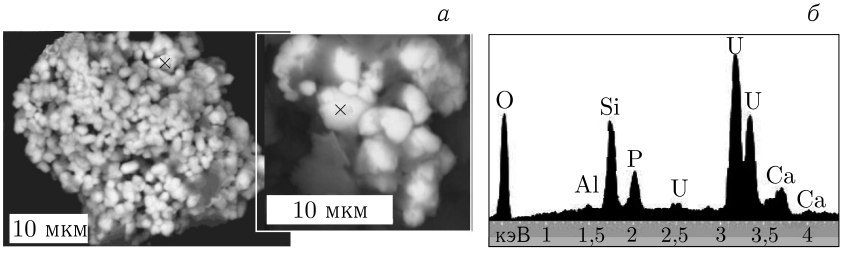


Рис. 3.10. Коффинитоподобный фосфосиликат урана: *а* — агрегаты микрокристаллов, *б* — спектр состава (в отмеченных точках анализа на рис. *а* (х) спектры практически идентичны)

выделения. На данном этапе исследований идеализированная формула изученной фазы представлена как $(U,Ca)[(Si,P)O_4]_2$, где $U:Ca = 3:1$ 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 и результаты анализов нормировались, требуется дополнительное изучение состава в полированных образцах; остается открытым и вопрос о наличии ОН-групп или воды в составе этой фазы. Так как количественный ЭДС-анализ (табл. 3.3) показал (в атомных единицах) значительное превышение кремния над фосфором (в три раза), то фазу можно охарактеризовать как силикат урана, содержащий фосфор, а точнее — фосфосиликат урана.

Морфология микрокристаллов новой урановой фазы близка к формам гипергенных U^{4+}-минералов: коффинита и нингиоита. В отличие от нингиоита, в составе этого U-фосфосиликата выдерживается устойчивое преобладание U над Ca. От P-содержащего коффинита описываемая фаза отличается, прежде всего, постоянным присутствием кальция, а также выдержанным соотношением Si/P. Выявленные особенности состава позволяют говорить об индивидуальности этой минеральной фазы.

Предварительное изучение этой фазы методом микродифракции (SAED) показало характерные для коффинита дифракционные картины (кольцевые и точечные), что позволяет называть минерал коффинитоподобным. Для определения структурных параметрических характеристик планируется продолжение дифракционных исследований с анализом интенсивностей рефлексов. В настоящее время можно предполагать, что намечается развитие семейства U^{4+}-фосфатов за счет появления ветви фосфосиликатов. Возможно, к уже известным минералам четырехвалентного урана можно будет добавить еще один — фосфосиликат урана.

Таблица 3.3. Результаты ЭДС-анализа коффинитоподобного фосфосиликата урана

Элемент	1					2					3				
	Мас. %	σ	Ат. %	Форм.	Мас. %	Мас. %	σ	Ат. %	Форм.	Мас. %	Мас. %	σ	Ат. %	Форм.	Мас. %
Na	0,4	0,17	0,53	Na_2O	0,54	—			Na_2O		0,83	0,29	1,22	Na_2O	1,11
Mg	—					0,17	0,15	0,23	MgO	0,29	—			MgO	
Al	4,83	0,15	6	Al_2O_3	9,13	5,6	0,16	6,82	Al_2O_3	10,59	2,89	0,21	3,63	Al_2O_3	5,47
Si	12,37	0,19	14,75	SiO_2	26,46	12,52	0,19	14,64	SiO_2	26,78	12,14	0,38	14,65	SiO_2	25,98
P	3,34	0,14	3,61	P_2O_5	7,64	3,12	0,14	3,31	P_2O_5	7,14	3,61	0,2	3,95	P_2O_5	8,27
S	0,72	0,1	0,76	SO_3	1,81	0,84	0,1	0,86	SO_3	2,09	—			SO_3	
K	0,46	0,19	0,4	K_2O	0,56	—			K_2O		—			K_2O	
Ca	2,93	0,14	2,45	CaO	4,09	2,69	0,14	2,2	CaO	3,79	2,73	0,18	2,31	CaO	3,82
Fe	0,74	0,13	0,44	FeO	0,95	0,72	0,16	0,43	FeO	0,93	0,27	0,19	0,16	FeO	0,35
U	42,25	0,67	5,95	UO_2	47,93	42,28	0,67	5,83	UO_2	47,96	45,11	1,24	6,42	UO_2	5,18
O	31,07	0,44	65,07		—	32,15	0,54	65,28			28,61	1,16	60,62		
Σ	99,11					100,1					96,19				

3.4.3. Об уран-титановой минерализации. Вопрос об урановых минералах титана интересен минералогам, потому что все еще остается мало изученным. Долгое время в практике минералогических исследований, при выявлении корреляции урана и титана в минеральных образованиях, несомненным оставался выбор лишь из двух минералов — браннерита и давидита. Как отмечено выше, из них только браннерит является титанатом. Сравнительно недавно был открыт новый минерал урана и титана холфертит (Belakovskiy, Pautov, 2002; Belakovskiy et al., 2006). Холфертит (holfertite), Ca-содержащий титанат уранила с идеализированной формулой $(UO_2,Ca)_2\ TiO_4{\cdot}4H_2O$, был открыт Д.И. Белаковским с соавторами в риолитах штата Юта, США, в виде не люминесцирующих трубчатых кристаллов (размером в несколько миллиметров) ярко желтого цвета.

Таким образом, в настоящее время в минералогии известен один минерал четырехвалентного урана U^{4+} (браннерит) и один минерал шестивалентного U^{6+} (холфертит). Учитывая вышесказанное, минералогам следует избегать поспешных выводов при встрече с уран-титановой минерализацией.

Опыт изучения гидрогенных урановых руд инфильтрационных месторождений показывает частое присутствие в их составе Ti-минерализации, сорбирующей уран. Уран-титановая минерализация гидрогенных руд привлекает внимание и требует внимательного рассмотрения, поскольку нередко создает геохимическую специфику руд, имеет промышленное значение. Например, она является отличительной особенностью гидрогенных руд урановых месторождений палеодолинного типа в Зауралье (Далматовское и, в меньшей степени, Хохловское); а также месторождений песчаникового типа из Букинайской группы (Центрально Кызылкумская ураново-рудная провинция).

