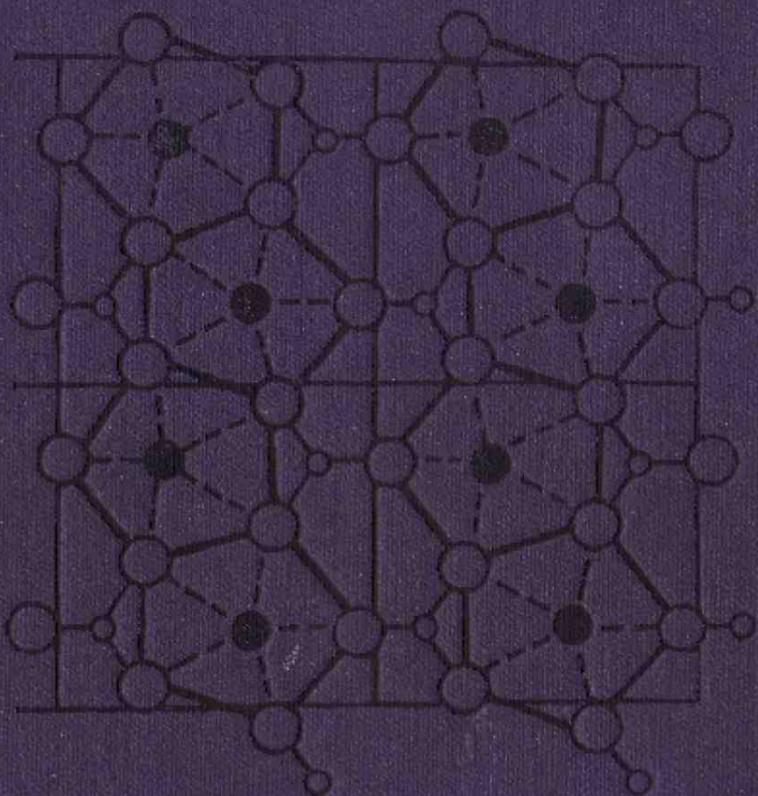


Г. А. СИДОРЕНКО

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА



Г. А. СИДОРЕНКО

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1978

Сидоренко Г. А. Кристаллохимия минералов урана..
М., Атомиздат, 1978. с. 216.

В книге дано описание кристаллического строения минералов урана и их синтетических аналогов, проведен кристаллохимический анализ связи строения с составом, основано выделение минерального вида и кристаллохимических групп. Предложена кристаллохимическая классификация минералов урана. Отмечены типоморфные структурные особенности минералов уранила, показаны основные факторы, определяющие тип кристаллической структуры минералов. Рассмотрены формы вхождения урана в различные «неуранные» минералы.

Книга рассчитана на кристаллохимиков, минералогов, геохимиков, геологов, занимающихся изучением вещественного состава месторождений радиоактивных руд, а также специалистов, работающих в области химии урана.

Рис. 64. Табл. 35. Список литературы 282 наименования.

Минералогия урана имеет почти двухвековую историю. Первые описания минералов урана — настурана (урановой смоляной руды) и торбернита — относятся к XVIII в. Около 20 минералов было обнаружено в XIX в. Однако большая часть минеральных видов и разновидностей открыта уже в нашем веке, веке особого внимания к урану как энергетическому сырью. Одной из причин столь позднего открытия этой важной группы минералов является, как отмечают Р. В. Гецева и К. Т. Савельева, «...сложность и изменчивость химического состава и физических свойств при внешнем сходстве ряда минералов, что вызывает значительные трудности при их диагностике, так как не всегда удается выделить необходимое для надежных результатов количество минерала без примесей» [16, с. 3]. Поэтому для некоторых минералов урана до сих пор нет достоверных формул, отражающих их состав. Сведения о морфологии кристаллов, цвете, плотности, оптических константах, химическом составе, характеризующем соотношение основных компонентов (часто в простых окислах и далеко не всегда наяджном), в последнее десятилетие дополняются результатами рентгенометрических исследований и кривыми дифференциального термического анализа (ДТА).

Наиболее полными сводными работами по минералогии урана являются справочники [16, 92], разделы по минералогии в монографиях [55, 108], главы, посвященные минералам урана, в работе [56]. Работами В. Г. Мелкова, В. И. Герасимовского, В. В. Щербины, Я. Д. Готмана, Е. В. Копченовой, К. В. Скворцовой, В. Г. Кругловой внесен большой вклад в минералогию урана. Наиболее полной из зарубежных работ по минералогии урана является монография Фронделя [163].

Многочисленные данные по минералам урана опубликованы в отечественных и зарубежных журналах и сборниках и касаются прежде всего условий образования и форм проявления тех или иных минеральных видов.

Однако во всех этих работах превалировала «внешняя», описательная сторона минералогии урана. Состав большой части минералов варьировал даже в пределах одного минерального вида, что объяснялось теснейшим срастанием с другими минералами урана или не объяснялось вообще. Необхо-

димы были экспериментальные данные для обоснованного выделения минерального вида, установления его взаимоотношения с другими минералами урана, надежной оценки состава и выражения его в кристаллохимической формуле, что обеспечило бы надежную диагностику и кристаллохимическую классификацию минералов урана. Такие экспериментальные данные позволил получить рентгеноструктурный анализ, с привлечения которого к исследованию минералов урана и начинается их кристаллохимия. Наибольшая активизация изучения кристаллического строения минералов урана приходится на последние 10 лет. Если первая расшифровка кристаллической структуры минералов группы уранинита относится к 1923 г. [174], то следующая в весьма схематичном плане — только к 1938 г., когда Байнтема [123] предложил макет строения уранилfosфатного слоя отенита и метаотенита, впоследствии подтвержденный работами Е. С. Макарова и Росса и Эванса (см. ниже). Спустя еще 10 лет Захареасен решает серию кристаллических структур синтетических уранатов [278—281]. И лишь в 1955 г. появляется решение структуры (опять-таки довольно приближенное) минерала, содержащего уранил, — резерфордина [142].

Только 1957 г. ознаменовывается относительно полным решением структуры уранофана [251], а к 1965 г. число решенных кристаллических структур минералов урана и их синтетических аналогов достигает 20. Минералогия урана получает новый импульс развития на качественно новом, более высоком уровне. Появляются работы, в которых уже даются кристаллохимические характеристики минералов урана. Это прежде всего глава Е. С. Макарова в работе [49], где собраны полученные к тому времени структурные данные, а также соответствующие разделы работы А. С. Поваренных [68], работа Ц. Л. Амбарцумян с соавт. [97], монографии Е. С. Макарова [50] и Ю. М. Дымкова [25], обобщающая работа Г. Донней и Дж. Донней [149] по кристаллографии минералов урана. В отечественной и зарубежной печати появляются многочисленные работы по кристаллохимии отдельных минеральных видов или групп минералов урана с решением их структур, рассмотрением вопросов устойчивости, изоморфной емкости и т. п. Велик вклад в кристаллохимию синтетических соединений урана Л. М. Ковбы и В. К. Трунова, за рубежом — Фрондела, Бермана, Эванса, Пабста, Росса, Кларка и многих других кристаллохимиков. Появляются обобщающие работы по кристаллохимии урановых слюдок (Шульте, Валента, Гонзales и Диас), по синтезу урановых слюдок (В. А. Леонова, И. Х. Мороз). Последнее связано со сложностью природных образований как объектов структурных исследований и с желанием найти параллели в поведении урана на столе исследователя и в природных условиях. Исследованию строения минералов

урана посвящены работы И. И. Липилиной [48], И. И. Черняева [105], Т. С. Добролюбской [23], экспериментальный материал которых помог разобраться в ряде структур природных образований урана, способствовал разработке методов их диагностики.

Изучение минералов урана с помощью современных методов анализа обеспечило перевод минералогии урана из науки описательной в строгую науку о природном твердом теле, науку, выявившую законы строения этих объектов.

Особой главой минералогии урана являются так называемые урансодержащие минералы. Основное внимание в этом случае обращалось на форму вхождения урана в эти минералы или руды как определяющую и пути накопления, и пути извлечения металла из руды. Большое практическое значение этой категории природных образований было отмечено на двух всесоюзных совещаниях «Радиоактивные элементы в горных породах» (Новосибирск, 1972 г.; Душанбе, 1975 г.). В тех случаях, когда речь идет о высоком содержании урана (десятки процентов) и когда форма вхождения несомненно изоморфная, несколько стираются грани между минералами урана и урансодержащими минералами. Это относится прежде всего к сложным окислам, которые представляют титантанталониобаты и исследованию которых уделили много внимания А. И. Гинзбург, С. А. Горжевская, А. И. Комков, В. В. Александров и другие отечественные и зарубежные минералоги и кристаллохимики. Действительно, такие титантанталониобаты, как бетафит, самарскит, самирезит, содержат до 20% UO_2 . Однако их минералогическая индивидуальность, существование редкоземельных структурных аналогов этих минералов позволяют с большим основанием относить их к категории минералов урансодержащих, тем более что вхождение урана в структуру танталониобатов подчиняется общим закономерностям изоморфного вхождения урана в урансодержащие минералы, которые рассмотрены в данной работе.

Среди урансодержащих образований более распространены минералы с низкими (десятые и сотые доли процента) содержаниями урана, и в этом случае до сих пор остаются неясными формы вхождения урана в минерал или связи урана с минералом-носителем. Это относится прежде всего к минералам осадочных пород, в которых уран приурочен главным образом к глинистым образованиям, повеллиту, фосфоритам, органическим веществам. В. И. Вернадский [11] отмечал, что «...основная масса урана в осадочных породах... не образует самостоятельных минералов и находится в „рассеянном состоянии“... Степень изученности форм нахождения... низкая, что связано с рядом чисто методических трудностей...».

За прошедшие с тех пор десятилетия проведен широкий круг исследований, главным образом средствами физико-хи-

мического анализа, с целью получения информации о формах связи урана с органическим веществом и фосфоритами, но, как замечают авторы работы [67, с. 250], вопрос о формах связи урана с органическим веществом является «весьма сложным и пока еще дискуссионным, а существование ураноганических комплексов доказывается косвенными данными и не считается твердо установленным». Продолжают существовать два мнения о форме вхождения урана в фосфориты. Пользуясь средствами геохимического и минералогического анализа, Е. В. Рожкова с соавт. [77], В. А. Успенский [73] приходят к выводу о механической форме связи урана с апатитом фосфоритных образований. Однако не менее распространено мнение об изоморфном вхождении урана в апатит путем замещения кальция [54, 113], сопровождающегося, по мнению Л. Г. Ченцова, замещением (F , OH) на ион O^{2-} или P на Si . Идеи изоморфного вхождения урана в апатит живы и сейчас [73], в то же время отмечается, что «...о форме нахождения урана в слоистых силикатах ... трудно судить с достаточной степенью уверенности» [12, с. 959].

Рентгенографические методы далеко не всегда дают однозначный ответ на поставленный вопрос. Необходимы прямые методы получения объективной информации о форме нахождения урана в урансодержащих минералах типа фосфоритов, органических образований, апатитах, повеллитах, кальцита и других минералах, в которых уран «рассеян» и содержание его низко. Одним из таких методов является осколочная, или трековая, радиография, развитая в работах И. Г. Берзиной [73]. Однако этот метод дает представление о пространственном распределении урана в минеральной (или рудной) матрице, но не определяет форму нахождения урана. Для выявления изоморфного вхождения урана в минералы при рассматриваемых низких его содержаниях требуется привлечение прецизионных методов определения структурных параметров, для выявления самостоятельных минеральных форм урана и их диагностики — высокоразрешающие методы, обеспечивающие наблюдение выделений размером в десятки ангстрем. Последним требованиям отвечает современная электронная микроскопия с микродифракцией как средством диагностики выявляемых фаз и микроавторадиографией, что позволяет решать одновременно две задачи — оценивать характер распределения урана и проводить микродифракционную диагностику минералов, к которым уран приурочен или которые образует сам. Эта методика обеспечивает выявление фаз, недоступных рентгенографическому анализу из-за их низкого содержания (за пределами чувствительности метода) и высокой степени дисперсности их выделений, и позволяет решить вопрос о форме связи урана с минералом или рудой. Однако до последнего времени электронная микроскопия не находила применения при изучении

урансодержащих минералов для определения формы вхождения урана в них.

Сказанное выше позволяет определить основной круг задач, подлежащих решению в настоящее время. Главной задачей явился кристаллохимический анализ минералов урана с целью выявления общих закономерностей их строения, связи кристаллической структуры и состава, что должно обеспечить основу для выделения тех или иных минеральных видов, уточнить их кристаллохимические формулы, т. е. способствовать упорядочению номенклатуры, выявить взаимосвязь минералов, их структурное родство и различие, создать основы кристаллохимической классификации урановых минералов. Нерешенность вопроса о номенклатуре минералов урана имеет своим следствием как неоправданно завышенное число минеральных видов в одних группах минералов (гидроокислы уранила), так и существование под одним наименованием нескольких минеральных видов (например, фосфуранилит). Этому способствует отсутствие в ряде случаев надежных кристаллохимических формул, уточнение которых обеспечивается решением кристаллических структур минералов.

Элементарная диагностика минералов урана, особенно минералов уранила, сталкивается с серьезными трудностями, так как даже для одного минерального вида в справочной литературе можно встретить разнообразные и нестабильные структурные параметры, объяснить которые вариациями состава нельзя. Выяснение природы этого факта, возможной связи изменений структурных параметров с условиями образования минерала также является задачей кристаллохимического анализа.

Обращает на себя внимание различная изоморфная емкость минералов уранила, что имеет своим следствием разнообразие составов одних групп минералов и высокую стабильность составов минералов других, например многочисленность гидроокислов уранила и весьма ограниченное число силикатов уранила. Выяснение причин этого явления также относится к категории кристаллохимических задач.

Кристаллохимия должна объяснить различную гидратируемость минералов уранила, связав ее с их строением.

Целесообразно рассмотреть и закономерности вхождения металла в урансодержащие минералы, в которых уран не является минералообразующим компонентом. Характер связи урана с этими объектами весьма разнообразен, и в ряде случаев эта связь является структурной, что и позволяет рассматривать вопрос о форме вхождения урана в урансодержащие минералы с позиций кристаллохимии.

Решение перечисленных задач должно обеспечить такую методику диагностики минералов урана, которая позволит выявить тонкие черты их строения, способные давать информацию

об условиях образования минерала, т. е. информацию генетическую.

Экспериментальная часть работы выполнена на большом числе проб минералов, любезно предоставленных в распоряжение автора Е. В. Копченовой, К. В. Скворцовой, Г. А. Тархановой и В. Г. Кругловой, совместно с которыми впервые описан и кристаллохимически изучен ряд новых минералов или минеральных разновидностей.

Урансодержащие минералы представлены сложными окислами — титантанталониобатами, в течение нескольких лет изучавшимися автором на материале А. И. Гинзбурга и С. А. Горжевской, редкоземельными силикатами, минералогическое изучение которых выполнялось И. Т. Александровой, урансодержащим апатитом, повеллитом, битумными образованиями, переданными автору А. Н. Полушкиной, С. Д. Левиной, В. А. Успенским.

Трудность или просто невозможность выделить мономинеральные фракции минералов уринала в количествах, достаточных для проведения их комплексного анализа, теснейшее прорастание нескольких урановых минералов, исключающее отнесение результатов химического анализа к одному минералу и не позволяющее уверенно говорить о связи тех или иных структурных изменений с изменением состава минерала, особенно при изучении политипных или полиморфных разновидностей, изоморфизма и сущности так называемых урановых слюдок, потребовали кристаллохимического изучения синтетических аналогов минералов уринала.

Синтез минералов и их химическое исследование выполнены И. Г. Жильцовой. Синтез проводился гидротермальным путем при взаимодействии растворов, содержащих компоненты синтезируемой фазы (уксуснокислый уринил, аммонийные со-ли и т. п.), или путем воздействия соответствующих растворов на простые окислы урана, главным образом природный настурин, или на ранее синтезированные минералы уринала.

Основными методами экспериментальных исследований урановых и урансодержащих минералов являлись рентгенографический (метод порошка, дифрактометрия) и рентгеноструктурный анализ монокристаллов, термография, электронная микроскопия с микродифракцией, дополнительно использовались инфракрасная спектроскопия для подтверждения структурных положений и люминесценция как средство выявления и диагностики минералов при низких содержаниях урана.

Особенности экспериментального изучения урановых и урансодержащих минералов, связанные в первом случае с трудностью выделения мономинеральных фракций в достаточном для анализа количестве и во втором с низкими содержаниями урана, потребовали совершенствования методов анализа. Заслуга в этом деле принадлежит В. Т. Дубинчуку, развивающе-

му методы микроавторадиографии с микродифракционной диагностикой объектов, Л. И. Рыбаковой, разработавшей методику получения термографических кривых (ДТА) и кривых дифференциального термоанализа и термогравиметрии (ДТГ) из микронавесок, Б. С. Горобцу, развивающему методы диагностики урановых минералов по их низкотемпературным спектрам люминесценции.

В последующих главах изложен фактический материал по трем самостоятельным разделам кристаллохимии минералов урана: минералы четырехвалентного урана, уранила и ураноодержащие минералы, дан анализ литературных и вновь полученных данных. В каждом разделе выделены классы соединений, принятые в минералогии. В пределах классов выделяются кристаллохимические группы на основании изоструктурности или гомеотипии входящих в группу минералов. Последовательность описания классов определяется в большей мере распространностью минералов и степенью их изученности, особенно в разделе минералов уранила, так как классификация их по типу уранил-анионных построек, или по уранил-анионному отношению в слое, или, наконец, по координационному числу уранил-иона привела бы к разрыву материала одного класса.