Речь идет о фиксирующей уран минеральной фазе, которая является продуктом изменения ильменита в гидрогенных рудах и в виде корочек образуется на его «выщелоченной» поверхности. Редко встречаются очень мелкие почковидные новообразования этой урансодержащей титановой фазы (рис. 3.11, табл. 3.4). Высокая дисперсность

Таблица 3.4. Результат ЭДС-анализа псевдорутила(?), содержащего уран (нормирован)

Элемент	O	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Fe	U	Итоги
Вес. %	37,94	1,44	1,03	0,50	0,38	0,36	43,78	2,43	2,91	9,25	100,00
Атом. %	66,78	1,50	1,04	0,45	0,34	0,25	25,74	1,35	1,47	1,09	

выделений и тесная связь с ильменитом делают невозможным отборку монофракции для традиционных методов минеральной диагностики. Привлечение же методов АЭМ (как просвечивающей, так и сканиру-

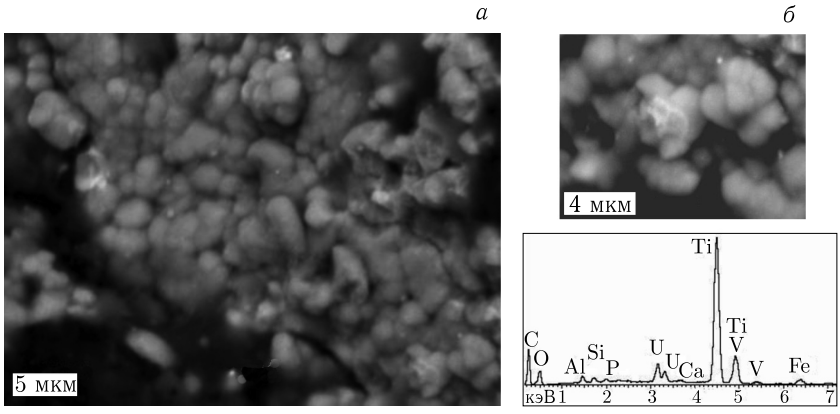


Рис. 3.11. Урансодержащий Ti-минерал (псевдорутил?). Почковидные микросферолитовые новообразования (*а*), увеличенный фрагмент (*б*) и спектр состава

ющей) к изучению вещественного состава этих руд было направлено, в первую очередь, на исследование собственно урановых минералов, изучению урансодержащих уделялось меньше внимания. К настоящему времени минеральная форма этого вещества, в состав которого входит уран и титан, изучена недостаточно.

Следует заметить, что вопрос о кристаллохимии продуктов изменения природных ильменитов в сходной геологической обстановке, был изучен работами Г.К. Кривоконевой. Представительные по статистике рентген-дифракционные исследования проведены на образцах Ti–Zr песков Бешпагирского месторождения (Кривоконева, 2005; Кривоконева, Васильев, 2006). Установлено, что минеральная фаза, образующая корочку на титанате, является псевдорутилом $Fe_2^{3+}Ti_3^{4+}O_9$. Такая диагностика представляется более обоснованной, чем предположительное отнесение продуктов изменения ильменита к анатазу. Следовательно, *фиксация урана в составе измененной поверхности ильменита происходит в условиях перехода* $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

При изучении методами АПЭМ урансодержащих титанатов одного из Букинайских месторождений (Белова и др., 1991_2) отмечено, что в целом ряде проб с урановой смолкой, где присутствуют гидроксиды титана, фиксируется крайне низкое отношение U^{4+}/U^{6+}. Это связывается с *присутствием шестивалентного урана в гидроксидах титана*. В таком случае логична, с точки зрения геохимии, взаимосвязь наиболее окисленных форм железа и урана, сопровождающая преобразование ильменита в псевдорутил.

Изучение элементного состава урансодержащих Ti-минералов в рудах Далматовского и Хохловского месторождений методами АСЭМ показало, что выщелачивание ильменита сопровождается выносом Fe

и накоплением урана в полученной массе, корочкой покрывающей ильменит. Состав измененного ильменита, в различной степени содержащего уран, сильно обеднен железом и приближается к формуле $(Ti,Fe)O_2$ с соотношением $Ti : Fe = 2 : 1$ (Дойникова и др., 2009). По нашим данным, содержание урана пропорционально степени разрушения ильменита, что подтверждает установленную ранее (Халезов, 2005) обратную зависимость содержания урана и титана в зернах измененного титанового минерала. Наблюдается прямая зависимость относительного количества урана от степени удаления Fe из состава ильменита. Это указывает на *связь процессов выноса железа и привноса урана;* происходит фиксация урана «разрушенной» поверхностью титановой фазы, предположительно в виде сорбции.

Наиболее измененные участки на поверхности ильменита можно рассматривать как субмикронные выделения урановой фазы в начальной стадии образования минерала. Состав ее показывает существенную потерю железа и присутствие, помимо урана, примесей Si, P, Ca, Al (рис. 3.12, табл. 3.5). Соотношение пиков позволяет лишь предполагать присутствие здесь как оксида урана, так и вышеописанной фосфосиликатной урановой фазы.

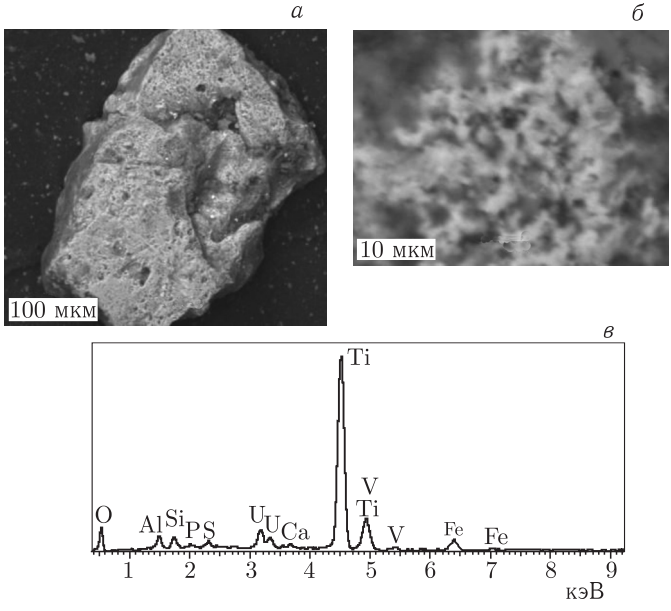


Рис. 3.12. Урансодержащие продукты изменения ильменита. Зерно измененного ильменита (*а*), увеличенный фрагмент его поверхности (*б*) и спектр состава (*в*)

В составе далматовских руд при изучении шлифов установлена также уран-титановая фаза в виде пластинчато-угловатых субмикронных образований. Приуроченность этих крайне мелких и редких

Таблица 3.5. Результат ЭДС-анализа в наиболее яркой точке поверхности измененного ильменита (рис. 3.12 *б*) (нормирован)

Элемент	O	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Fe	U	Итоги
Вес. %	38,75	2,06	1,55	0,35	0,63	0,47	42,52	1,78	3,99	7,89	100,00
Атом. %	66,84	2,11	1,52	0,31	0,54	0,33	24,49	0,96	1,97	0,91	

выделений высокодисперсной фазы к поверхности титановых минералов и расположение в межзерновом пространстве оставляют сомнения в «чистоте» спектра состава. Окислительный характер процессов, изменяющих поверхность ильменита, позволяет предположить здесь начальную стадию образования одного из уранильных минералов урана (титаната или слюдки) по оксиду титана. Если предположить, что здесь зафиксирован уранилтитанат, то, в отличие от холфертита, в его составе не зафиксирован кальций (в пределах точности измерения), а соотношение U : Ti показывает значительное превышение титана над ураном.