Кристаллохимия минералов каждого класса или подкласса рассматривается в последовательности: номенклатура, кристаллохимические группы; в пределах кристаллохимических групп — кристаллическая структура, политипия и полиморфизм, изоморфизм катионный и анионный, гидратируемость, термография, люминесценция, выводы по классу.

При описании минеральным видом считалось твердое естественное образование с индивидуальными кристаллической структурой и составом, минеральной разновидностью — естественное образование, производное по своему составу от минерального вида, отличающееся дефицитом катионов, изоморфными замещениями, степенью гидратированности, или степенью упорядоченности в размещении ионов, молекул воды, уранил-анионных слоев без существенного изменения кристаллической структуры.

Кристаллохимический анализ экспериментального материала по группам минералов и их классам позволил установить общие закономерности строения минералов урана, связав его с составом и условиями образования, и предложить их кристаллохимическую классификацию (см. гл. 5).

Учитывая наличие обширного справочного материала по минералогии урана [15, 55, 56, 92, 163], который содержит оптические и кристаллографические характеристики минералов, данные об их физических свойствах (цвете, плотности), распространности в природе и происхождении, автор во избежание повторений ограничивает описание минералов урана

их кристаллохимической характеристикой, восполнив пробел, имеющийся в указанных изданиях.

Поскольку результаты исследования титантанталониобатов изложены в монографии [18], а результаты исследования редкоземельных силикатов опубликованы в сборнике [75], в данной работе им уделено несколько меньшее внимание.

Автор приносит искреннюю благодарность за предоставленный для исследования материал и помочь в работе всем названным выше минералогам, за непосредственную помощь в проведении работы и обсуждение ее результатов И. Х. Мороз, В. Т. Дубинчуку, Л. И. Рыбаковой, А. А. Валуевой, Д. П. Шашкину, А. М. Урмановой, Н. Г. Беляевской, Е. Г. Умновой, А. Н. Волковой, Н. И. Черновой, М. Г. Соковой, Б. С. Гробцу.

Ограниченнность объема книги не позволила автору привести в ней диагностические рентгенографические характеристики минералов и их спектры люминесценции. Первые будут подготовлены в форме самостоятельного издания, вторые см. в работе [19].

УРАН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кристаллохимия — наука о строении вещества, о пространственном распределении атомов, ионов, молекул, об их взаимосвязи и характере этой связи, т. е. наука о кристаллической структуре вещества, определяющей его свойства.

Кристаллическая структура определяет индивидуальность минерального вида, его кристаллохимическую формулу, физические и химические свойства, родство минералов или их различие и является основой для классификации минералов. В свою очередь, формирование конкретной кристаллической структуры определяется как физико-химическими условиями минералообразования, так и размерами и свойствами строящих ее единиц — атомов, ионов, молекул, свойствами, проявляющимися в типе связи, в образовании тех или иных комплексов в структуре. Индивидуальность свойств элемента ведет к формированию его соединений со специфическими кристаллическими структурами, сходство ионов приводит к образованию изоструктурных или гомеотипных фаз. Известны проявления амфoterности элементов, когда элемент выступает в структуре в роли и катиона, и анионообразователя (например, алюмосиликаты и силикаты алюминия). При этом может изменяться координационное число иона, но по существу он остается катионом. Может меняться валентность элемента (Ce^{3+} и Ce^{4+}), что ведет к более или менее значительным изменениям структуры, формированию кристаллических структур того же или другого типа. Наиболее ярким проявлением индивидуальности свойства одного элемента в различных валентных состояниях, свойства, определяющего характер создаваемых кристаллических построек, является уран.

Одной из особенностей урана как химического элемента является его способность образовывать ионы различной валентности. Строение внешней электронной оболочки атома урана $5f^36d7s^2$ позволяет элементу иметь валентность +2, +3, +4, +5 и +6; в каждом состоянии элемент создает свой, только ему свойственный тип соединений. В природных условиях, т. е. в условиях относительной стабилизации состояния элемента, образуются и существуют соединения U^{4+} и U^{6+} . Они наиболее распространены и среди синтетических соединений. По своим свойствам эти два иона одного элемента весьма различны, а

U^{6+} не имеет своих аналогов, исключая трансурановые $5f$ -элементы, не встречающиеся еще в природных условиях. Различия ионов U^{4+} и U^{6+} столь велики, что каждый из них образует специфическую по кристаллическому строению группу соединений, и это, ограничиваясь соединениями природными, позволяет говорить о кристаллохимии минералов четырех- и шестивалентного урана.

Действительно, уран в четырехвалентном состоянии образует узкий круг минералов, в которых широко развито замещение урана торием и редкоземельными элементами. В свою очередь, сам U^{4+} изоморфно входит в кристаллические структуры, замещая торий и редкоземельные элементы. Способность U^{4+} окисляться до U^{6+} постоянно приводит к образованию в минералах U^{4+} примеси элемента в окисной форме. Однако появление U^{6+} в этих минералах ведет к нарушениям и искажениям их кристаллической структуры вплоть до полного разрушения и аморфизаций. Это позволяет утверждать, что присутствие U^{6+} в минералах U^{4+} возможно, но противоестественно: он является лишь продуктом окисления самого минерала.

Уран в шестивалентном состоянии образует широкий спектр синтетических фаз и минералов. Однако он не замещается ни одним из катионов и не входит изоморфно в структуры других элементов. Эта специфика U^{6+} связана с его склонностью к образованию ковалентной связи с двумя атомами кислорода уранильного комплекса UO_2^{2+} , проявляющего свойства катиона, уже одни размеры которого исключают его взаимозамещение с другим катионом. Именно уникальная способность U^{6+} создавать специфический ион уранила определяет индивидуальность его соединений. Возможно, это стремление U^{6+} к теснейшей связи с двумя атомами кислорода проявляется в искажениях кристаллических структур минералов U^{4+} при их окислении.

Сопоставление некоторых параметров U^{4+} и U^{6+} (ионные радиусы 0,97 и 0,80 Å, электроотрицательность 1,4 и 1,8) не обнаруживает больших контрастов в свойствах этих ионов и заставляет связывать различное их поведение и строение их соединений с активностью валентных электронов, с использованием свободных подуровней для связи с другими элементами и с широким участием в связях с анионами f -электронов относительно глубоких уровней.

U^{4+} — типичный катион, аналог тория и редких земель с ионным характером связей в кислородных соединениях и большим координационным числом (8 и 6).

U^{6+} , как правило, образует уранил-ион, специфический как по своему содержанию, так и по форме. Этот комплексный ион состоит из атома урана и двух атомов кислорода, что при ковалентной связи и допустимом при этом максимальном удалении атомов кислорода друг от друга придает ему линейный

характер. Экспериментально установленные межатомные расстояния U—O в ураниле в среднем равны 1,9 Å при отклонении как в сторону увеличения, так и в сторону сокращения. Эти расстояния значительно меньше суммы ионных радиусов U^{6+} и O^{2-} , равной 2,12 Å ($0,80 + 1,32$), что свидетельствует о ковалентном характере связи U—O в ураниле. Линейный комплексный уранил-ион имеет размер, который определяется

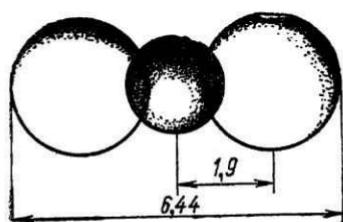


Рис. 1. Схема строения уранил-иона

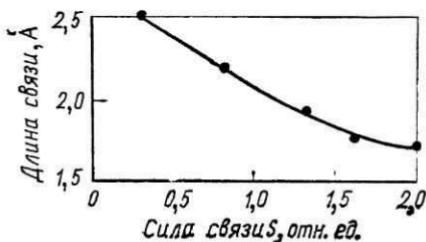


Рис. 2. График зависимости межатомного расстояния (длина связи) U—O в экваториальной плоскости уранила от силы связи [281]

размерами двух ионов O^{2-} и U^{4+} , так как два электрона уран отдает на экваториальные связи, т. е. $1,32 \cdot 2 + 1,90 \cdot 2 = 6,44$ Å (рис. 1).

Ранее принимались полная нейтрализация ионов кислорода этой связью и концентрация заряда иона уранила $2+$ в его экваториальной плоскости, перпендикулярной оси уранила. Последние исследования показали, что форма уранила может отклоняться от прямолинейной, а ось уранила — находиться под углом к плоскости расположения ионов урана. Эти факты указывают на определенную электростатическую связь уранильных кислородов с другими катионами структуры. Вероятно, можно говорить о неполном насыщении кислорода электронами урана, о частичном перераспределении заряда таким образом, что кислород уранила остается в некоторой степени электроотрицательным ионом, идущим на связь с другими катионами. За счет этого перераспределения зарядов усиливаются связи уранила с экваториальными лигандами. Последние в различной степени способны «перетягивать» заряд уранила на себя, усиливая или ослабляя связи U—O в ураниле и, как следствие, сокращая или увеличивая расстояния U—O. Захареасен [280, 281] сопоставил расстояния U—O в ураниле различных соединений, т. е. связанном с различными лигандами, и построил график зависимости расстояния U—O от силы связи (рис. 2). На силу связи кислорода с ураном оказывают влияние характер окружающих его ионов или комплексов, характер иона-комплексообразователя, координацион-

ное число уранила. Несомненен факт изменения линейных размеров уранила как следствие его экваториальных связей и способности образовывать не только связи экваториальные.

При полной реализации ковалентной связи $U-2O$ ион уранила имеет заряд $2+$, сконцентрированный в экваториальной плоскости иона. Следствием является образование «вторичных» связей уранила с различными лигандами в экваториальной плоскости, как правило, перпендикулярной оси уранила. Эта связь преимущественно ионная, хотя в частных случаях может носить ковалентный характер. Примером последней является одна из модификаций окисла UO_3 , в которой ион U^{6+} окружен по октаэдру шестью ионами кислорода; все шесть связей $U-O$ в равной мере ионно-ковалентны, аналогичны; расстояния $U-O$ равны, но не минимальны ($2,08 \text{ \AA}$). Однако считать эти связи типично уранильными [48] нельзя: при таких связях уран отдает каждому соседнему кислороду только по одному электрону, второй электрон кислород заимствует уже у другого атома урана. Связь носит ковалентный характер, но она отличается от связи урана с двумя атомами кислорода в соединениях уранила с различными лигандами.

В большей части соединений уранила его ближайшими соседями являются ионы O^{2-} , OH^- , F^- и Cl^- как самостоятельные анионы или агенты анионных комплексов. Минералы уранила представлены только гидроксилкислородными соединениями, кроме фторсодержащего шрекингерита. Расшифровка кристаллических структур показала, что координационное число уранила может быть равно 4, 5 или 6 при стремлении лигандов к компланарности, расположению в плоскости, перпендикулярной оси уранила. Поскольку число 5 не является «кристаллографическим», долгое время принималось, что допустима только координация 4 и 6. Анализ имеющихся на сегодня расшифровок кристаллических структур минералов и синтетических фаз уранила показывает, что примерно в 30% из них координационное число равно 4 при таком же количестве структур с координационным числом 6, а координационное число 5 преобладает (40%).

Эти факты можно объяснить, проведя геометрический анализ: для стабильности кристаллической структуры ионы в ней должны соприкасаться, т. е. расстояния между ними должны равняться сумме ионных радиусов. На рис. 3 показано окружение ионами кислорода иона уранила при координационном числе 4 (по квадрату), при 5 — (по пентагону) и при 6 — (по гексагону). В первом случае при расстоянии $U-O$, равном сумме их ионных радиусов ($2,12 \text{ \AA}$), сторона кислородного квадрата равна примерно $3,0 \text{ \AA}$, что определяет расстояние $O-O$, значительно превышает сумму ионных радиусов двух O^{2-} и делает структуру рыхлой. При координационном числе 6 все координирующие U^{6+} ионы кислорода не могут, находясь

дясь в одной плоскости, соприкасаться с катионом. Для последнего в то же время создается полость, по размерам намного превышающая его: шесть O^{2-} , расположенных в соответствии с законом плотнейшей упаковки, в которой пропущен один «шар» размером в оптимальном для структуры случае 1,32 Å. Ионный радиус U^{6+} не обеспечивает необходимых для стабильности структуры контактов ионов. Экспериментально показано,

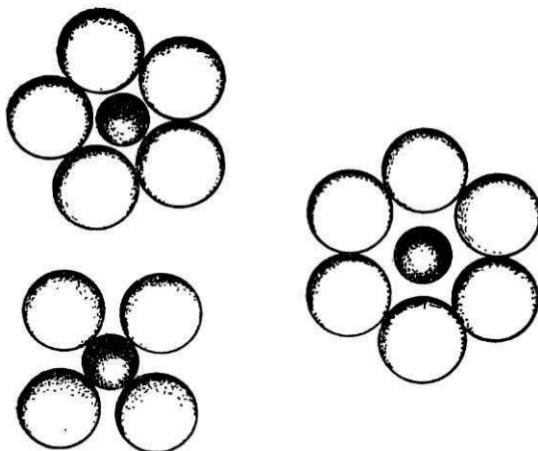


Рис. 3. Схема относительного расположения ионов урана и кислорода в экваториальной плоскости уранила при различной его координации (соотношения размеров ионов соблюдены)

что альтернативой является «гофрировка» кислородного кольца вокруг иона U^{6+} путем подъема двух или трех из шести ионов кислорода и опускания остальных относительно экваториальной плоскости уранила.

На примере кристаллической структуры натриевого уранилацетата [281] найдено, что гофрировка ведет к уменьшению расстояния $U-O$ (лиганды) до 2,50 Å, а расстояния $O-O$ в кольце — до 2,50 Å. Если первое приближается к сумме ионных радиусов U^{6+} и O^{2-} , то второе свидетельствует о смещении ионов O^{2-} от экваториальной плоскости.

Координация уранила пятью ионами кислорода является оптимальной в отношении согласования упаковки ионов и их размеров. Это демонстрирует кристаллическая структура синтетического цезиевого безводного аналога карнотита [118], где при пентагональной координации уранила практически в одной плоскости располагаются пять ионов кислорода при расстоянии $U-O$ в среднем 2,32 Å и $O-O$ — 2,73 Å, что близко к сумме ионных радиусов и делает структуры с подобными ко-

ординационными полиэдрами более стабильными и достаточно широко распространенными. Эванс так резюмирует данные по координации уранила: «...(1) уранил-группа может быть координирована 4,5 или 6 атомами кислорода в ее экваторе при сильной тенденции к компланарности атомов; (2) 4- и 5-координации являются геометрически стабильными, допускающими сближение кислорода на оптимальное расстояние в плоскости «без тесноты»; (3) стабильная 6-координация может встречаться, когда атомы кислорода находятся под влиянием анионных групп, которые могут очень сблизить их; (4) когда изолированные атомы кислорода (или гидроксила) введены в 6-координацию уранила, они отходят от экваториальной плоскости в «гофрированную» конфигурацию в стремлении стабилизировать структуру; (5) связь между двумя уранильными группами может образовываться одним или двумя гидроксилами, фтором или кислородом, но не может осуществляться молекулами воды. Две или три уранил-группы (но не более) могут быть связаны одним общим атомом...» [152, с. 155].

Выдвинутые Эвансом положения относительно координации уранила, как и установленная Захареасеном зависимость межатомного расстояния от силы связи уранила, находят подтверждение в эксперименте. Однако они несколько упрощают кристаллохимию минералов уранила. Несомненны факты значительной нейтрализации уранильных кислородов, что имеет своим следствием ослабление связей в направлении оси уранила, зависимость длины уранильной связи от экваториальных лигандов, преимущественно слоистый характер кристаллических структур соединений уранила. Со временем появления работ Захареасена и Эванса накоплен дополнительный экспериментальный материал, который позволяет обнаружить ряд отклонений от постулированных положений, например нелинейность иона уранила, связь уранильных кислородов с другими катионами, влияние этих катионов на размер уранил-иона (расстояние в нем U—O) и далеко не всегда слоистый характер кристаллических структур минералов уранила. Как ранее установленные закономерности в строении и свойствах уранила, так и выявленные позже отклонения от них являются тем фундаментом, который определяет свою кристаллическую постройку минералов уранила и ее отличие от построек минералов четырехвалентного урана.

Рассматривая ближайшее окружение уранила, Эванс [152] говорит прежде всего о строении уранильного слоя в ряде соединений — электронейтрального слоя $\text{UO}_2(\text{OH}_2)$, UO_2CO_3 и т. д. Однако в большинстве соединений уранила координация его создается ионами кислорода комплексных анионов $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ и др. Соотношение содержания в уранил-анионном слое этих групп и ионов уранила создает определенный отрицательный заряд слоя; слой выступает как бесконеч-

ный двумерный анион. Заряд слоя компенсируется межслоевым катионом, в роли которого чаще всего выступают щелочные и щелочноземельные элементы: K, Na, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, а также Al, Pb, Fe, Th. Заряд слоя, как правило, невелик и требует ограниченного числа компенсирующих его катионов, а межслоевые полости значительны и не заполняются нацело этими катионами. Как следствие, в межслоевом пространстве появляется различное число молекул воды. Молекулы воды появляются в структуре уранильных соединений даже при электронейтральности слоя и служат своего рода посредником в передаче энергии остаточной связи между слоями. При наличии катиона молекулы воды координируют его, увеличивая эффективный ионный радиус и распространяя более равномерно на большие объемы эффективный заряд, что приобретает особое значение при низком содержании катиона. Однако молекулы воды могут и не контактировать непосредственно с катионом, а являться передатчиком заряда от слоя к слою благодаря дипольности своих молекул. При большом содержании воды, определяемом условиями образования и существования минерала, в структуре может находиться и слабо связанная со слоем вода. По результатам исследования [238], вся вода в межслоевом пространстве образует единый более или менее стройный двумерный пакет, симметрия которого будет, повидимому, зависеть от характера связи со слоем, с межслоевым катионом, от размера и заряда последнего.