Предположение первооткрывателей холфертита о возможности его образования в результате окисления урана из U^{4+}-минералов до шестивалентного состояния U^{6+}, объяснило бы низкое соотношение U : Ti.

Перечисленные выше данные позволяют лишь предположительно говорить и присутствии уранилтитаната (возможно, в начальной стадии образования) в изученных образцах далматовских руд. Такая гипотеза требует дополнительного подтверждения. Однако очевидно, что решение вопроса о минеральной форме урана в составе продуктов изменения Ti-минералов требует более детального изучения, а не поспешного отнесения минерала к браннериту. Решение этого вопроса может привести к открытию новых минеральных видов урана.

Заключение

В монографии с разных сторон рассмотрена мало изученная ранее черневая ураново-рудная минерализация, которая в форме рыхлого порошка проявлена практически во всех типах урановых месторождений. Так называемые урановые черни образуются при выветривании сульфидсодержащих урановых руд в нижних горизонтах зоны деятельности гипергенных окислительно-востановительных процессов. Кроме сульфидов, восстановительным фактором в развитии гипергенного процесса может являться также наличие органического вещества в составе рудовмещающих толщ. Это особенно наглядно проявляется в образовании черневой минерализации на различных инфильтрационных месторождениях. Руды этих месторождений, по существу, представляют собой обширно проявленную минерализацию восстановительной зоны гипергенеза. Руды гидрогенных месторождений урана в осадочном чехле повсеместно сложены урановыми чернями; они пригодны для отработки наименее затратным способом ПВ и поэтому интересны с промышленно-экономической точки зрения.

Изучение черневой урановой минерализации как в ко́рах выветривания (в зонах вторичного обогащения), так и в различных типах инфильтрационных месторождений позволило говорить о сходстве условий и закономерностей черневого рудообразования. Для характеристики места восстановительной (черневой) урановой минерализации в зоне гипергенеза кратко рассмотрены условия гипергенного уранового минералообразования. Созданная Л.Н. Беловой систематика экзогенного рудного концентрирования урана, обобщающая минералогию окисленных (уранильных) форм урана, дополнена зоной восстановительной (черневой) минерализации. В расширенной таблице типичных минеральных зон, представленных в зоне гипергенеза, указаны примеры урановых месторождений и рудопроявлений, где наиболее явно и широко проявлена соответствующая минерализация.

Стадийность процессов уранового минералообразования в зоне гипергенеза, установленная Л.Н. Беловой, дополнена восстановительной (черневой) стадией, а также еще одним типом руд – инфильтрационным, и представлена в виде схемы. Впервые схематизированы все типы гипергенного рудного концентрирования урана, объединенные общими (окислительно-восстановительными) закономерностями минералообразования. Таким образом, справедливость заключения А.И. Перельмана о неразрывном единстве окислительно-восстановительной зональности в корах выветривания урановых месторождений рас-

пространяется на всю зону гипергенеза, включая инфильтрационные месторождения. При рассмотрении с единых позиций условий и закономерностей рудообразования во всех урановых скоплениях зоны гипергенеза целесообразно, в целях унификации, говорить об окислительно-восстановительной зональности в зоне гипергенеза, включающей зоны окисления месторождений как составную часть.

Приведены схематические примеры урановых месторождений различных генетических типов, на которых черневая минерализация развита в промышленных объемах. Это месторождения: Табошар, Средняя Азия; чу-сарысуйского типа, Притяньшанье; Нингио-Тоге, Япония; Косачиное, Северный Казахстан. Вторичные руды последнего являются примером образования специфической, нетипичной зоны вторичного обогащения, когда функции восстановительного фактора, вместо сульфидов, выполняет органический материал.

Детальный минералогический анализ вещественного состава черневых урановых руд, сложных для диагностики традиционными минералогическими методами, впервые проведен на уровне электронной микроскопии с использованием ее возможностей как локального кристаллохимического метода. Кристаллохимические исследования минеральных компонентов урановых черней привели к минералогическим открытиям и получению ряда принципиально новых данных. Доказана полиминеральность урановых черней, в состав которых могут входить по меньшей мере три урановые фазы (уранинит, коффинит, нингиоит). Практическое значение имеет открытие нового типа ураново-рудной черневой минерализации — фосфатного (нингиоитового).

Важный результат — расширение числа урановых минералов, где минералообразующим элементом является четырехвалентный уран. Открыто новое минеральное семейство U^{4+}-фосфатов с новой минеральной группой лермонтовита, проведена кристаллохимическая систематика составляющих его минеральных видов. Уточнена систематика фосфатов группы рабдофана, а именно сокращен перечень составляющих ее минералов; предложена объемная диаграмма области катионного изоморфизма в минералах группы. Установлен ряд новых минеральных разновидностей (Fe-нингиоит, P-коффинит и др.).

Такой значительный объем принципиально новой информации получен благодаря кристаллохимическим данным аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ), базирующейся на микродифракции электронов.

По причине преобладающей дисперсности минералов четырехвалентного урана, образованных в гипергенных условиях, комплекс методов аналитической ЭМ (просвечивающей и сканирующей) служит наиболее эффективным инструментом их исследования. В методическом разделе показано, как применение комплекса методов АЭМ к исследованию рыхлого ураново-рудного вещества позволяет на качественно новом уровне проводить изучение тонкодисперсных, плохо окристаллизованных и метамиктных урановых минералов. Методы

АПЭМ позволяют анализировать состав и получать структурные характеристики дисперсных минеральных фаз. Набор кристаллохимических данных АПЭМ (и АСЭМ) является, по существу, единственной основой для изучения высокодисперсных минеральных фаз. Методология таких исследований может быть определена как кристаллохимическая минералогия, или минералогическая кристаллохимия.

Значительный прогресс в изучении U^{4+}-минералов обеспечен переходом минералогических исследований с уровня оптической микроскопии на уровень электронной микроскопии. Привлечение высоколокальных методов электронной микроскопии поднимает минералогические исследования урановых руд на новый уровень.

ЛИТЕРАТУРА

Авдонин С.А. Рентгеноспектральный локальный метод // Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических породах. М.: Недра, 1985. С. 175–187.

Бахур А.Е., Малышев В.И., Самсонов Б.Г. и др. Особенности задержки горными породами техногенных радионуклидов, мигрирующих в подземных водах вблизи озера Карачай // Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление: Тр. Межд. симп. по геологии урана, Москва, 2000. М.: ВИМС МПР, 2002. С. 309–316.

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.

Белов Н.В. Основные этапы развития идей в кристаллографии // В кн. Елисеев Э.Н., Сачков Ю.В., Белов Н.В. Потоки идей и закономерности развития естествознания. Л.: Наука, 1982. С. 159–172.

Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра. 1975. 173 с.

Белова Л.Н. Условия образования зон окисления урановых месторождений и скоплений урановых минералов в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42, № 2. С. 113–121.