В кристаллохимические формулы минералов уранила часто вводят ион оксония только для компенсации заряда слоя при недостатке межслоевого катиона. Никаких экспериментальных данных, подтверждающих присутствие в структуре оксония, нет. В то же время известны «бескатионные» водородные разновидности минералов: водородный отенит, водородный ураноспинит и т. п. Сильные водородные связи могут вызывать деформацию молекул воды и имитацию иона оксония.

Как отмечено выше, наиболее ярко выраженным своеобразием соединений уранила является слоистость кристаллических построек, что проявляется в более или менее совершенной спайности минералов уранила. Слоистый характер структуры, в свою очередь, является предпосылкой для образования полигипных и полиморфных разновидностей среди минералов уранила, на возможность которого указывалось в работе [142] при изучении резерфордина. Под политипией понимается образование структур, различающихся укладкой однотипных уранил-анионных слоев, под полиморфизмом — модификация самого уранил-анионного слоя. Как отмечено выше, уранил-анионный слой может иметь определенный заряд, но может быть и электронейтральным. Последнее имеет своим следствием связь между слоями только за счет слабых вандерваальсовых сил, что приводит к относительно легкому смешению слоев

друг относительно друга, нарушению трехмерного порядка в кристаллической структуре соединения, ее разупорядочению.

В кристаллических структурах минералов уранила приходится встречаться с явлением разупорядоченности или «порядка — беспорядка» и другого рода, а именно: если уранил-анионный слой — основа кристаллической постройки минералов уранила — несет заряд, как правило, отрицательный, то в роли компенсатора выступает межслоевой катион. При наличии в межслоевом пространстве большего числа возможных позиций, чем число катионов, последние могут статистически расселяться по всем возможным позициям, т. е. разупорядоченно. С характером расселения катиона связано и положение координирующих его молекул воды, ажурная постройка которой также изменяет свой характер и дает основание говорить о разупорядоченности в структуре молекул межслоевой воды.

Однако явления разупорядоченности, с которыми приходится встречаться в кристаллохимии минералов уранила, отмечаются не только в этой группе минералов. Разупорядоченность имеет место и среди минералов четырехвалентного урана, склонных к метамиктным превращениям, характеризующимся смещением ионов со своих позиций под влиянием частиц — продуктов радиоактивного распада урана и нарушением тем самым трехмерного порядка кристаллической структуры. Создается впечатление, что термин «разупорядоченность» применяется для определения различных явлений. Однако это явления по существу одного типа и относятся к нарушению строгой трехмерной периодичности, определяющей кристаллическую структуру минерала, отступления от которой приводят к изменениям свойств минерала вообще, а минералов урана в особенности.

Выше приведено высказывание В. И. Вернадского о широком распространении урана в рассеянном состоянии. Речь в этом случае идет об относительно низких содержаниях урана в породах без проявления собственных урановых минералов. Остается открытым вопрос о форме связи этого рассеянного урана с минералом-носителем. Последний принято относить к категории урансодержащих минералов, в которых уран находится либо в виде изоморфной или очень тонкой механической примеси собственных урановых соединений, либо в сорбированном состоянии [55]. Учитывая описанную выше индивидуальность уранила, следует сделать вывод, что изоморфной примесью может быть только U^{4+} , способный довольно широко замещать торий и редкие земли и, предположительно, Ca, Sr, Ba, Pb. Изоморфный уран может быть выявлен по корреляции его содержания с замещаемым им ионом, а также по изменению структурных параметров, сопутствующему замещению. Вместе с тем U^{4+} может и не входить в кристаллическую структуру минерала-носителя, и тогда формой его рассеяния

должны становиться самостоятельные минеральные образования в различной степени дисперсности. Однако прямых доказательств существования такого рода образований до последнего времени не было, косвенные же свидетельства не выводили эту форму рассеяния четырехвалентного урана из разряда гипотез. В то же время недоступность изоморфного вхождения в кристаллические структуры для иона уранила оставляет для него две возможности находиться в минерале-носителе: механическая примесь собственных минералов уранила или сорбция. Последней благоприятствуют явно выраженная склонность уранила к гидратации, стремление окружить себя если не ионами гидроксила, то хотя бы молекулами воды с образованием аквакомплекса. Это объясняет тяготение уранила к образованиям типа опала, глинистым минералам — слоистым силикатам, межслоевое пространство которых богато OH-ионами и молекулами воды, но оставляет сомнение в форме вхождения урана в такие минералы, как апатит, повеллит, кальцит и пр. Тот факт, что все это минералы кальция, ионный радиус которого близок к r_i U⁴⁺, породило убеждение, что в радиоактивных апатитах, кальцитах и повеллитах уран изоморфно замещает кальций. Однако большая часть этих положений пока вызывает сомнение. В работе [43] показана механическая связь урана с апатитом в костных остатках и органических образованиях, в которых встречены самостоятельные минералы урана в высокодисперсной, рассеянной форме.

Говоря об уране в минералах, нельзя обойти молчанием вопрос о метамиктном состоянии прежде всего потому, что именно содержание радиоактивных элементов является одной из причин метамиктизации минералов.

Не рассматривая подробно причинно-следственной связи явлений, приводящих к метамиктизации минерала [17, 68, 214, 217, 220], отметим лишь ее сущность. Эксперименты по искусственноому облучению различных минеральных объектов позволяют однозначно принять, что метамиктным является состояние разупорядоченности ионов в кристаллической структуре твердого тела в результате смещения ионов (атомов) под влиянием бомбардирующих частиц. Для выбивания иона (атома) с его позиции необходима энергия порядка 5 кэВ. В естественных условиях источником этих энергетических потоков являются радиоактивные элементы, из продуктов распада которых существенные смещения атомов могут вызвать лишь тяжелые α -частицы. Метамиктное состояние характерно для минералов U⁴⁺ и минералов «немолодых». Оно не наблюдается у минералов уранила, но широко развито у титанатов, силикатов, сложных окислов. Оно должно было бы проявляться и у простых окислов урана (уранинит). В литературе [25, 145] можно встретить описания метамиктного уранинита. Однако нельзя забывать, что для минералов U⁴⁺ процесс радиоактивного распада

не только является источником α -частиц, но и приводит к исчезновению в структуре катиона U^{4+} и образованию свинца; образованию свободных ионов кислорода, стимулирующих процесс самоокисления минерала, изменению самой структуры в связи с появлением в ней иона уранила. Перечисленные явления связаны только с радиоактивным распадом, но имеют своим следствием такие нарушения кристаллической структуры, которые не являются эквивалентом смещений ионов с запасанием потенциальной энергии (энергия Вигнера), высвобождающейся впоследствии при прокаливании минерала (рекалесценция), т. е. не являются процессами, аналогичными процессу метамиктации минералов. Дополненный окислением урана кислородом воздуха процесс радиоактивного распада ведет к разрушению минерала, что само по себе требует затрат энергии; запаса энергии, свойственного минералам в метамиктном состоянии, простыми окислами урана не создается. Поэтому уранинит неметамиктен, уран сам разрушает созданные им структуры. Простым окислам урана более свойственно разрушение, чем метамиктация. Уже в более сложных по составу окислах и силикатах с относительно меньшим содержанием урана, чем в простых окислах, радиоактивная потеря урана переносится не так тяжело, и у минералов этой группы (коффинита, браннерита) наблюдаются метамиктные состояния, предшествующие разрушению минерала.

Дальнейшее усложнение состава минерала и снижение содержания в них урана, переход к урансодержащим минералам стимулируют развитие метамиктации в большей мере, чем непосредственное разрушение минерала в результате радиоактивного распада одного из компонентов структуры.

МИНЕРАЛЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА

Минеральные виды, образуемые четырехвалентным ураном, весьма малочисленны, но в то же время довольно разнообразны по своему составу. Это позволяет объединить минералы четырехвалентного урана в пять самостоятельных классов: 1) простые окислы; 2) сложные окислы урана и молибдена (молибдаты урана); 3) сложные окислы урана и титана (уранотитанаты); 4) силикаты; 5) фосфаты.

1. ПРОСТЫЕ ОКИСЛЫ

В минералогии простые окислы урана представлены уранинитом, настураном и урановыми чернями. Кристаллохимически выделение среди простых окислов трех минеральных видов необоснованно, поскольку базируется прежде всего на морфологии указанных окислов урана: явно кристаллический — уранинит; коломорфный — настуран; порошковатый, сажистый — урановая чернь. Это дало основание Керру [196] предложить для всех трех минералов одно название — уранинит. Однако различие условий образования перечисленных окислов урана находит свое выражение не только в форме их выделения, но и в некоторых особенностях состава и свойств. Так, для высокотемпературного уранинита более характерны изоморфные примеси (торий и редкоземельные элементы), хотя они отмечены и для настуранов; различна устойчивость к окислению — присутствие в кристаллической структуре уранинита ионов тория тормозит окисление минерала, в то время как высокая степень дисперсности настурана способствует его окислению; процесс естественного окисления ведет к изменению ряда свойств минералов — снижению твердости, отражательной способности, плотности и пр., что наиболее явно проявляется у настурана. Появление в кристаллической структуре окисла как следствие процесса окисления U^{6+} ведет к ее нарушениям и диспергации минерала [85], превращая его в порошковатые разности — черни. При этом не рассматриваются так называемые регенерированные черни с индивидуальной дифракционной картиной, исследование которых показало, что эта дифракционная картина обусловлена кристаллизацией коффинита.

Таким образом, генетические различия уранинита, настурана и урановой черни не выходят за рамки внешних типоморф-

ных признаков и не являются основанием для выделения из числа простых окислов трех самостоятельных минеральных видов. Ниже будут даны дополнительные подтверждения, что простые окислы представляют один минеральный вид — уранинит, идеализированный состав которого отражает формула UO_2 . Природные образования никогда не имеют такого состава, и кристаллохимическая формула простых окислов урана представляется обычно в минералогии как (U^{4+} , U^{6+} , Th , TR ,

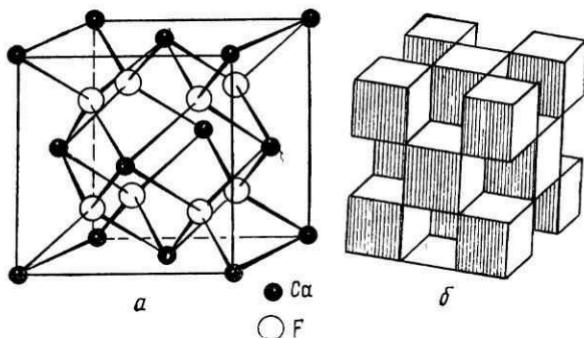


Рис. 4. Кристаллическая структура уранинита в «шариковой» (а) и полиэдрической (б) формах

Pb) O_x , где значение x варьирует практически от 2 до 3. Однако U^{6+} является продуктом окисления (и самоокисления минерала), Pb — продуктом главным образом радиоактивного распада и лишь Th и TR — изоморфными примесями, содержание которых определяется условиями образования минерала. Приведенная формула отражает «валовый» состав измененного во времени первичного окисла урана.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура уранинита [174] относится к типу флюорита (рис. 4) с размером кубической элементарной ячейки окисла идеального состава $a=5,48 \text{ \AA}$ и $Z=4$. В вершинах и гранях элементарного куба находятся ионы U^{4+} , в центре каждого октанта — ионы кислорода. По мере окисления урана элементарная ячейка уменьшается, достигая в отдельных случаях [8] предельно низкого значения $5,34 \text{ \AA}$. Уменьшение элементарной ячейки может быть следствием ряда процессов, среди которых основными являются замещение (в определенных пределах) U^{4+} на U^{6+} , т. е. на ион меньшего размера, радиоактивный распад урана с образованием и последующим выносом (см. ниже) радиогенного свинца, что ведет к созданию катионных «дырок», и, наконец, вынос U^{6+} как иона, нарушающего кристаллическую структуру окисла с образованием опять-таки дырочных, дефектных структур. Возможность образования таких «дырочных» структур

окислов обнаружена на материале И. М. Воробьева, который синтезировал окислы урана в автоклаве в восстановительной среде при 1000 атм. При 200—300° С образуется кубическая фаза с $a=5,38$ Å, увеличение температуры до 500—600° С ведет к образованию фаз с более высокими значениями $a=5,45$ Å.

Приведенные факты показывают, что размер элементарной ячейки окисла является функцией ряда факторов и не может непосредственно аппроксимироваться только со степенью окисленности минерала, его составом, соотношением в нем U^{4+} и U^{+6} или возрастом, связываемым с содержанием радиогенного свинца, как это делается в ряде работ [46, 47, 274, 275].

По мере окисления урана в структуре окисла пара ионов кислорода смещается в сторону образовавшегося U^{6+} в стремлении создать характерный для U^{6+} ион уранила UO_2^{2+} , и реальная структура минерала становится менее симметричной. По мнению авторов работы [44], элементарная ячейка из гранецентрированной становится примитивной. Возможно, именно такого рода смещения ионов в структуре уранинита являются причиной отсутствия у минерала спайности, характерной для структур типа флюорита.

Накопление в уранините U^{6+} в процессе окисления минерала ведет к изменению его состава от UO_2 до UO_3 и позволяет высказывать предположения [44] об образовании в этом процессе ряда окисных фаз переменного состава и сопоставлять их с гаммой синтетических окислов, каждый из которых имеет свою кристаллическую структуру UO_2 , U_2O_5 [172], U_3O_7 , U_3O_8 [25, 55], UO_3 . Однако рентгеноструктурный анализ не позволяет обнаружить среди природных образований окислы урана с кристаллической структурой, отличной от структуры UO_2 ; наблюдается лишь уменьшение размеров элементарной ячейки, искажение структуры и повышение степени дисперсности окисла. Два последних явления находят отражение в расширении рефлексов рентгенограмм. Допустимые пределы сокращения параметров элементарной ячейки могут быть рассмотрены и чисто геометрически (стериически). Ранее этот предел определялся величиной $a=5,37$ Å; выше было отмечено, что обнаружен природный окисел урана с несовершенной кристаллической структурой и параметром ячейки $a=5,34$ Å.

По известной зависимости $a=f(x)$ такой окисел должен иметь $x=2,8$, т. е. соответствовать урановым черням или кубическому окислу состава $UO_{2,82}$, синтезированному Уайтом [266]. Однако окисел состава $U_{2,82}$ имеет кристаллическую структуру типа $NaCl$ ($a=4,146$), принципиально отличную от уранинитовой. Минимальный параметр уранинита позволяет предполагать образование «дырочных» структур без существенной перестройки самой структуры, что, очевидно, возможно лишь при замедленном преобразовании природного окисла,

этому могут способствовать ионы-стабилизаторы или особые условия существования и преобразования минерала.

Рассмотрим изменения в структуре UO_2 в процессе окисления: в структуре UO_2 ион U^{4+} окружен 8 ионами O^{2-} по кубу при равенстве всех расстояний $\text{U}-\text{O}$, которые равны $1/4$ телесной диагонали элементарного куба, т. е. $a\sqrt{3}/4$. При $a=5,48 \text{ \AA}$ расстояние $\text{U}-\text{O}$ равно $2,37$, при ранее отмеченном $a=5,36 \text{ \AA}$ — $2,32$, что еще больше суммы ионных радиусов U^{4+} и кислорода ($0,97 + 1,32 = 2,29$ [112]).

Уран, окисленный до U^{6+} , стремится приблизить к себе пару ионов кислорода, что ведет к сокращению двух расстояний $\text{U}-\text{O}$ до $2,08 \text{ \AA}$ (в пределе) при сохранении шести других равными $2,37 \text{ \AA}$ с образованием известного гофрированного шестичленного кольца из ионов кислорода вокруг уранила.

При статистическом характере распределения U^{6+} по структуре уранинита среднее статистическое значение расстояния $\text{U}-\text{O}$ в координационном полидэре U^{6+} равно $(2,37 \times 6 + 2,08 \times 2) : 8 = 2,30$, что уже близко к Σr_i и предполагает случай, близкий к UO_3 , когда $a=5,31 = (\langle \text{U}-\text{O} \rangle \times 4/\sqrt{3})$, и что может являться пределом уменьшения значения a . При таком изменении структур возросшая валентность урана не может компенсироваться внедрением дополнительного кислорода, так как это повлечет за собой увеличение координационного числа уменьшившегося катиона. Более логично представить фазу как дефектную с катионными дырками. Такая дефектная структура может рассматриваться как полиморфная модификация $\text{UO}_{2,82}$. Изменение плотности UO_2 в процессе окисления может быть связано с некоторым уплотнением структуры при уменьшении межатомных расстояний.

В природных условиях при полном окислении урана до U^{6+} окисел становится аморфным. Ни одна из известных среди синтетических окислов форм UO_3 в естественных условиях не образуется (включая U_3O_8 и $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Окислы с составом, близким к $\text{UO}_{2,8}$, еще сохраняют в далекой от совершенства форме кубическую структуру. Уменьшившиеся до $5,34 \text{ \AA}$ параметры элементарной ячейки показывают, что структура (судя по наблюдаемой дифракционной картине) связана не с реликтами исходного окисла (в этом случае наблюдалась бы на общем рассеянном фоне картина исходной по параметру a кубической фазы), а с окислом, который содержит ион меньшего размера или катионные дырки и структура которого вследствие влияния этих факторов крайне несовершенна. Наблюдаемый интервал изменения a обусловлен фактом переменного содержания U^{6+} или катионных дырок в структуре минерала. Статистический характер распределения U^{6+} и катионных дырок по позициям катиона дает уменьшение среднестатистического параметра элементарной ячейки и возможное снижение симметрии до примитивной в пределах кубической сингонии.