Белова Л.Н., Дойникова О.А. Условия образования урановых минералов в зоне окисления урановых месторождений // Геология рудных месторождений. 2003_1. Т. 45, № 2. С. 148–151.

Белова Л.Н., Дойникова О.А. Условия образования окислительно-восстановительной зональности урановых месторождений в зоне гипергенеза // Новое в науках о Земле: Тез. докл. / Междунар. конф. М. МГРИ, 2003_2.

Белова Л.Н., Дойникова О.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. Новая разновидность в минеральной группе кокониноита: Al-кокониноит // Минералогия на пороге XXI века: Тез. докл. / Годич. сесс. ВМО. М., 1996. С. 76а.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Об аналогии тристрамита и нингиоита // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 11. 1987. С. 136–137.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Минералогия урана в месторождениях рыхлого осадочного чехла // Минералогия — народному хозяйству: Тез. докл. / VII съезд ВМО. Л.: Наука, 1987. С. 152.

Белова Л. Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Урановая чернь // Развитие идей В.И. Вернадского в геологических науках. М.: Наука, 1991_1. С. 165–172.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Сорбция урана гидроокислами титана как один из источников для создания промышленных концентраций урана в эпигенетических месторождениях урана песчаникового типа // Докл. АН СССР. 1991_2. Т. 316, № 1. С. 191–193.

Белова Л.Н., Горшков А.И, Дойникова О.А., Сивцов А.В., Мохов А.В., Трубкин Н.В. Новые данные о кокониноите // Докл. РАН. Т. 329, № 6. 1993. С. 772–775.

Белова Л.Н., Горшков А.И, Дойникова О.А., Сивцов А.В., Диков Ю.П., Любомилова Г.В. Новые данные о U(IV)-содержащих слюдках // Докл. РАН. Т. 325, № 1. 1992. С. 139–141.

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,

Белова Л. Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Вклад электронной микроскопии в развитие минералогии урана // Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях / Междунар. симп. к 100-летию А.Г. Бетехтина. М.: ИГЕМ РАН, 1997. С. 213–214.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В. Новая группа минералов — фосфаты U(IV) // Докл. АН СССР. 1998. Т. 358, № 2. С. 215–217.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Замещение урановых слюдок гидроокислами железа // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 12. 1976. С. 151–157.

Белова Л. Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Первая находка нингиоита в СССР // Докл. АН СССР. 1978_1. Т. 238, № 1. С. 215–216.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. Новые данные о нингиоите: железосодержащий нингиоит // Докл. АН СССР. 1978_2. Т. 243, № 4. С. 1022–1023.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Диков Ю.П., Сивцов А.В., Рыжов Б.И. О V^{4+}-содержащем карнотите // Известия АН СССР. Сер. геол. № 11. 1983. С. 124–128.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. О природе так называемого Р-содержащего коффинита // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 2. С. 428–430.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В., Боронихин В.А. Новый природный фосфат урана U(IV) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 237, № 6. С. 1460–1462.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Минералогия урановых руд роллового фронта // 27-й Междунар. геологич. конгр.: Тез. докл. Т. IX, ч.1. М.: Наука, 1984. С. 334.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Группа фосфатов U^{4+} // Кристаллохимия минералов: М-лы XIII конгр. ММА. Варна. 1982. София: Изд. Болг. АН, 1986_1. С. 763–772.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Зеленова О.И., Филиппова М.И., Драгоманов Л.В. Нингиоит в Болгарии // Кристаллохимия минералов. М-лы XIII конгр. ММА. Варна, 1982. София: Изд. Болг. АН, 1986_2. С. 773–779.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. и др. Вячеславит $U^{4+}(PO_4)(OH)\cdot nH_2O$ — новый фосфат урана // Зап. ВМО. 1984. Ч. 113. В. 3. С. 360–365.

Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. и др. Нингиоит в свете новых экспериментальных данных // Изв. АН СССР. 1985. Сер. геол. № 3. С. 101–109.

Белова Л.Н., Иванова О.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. О слюдках, содержащих четырехвалентный уран // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 1. 1981. С. 139–142.

Белова Л.Н., Иванова О.А., Федоров О.В., Рыжов Б.И., Горшков А.И., Любомилова Г.В. О нингиоитовых рудах Болгарии // М-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сборн. КНТС. Вып. 57. 1979. С. 63–68.

Белова Л.Н., Иванова О.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. Исследование тонкодисперсных урановых руд комплексом методов электронной микроскопии // Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах. М.: Недра, 1985. С. 158–175.

Белова Л.Н., Рыжов Б.И., Иванова О.А. и др. Первая находка настурана в ассоциации с V-конихальцитом и As-тангеитом на месторождении Тюя-Муюн // Изв. АН СССР. 1985. Сер. геол. № 10. С. 111–115.

Белова Л.Н., Фролова К.Е. О сходстве формы кристаллов фосфуранилита и ренардита // Зап. ВМО. Ч. 89. Вып. 2. 1960. С. 219–221.

Биотехнология металлов // М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1971. 319 с.

Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов // Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. Т. 31. М. ВИНИТИ, 1997. 292 с.

Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. 2-е изд. М.: МГУ, 1964. 489 с.

Боронихин В.А., Цепин А.И. Программа универсальная для расчета поправок и статистической обработки результатов текущих изменений при количественном рентгеноспектральном анализе («ПУМА») // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1980. Вып. 23. С. 204–217.

Бурьянова Е.З. Определитель минералов урана и тория. М.: Госгеолиздат, 1963. 51 с.

Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М.: Изд. АН СССР, 1956. 314 с.

Вайнштейн Б.К. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии // Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 1. М.: Наука, 1979. 384 с.

Васильев Е. К., Кашаева Г. М., Ущаповская З.Ф. Рентгенометрический определитель минералов (класс фосфатов). М.: Наука, 1974. 206 с.

Васичев Б.Н. Электронно-зондовый микроанализ тонких пленок. М.: Металлургия, 1977.

Вернадский В.И. Очерки геохимии // Избранные сочинения. Т. 1. М.: Изд. АН СССР, 1954. 398 с.

Величкин В.И., Солодов И.Н., Дойникова О.А., Нестерова М.В., Черток М.Б., Шугина Г.А., Шулик Л.С., Ганина Н.И., Рекун М.Л. Изучение геохимических и минералогических особенностей урановых руд месторождения Хохловское // М-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сборн. КНТС. 2009. Вып. 154. С. 69–93.

Величкин В.И., Тарасов Н.Н., Андреева О.В., Головин В.А., Голубев В.Н., Дойникова О.А., Киселева Г.Д., Крылова Т.Л. Геологические, минералого-петрографические и физико-химические особенности поликомпонентного уранового месторождения Карку (Северное Приладожье) // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов: М-лы Всерос. Симпоз. ИГЕМ. М.: ООО «Связь-Принт», 2002. С. 108–109.

Виниченко П.В. Теория биогенного рудообразования на примере урановых месторождений. Иркутск: Сосновгеология. 2004. 215 с.

Винокуров С.Ф., Дойникова О.А., Крылова Т.Л.,. и др. Литолого-геохимические и минералогические особенности Малиновского месторождения урана (Россия) // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43, № 5. С. 414–429.

Волков Н.И., Дымков Ю.М., Дойникова О.А., Диков Ю.П. Минералогические особенности урановых руд Хохловского месторождения (Зауралье), подготовленных для ПВ // Сб. «Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов». Т. 1. Уран. М.: Руда и металлы, 2005. С. 60–70.

Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. М.: Недра, 1983. 224 с.

Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. М.: Госгеолиздат, 1957. 260 с.

Гидрогенные месторождения урана / Под ред. А.И. Перельмана. М.: Атомиздат, 1980. 270 с.

Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 207 с.

Горшков А.И. Применение микродифракции электронов для получения базальных рефлексов от пластинчатых слоистых силикатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1970. № 3. С. 133–136.

Горшков А.И. Кристаллохимия тонкодисперсных минералов по данным микродифракции электронов: дис. д-ра геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 1985. 337 с.

Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Смирновскит — новый минерал из группы водных фторосилико-фосфатов тория // ЗВМО. 1957. Вып. 5. С. 607–621.

Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И., Самотоин Н.Д., Фролова К.Е. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969. 311 с.

Грицаенко Г.С., Рудницкая Е.С., Горшков А.И. Электронная микроскопия минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

Гулий В.Н., Дойникова О.А., Фурута Т., Сивцов А.В. Минеральные включения в апатите метаморфических пород и руд Алданского щита // Минерал. сб. Львов. гос. ун-та. 1990. № 44. Вып. 2. С. 69–73.

Дойникова О.А. Генетическая кристаллохимия минеральных компонентов урановой черни // Геохимия. № 12. 2003. С. 1325–1331.

Дойникова О.А. Дисперсные минералы урана восстановительной зоны гипергенеза: минералогия и кристаллохимия: Дис.…д-ра геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2005. 277 с.

Дойникова О.А., Сивцов А.В., Винокуров С.Ф. Новое в минералогии урановых руд месторождения Малиновское // Минералогия России: Тез. докл. ВМО. С-Пб. 2000. С. 109–110.

Дойникова О.А. Минеральные формы урана в рудах Хохловского месторождения (по данным АСЭМ) // М-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сборн. КНТС. 2009. Вып. 154. С. 143–157.

Дойникова О.А. Колломорфный характер урановых руд месторождения Карку как генетический показатель // Новые идеи в науках о Земле: Тез. докл. Т. 3. М.: ВНИИгеосист, 2007. С. 107–110.

Дойникова О.А., Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Урановая чернь: вопросы генезиса и минерального состава // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45, № 6. С. 514–530.

Дойникова О.А., Белова Л.Н., Сивцов А.В., Черкасов А.В. Иттрий содержащий нингиоит // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии: Тез. докл. / Конф. МО ВМО. М., 1985. С. 144.

Дойникова О.А., Горшков А.И., Белова Л.Н. и др. Вопросы систематики фосфатов группы рабдофана // Зап. ВМО. 1993. № 3. С. 79–88.

Дойникова О.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. Роль аналитической электронной микроскопии в открытии новых минеральных фаз // Минералогия на пороге XXI века: Годичная сессия ВМО. М.: ИГЕМ РАН, 1996. С. 76.

Дойникова О.А., Сивцов А.В., Винокуров С.Ф. Новое в минералогии урановых руд месторождения Малиновское // Минералогия России: Тез. собр. ВМО РАН. СПб., 2000. С. 109–110.

Дойникова О.А., Сидоренко Г.А. Кокониноит и родственные алюмоуранил фосфаты // Новые данные о минералах. М. 2006. Вып. 41. С. 49–61.

Дойникова О.А., Сидоренко Г.А. К минералогии четырехвалентного урана // Новые данные о минералах. 2010. М. Вып. 45. С. 83–96.

Дойникова О.А., Солодов И.Н., Черток М.Б. Вещественный состав урановых руд месторождения Далматовское // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 6. С. 540–549.

Доломанова Е.И., Борисовский С.Е. Новые данные о химическом составе смирновскита // Новые данные о минералах СССР. Минер. музей АН СССР. М.: Наука, 1979. С. 168–171.

Дорфман М.Д., Горшков А.И., Нечелюстов Г.Н. Кальциевый рабдофан — новая разновидность // Докл. РАН. 1993. Т. 331, № 5. С. 583–586.

Дриц В.А. Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. М.: Наука, 1981. 240 с.

Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А., Дайняк Л.Г., Ципурский С.И., Смоляр Б.Б., Букин Ф.С., Салынь А.И. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: ВО Наука, 1993. 200 с.

Дубинчук В.Т., Беляевская Н.Г. Электронно-микроскопическое изучение браннерита // Минералогический сборник Львовского геол. общества. 1975. № 29. Вып. 4. С. 61–64.

Дубинчук В.Т., Коченов А.В., Ружицкий В.В., Мещанкина В.И. Формы выделения урановой минерализации экзогенного эпигенетического оруденения в осадочных породах по данным электронно-микроскопического изучения // Литология и полезные ископаемые. № 3. 1990. С. 65–72.

Дубинчук В.Т., Мещанкина В.И., Беляевская Н.Г. и др. Атлас электронно-микроскопических фотографий урановых и урансодержащих минералов. М.: Недра, 1978.

Дубинчук В.Т., Наумова И.С., Кравцова И.Ю., Сидоренко Г.А. Уточнение кристаллической структуры коффинита // Минер. журн. № 4. 1981. С. 81–85.

Дубинчук В.Т., Ружицкий В.В., Батурин С.В. Электронно-микроскопические исследования урановых руд // Разведка и охрана недр. 1996. № 3. С. 36–39.

Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А., Валуева А.А., Беляевская Н.Г. Новые данные о гидронастуране и ургите // Минер. журн. Т. 3, № 5. 1981. С. 55–62.

Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М.: Атомиздат, 1973. 240 с.

Дымков Ю.М. Парагенезис минералов урановых жил. М.: Недра, 1985. 207 с.

Дымков Ю.М., Бойцов В.Е., Иванова О.А. Нингиоит из гидротермальных жил Горни Славкова (ЧССР) // Минер. журн. 1986. Т. 8, № 6. С. 34–43.

Дымков Ю.М., Дойникова О.А., Волков Н.И. Находка U–Fe–Zr–Ti–S–P-геля в экзогенно-эпигенетическом урановом месторождении Хохловское (Южное Зауралье) // Геохимия. № 11. 2003. С. 62–67.

Дымков Ю.М., Кунц А.Ф., Дойникова О.А. Образование твердого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300 °С // Докл. РАН. Т. 387, № 1. 2002. С. 90–94.

Евсеева Л.С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Госатомиздат, 1962. 239 с.

Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.

Звягин Б.Б. Современная система методов дифракции электронов и электрон-дифракционный анализ. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1993. Т. 57, № 2. С. 2–7.