Увеличение числа дырочных дефектов приводит к разрушению структуры минерала, а вынос U^{6+} , дополненный гидратацией, к которой уранил проявляет склонность, проникновение по морфологическим дефектам воды ведут к образованию

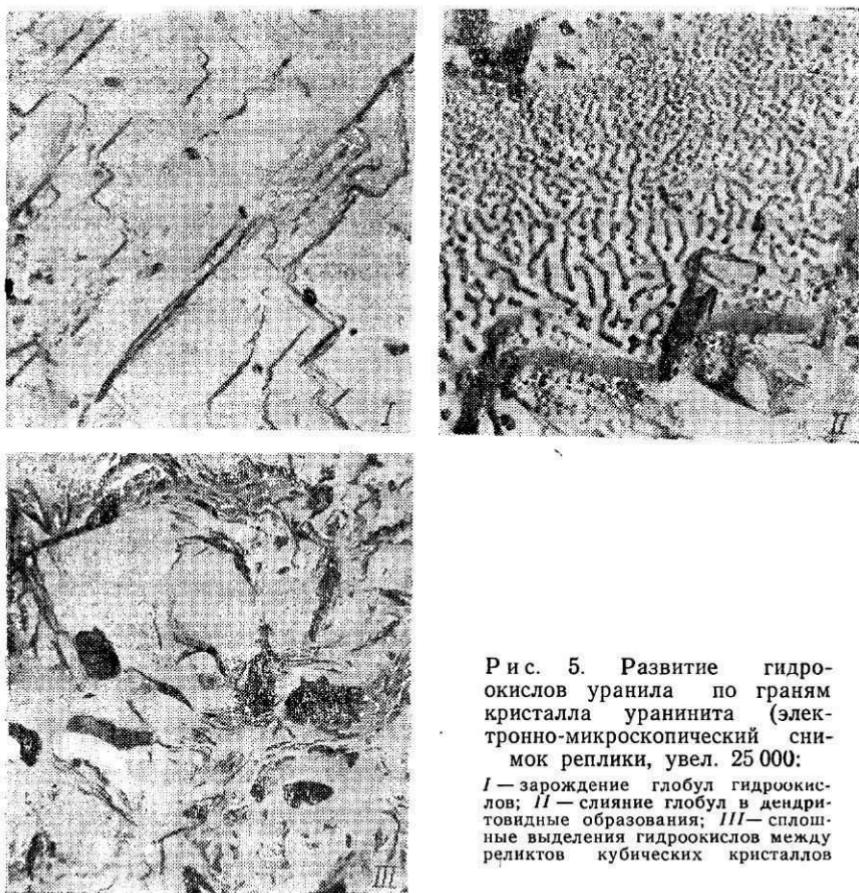


Рис. 5. Развитие гидроокислов уранила по граням кристалла уранинита (электронно-микроскопический снимок реплики, увел. 25 000):

I — зарождение глобул гидроокислов; II — слияние глобул в дендритовидные образования; III — сплошные выделения гидроокислов между реликтами кубических кристаллов

по трещинам и межблоковым поверхностям в кристаллах уранинита, в поверхностных частях кристаллов гидроокислов уранила, что удалось наблюдать при электронно-микроскопическом изучении процесса изменения уранинита. На рис. 5 приведен электронно-микроскопический снимок, иллюстрирующий рассмотренный выше процесс образования гидроокислов уранила по ураниниту из альбититов. Микродифракционные картины позволяют проследить диспергацию исходного окисла, когда даваемая им микродифракционная картина изменяется от то-

чечной (размеры кристаллитов порядка 0,1 мкм) до кольцевой (размеры кристаллитов составляют десятки ангстрем) и, наконец, исчезает при полной аморфизации окисла. Порошковые (кольцевые) картины относятся по существу уже к рентгеноаморфным образованиям, т. е. к черням, но не оставляют сомнений в сохранении этими высокодисперсными окислами

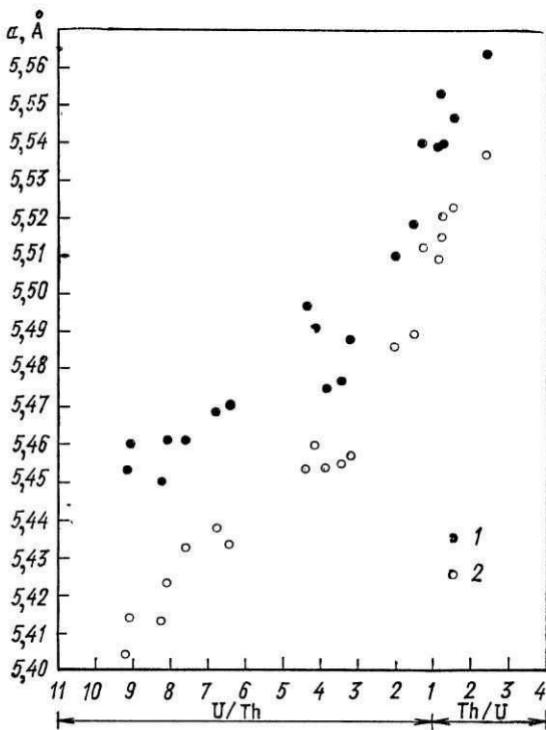


Рис. 6. График зависимости параметра элементарной ячейки a минералов серии уранинит-торианит от отношения в их составе $U : Th$ [254]: 1 — естественные минералы; 2 — минералы после прокаливания при $1000^\circ C$ на воздухе в течение 10 мин

все той же кубической кристаллической структуры типа флюорита. Такую же картину дает гидроастурит, что ставит под сомнение его минеральную индивидуальность. Аморфная фаза, возможно, относится к ургитам, которые переходят в гидрокислы уранила.

Изоморфизм. Изоморфные замещения весьма характерны для уранинита. Замещается только U^{4+} торием и редкоземельными элементами. Робинсон и Сейбина [231] показали на об-

разцах канадских уранинитов существование от уранинита до изоструктурного торианита практически полной изоморфной серии, в которой по мере повышения содержания тория увеличивается размер элементарной ячейки минерала от 5,45 Å для уранинитов (минимальный из наблюдавшихся авторами) до 5,56 Å для минералов с отношением Th : U = 2,3 (рис. 6).

В минералогии принято выделять богатые торием разновидности уранинита как самостоятельные минеральные виды: при содержании ThO_2 до 15 % — бреггерит, при примерно равных содержаниях урана и тория — ураноторианит, алданит по существу является урансодержащим минералом тория.

Изоструктурность уранинита и церианита, соизмеримость ионов $\text{TR}(\text{Ce}^{4+})$ и U^{4+} обеспечивают изоморфное вхождение в уранинит редкоземельных элементов прежде всего цериевой группы. Образование серии твердых растворов UO_2 — CeO_2 иллюстрируют синтезированные окислы (рис. 7). Богатый редкими землями уранинит носит название клевеита.

Форма вхождения свинца в окислы урана скорее механическая, чем изоморфная. Механическая примесь галенита как одна из форм сосуществования свинца с окислами урана широко известна. Однако ряд исследователей радиогенный свинец рассматривают как изоморфную примесь, замещающую в структуре урана. Это дало основание Вазастерне [274, 275] определять возраст уранинита по уменьшению размера его элементарной ячейки, сопровождающему процесс замещения U^{4+} на радиогенный ион Pb^{4+} с меньшим ионным радиусом ($r_i = 0,84$), а В. А. Леоновой [46, 47] — строить графики зависимости $a = |f| (\text{Pb}^{4+})$. В работе [126] показано, что радиогенный свинец не остается в кристаллической структуре уранинита, а располагается на межблоковых поверхностях в форме PbO ; при прокаливании в отпаянных сосудах он легко удаляется из минерала. Робинсон и Сейбина [231] отмечают возгонку PbO при 1000°C . Прокаливание богатых радиогенным свинцом уранинитов ведет к формированию фазы PbUO_4 . При электронно-микроскопическом изучении уранинита, выполненном В. Т. Ду-

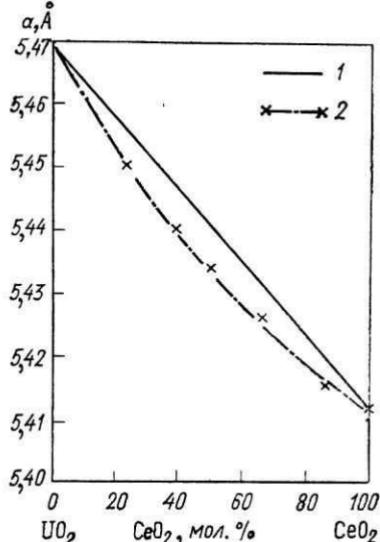


Рис. 7. График зависимости размера кубической элементарной ячейки от содержания CeO_2 в синтетических фазах серии UO_2 — CeO_2 [20]:

1 — теоретическая прямая (закон Вегарда); 2 — экспериментальная кривая

бинчуком и Н. Г. Белявской [24], в объектах обнаружено выделение металлического свинца.

Эти факты свидетельствуют о самостоятельности свинца в уранините, а не о его изоморфном вхождении в структуру уранинита.

Изоморфное вхождение в кристаллическую структуру уранинита ионов кальция не подтвердилось. Привлечение электронной микроскопии с микродифракцией обнаруживает в кальцийсодержащих уранинитах механическую примесь кальцита или сфена.

* * *

1. Простые природные окислы урана представляют один минеральный вид — уранинит. Настиран, урановые черни как колломорфная и порошковатая формы простого окисла урана своими свойствами и составом отражают лишь условия образования и существования простого окисла урана, их морфология и микропримеси являются, таким образом, типоморфными признаками.

2. Природные окислы урана кристаллизуются только в одном структурном типе — типе флюорита или остаются аморфными. Ни тетрагональные фазы, ни U_3O_8 как аналоги синтетических окислов в природных условиях не встречаются. Могут меняться соотношение U^{4+} и U^{6+} , форма выделения, физические свойства, но кристаллическая структура остается той же — типа CaF_2 , которая допускает снижение пространственной группы симметрии до примитивной, искажения — вплоть до разрушения.

В природных окислах урана процесс постепенного окисления сохраняет мотив исходной кристаллической структуры, которая по мере окисления разрыхляется и постепенно аморфизуется. Нагревание на воздухе переводит окисел в фазу U_3O_8 , причем чем выше содержание в минерале U^{6+} , тем ниже температура этого превращения. Но в природных условиях это превращение не реализуется, а сохраняется сильно дефектная, но кубическая структура уранинита или аморфизованная, частично гидратированная форма окисла урана — гидроастурит, ургит и другие образования (см. раздел «Гидроокислы ураната»).

3. Простые окислы урана неустойчивы; под влиянием самоокисления (результат радиоактивного распада урана) и окисления идет процесс накопления в минералах радиогенного свинца, U^{6+} и дырок, обусловленных выносом свинца и U^{6+} из кристаллической структуры. Следствием этих процессов является разрушение кристаллической структуры до полной аморфизации окисла урана. В метамиктное состояние окислы урана не переходят, они разрушаются.

2. СЛОЖНЫЕ ОКИСЛЫ УРАНА И МОЛИБДЕНА [УРАНОМОЛИБДАТЫ]

Среди природных соединений урана и молибдена, число которых к настоящему времени достигло семи, известны два относящихся к соединениям U^{4+} и молибдена. Этими соединениями являются седовит и моурит. Оба минерала условно отнесены к сложным окислам [56]. Доказательством правильности этого предположения является кристаллохимический анализ данных о строении минералов. Высокая степень дисперсности препятствует решению кристаллических структур минералов и установлению их статуса. Поэтому естествен поиск аналогий среди синтетических соединений.

Кристаллическая структура. Кристаллические структуры в последние годы решены для серий окислов U^{4+} и Mo [35, 36, 81–83, 98], среди которых доминируют именно сложные окислы. В табл. 1 сведены кристаллохимические характеристики седовита, моурита, полученные по порошковым гравиметрическим методам. Установлено [81] следующее: 1) двойные окислы имеют кристаллическую структуру, производную по структуре ромбической модификации U_3O_8 ; 2) соотношение Mo и U в двойных окислах изменяется в широких пределах и сопровождается образованием катионных вакансий; 3) расселение Mo, U и катионных вакансий (дырок) по позициям может быть упорядоченным в различной степени, что ведет к образованию окислов различной симметрии (различные пространственные группы в пределах ромбической сингонии) и с различными параметрами элементарных ячеек, т. е. к различным модификациям исходной структуры U_3O_8 (рис. 8).

В структуре, характерной для серии сложных окислов урана и молибдена с различным отношением U:Mo, перпендикулярно оси с простираются бесконечные двойные слои Mo—O-октаэдров, которые чередуются со слоями урана, молибдена и вакансий. Координационное число молибдена 6, урана — 8 (гексагональная бипирамида). Межатомные расстояния (в Å): для Mo—O 2,40 (1), 1,70–2,10 (4); для U—O 2,06 (2), 2,65 (2), 2,50 (4).

Сопоставление экспериментального материала (см. табл. 1) показывает, что при всем разнообразии составов и параметров элементарных ячеек кристаллических структур сложных окислов U^{4+} и молибдена они могут быть охарактеризованы минимальной подъячейкой с параметрами, кратными примерно 4; 3,7 и 3,3 Å. Параметры минимальной подъячейки уменьшаются по мере увеличения отношения Mo:U, так как ионные радиусы Mo^{4+} (0,70) и Mo^{6+} (0,62) значительно меньше U^{4+} (0,97). Это позволяет построить график зависимости параметров ячейки от состава окисла. В табл. 1 сведены известные в настоящее время размеры истинных элементарных яче-

Таблица 1

Размеры элементарной ячейки фаз со структурой, производной по U_3O_8

Фаза-минерал	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å			Параметры и кратность подъчеки, Å		
			a	b	c	a'	b'	c'
U_3O_8	Ромбическая		6,716	3,977	4,144	4,144	3,98	$6,72=3,36 \times 2$
U_2MoO_8	»	$P\bar{2}2_1\bar{2}$	[81]	6,734	23,24	4,115	$3,89 \times 6 = 23,24$	$6,70 = 3,35 \times 2$
$UMoO_6$	»	$Pbc\bar{a}$	[81]	7,338	12,761	4,115	$3,67 \times 2 = 7,34$	$12,76 = 3,19 \times 4$
$\beta\text{-}UMo_2O_8$	»	$Pn\bar{c}b$	[81]	4,115	7,327	20,02	4,115	$3,67 \times 2 = 7,34$
UMo_7O_{22}	»	$Pn\bar{c}b$	[81]	4,104	14,36	19,75	4,104	$3,59 \times 4 = 14,36$
$\alpha\text{-}U_3Mo_{20}O_{64}$	»	$C\bar{c}ct$	[81]	8,246	28,76	19,78	$4,123 \times 2 = 8,246$	$19,75 = 3,29 \times 6$
$\beta\text{-}U_3Mo_{20}O_{64}$	»	$P\bar{c}\bar{s}t$	[81]	4,119	14,38	19,76	4,119	$3,59 \times 8 = 28,76$
$\gamma\text{-}U_3Mo_{20}O_{64}$	»	$P\bar{v}\bar{t}t\bar{n}$	[81]	4,134	14,33	9,873	4,134	$3,59 \times 4 = 14,38$
$UMo_{10}O_{32}$	»	$C\bar{c}st$	[81]	16,18	14,48	19,74	$4,04 \times 4 = 16,18$	$19,78 = 3,30 \times 6$
$UMo_{11}O_{36}$	»	?	[81]	16,11	14,41	16,66	$4,03 \times 4 = 16,12$	$19,76 = 3,29 \times 6$
$\alpha\text{-}UMo_2O_8$	Гексагональная	$P\bar{6}$	[84]	17,30	—	6,145	$3,58 \times 4 = 14,33$	$9,87 = 3,29 \times 3$
Седовит	Ромбическая	?	[89]	3,36	11,08	6,42	$4,28 \times 3/2 = 6,42$	$3,69 \times 3 = 11,08$
Моурит из СССР	»	?	[63]	9,82	7,17	11,82	$3,94 \times 3 = 11,82$	$3,59 \times 2 = 7,18$
Моурит из Техаса	Моноклинная	$Pa, P2/a$	[252]	9,90	7,182	24,444	$4,07 \times 6 = 24,44$	$3,59 \times 2 = 7,18$
						$\beta = 102^{\circ}13'$		$9,82 = 3,27 \times 3$
								$9,90 = 3,30 \times 3$

ек и рассчитанные параметры подъячеек известных сложных окислов урана и молибдена. Последнее в отдельных случаях потребовало переориентации осей ячейки для удобства сопоставления идентичных параметров. На рис. 9 показана зависимость параметров a , b , c от отношения Mo : U , которая иллюстрирует упомянутое выше уменьшение всех линейных параметров с увеличением содержания молибдена в окисле. Если

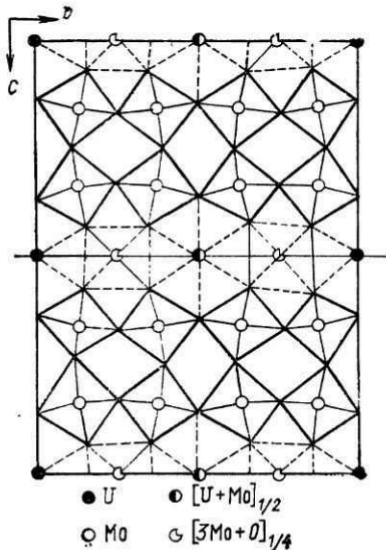


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры синтетического сложного окисла $\beta\text{-U}_3\text{Mo}_{20}\text{O}_{64}$ на плоскость OYZ [81]

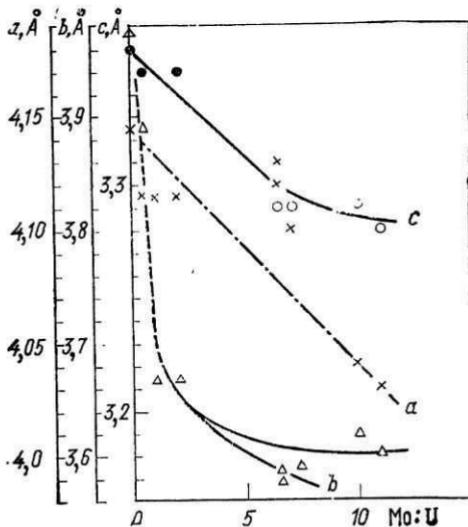


Рис. 9. График зависимости параметров элементарной подъячейки сложных окислов урана и молибдена от отношения в их составе Mo : U

седовит и моурит действительно являются сложными (двойными) окислами урана и молибдена, то размеры их элементарных ячеек должны «лечь» на кривые графиков зависимости. Однако определение этих размеров затруднено из-за отсутствия монокристальных образований минералов и требует особого подхода в каждом конкретном случае.