Иванова О.А. Электронно-микроскопическое изучение тонкодисперсных урановых минералов: Дис...канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН. 1982. 172 с.

Иванова О.А., Мельников И.В., Горшков А.И., Вампилов М.В. Браннерит в свете данных аналитической электронной микроскопии // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 2. 1982. С. 63–71.

Иванова О.А., Сивцов А.В., Обронов В.Г. Влияние пучка электронов на фазовое изменение урановой слюдки / XI Всесоюзн. конф. по ЭМ. Тез. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 43.

Каширцева М.Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М.: Недра, 1970. 152 с.

Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 608 с.

Кораго А.А. Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 280 с.

Кривоконева Г.К. Рентгенографический количественный фазовый анализ (ЗКФА) черных шлихов из рудных (Ti–Zr) песков (на примере Бешпагирского месторождения). М.: РИЦ ВИМС, 2005. 19 с.

Кривоконева Г.К., Васильев А.Т. Использование метода РКФА для подсчета запасов рудных минералов Ti–Zr песков Бешпагирского месторождения // Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения: М-лы совещ. М.: Изд. ИГЕМ, 2006. Т. 1. С. 29–32.

Лапина М.И. / Информационная страница: Лаборатории кристаллохимии минералов им. акад. Н.В. Белова // www.igem.ru.

Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 247 с.

Лисицин А.К., Кузнецова Э.Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонитизации // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 1. 1967.

Максюшин А.В., Белова Л.Н., Преображенский А.Н. Необычная микроморфология фосфатов урана из пластово-инфильтрационного месторождения // Минерал. журн. 1989. Т. 11. № 6. С. 85–89.

Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева (1955). М.: Госнаучтехиздат, 1958. Т. 6. С. 966.

Мелков В.Г., Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Новые данные о лермонтовите // Минерал. журн. 1983. Т. 5, № 1. С. 82–87.

Мелков В.Г., Пухальский Л.Ч. Поиски месторождений урана. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 220 с.

Мейен С.В. Основы палеоботаники. М.: Недра, 1987.

Минералогические таблицы. Справочник. М.: Недра, 1981. 399 с.

Мохов А.В. Метод анализа микрочастиц минералов в просвечивающем электронном микроскопе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1986. № 4. С. 99–104.

Мохов А.В. Диагностика тонкодисперсных минералов методами аналитической электронной микроскопии: Дисс.…канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 1987. 183 с.

Мохов А.В., Цепин А.И. Методика обработки рентгеновских спектров ППД в просвечивающей электронной микроскопии / VII Всесоюзн. конф. по локальным рентгеноспектральным исследованиям: Тез. докл. Черноголовка. 1979. С. 56.

Мохов А.В., Цепин А.И. Методика полуколичественного анализа минералов в просвечивающем электронном микроскопе, оснащенном полупроводниковым детектором // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44, № 10. С. 2183–2185.

Некрасов И.Я., Дойникова О.А., Горшков А. И., Сивцов А.В. Первая находка кайнозита в СССР // Докл. АН СССР. Т. 294, № 4. 1987. С. 948–952.

Органова Н.И., Генкин А.Д., Дриц В.А. Точилинит – новый сульфидгидроокисел железа и магния // Записки Всес. минерал. о-ва. 1971. Ч. 100. Вып. 4. С. 477–487.

Лаверов Н.П., Рыбалов Б.Л., Величкин В.И. и др. Основы прогноза урановорудных провинций и районов / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Недра, 1986. 206 с.

Остроумов Г.В., Сидоренко Г.А., Любимова Л.Н., и др. Лабораторные исследования в урановой геологии // Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление. Тр. Междунар. Симпоз. по геологии урана. Москва. 2000. М.: ВИМС МПР. 2002. С. 265–276.

Петровская Н.В., Новгородова М.И. и др. // Изв. АН СССР. 1976. Сер. геол. № 3. С. 67–71.

Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.

Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 574 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 768 с.

Пинскер З.Г. Дифракция электронов. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949.

Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х.М. Яковица. М.: Мир, 1978. 362 с.

Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука. 1976. С. 37–67.

Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах / Сб. науч. тр. М.: Наука, 1995. 256 с.

Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 216 с.

Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра. 1975. 399 с.

Рыжов Б.И., Коробенко И.Р., Дойникова О.А. Первая находка нингиоита в Сибири // М-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сборн. КНТС. Вып. 95. 1985. С. 52–57.

Сафонов Ю.Г., Бершов Л.В., Богатырев Б.А., Горшков А.И., Дойникова О.А., Жуков В.В. Главнейшие признаки первично осадочной природы раннепротерозойских золото-урановых руд бассейна Витватесранд (ЮАР) // Природные и техногенные россыпи и м-ния кор выветривания на рубеже тысячелетий: Тез. докл. / XII Междунар. совещ. по геологии россыпей и кор выветривания. М. 2000. С. 325–328.

Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М.: Изд. АН СССР, 1963. 412 с.

Семенов Е. И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана. М.: ГЕОС, 2001. 306 с.

Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.

Сидоренко Г.А. Рентгенографический определитель минералов урана: Справочник. М.: Энергоиздат, 1981. 192 с.

Сидоренко Г.А., Горобец Б.С., Дубинчук В.Т. Современные методы минералогического анализа урановых руд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 184 с.

Скоробогатова Н.В. Выставка урановых руд на Международном симпозиуме «Уран на рубеже веков» и роль ВИМСа в развитии минералогии урана // Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление: Тр. Междунар. симпоз. по геологии урана. Москва. 2000. М.: ВИМС МПР, 2002. С. 277–284.

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.

Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана. М.: Госгеолиздат, 1956. 408 с.

Страхов Н.М. Методы изучения осадочных пород. М.: ГОНТИ, 1957. Т. I–II.

Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление: Тр. Междунар. Симпозиум по геологии урана. Москва. 2000. М.: ВИМС МПР, 2002. 317 с.

Уран России. Атлас. М.: РИЦ ВИМС, 2000. 40 с.

Урусов В.С. Генетическая кристаллохимия: проблемы и решения // Кристаллогенезис и минералогия. М-лы междунар. конф. С-Пб.: 2001. С. 405.

Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 583 с.

Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 204 с.

Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Л-д.: Наука, 1964. С. 263.

Франк-Каменецкий В.А. Структурный типоморфизм и современная минералогия // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1978. № 32. Вып. 2. С. 19–22.

Франк-Каменецкий В.А. Н.В. Белов — основоположник отечественной структурной минералогии // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985. С. 5–11.

Халезов А.Б. Месторождения урана в речных палеодолинах южной окраины Западно-Сибирской плиты // М-лы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сборн. КНТС. Вып. № 148. М.: ВИМС, 2005. С. 133–149.

Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

Хисина Н.Р., Дубинчук В.Т. Применение электронной микроскопии ультратонких срезов в минералогических исследованиях // Зап. ВМО. Сер. 2. Ч. 107. 1978. С. 590–596.