Седовит, состав которого в минералогии выражают формулой $\text{U}(\text{MoO}_4)_2$, как сложный окисел должен иметь кристаллохимическую формулу UMo_2O_8 . Среди синтетических двойных окислов урана и молибдена есть соединения аналогичного состава, но дебаеграмма седовита отличается от дебаеграмм его стехиометрических синтетических аналогов. Это вынудило определить параметры элементарной ячейки седовита [90] по его порошкограмме, проиндексированной методом Ито, поскольку минерал встречен только в форме поликристаллических образований. Эти параметры оказались равными: $a=6,42 \text{ \AA}$, $b=$

$a=11,08 \text{ \AA}$, $c=3,36 \text{ \AA}$. Проверка параметров методами микродифракции с микромонокристаллов седовита дала два параметра, лежащие в плоскости уплощения кристалла ($a=3,37 \text{ \AA}$, $c=11,10 \text{ \AA}$) и хорошо совпадающие с рентгенографическими данными.

Найденные параметры элементарной ячейки седовита оказались кратными значениям, принятым для подъячеек сложных окислов урана и молибдена, и предельно близкими к параметрам синтетического β - UMo_2O_8 . Лишь параметр a , который не удалось уточнить микродифракционно, несколько завышен.

Изложенное подтверждает правильность отнесения седовита к группе сложных окислов урана и молибдена. Более того, параметры элементарной ячейки седовита могут использоваться для определения его состава (уран-молибденового отношения), так как их значения укладываются на кривые зависимости параметров a , b , c от $\text{U} : \text{Mo}$.

Моурит по своему составу не имеет синтетических аналогов, а его порошкограмма не оставляет сомнений в его минеральной и структурной индивидуальности. Электронная микродифракция позволила установить ортогональность минерала и определить два параметра его элементарной ячейки: $a_1=9,82 \text{ \AA}$, $a_2=7,17 \text{ \AA}$ (аналитик А. И. Горшков). С учетом этих параметров проведено индицирование порошкограммы моурита и определены размеры его ромбической элементарной ячейки: $a=9,82 \text{ \AA}$, $b=7,17 \text{ \AA}$, $c=11,82 \text{ \AA}$, $Z=2$, $\rho=4,17$ ($d_{\text{эксп}} \approx 4,2$). Эти параметры также кратны параметрам подъячеек сложных окислов урана и молибдена: $a=3,27 \times 3 \text{ \AA}$, $b=3,50 \times 2 \text{ \AA}$, $c=3,94 \times 3 \text{ \AA}$, что является основанием для отнесения моурита к группе сложных окислов урана и молибдена. Более того, найденные значения параметров элементарной ячейки позволяют использовать график зависимости параметров от состава для определения молибден-уранового отношения в моурите (оно оказывается равным 6).

Однако для моурита ранее [63] была дана формула $(\text{UO}_2 + \text{UO}_3) \cdot 5,5 \text{ MoO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. Учитывая преобладание в составе минерала четырехвалентного урана над шестивалентным и установленный для минерала статус сложного окисла, можно присутствие в его составе U^{6+} отнести на счет продуктов естественного окисления и состав моурита выражать формулой $\text{UO}_2 \cdot 6 \text{ MoO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ или $\text{UMo}_6\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Инфракрасный спектр поглощения выявляет присутствие в минерале некоторого количества кристаллизационной воды (возможно, OH), но на кривой ДТА (см. рис. 11) наблюдается лишь незначительный эндоэффект при 220 и 380°C , не сопровождаемый изменениями цвета или структуры минерала; лишь эндоэффект при 710 — 780°C связан с разрушением моурита, вероятно, вследствие возгора молибдена, так как выше этой температуры проба со-

держит только U_3O_8 [22]. Сказанное позволяет предполагать, что появление воды, как U^{6+} , в моурите связано с процессами окисления минерала. Принимая во внимание отмеченные факты, моурит следует считать сложным окислом урана и молибдена, состав которого отражает кристаллохимическая формула $\text{UMo}_6\text{O}_{20}$.

Смит и др. [252] при описании моурита из Техаса также отметили, что состав минерала зависит от степени «восстановления» образца, т. е. приписываемой валентности Mo и U, и

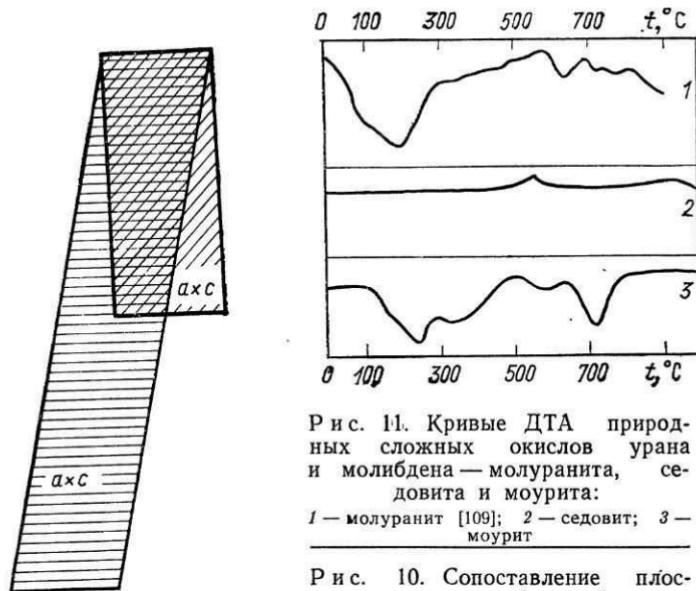


Рис. 11. Кривые ДТА природных сложных окислов урана и молибдена — молуранита, седовита и моурита:

1 — молуранит [109]; 2 — седовит; 3 — моурит

Рис. 10. Сопоставление плоских сеток ромбической и моноклинной элементарных ячеек моурита

дали ему два варианта формул: $\{(\text{U}^{6+}\text{O}_2) \cdot 2 \text{Mo}^{5+}\text{O}_2(\text{OH}) \times 3 \text{Mo}^{6+}\text{O}_2(\text{OH})_2 \}$ и $[\text{U}^{4+}\text{O}_2 \cdot 5 \text{Mo}^{6+}\text{O}_2(\text{OH})_2]$. Среди выделений моурита из Техаса авторам удалось обнаружить монокристаллы минерала, что позволило определить размеры моноклинной элементарной ячейки: $a = 24,443 \text{ \AA}$, $b = 7,182 \text{ \AA}$, $c = 9,901 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 13'$; $\rho = 4,22$; плотность, определенная экспериментально, равна 3,78 или 4,17 после удаления SiO_2 , Al_2O_3 и избытка H_2O в виде галлузита. В плоскости спайности минерала — ортогональная сетка с параметрами $9,90 \times 7,18 \text{ \AA}$, равными приведенным выше параметрам для ранее описанного [63] отечественного моурита. Сетка представляет «структурный слой»; расстояние между слоями определяется третий параметр $a = 24,44$. В отечественном моурите та же ортогональная сетка — $9,82 \times 7,17 \text{ \AA}$, третий параметр равен $11,82 \text{ \AA}$. Сопоставление показывает, что этот параметр равен $2a \cdot \sin\beta$ для моурита из

Техаса, т. е. характеристики элементарной ячейки моурита двух провинций соизмеримы, различен лишь выбор самих элементарных ячеек (рис. 10). Удвоение параметра a может быть связано и с различным упорядочением молибдена и урана, что отмечается вообще для сложных окислов урана и молибдена.

Термографическое изучение обоих природных сложных окислов (рис. 11) показывает, что седовит не претерпевает изменений вплоть до 560° С. Моурит теряет воду до 400° С и разлагается с образованием U_3O_8 при 750° С.

* * *

1. Седовит и моурит являются сложными окислами U^{4+} и молибдена с различным соотношением урана и молибдена в их составе: UMo_2O_8 — для седовита, UMo_6O_{20} — для моурита.

2. Кристаллические структуры минералов гомеотипны структурами синтетических окислов урана и молибдена и производны по структуре ромбической модификации U_3O_8 .

3. Являясь соединениями U^{4+} , седовит и моурит проявляют неустойчивость: легко окисляются, что приводит к появлению в моурите U^{6+} и, как следствие, молекул воды. Из-за неустойчивости эти минералы редко встречаются в природе.

3. СЛОЖНЫЕ ОКИСЛЫ УРАНА И ТИТАНА [УРАНОТИТАНАТЫ]

В минералогической литературе упоминается довольно большое число титанатов урана: браннерит, давидит, уферит, ферутит, лодочникит, делоренцит, иттрокразит. Однако М. М. Повилайтис [70] показала, что иттрокразит является титанатом редких земель и тория, делоренцит — Ti -эвксенитом, лодочникит — аналогом браннерита, уферит и ферутит — разновидностями давидита. Таким образом, собственно титанатами урана являются браннерит и давидит.

Браннерит встречен в природе пока только в метамиктном рентгеноаморфном состоянии, однако часто четко выраженная морфология кристаллов обеспечивает их гониометрический промер и определение осевых отношений минерала [221]. Кристаллизация соединений UTi_2O_6 [223] с осевыми отношениями, аналогичными измеренным на монокристаллах метамиктного минерала, идентичность симметрии и параметров элементарной ячейки синтезированного соединения и определенного по порошкограмме продукта прокаливания природного браннерита не оставляют сомнений в том, что природный браннерит и синтезированный титанат UTi_2O_6 идентичны в том, что прокаливание рекристаллизует исходную структуру минерала, и в том, что состав браннерита отражает формулу UTi_2O_6 .

При исследовании состава браннеритов в них обнаружено и некоторое количество U^{6+} , однако всегда метамиктное состоя-

ние минерала позволяет рассматривать U^{6+} как результат окисления первично закисного урана. Вторичное происхождение U^{6+} подтверждается и поведением браннеритов в различной степени окисленности, т. е. с различным отношением $U^{4+} : U^{6+}$, при прокаливании. Так, Г. К. Кривоконева [42] показала: если в пробе преобладает U^{6+} , то прокаливание при 800—900°С вызывает сначала кристаллизацию фазы UTi_2O_7 , и лишь более высокотемпературная (до 1000°С) термообработка ведет к восстановлению U^{6+} до U^{4+} и кристаллизации браннерита. При низких содержаниях U^{6+} в минерале прокаливание даже при 700°С рекристаллизует непосредственно браннерит.

Вместе с тем установлено [193], что длительное (более 1 ч) высокотемпературное (выше 1000°С) прокаливание смеси простых окислов урана и титана само по себе ведет к образованию фазы со структурой браннерита. Поэтому фиксирование браннерита в прокаленных при температуре выше 1000°С пробах минералов отнюдь не является доказательством содержания браннерита в естественном образце. В то же время самометамиктное состояние титаната урана и последующее его изменение могут привести к обособлению титана, например в форме анатаза (присутствие в ассоциации железа может вести к образованию рутила [2]). Формой существования урана в этом случае могут быть аморфная чернь или гидроокислы. Прокаливание при температуре не менее 1000°С повлечет к их взаимодействию и, возможно, формированию новой браннеритовой фазы. Химический анализ таких проб будет выявлять ассоциацию урана с титаном, что неправильно интерпретировать как браннерит без видимых его выделений с кристаллографическими формами. Привлечение микрозонда не ведет к надежным выводам, ибо при размере анализируемого участка (точки) 2×3 мкм обнаруживается корреляция распределения урана и титана, каждый из которых может находиться в самостоятельной минеральной форме при теснейшем прорастании их микровыделений.

С помощью электронной микроскопии (рис. 12) обнаружены выделения кубических микрокристалликов уранинита и игольчатых кристалликов анатаза в так называемом уранотитанате [39].

Подобные выделения Ф. И. Ракович [72] описывает как титанаты урана сложного состава, в то время как сложность состава объясняется многофазностью объекта. Под названием «аутигенный водный минерал титана, урана и кальция, близкий к браннериту» Е. З. Бурьянова и Е. М. Барапнова [9] описывают аморфное образование, которое после прокаливания при 1000°С дает, по мнению авторов, дебаеграмму, близкую к браннеритовой. В. П. Рогова рассматривает (личное сообщение) ярко-зеленый прозрачный аморфный титанат урана

как браннерит на том же основании. Кархановала [195] электронографически исследовал метамиктный браннерит из Раджастана и получил дифракционную картину, отличную от принятой для браннерита. Это дало ему право утверждать, что или прокаливание не восстанавливает исходной кристаллической структуры минерала, или браннерит существует в двух полиморфных модификациях.

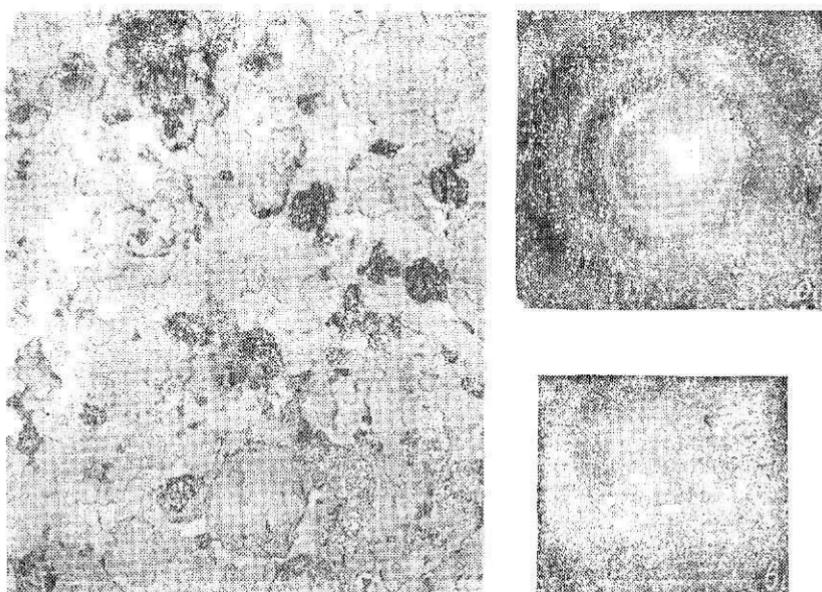


Рис. 12. Электронно-микроскопический снимок реплики (а, увел. 25 000) с извлечением, полученной с образца браннерита. Наблюдается развитие уранинита (б) и рутила (в), подтверждаемых микродифракциями с частиц

Электронно-микроскопическое (с применением микродифракции) дополнительное изучение кристаллов метамиктного (рентгеноаморфного) браннерита показало, что этот минерал, как правило, сохраняет «реликты» исходной структуры, имеющие или монокристальный характер (точечная дифракция), или в высшей степени дисперсный (порошковая диффузная картина). Однако изменения браннерита практически всегда сопровождаются развивающимися по нему окислами урана и титана. Наблюдается и фаза UTi_2O_7 . Последнее позволяет считать, что прокаливание сильно окисленного браннерита лишь укрупняет кристаллы этой фазы.

Браннерит является образованием, состав которого отвечает формуле UTi_2O_6 , и нет оснований относить к браннериту по

существу продукты «лабораторного синтеза», образующиеся при высокотемпературном прокаливании проб, богатых и ураном, и титаном.

Основанием для надежной диагностики браннерита является или морфология его кристаллов, или рентгенографический анализ продуктов рекристаллизации фазы со структурой браннерита при температуре ниже 1000°С, или электронно-микро-

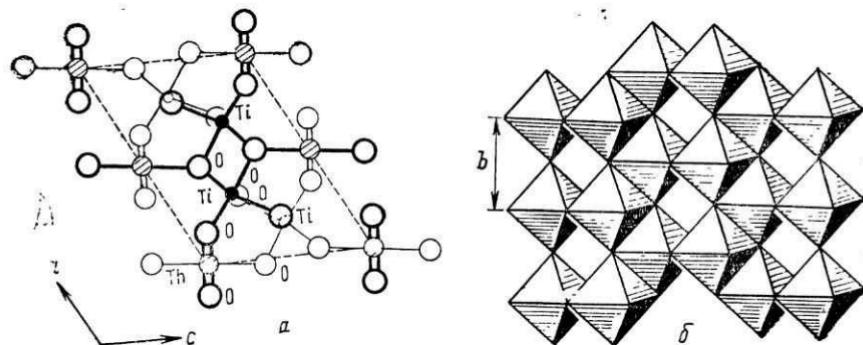


Рис. 13. Кристаллическая структура синтетической фазы ThTi_2O_6 (а) в проекции на плоскость (010) и в полиэдрической форме [241] (б). Фаза изоструктурна с браннеритом

скопический микродифракционный анализ. Отсутствие указанных экспериментальных данных не позволяет считать полученный раскристаллизованный высокотемпературным прокаливанием браннерит доказательством его первичной природы, а дает основание рассматривать его лишь как продукт раскристаллизации аморфизированных гелей или смесей простых окислов.

Кристаллическая структура. В настоящее время решена кристаллическая структура синтезированного ториевого аналога браннерита ThTi_2O_6 [241]. Структура является производной по анатазовой и построена слоями TiO_6 -октаэдров, связанных общими ребрами и вершинами в зигзагообразные ленты, параллельные оси a . Слои связаны слабо искаженными Th -октаэдрами ($\text{Th}-\text{O}=2,86$ (2) и 2,35 (4)); искажения Ti -октаэдра более значительны, а расстояния $\text{Ti}-\text{O}$ меняются в пределах 1,83—2,20. Слои перпендикулярны (010). Обычная для тория координация равная 8 (куб), в данной структуре заменена на 6 (рис. 13). Изоструктурность ThTi_2O_6 и UTi_2O_6 позволила определить параметры моноклинной элементарной ячейки для браннеритовой структуры на синтетическом аналоге минерала (табл. 2) [223].

Индцированная порошковая приведенная Пачеттом и Нафеллом [223], использовалась впоследствии для определения

структурных параметров природных браннеритов [38, 42]. А. И. Комковым [38] было установлено, что прокаливание в восстановительной среде рекристаллизует структуру с параметрами, равными параметрам синтетического аналога минерала; параметры метамиктного браннерита, прокаленного на воздухе или в вакууме, зависели от соотношения в минерале U^{4+} и U^{6+} : чем выше содержание в минерале U^{6+} , тем больше параметр a и меньше параметры b , c и β .

Изоморфизм. Изоструктурность синтетических соединений UTi_2O_6 и $ThTi_2O_6$, с одной стороны, широкий изоморфизм U^{4+} и Th в простых окислах и силикатах, с другой — предопределяют существование изоморфной серии от браннерита до торутита. При химическом анализе браннерита обнаружено до 14 мас. % ThO_2 (образец из Австралии), что соответствует замещению на торий до 1/3 ионов урана в структуре минерала.

Доказательства реализации этой серии получены А. И. Комковым [38], который установил зависимость параметров элементарной ячейки браннерита от содержания в минерале Th после прокаливания его в восстановительной атмосфере для снятия влияния U^{6+} : по мере повышения содержания тория увеличиваются параметры b , c , параметры a и β уменьшаются (рис. 14); график построен по данным для серии синтезированных фаз переменного состава (U^{4+} , Th) Ti_2O_6 .

Естественно предположить изоморфное вхождение в структуру браннерита редких земель, однако фактические данные, подтверждающие это, отсутствуют. Присутствие Fe^{3+} , обычно рассматриваемого в качестве изоморфной примеси (на месте титана), по данным электронной микроскопии, обусловлено гидроокислами железа, сопровождающими браннерит, хотя не исключено образование этих гидроокислов в результате выноса железа из метамиктного браннерита в процессе его вторичного изменения.

Термографический анализ. Термографический анализ обнаруживает значительное разнообразие кривых ДТА браннерита, что объясняется различной степенью измененности браннерита даже в пределах одного образца. Если минерал находится в метамиктном состоянии, а не изменен до образования простых

окислов или гидроокислов урана и титана, то на кривой ДТА фиксируется один экзоэффект около 700°С (рис. 15), связанный с переходом минерала в упорядоченное кристаллическое состояние. Если минерал значительно затронут процессами окисления и распада на простые окислы и гидроокислы, кривая ДТА осложняется эффектами потери воды (дегидратация) и образования UTi_2O_7 , U_3O_8 и рутила. Экзораекция около 1100°С связана с взаимодействием простых окислов урана и титана.

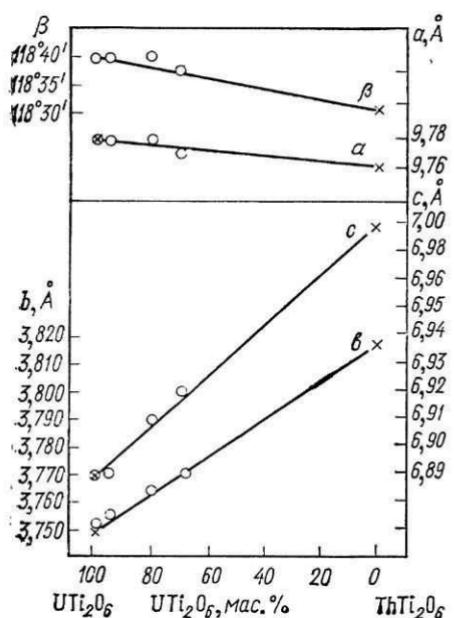
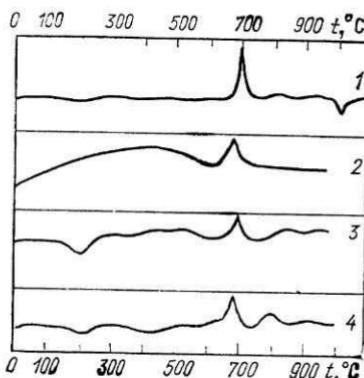


Рис. 14. График зависимости параметров элементарной ячейки браннерита от содержания в нем $ThTi_2O_6$ [38]

Рис. 15. Кривые ДТА титанатов урана:

1 — браннерит [42]; 2 — высокотемпературный браннерит [42]; 3 — низкотемпературный браннерит [42]; 4 — давидит [197]



Давидит является титанатом U, Fe и редких земель. Состав минерала выражают кристаллохимической формулой $(U, Fe^{2+}, TR_{Ce})_2(Ti, Fe^{3+})_5O_{12}$; он встречен как в кристаллическом, так и в метамиктном состоянии. Содержащие уран разности — метамиктны. Кристаллические разности по существу являются титанатами редких земель цериевой подгруппы. Состав давидита непостоянен. На рис. 16 приведены кривые, отражающие соотношение основных компонентов минерала — Ti, Fe^{3+} , Fe^{2+} , TR, U. Очевидна корреляция U^{4+} и Fe^{2+} : содержание их возрастает или убывает синхронно; TR^{3+} , вероятно, замещаются по схеме $2 TR^{3+} \rightarrow U^{4+} + Fe^{2+}$; корреляция U^{4+} — TR обратная, что подтверждает их одинаковую роль в структуре минерала. Прямой взаимосвязи Ti и Fe^{3+} нет, т. е. нет оснований для допуска в одну структурную позицию этих двух элементов.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура минерала не решена и условно относится к корундовому типу (группа ильменита).

Тригональная элементарная ячейка минерала имеет размеры $a=10,40 \text{ \AA}$, $c=20,88 \text{ \AA}$ при пространственной группе $R\bar{3}$ или $R3$, $Z=3$ [22].

Сложный специфичный состав не может не отразиться на характере структуры; в табл. 3 дано сравнение параметров элементарной ячейки предположительно изоструктурных материалов.

Структурный мотив однотипен, однако упорядоченное расселение по октаэдрам таких различных катионов, как железо и редкие земли или железо и уран, ведет к увеличению периодов идентичности по обеим осям, при этом величина a находится в прямой зависимости от среднего ионного радиуса катиона, что естественно, если учесть, что в структуре типа корунда координационные полиэдры катионов (октаэдры) имеют по 3 общих ребра, лежащих в базисной

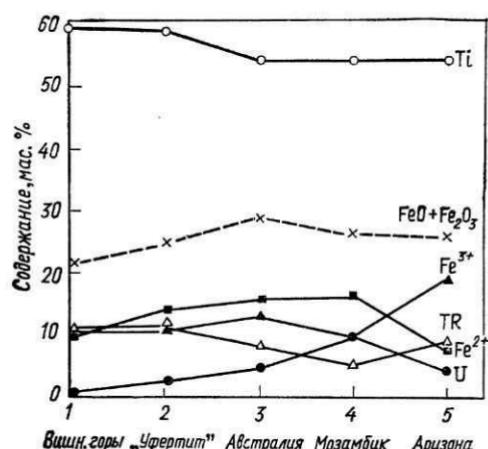


Рис. 16. Корреляция содержания основных компонентов состава в давидите различных месторождений

плоскости, а связь в направлении с менее сильна (переводование поделенного ребра и вершины октаэдра).

Таблица 3

Параметры гексагональных элементарных ячеек минералов со структурой типа корунда

Минерал	Формула	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$r_i(\text{ср.}), \text{\AA}$
Корунд	Al_2O_3	4,76	12,99 ($6,5 \times 2$)	0,51
Ильменит	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{TiO}_3$	5,10	14,10 ($7,05 \times 2$)	0,67
Давидит	$\text{Fe}_5\text{LaFe}_3\text{Ti}_{12}\text{O}_{35}$	10,41	20,81 ($6,40 \times 3$)	0,72
U-давидит		10,36*	20,85 ($6,48 \times 3$)*	0,97

* Параметры определены после прокаливания метамиктного давидита.

Кривые ДТА (см. рис. 15) давидита сходны с «броннеритовыми» и имеют сильный экзоэффект примерно при 700°C , что может свидетельствовать об упорядочении структуры метамиктного минерала.

Титанаты урана практически всегда метамиктны, исключая кристаллический давидит Вишневых Гор, в котором весь уран замещен редкоземельными элементами и который по существу является TR-аналогом давидита.

В метамиктное состояние переходят минералы, особенности состава и строения которых делают структуру относительно неустойчивой. К таким особенностям относятся прежде всего содержание элементов переменной валентности и элементов, склонных к образованию дискретных групп с прочными ковалентными связями. Под влиянием интенсивного облучения за счет «внутренних» (уран) или «внешних» источников ионы (атомы) смещаются из своих позиций, что стимулирует сближение ионов с образованием дискретных групп. Возможно, получив такой толчок, структура продолжает интенсивно изменяться за счет вторичных процессов окисления и гидратации.

Так, следствием окисления $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ является образование уранил-иона, т. е. прочных ковалентных связей $O-U^{6+}-O$, что уже само по себе сильно искаивает кристаллическую структуру минерала, так как ведет к смещению ионов кислорода. Выше отмечалось смещение ионов O^{2-} в сторону урана при переходе его в более высоковалентное состояние и в структуре UO_{2+x} [44].

Титан также проявляет стремление к образованию (титанильных групп) $(Ti-O)^{2+}$ с сильной ковалентной связью $Ti-O$. Образование «дискретных» групп $(UO_2)^{2+}$ и $(TiO)^{2+}$, каждая из которых склонна к гидратации с образованием электронейтральных комплексов $UO_2(OH)_2$ и $TiO(OH)_2$, намечает пути аморфизации браннерита. Подтверждением этого является тот факт, что природные титаниты урана практически всегда метамиктны и имеют полностью нарушенную кристаллическую структуру, а при электронно-микроскопическом исследовании браннерита отмечено развитие аморфных гидроокислов урана и титана, переходящих в кристаллические гидроокислы уранила и анатаз.

Известно, что уран ассоциирует с титаном в ряде сложных окислов и прежде всего в танталониобатах. При наблюдаемой корреляции в содержании урана и титана [18] разновидности, обогащенные ураном и титаном, как правило, глубоко метамиктны и, как следствие, сильно изменены вплоть до образования смеси уранинита и анатаза в виде псевдоморфоз по бетафиту (образец с о. Мадагаскар изучен автором).

Таким образом, фактические экспериментальные данные позволяют говорить о затруднительности длительного «существования» в одной кристаллической постройке урана и титана, их естественном стремлении к дифференциации, переходу в метамиктное (стеклообразное) состояние либо (или в продолжение) образованию механических тончайших смесей окислов.

1. Сложные окислы U^{4+} и титана — титанаты урана представляют в природе два минеральных вида — браннерит и да-видит.

2. Уран, претерпевающий радиоактивный распад и склонный к окислению с последующей гидратацией, и титан, подобно U^{6+} склонный к образованию сильных ковалентных связей с кислородом (образование уранильных и титанильных комплексов), вызывают не только метамиктизацию минерала, но и распад его на простые окислы, перекристаллизовывающиеся во времени в самостоятельные минералы урана (простые окислы и коффинит) и титана (анатаз, рутил).

4. СИЛИКАТЫ

В минералогической литературе описаны два силиката четырехвалентного урана: коффинит и ненадкевит. Характеристика состава, свойств и даже рентгенометрические параметры ненадкевита настолько противоречивы, что их трудно отнести к одному минеральному виду. Поэтому исследованию ненадкевита автором удалено особое внимание и ниже приведены результаты.

Коффинит представляется надежно установленным минеральным видом, идеализированная кристаллохимическая формула которого $USiO_4$. В составе минерала часто отмечаются дефицит кремния и присутствие групп (OH) , что служит основанием для представления состава минерала формулой $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ [248].

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура коффинита не решена, однако установлена изоструктурность коффинита с цирконом и торитом, что позволяет считать коффинит ортосиликатом и представлять его строение структурой типа циркона (рис. 17). Минерал тетрагонален, его элементарная ячейка характеризуется следующими параметрами: $a=6,94 \text{ \AA}$, $c=6,31 \text{ \AA}$; пространственная группа $I4_1/amd$ (по аналогии с $ZrSiO_4$), $Z=4$. В ячейке координационное число U^{4+} равно 8, Si—4. По данным работы [154], межатомные расстояния в коффините: $U—O=2,32 (4)$ и $2,52 (4)$, $Si—O=1,58 (4)$.

Структура построена трехмерным каркасом координационных восьмивершинников урана (циркония), инкрустированным изолированными тетраэдрами (SiO_4).

Природный кониффит, как правило, имеет нарушенную структуру, очем свидетельствует диффузный характер дифракционных эффектов на рентгенограммах минерала. Нарушения связаны с метамиктизацией минерала и радиоактивным распадом урана, влекущим за собой образование катионных вакансий, смещение атомов, окисление (самоокисление) урана.

Более молодой коффинит кристалличен. Процесс разрушения коффинита четко прослеживается при электронно-микроскопическом изучении [8]. Выявляется распад минерала, разрушение и формирование по нему окислов и гидроокислов урана. Сильно измененный коффинит рентгеноаморфен, его прокаливание ведет к кристаллизации U_3O_8 и $PbUO_4$. Радиогенный SiO_2 не раскристаллизовывается.

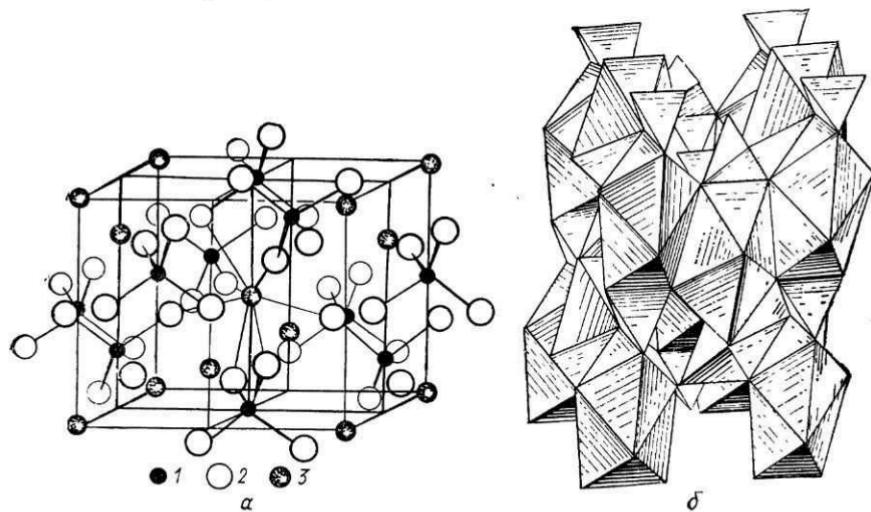


Рис. 17. Гипотетическая кристаллическая структура коффинита (по аналогии с изоструктурным цирконом):
α — в шариковой модели; 1 — ионы кремния; 2 — ионы кислорода; 3 — ионы урана;
β — в полиздрической форме

Изоморфизм. Изоструктурность коффинита с торитом, цирконом и ксенотитом является предпосылкой образования серий твердых растворов замещения, а установленный на простых окислах широкий изоморфизм $U-Th$ и $U-Tr$ обеспечивает реализацию этих серий не только в процессе синтеза, но и в природных условиях. Замещение урана на торий приводит к образованию непрерывного изоморфного ряда от коффинита до торита и сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки минерала. Данные Фиша и Геберта [154] по параметрам фаз со структурой коффинита с различным соотношением в их составе урана и тория позволили построить график зависимости a и c от содержания $USiO_4$ в соединении (рис. 18, a). С помощью графика можно решить обратную задачу: определить состав коффинита (содержание в нем тория) по параметрам его элементарной ячейки. График применим для определения состава синтезированных коффинитов. Природный коффинит всегда содержит некоторое количество шестивалент-

ного урана как продукта окисления, что не только нарушает кристаллическую структуру минерала, но и вызывает изменение ее параметров. А. И. Комков [38] предлагает определять отношение U:Th в минерале после его прокаливания в вакууме, что приводит к восстановлению U^{6+} до U^{4+} и дает возможность определять содержание тория. График зависимости параметров коффинита от содержания в нем тория, предложенный

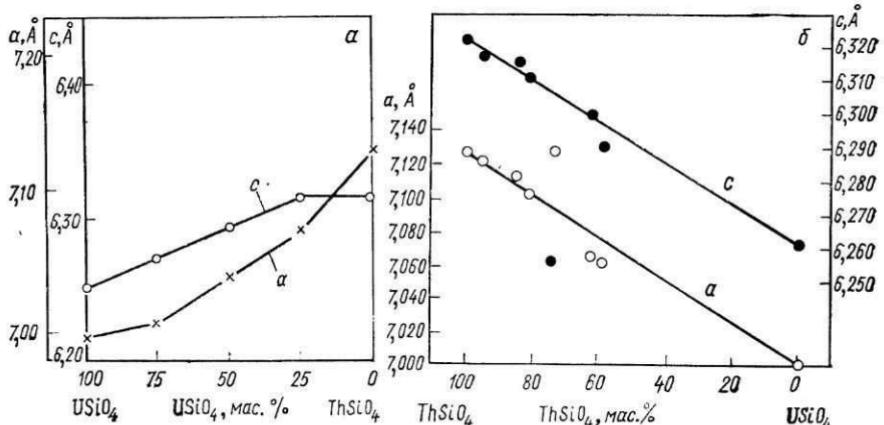


Рис. 18. График зависимости параметров элементарной ячейки фаз в изоморфном ряду коффинит — торит:
а — по данным [154]; б — по данным [38]

А. И. Комковым (см. рис. 18, б), несколько отличается от построенного по данным Фиша и Геберта, что, вероятно, связано с исследованием А. И. Комковым природных образцов, а Фишем и Гебертом — синтезированных. В работе А. И. Комкова показано отсутствие влияния на параметры содержащегося в коффините Ca, Mg, Pb и TR, что может быть обусловлено их относительно низким содержанием. Спорным оставался вопрос о замещении кремнекислородного тетраэдра в структуре коффинита на четыре (OH)-группы. Л. Н. Белова и др. [7] категорически отрицают такую возможность. А. И. Комков показал, что среди природных коффинитов встречаются такие, которые теряют воду при температуре около 600° С, что сопровождается изменением размеров элементарной ячейки минерала и может быть объяснено только изоморфным замещением в структуре минерала на четыре (OH)-группы.