Хоторн Ф.К. Баланс валентностей: новый подход к структуре, химическому составу и парагенезису минералов-оксисолей с гидроксильными группами и молекулами воды // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 2. С. 100–133.

Шмариович Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В. Роль изменения pH среды в формировании первичного слюдкового уранового оруденения // Изв. АН СССР. 1982. Сер. геол. № 2. С. 33–43.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972.

Язиков Е.Г. Минералогия урана: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 223 с.

Эндрюс К., Дайсон Д., Клоун С. Электронограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971.

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.

Avilov A.S. Electron diffraction structure analysis // Electron crystallography on solid state inorganic materials and nanostructures. (EURO-

SUMMER SCHOOL) Moscow Summer School on Electron Crystallography. Shubnikov Institute of Crystallography. Moscow. 2003_1. P. 1–10.

Avilov A.S. The quantitative analysis of electrostatic potential by Electron Diffraction Structure Analysis // Electron crystallography on solid state inorganic materials and nanostructures. (EURO-SUMMER SCHOOL) Moscow Summer School on Electron Crystallography. Shubnikov Institute of Crystallography. Moscow. 2003_2. P. 81–95.

Avilov A.S. The quantitative analysis of electrostatic potential and study of chemical bonding by electron diffraction structure analysis // Z. Kristallography. 2003_3, V. 218. P. 247–258.

Belakovskiy, D.I. and Pautov, L.A. A new hydrous uranium titanate from Thomas Range. Utah. USA. International Mineralogical Association. 18th. General Meeting. Edinburgh. 2002. P. 135.

Belakovskiy D.I., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C. Holfertite, a new hidroxil-hydrated uranium titanate from Starvation Canyon, Thomas Range, Utah, USA // Mineral. Rec. 2006. V. 37. P. 311–317.

Belova L.N., Gorshkov A.I., Doynikova O.A., Dikov Yu.P., Sivtsov A.V. Pyrogroups in the natural uranium phosphates and arsenates // Intern. Mineral Assoc. 16-th General Meeting. Abstr. Pisa. Italy. 1994. P. 36.

Boyle, D.R., Littlejohn, A.L., Roberts, A.C. et al. Ningyoite in Uranium deposits of south central British-Columbia first North American occurrence // Canad. Miner. 1981. V. 19, № 4, P. 325–331.

Bowie S.H.U. Summary of progress // Geol. Servey Gt. Brit. for 1956. London. 1957. P. 67.

Bowles J. F. W., Morgan D. J. The composition of rhabdophane // Mineral Mag. 1984. V. 48, Pt. 1. P. 146–148.

Burns P.C., Finch R.J. Wiartite: Crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral // Amer. Mineral. 1999. V. 84, № 9. P. 1456–1460.

Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. U^{6+} minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of crystal structures // Canad. Mineral. 1996. V. 34. P. 845–880.

Cliff G., Lorimer G.W. The quantitative analysis of thin specimen // J. Microscopy. 1975. 103. P. 203–207.

Cowley J.M. Crystal structure determination by electron diffraction. Progress material Sci. Pergamon Press. Oxford. 1967. V. 13, № 6. P. 267–321.

Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. I. Données preliminaries // Bull. Soc. Belg. Geol. 1977. V. 86, № 3–4. P. 183–190.

Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. VIII. La Furongite // Ann. Soc. Geol. Belg. 1985_1. V. 108. P. 365–368.

Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. VII. La moreauïte, $Al_3UO_2(PO_4)_3(OH)_2{-}13H_2O$, nouveau mineral // Bull. Minéral. 1985_2. V. 108, № 1. P. 9–13.

Dorset D.L. Structural Electron Crystallography. New York–London: Plenum Press, 1995. 322 p.

Dorset D.L. Electron Crystallography — accomplishments and challenges // Acta Cryst. A54. 1998. P. 750–757.

Doynikova O.A., Belova L.N., Gorshkov A.I., Sivtsov A.V. The polymineral nature of uranium blacks. Uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects. Proc. Intern. Workshop. URANIUM 2002 Czech Geol. Survey. Prague, 2002. P. 45–48.

Doynikova O.A., Sidorenko G.A. To mineralogy of tetravalent uranium // New data on minerals. Moscow. 2010. V. 45. P. 76–90.

Dooley J.R., Hathaway J.C. Two occurrences of thorium-bearing minerals with rhabdophan-like structure // US Geol. Survey Prof. Paper. 1961. V. 424–C. P. 339–431.

Drits V.A. Electron diffraction and high resolution electron microscopy of mineral structures. Heidelberg. N.-Y. Springer, 1987. 304 p.

Drits V.A., Silvester E., Gorshkov A.I., Manceau A. Structure of monoclinic Na-birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction // American Mineralogist. 1997. V. 82. P. 946–961.

Drits V.A., Lanson B., Bougerol-Chaillout C., Gorshkov A.I., Manceau A. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 1646–1661.

Dusausoy Y., Germani N.E., Podor R., Cuney M. Low-temperature ordered phase of $CaU(PO_4)_2$: synthesis and crystal structure // Eur. J. Mineral. V. 8, № 4. 1996. P. 667–675.

Electron crystallography on solid state inorganic materials and nanostructures. (EURO SUMMER SCHOOL) Moscow Summer School on Electron Crystallography. Shubnikov Institute of Crystallography. Moscow. 2003.

Fleischer M. New mineral names // Amer. Miner. 1962. V. 47, № 3–4. P. 419–420.

Fleischer M., Mandarino J.A. Glossary of mineral species. Tucson. 1991.

Finch R.J., Miller M.L., Ewing R.C. Weathering of natural uranyl oxide hydrates: schoepite polytypes and dehydration effects // Radiochimica Acta. 58/59. 1992. P. 433–443.

Fisher F. G., Meyrowitz R. Brockite, a new calcium thorium phosphate from the Wet Mountains, Colorado // Amer. Miner. 1962. V. 47, № 11/12. P. 1346–1355.

Huang D.X., Liu W., Gu Y.X. et al. A method of electron diffraction intensity correction in combination with High Resolution Electron Microscopy // Acta Cryst. A52. 1996. P. 152–157.

Iwatsuki T., Murakami Y., Naganuma T., Hama K. Redox buffer capacity of sedimentary rocks around uranium deposit (Study of water-mineral-microbe system at the Tono uranium deposit, Japan) // Chikyukagaku (Geochemistry). 2003. V. 37. P. 71–82.

Isobe H., Murakami T., Ewing R.C. Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia: Unweathered zone // Journal of nuclear materials. 190. 1992. P. 174–187.

Janeczek J., Ewing R.C., Thomas L.E. Oxidation of uraninite: Does tetragonal U_3O_7 occur in nature? // J. Nuclear Materials. 1993. 207. P. 177–191.

Kajitani K. A geochemical study on the genesis of ningyoite, the special calcium uranous phosphate mineral // Economic Geology. 1970. V. 65. P. 470–480.

Kerr P.F. Natural black uranium powder // Science. 1951. № 114. P. 91.