Замещение в коффините урана на TR весьма ограниченно, но отмечено [79], что торит, богатый ураном (до 10% UO_3), обогащен иттрием. Это наблюдение заслуживает внимания как свидетельство более легкого замещения на TR тория, нежели урана. Обогащенность же элементами именно иттриевой под-

группы редкоземельных элементов можно объяснить тем, что коффинит является членом кристаллохимической группы изоструктурных тетрагональных минералов: циркон — коффинит — торит — ксенотит ($ZrSiO_4$ — $USiO_4$ — $ThSiO_4$ — YPO_4). Изоструктурность именно с ксенотитом и определяет присутствие в кристаллической структуре коффинита редкоземельных элементов иттриевой группы.

Известна вторая группа изоструктурных, но уже моноклинных минералов, одним из членов которой является моноклинная модификация $ThSiO_4$ — хеттонит. Крайний урановый член этой кристаллохимической группы пока неизвестен, однако в одном из минералов группы уран играет ведущую роль. Этим минералом является цералит. В ряду моноклинных минералов (U , Th , TR) (P , Si) O_4 — $ThSiO_4$ — $CePO_4$ ($TRPO_4$) — уран имеет своим партнером редкоземельные элементы цериевой группы.

Это позволяет сделать вывод, что моноклинная структура типа монацита в совокупности с изоморфным замещением в анионной (кремний на фосфор) части структуры являются факторами, благоприятствующими изоморфному замещению урана на цериевые редкие земли.

Ненадкевит впервые¹ описан В. Поликарповой [71], которая отмечала обычную метамиктность минерала, за исключением его светлой (желтой) разности. Для этой разности были приведены значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений. Второй публикацией сведений о ненадкевите является работа [16]. Здесь отмечается, что целесообразно выделять среди ненадкевитов две минеральные разновидности: каждая из них имеет свою кристаллохимическую формулу: $(U^{4+}, Y, Ce)U^{6+}(Mg, Ca, Pb)_2SiO_4(OH)_{4-8} \cdot nH_2O$ и $(U^{6+}, Y, Ce)(Ca, Mg, Pb)_2[Si_2O_7](OH)_{4-8} \cdot nH_2O$, т. е. для одного минерального вида предлагается формула и ортосиликата, и диортосиликата. Еще большее разнообразие имеют рентгенографические характеристики минерала, приведенные в форме таблиц межплоскостных расстояний как для прокаленных, так и для кристаллических в естественном состоянии разновидностей минерала. А. С. Поваренных [68] считает ненадкевит метамиктным минералом (рентгеноаморфным). Это затрудняет диагностику минерала, который в последнее время встречается и описывается довольно часто.

Все имеющиеся в литературе рентгенографические характеристики ненадкевита позволяют провести диагностику исследовавшихся минеральных образований и выделить среди них три группы.

¹ Впервые подобное образование описано А. В. Гуляевой (1948 г.) как гуммит.

Первая группа включает кристаллический ненадкевит [71] и темно-коричневый, оранжевый и желтый ненадкевит в исходном состоянии [16]. Эта группа минеральных образований имеет кристаллическую структуру, близкую к структуре болтвудита или казолита или идентичную ей. Ненадкевит [71] и желтая разновидность практически идентичны с казолитом. Межплоскостные расстояния для неметамиктной разновидности минерала, описанной в работе [16], также отвечают болтвудиту.

Вторая группа представлена двумя темно-коричневыми разновидностями, несколько различающимися одна от другой, и желтым ненадкевитом. Эта группа минеральных образований раскрystalлизовывается лишь после прокаливания при 1000°С. Значения межплоскостных расстояний минералов этой группы соответствуют кристаллической структуре кларкита или $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в возможных для этого соединения небольших вариациях параметров, зависимых от состава (Na, K, Ca, Pb).

Третья группа представлена только одной разновидностью ненадкевита — «черной», прокаленной при 1000°С. Значения межплоскостных расстояний для нее соответствуют кубической модификации ураната свинца PbUO_4 с размером элементарной ячейки $a=5,60 \text{ \AA}$.

Выявленные фазы подобны тем, которые установил Фрондел [162] в образовании, вошедшем в минералогическую литературу под названием «гуммит», а по существу являющемуся смесью силикатов и гидроокислов урана — продуктов вторичных изменений первичных урановых окислов. Различное соотношение компонентов имеет своим следствием разнообразие дифракционных картин, даваемых так называемыми ненадкевитами. Естественная раскрystalлизация силикатных составляющих или гидроокислов дает так называемые кристаллические разности ненадкевита; их аморфное состояние или высокая степень дисперсности расценивается как метамиктность. Прокаливание таких образований ведет к взаимодействию компонентов и формированию соединений, отражающих элементный состав пробы.

Сказанное позволяет считать целесообразным проведение дополнительных исследований комплексом методов тех минеральных образований, которые описываются в литературе под названием ненадкевит.

Рентгенографическое изучение так называемого ненадкевита выполнено только порошковым методом, что обусловлено высокой степенью дисперсности образований и малыми навесками (до нескольких зерен) исследуемого вещества; последнее вызвано стремлением получить для анализа более или менее однородный хотя бы по цвету и оптическим характеристикам материал. Исследовалось несколько проб разноокрашенных минеральных образований с целью проверки воспроизведимо-

сти результатов. Все пробы оказались раскристаллизованными, но, как правило, давали очень слабую дифракционную картину. Наименее раскристаллизована желтая разность образца, которая идентифицируется с болтвудитом. Красная, бурая и сургучная разности обнаруживают сходство как с болтвудитом, так и с казолитом, не являясь прямыми аналогами названных минералов. Намечается ряд: желтая — красно-бурая — бурая — сургучная разности, которые можно рассматривать как промежуточные члены гипотетического изоморфного ряда болтвудит — казолит; крайний член (сургучный) наиболее близок к собственно казолиту. Однако при повторном анализе сургучный образец может дать картину болтвудита, что можно объяснить тонким прорастанием разноокрашенных фаз.

Следует заметить, что описанная в работе [16] темно-коричневая разность ненадкевита также аналогична по значениям межплоскостных расстояний болтвудиту. Микрозондовый анализ помимо урана и кремния обнаруживает в пробах переменные содержания свинца и кальция.

Болтвудит впервые описан как силикат уранила и калия [165, 186]. Однако И. Г. Жильцовой удалось синтезировать кальциевую разновидность болтвудита, идентичную по кристаллической структуре К- и К—Na-разновидностям минерала. Это позволяет говорить о присутствии болтвудита в исследуемом минерале, зная его «кальциевый» катионный состав. В свете этих фактов гипотетический ряд подразумевает Ca—Pb-замещения на базе одной кристаллической структуры типа болтвудит-казолита.

Прокаливание и болтвудита, и казолита ведет к образованию уранатов типа кларкеита — $(\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ или PbU_2O_7). Прокаливание ненадкевита также ведет к образованию фаз кларкеитового типа, что подтверждает факт присутствия в пробе минералов типа болтвудит-казолита. Рентгенографический анализ разноокрашенных проб ненадкевита выявляет их раскристаллизацию, однако крайняя слабость дифракционных картин ряда проб при острых отражениях на значительном фоне заставляет предполагать, что основной компонент пробы остается рентгеноаморфным; раскристаллизовавшимся являются лишь силикаты уранила различного катионного состава.

Инфракрасные спектры поглощения образцов ненадкевита, полученные в области 60—4000 см (аналитик А. А. Валуева), также позволяют отнести минерал к силикатам (полосы поглощения 450—550 и 990—1030 см⁻¹), содержащим воду (1640—1945, 3200 и 3380 см⁻¹). Однако в сравнении с ИК-спектрами болтвудитов Хонеа [186] спектр более размыт, что говорит о структурной разупорядоченности минерала, вполне естественной при допускаемых Ca—Pb-замещениях, и отсутствии строго фиксированной воды. В качестве механической примеси возможны окислы урана и гидроокислы.

Электронная микроскопия (аналитик В. Т. Дубинчук) подтверждает минеральную (фазовую) неоднородность образцов и выявляет в нем как минимум два минерала, развивающихся по граням (поверхностям скола) минерала первичного; микродифракционная картина последнего имеет порошковый характер, что свидетельствует о высокой степени его дисперсности,

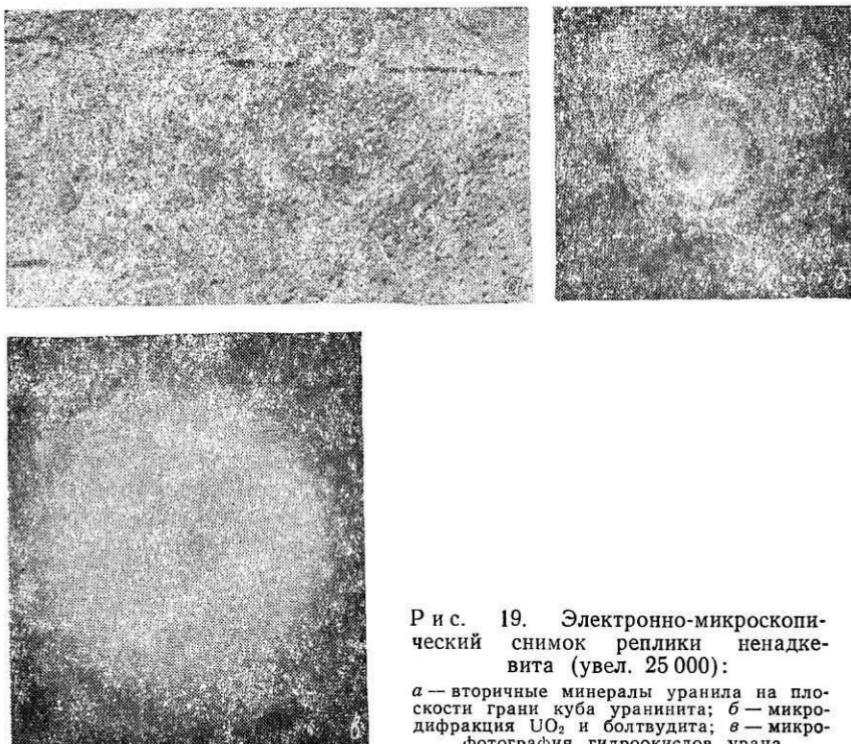


Рис. 19. Электронно-микроскопический снимок реплики ненадкевита (увел. 25 000):

a — вторичные минералы уранила на плоскости грани куба уранинита; *b* — микродифракция UO_2 и болтвудита; *c* — микропhotография гидроокислов урана

соответствующей рентгеноаморфности. Эта картина отвечает кубической структуре уранинита и может рассматриваться только как реликтовая, возникающая при окислении уранинита, сопровождающемся его диспергацией [86]. Минеральные новообразования представлены удлиненными призматическими кристаллами и колломорфной фазой. Микродифракция на извлеченных кристаллитах позволяет диагностировать их как силикат уранила — болтвудит или казолит; колломорфные образования дают дифракционную картину, отвечающую псевдогексагональной сетке гидроокислов уранила. На рис. 19 приведен электронно-микроскопический снимок реплики грани куба уранинита, на котором четко видны указанные новообразования; здесь же даны микродифракционные картины ура-

нинита в смеси с силикатом уранила (последний дает более диффузные отражения) и колломорфных частиц.

Эти наблюдения дают объективную информацию о процессе изменения первичного окисла и обращают внимание на тот факт, что вплоть до получения порошковой дифракции электронов окисел имеет кубическую кристаллическую структуру (для получения такой картины необходимы кристаллы размером всего в несколько элементарных ячеек, т. е. в состоянии, близком к аморфному). Никакие промежуточные, более низкосимметричные окисные фазы не образуются.

Обращает на себя внимание и характер выделений новообразованных фаз по грани куба: призматические кристаллики силиката строго ориентированы в двух взаимно перпендикулярных направлениях и под углом в 45° к ребру грани куба; призмочки силиката или лежат на грани куба, или выступают из нее под некоторым углом. Такое расположение кристалликов позволяет связать их ориентировку с плоской сеткой октаэдра; лежащие в плоскости куба кристаллики как бы оконтуривают грань октаэдра; кристаллики, выступающие под углом, лежат в плоскости грани октаэдра и задают ее направление в пространстве.

В плоской сетке (111) уранинита, образованной ионами урана, прослеживаются зигзагообразные цепочки —U—U—U—, по своей метрике аналогичные наблюдаемым в кристаллических структурах силикатам уранила. Силикатные цепочки ионов урана, таким образом, наследуют расположение катиона, окисленного «на месте», и развиваются непосредственно по окислу, минуя стадию аморфизации. Наблюдается своеобразная эпитаксия, не связанная с процессами окисления. Плоская сетка октаэдра создает возможность и для развития закономерных нарастаний на окисле урана гидроокислов, однако если для развития силиката достаточна одиночная цепочка —U—U—U—, то для развития гидроокисла требуется двумерная сетка. Грань куба не обеспечивает такой возможности, и гидроокислы на этой грани выделяются в форме глобул, размеры которых определяются долями микрона. Малые размеры выделений минералов, образованных по ураниниту, не позволяют наблюдать их в оптический микроскоп и в ряде случаев даже получить от них рентгеновскую дифракцию, создавая иллюзию образования так называемого ненадкевита. Тем более неоднороден материал, представляемый для химического анализа такого минерала, при котором обнаруживается переменный состав, что по существу объясняется переменным содержанием отдельных фаз в пробе, непостоянным соотношением их в смеси.

Приведенный экспериментальный материал подтверждает вывод, сделанный на основе анализа литературного материала, о том, что ненадкевит не является самостоятельной минераль-

ной разновидностью, а представляет собой смесь минералов, образовавшихся в процессе разрушения уранинита или, возможно, коффинита, и минералов, раскристаллизованных в различной степени.

* * *

1. Силикаты четырехвалентного урана представлены в природе одним минеральным видом — коффинитом.

2. Коффинит, подобно простым и сложным окислам урана, неустойчив из-за свойственных урану процессов радиоактивного распада, окисления и самоокисления элемента, приводящих к нарушениям кристаллической структуры минерала и полному его разрушению.

3. Ненадкевит не является минеральным видом, а представляет собой смесь минеральных фаз, первичного окисла и вторичных минералов, образовавшихся при разрушении уранинита: гидроокислов и силикатов уранила (казолита, болтвудита). Возможны образования типа ненадкевита и по коффиниту. Наблюдаемые после прокаливания рентгеноаморфного ненадкевита фазы со структурой кларкеитового типа являются результатом перекристаллизации высокодисперсных силикатов уранила.

5. ФОСФАТЫ

Слабо изучены фосфаты U^{4+} — лермонтовит и нингьоит. Оба являются минералами зоны, не затронутой окислением. В катионную часть минералов уран входит вместе с кальцием и редкоземельными элементами. Выше уже отмечалось существование двух рядов изоструктурных минералов: тетрагонального коффинит-торитового со структурой циркона-ксенотима и моноклинного хеттонит-цералитового со структурой монацита. При рассмотрении фосфатов U^{4+} вновь обнаруживается изо-

Таблица 4
Структурные характеристики фосфатов и редких земель

Минерал	Формула	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			z
				a, Å	b, Å	c, Å	
Нингьоит	$UCa(PO_4)_2 \cdot 1,5H_2O$	Псевдогексагональная	P222	6,78	12,10	6,38	3
Лермонтовит	$(U, Ca, TR)_3 \times (PO_4)_4 \cdot 6H_2O$	Ромбическая	—	—	—	—	—
Рабдофанит	$(TR_{Ce}PO_4) \cdot H_2O$	Гексагональная	—	6,98	—	6,39	—

структурность (или гомеотипия) соединений урана и редких земель. Гидратация монацита (CePO_4) приводит к образованию рабдофанита. Изоструктурными с рабдофанитом предполагаются нингьоит и лермонтовит [215]; намечается третий ряд: лермонтовит — нингьоит — рабдофанит.

Между собой минералы различаются соотношением основных компонентов: в нингьоите отношение $\text{Ca} : \text{U}$ близко к единице, лермонтовит — преимущественно урановый фосфат; нингьоит содержит до 1 мас. % TR , лермонтовит — 1,6% TR_2O_3 ; соотношение катиона и PO_4 в нингьоите 1:1, в лермонтовите — 3:4. Изменения оптических свойств, отражающие неоднородность лермонтовита, возможно, являются следствием вариаций катионного состава и гидратации минерала. Однако о составе, кристаллической структуре и ее изоморфной емкости для рассматриваемых минералов судить преждевременно, поскольку их химические анализы и строение требуют уточнения. Сопоставление характеристик перечисленных минералов дано в табл. 4.