Kucha H. $Fe^{2+}Th(PO_4)_2$ monoclinic, $Fe^{2+}Th(PO_4)_2 \cdot H_2O$ hexagonal, $Fe^{2+}_{1-x}Th_{1-x}(REE,Fe^{3+})_{2x} \cdot (PO_4)_2 \cdot (1–3)H_2O$ orthorhombic and $Fe^{2+}{}_3(H_2O)(PO_4)_2$ monoclinic — four new minerals from Poland // Miner. Polonica. 1979. V. 10. P. 3–25.

Kucha H., Weiczorek A. $Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}\ [PO_4]_2 \cdot 2H_2O$, a new mineral from Lower Silesia, Poland. // Miner. Polonica. 1980. № 11. P. 123–136.

Kniewald G., Palinkas L.A., Bermanec V. Hydrogeochemical and thermodynamic controls on the REDOX speciation of uranium in aqueous solutions and U-ores /11 JAGOD Quadrennial Simposium / Geocongress. Winhoek. 2002. P. 432–433.

Locock A.J., Burns P.C. Crystal structures of three framework alkali metal uranyl phosphate hydrates // J. Solid State Chem. 2002. 167. 226. P. 52–61.

Mooney R.C. X-ray diffraction study of serous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // Acta Cryst. 1950. V. 3. Pt 5. P. 337–340.

Muto T. The precipitation enviroment of ningyoite // Mineral. J. 1962. V. 3, № 5–6. P. 306–309.

Muto T. Thermochemical stability of ningyoite // Mineral. J. (Japan). 1965. V. 4. P. 245–274.

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.

Nickolsky M., Zhukhlistov A., Oleynikov P. OTED patterns and Imaging Plate application // Electron crystallography on solid state inorganic materials and nanostructures. (MOSCOW 2003 EURO-SUMMER SCHOOL) Moscow Summer School on Electron Crystallography. Shubnikov Institute of Crystallography. Moscow. 2003. P. 131–138.

Pinsker Z.G. In: Goodman P. Fifty years of electron diffraction // D. Reidel. Pub. Co. Dordrecht. 1981. P. 155–163.

Ruh R., Wadsley A.D. The crystal structure of $ThTi_2O_6$ // Acta Cristallogr. 1966. V. 21. P. 483–490.

Scharm B. Některé vzácné minerály provázející uranové zrudnění v severočeské křídě // Bull. mineral.-petrogr. Odd. Nár. Muz. Praha. 1993. S. 45–48.

Scharm B., Hofreiter V. Struný přehlend hosavadnish poznatku z mineralogy uranových lozek v severo-čecke Křide (strázsky blok). Geol. Hydrometalurgie uranu. 1978/2. R. 2. P. 3–26.

Scharm B., Burda J., Sulovský P., Scharmova M. Remarkable mineral assemblage on uranium deposits in northern Bohemia (the Straz block) // Casopis pro mineral geol. 1980. Rocnik 25. Cislo 2. P. 113–124.

Scharm B., Scharmová M., Kundrát M. Crandalite group minerals in the uranium ore district of northen Bohemia (Czech republic) // Vést. Čes. Geol. Ust. Praha. 1994. Rochnik 69. Cislo 1. S. 79–85.

Scharmová M., Půlpán T., Sulovský P., Scharm B. Vjačeslavit, $U^{4+}PO_4 \cdot OH \cdot H_2O$, ze severočeské křídy — první výskyt v Československu Stráž p. Ralskem // Membrany Ecol. Geol. Analyt. 1990. 14. 3. S. 81–87.

Scharmova M., Scharm B. Rhabdophan group minerals in the uranium ore district of northen Bohemia (Czech Republic) // J. Czech Geol. Soc. 1994. V. 39. № 4. P. 267–280.

Scharmová M., Scharm B., Rutšek J. Rabdofan-(Nd), churchit-(Y) a langizit na ložisku Stráž v severočeske křídé // Sbor.V. Mineralogický cyklický seminář. Ústí na Labem. Audit VT. 1993. S. 97–99.

Shau Y-H., Peacor D.R. Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP Hole 504B, Leg 83 — a TEM and AEM study // Contributoin to Mineralogy and Petrology. 1992. V. 112. P. 119–133.

Stohl F.V., Smith D.K. The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. Am. Mineral. 1981. V. 66, P. 610–625.

Teterin Yu. A., Kulakov V.M., Bayev A.S. et al. A study of synthetic and natural uranium oxides by XPS // Phys. Chem. Mineral. 1981. № 4. V. 2. P. 151–158.

Tsirelson V.G., Avilov A.S., Abramov Yu.A., Belokoneva E.L. et al. X-ray and electron diffraction study of MgO // Acta Cryst. B54. 1998. P. 8–17.

Vainshtein B.K., Zvyagin B.B., Avilov A.S. Electron diffraction structure analysis // Electron diffraction techniques / Ed. by J.M. Cowley. Oxford: Univ. Press, V. 1. Ch. 6. 1992. P. 216–312.

Velichkin V.I., Tarasov N.N., Andreeva O.V., Kiseleva G.D., Krylova T.L., Golubev V.N., Doinikova O.A. Golovin V.A. Geology and formation conditions of Karku deposit – the first uranium «unconformity» deposit in Russia // Uranium geochemistry 2003: Proc. Intern. conf. Nancy. 2003. P. 371–374.

Weirich Th.E. Electron Diffraction Structure Analysis: structural reseach with low-quality diffraction data // Electron crystallography on solid state inorganic materials and nanostructures. (EURO–SUMMER SCHOOL) Moscow Summer School on Electron Crystallography. Shubnikov Institute of Crystallography. Moscow. 2003. P. 20–43.

Weirich Th.E., Hovmöller S., Kalpen H. et al. Electron diffraction versus X-ray diffraction — a comparative study of the Ta_2P structure // Crystallography Reports (engl. transl. Kristallografiya). 1998. V. 43. P. 956–967.

Weirich Th.E. et al. Structure of nanocrystalline anatase solved and refined from electron powder data // Acta Cryst. A58. 2002. P. 308–315.

Weirich Th.E. et al. Structures of nanometer-size crystals determined from selected-area electron diffraction data // Acta Cryst. A56. 2000. P. 29–35.

Zhukhlistov A.P., Avilov A.S., Ferraris D., Zvyagin B.B., Plotnikov V.P. Statistical distribution of Hydrogen over three position in the Brucite $Mg(OH)_2$ structure from electron diffractometry data // Crystallography Reports. 1997. V. 42. P. 774–777.

Научное издание

ДОЙНИКОВА Ольга Александровна

МИНЕРАЛОГИЯ УРАНА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

(ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ)

Редактор *Е.Б. Гугля*
Оригинал-макет: *Т.Н. Савицкая*
Оформление переплета: *В.Ф. Киселев*

Подписано в печать 28.12.2012. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 15. Тираж 300 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ГУП «ИПК Чувашия», 428019
г. Чебоксары, пр-т И.Яковлева, 13