МИНЕРАЛЫ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА [УРАНИЛА]

1. ГИДРООКИСЛЫ И УРАНАТЫ

Природные гидроокислы урана, исключая фиолетовый янтинит, являются гидроокислами уранила UO_2^{2+} . По природе своей — это продукты замещения первичных окислов урана или кристаллизации из растворов, редко образующие хорошо выраженные монокристаллы, кроме случаев образования прямых псевдоморфоз по кубическому ураниниту. Как правило, гидроокислы являются образованиями скрытокристаллическими, высокодисперсными, среди которых минеральные виды выделяют на основании присутствия в них тех или иных дополнительных к урану катионов. Наиболее надежным средством диагностики гидроокислов признан рентгенографический порошковый метод. Однако привлечение этого метода к диагностике большего числа естественных образований обнаруживает, что в большинстве случаев порошковограммы (дебаеграммы) природных гидроокислов характеризуются весьма ограниченным числом слабых и диффузных отражений, свидетельствующих, с одной стороны, о несовершенстве их кристаллической структуры, с другой — о высокой степени дисперсности. Прямыми следствием этого является практическая невозможность различить принятые минеральные виды гидроокислов: бильетит — компрень-яцит — беккерелит — фирмарьерит — велсендорфит; вандендрисштейн — масуит — эпиянтинит — скупит. Как указывают Кларк и Крист [141], однозначная диагностика отдельных видов требует четких дифракционных картин, полученных в камерах с высоким разрешением. Однако если обычно применяемая для целей диагностики камера РКД-57 не обеспечивает необходимого разрешения, то в камерах большего разрешения (РКУ-114) слабые рефлексы практически исчезают, относительно более интенсивные уширяются настолько, что не позволяют достаточно надежно оценить углы отражения.

Диагностика гидроокислов затруднена еще одной их особенностью — неоднородностью и взаимными переходами (превращениями). Лишь об отдельном зерне гидроокисла можно говорить с определенной долей уверенности как о конкретном минеральном виде. Сами гидроокислы, являясь продуктами замещения, отличаются постепенным изменением соотношения в них (UO_2) и H_2O , переменным содержанием воды, «типом» воды (OH , H_2O , H_3O) и ее ролью и местом в кристаллической

структуре минерала. В то же время изменение характера воды и ее места ведет к структурным преобразованиям. Таким образом, гидроокислы являются по существу категорией метастабильных образований, что ставит вопрос о необходимости выявления кристаллохимических, структурных критериев выделения среди них минеральных видов и разновидностей. Это особенно необходимо сделать в настоящее время, когда с каждым годом описываются все новые гидроокислы уранила без серьезных для этого оснований.

Исходя из химического состава в классе гидроокислов уранила, следует выделить три типа образований или три подкласса: простые («бескатионные») гидроокислы, сложные («cationные») гидроокислы и уранаты.

Простыми гидроокислами являются минеральные образования, состав которых отражает формула $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К этому подклассу гидроокислов относят эпиянтинит, скупит, паракупит, возможно, масуит и синтетические гидроокислы, среди которых надежно установлены два различающихся по составу типа образований: $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2$ и $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

К простым гидроокислам уранила могли быть отнесены гидронастурен и ургит. Однако в ходе исследования автором было установлено, что гидронастурен дает, как правило, порошковую высокодисперсную уранинит, близкую по своему характеру к порошковой урановой чернью, и не является индивидуальным минеральным видом. Ургит рентгеноаморфен. Электронно-микроскопическое изучение с привлечением микродифракции подтверждает принадлежность гидронастурена по своему кристаллическому строению к простым окислам в высокодисперсном состоянии (кольцевая микродифракция), которые сопровождают аморфные образования. Последние, вероятно, и можно было бы отнести к ургиту как гидратированному аморфному UO_3 , примесь которого определяет содержание воды в гидронастуренах. Ургит не дает даже микродифракции, что доказывает его полную аморфность и ставит под сомнение выделение его как минерального вида, который должен характеризоваться своей индивидуальной кристаллической структурой, а по существу является аморфным гидроокислом уранила.

Сложные, или «cationные», гидроокислы уранила содержат то или иное число катионов. По числу катионов, приходящихся на один ион уранила, этот подкласс гидроокислов можно разделить на две кристаллохимические группы: 1) группу бильетита — минералы характеризуются, как правило, низким и переменным содержанием катиона, роль которого в построении структуры минерала сравнима с ролью обменных оснований в монтмориллоните, а содержание варьирует от значимых величин до нуля, что отражается на химическом составе минерала;

Таблица 5

Кристаллохимическая характеристика минералов групп гидроксилов уранита и уранатов

Минерал	Кристаллохимическая формула	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			ρ , г/см ³
				a , Å	b , Å	c , Å	
Янтинит	$UO_2 \cdot 5H_2O$	Ромбическая	—	11,52	7,16	$30,3$	—
	Простые, или «бескапитонные», гидроокислы						4,5,16
Эпинитинит Скупит I [141] Параоклит III Масуит [141]	$UO_3 \cdot 2H_2O = UO_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_2O$ $UO_3 \cdot 2H_2O = UO_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_2O$ $UO_2 \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ $UO_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_2O$	Группа скупита	Ромбическая » » »	P_{bca} P_{bca} — —	$14,33$ $14,12$ $41,93$	$16,79$ $16,83$ $24,22$	$14,73$ $15,22$ $42,61$
	Сложные, или «катионные», гидроокислы						—
Беккереллит [141] Бильетит [141] Компренксит [141] Ванденбраунцит Фурмарерит [141] Ванденбрисштейт [141] Рамеит [230] Агриньерит [230]	Ca [$(UO_2)_6O_4$] · $8H_2O$ Ba [$(UO_2)_6O_4$] · $8H_2O$ K ₂ [$(UO_2)_6O_4$] · $8H_2O$ Cu [$(UO_2)_6O_4$] · $8H_2O$ Pb [$(UO_2)_4O_2$] · $4H_2O$ Pb [$(UO_2)_7O_2$] · $6H_2O$ $(K_2, Ca) [(UO_2)_6O_4(OH)_8] \cdot 6H_2O$ $(K_2, Ca, Sr)_2 [(UO_2)_6O_4(OH)_8] \cdot 2H_2O$	Группа бильетита » » » Триклиническая Ромбическая » »	P_{nma} , P_{n2a} , P_{nma} , P_{n2n} , P_{npt} $P\bar{1}$ $Bmmn$, $B\bar{b}2_1m$, $B\bar{b}2_2$, P_{nma} , P_{2_1ma} , P_{m2a} , $C2/c$ или Cc $Cmmm$, $Cm2m$, $C\bar{2}22$	13,86 7,14 7,16 7,86 $\alpha=91^\circ52'$, $\gamma=89^\circ37'$, 14,00	12,38 12,08 12,14 5,44 6,10 16,47	14,96 15,10 14,88 6,10 $\gamma=102^\circ$ 14,39	— — — — 102° — 32
	Моноклинная Ромбическая						5,45
	K_2O						240

так, по данным различных авторов, масуит, фурмарьерит, ванденрисшеит и беккерелит могут быть то простыми, то сложными; 2) группу велсендорфита — минералы всегда содержат значительное число катионов на одну уранильную группу, содержание их относительно UO_2^{2+} более или менее постоянно и, по утверждению Собри [253], коррелирует с содержанием в минерале воды; роль катиона в структуре вполне определена, элементарная ячейка минимальна по своим параметрам в сравнении с «бескатионными» гидроксилами, что свидетельствует о большой упорядоченности структуры. К этой категории образований следует относить минералы с содержанием не менее одного катиона на 6(UO_2) $^{2+}$ — беккерелит, кюрит, велсендорфит, руболит, возможно, рамеит, агриньерит и ряд синтетических образований — гидроокислы Pb , Ba , Ca , Sr , NH_4 . Потеря воды ведет к разрушению кристаллической структуры как сложных, так и простых гидроокислов уранила.

Уранаты широко известны среди синтетических соединений уранила: CaUO_4 , BaUO_4 , MgUO_4 , PbUO_4 , $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, CaU_2O_7 и др. Минеральные образования представлены только двумя минеральными видами уранатов — ураносферитом и клеркитом. Отличительной чертой синтетических уранатов является полное отсутствие в их составе воды, что должно было бы исключить их из рассматриваемой группы минералов. Однако указанные природные минеральные образования содержат воду, являясь в то же время структурными аналогами отдельных синтетических фаз: клеркит, например, изоструктурен с фазами $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ — CaU_2O_7 . Потеря воды природными уранатами не ведет к изменению их кристаллической структуры, что говорит о пассивной роли этой воды.

В табл. 5 сведены кристаллохимические характеристики известных гидроокислов уранила и уранатов с выделением кристаллохимических групп, основанным скорее на составе минералов, чем на их строении.

Кристаллическая структура. Кристаллические структуры гидроокислов уранила являются производными от простейших синтетических гидроокислов уранила или даже аналогичными им. Многофазность и монокристальность последних заставляют обратиться к их строению, чтобы разобраться в строении более сложных природных образований.

Среди синтетических гидроокислов уранила установлено шесть различных фаз, кристаллохимические характеристики которых также приведены в табл. 5 для удобства сопоставления. Наибольший интерес при сравнении с природными образованиями представляют фазы $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (последняя существует в трех модификациях — α , β и γ), а также фаза $\alpha' \text{UO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. Кристаллические структуры решены для α -, β - и γ -форм $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. С уверенностью можно говорить, о слоистом характере кристаллических структур всех этих фаз.

Более того, характер самого слоя в фазах $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, α - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и $\text{UO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ (α') один и тот же. Состав слоя определяется формулой $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; в слое α - и α' -форм ионы уранила по экватору координированы шестью ионами гидроксила, образующими бесконечную гексагональную сетку в плоскости $a \times b$ (по определению [258] — ac) (рис. 20, б). Сетки

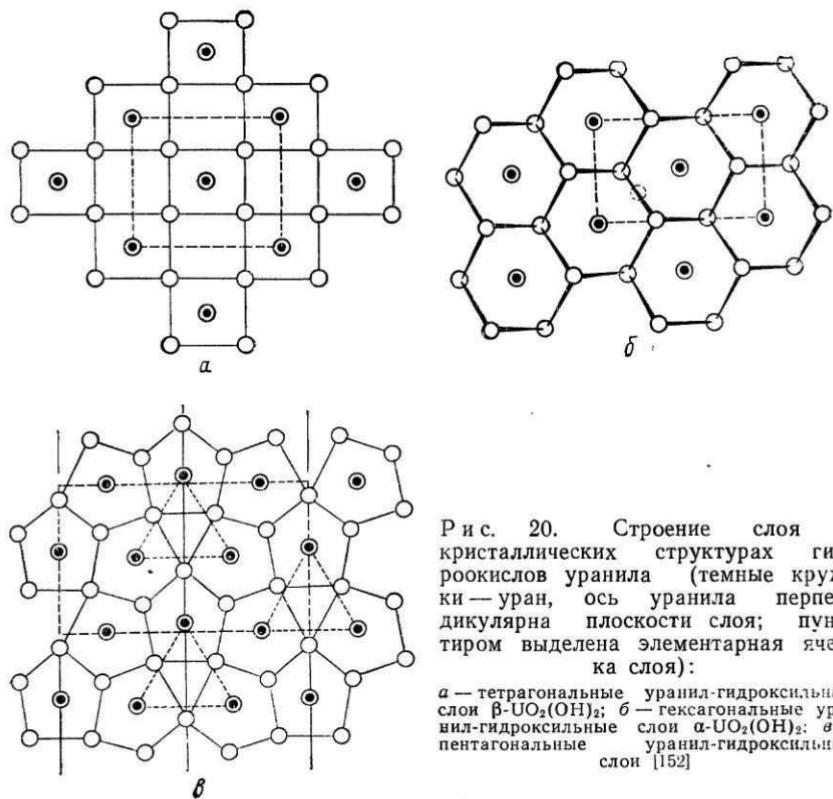


Рис. 20. Строение слоя в кристаллических структурах гидроокислов уранила (темные кружки — уран, ось уранила перпендикулярна плоскости слоя; пунктиром выделена элементарная ячейка слоя):

a — тетрагональные уранил-гидроксильные слои $\beta\text{-}\text{UO}_2(\text{OH})_2$; *б* — гексагональные уранил-гидроксильные слои $\alpha\text{-}\text{UO}_2(\text{OH})_2$; *в* — пентагональные уранил-гидроксильные слои [152]

связаны между собой водородной связью гидроксильных групп с кислородом уранильных групп смежного слоя. Два из шести ионов гидроокисла приподняты над плоскостью расположения урана на $0,2 \text{ \AA}$, четыре других на $0,3 \text{ \AA}$ опущены. Ось линейного уранила гидроокисла наклонена к плоскости OH -слоя на 70° ; связи слабые, что обеспечивает совершенную спайность в плоскости слоя. Метрики слоя во всех трех формах очень близки: $6,99 \times 4,18$; $6,90 \times 4,30$; $6,87 \times 4,24$. Расстояние между слоями в $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно больше, чем в α - и α' -формах моногидрата, что связано с расположением между слоями молекул воды. Структура двуслойная. Во всех рассмотренных формах слой электронейтрален.

Природные простые гидроокислы уранила имеют структуру, производную по структуре $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$; β - и $\gamma\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ также имеют слоистые кристаллические структуры, но строение самого слоя отлично от α -формы. Поскольку аналоги этих форм гидроокислов урана в природных условиях не встречены, их строение можно было бы и не рассматривать. Однако они представляют интерес с точки зрения «нестабильности» укладки уранил-анионных слоев (политипия) и строения слоя (полиморфизм). Слой β и γ построен гидроксил-кислородными октаэдрами вокруг иона урана, т. е. координационное число уранила равно 4 в плоскости экватора. Строение слоя этих гидроокислов показано на рис. 20, *a* в проекции на плоскость (001). Ионы гидроксила приподняты или опущены относительно плоскости расположения ионов урана на $\pm 0,82 \text{ \AA}$. Атомы кислорода уранильных групп связаны через водородную связь с ионами OH смежного слоя. Установлено [119] анизотропное термическое расширение слоя (увеличение *b* и уменьшение *a*) при практически постоянном межслоевом параметре *c*, т. е. проявляется определенная тенденция к смещению атомов, определенная «свобода» в их поведении, открывающая путь к гомеотипии или полиморфному превращению слоя. Под влиянием давления или низких температур (температура жидкого азота) β -форма трансформируется в $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ как модификацию, более плотноупакованную (плотность гидроокисла изменяется от 5,73 до 6,3) и с меньшим объемом элементарной ячейки (352,6—до 300,1 \AA^3), что позволяет рассматривать β -форму как более высокотемпературную по сравнению с α -формой. Трансформация совершается в слое—происходит типичное полиморфное превращение. Однако для $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ установлено и второе, скорее политипное превращение в γ -форму, образование которой связано со сдвигом слоев друг относительно друга, что вызывает изменение характера водородных связей между слоями.

Следует заметить, что ИК-спектры даже одной и той же формы синтезированного гидроокисла уранила показывают определенные вариации в их кристаллической структуре, обусловленные ходом синтеза (исходные реагенты, температура и т. п.) и вызывающие перераспределение водородных связей.

Таким образом, даже синтетические гидроокислы уранила представляют доказательства вариантности (нестабильности) строения слоя и упаковки слоев в пределах одной модификации как реакции на изменение условий образования.

Как отмечено выше, Эванс [152] пришел к выводу, что наиболее устойчивой должна быть структура соединений уранила с координацией его в экваториальной плоскости ионами кислорода по вершинам пентагона (см. рис. 20, *b*). Эта координация по Эвансу может возникнуть при замещении двух групп (OH) тексагона на один ион O^{2-} . Следствием является образование

структур с электронейтральными пентагональными слоями уран-кислород-гидроксильного состава.

При замещении одного (OH^-) на O^{2-} слой, сохраняя псевдогексагональность, приобретает заряд — 1, который может быть скомпенсирован межслоевым катионом. Аналогичное замещение возможно и в пентагональном слое. Таким образом, замещение (OH^-) на O^{2-} открывает путь для образования «катионных» гидроокислов уранила, где катион необходим для компенсации слоевого заряда. Число замещений $\text{OH}-\text{O}$, их распределение по уранил-анионному слою и расселение межслоевого катиона могут носить статистический и упорядоченный характер, что определяет симметрию слоя, его метрику, как и симметрию, параметры элементарной ячейки минерала, являясь одной из причин разнообразия структурных построек природных гидроокислов уранила.

Приведенный фактический материал показывает, что простые гидроокислы уранила (даже синтезированные) могут иметь различное кристаллическое строение при идентичности состава и структурные модификации в пределах одной полиморфной гексагональной или тетрагональной формы как реакцию на вариации условий образования и существования соединения. В стремлении к стабилизации слоя могут развиваться замещения гидроксила слоя на ион O^{2-} с образованием пентагональной координации уранила.

Уранил-анионный слой «бескатионных» гидроокислов может быть построен только OH -группами или OH и O , координирующими уранил; слой может быть электронейтральным или слабо заряженным — в любом случае положение смежных слоев может быть нефиксированным относительно друг друга, следствием чего являются несовершенство строения, высокая степень дисперсности гидроокисла. Более активное расселение O , замещающих OH , может «зарядить» слои, но при статистическом расселении O распределение заряда не упорядочено, как и компенсирующего его катиона. Следствием этого является сходство структур, поскольку сходны элементарные строительные единицы, и даваемых ими дифракционных картин, а также необязательность, скорее случайность межслоевых катионов в таких минералах, как скупит, фурмарьерит, т. е. в тех случаях, когда на один ион уранила приходится небольшое число катионов. Это широко наблюдалось нами [94]. Об этом пишут авторы работы [277], которые отмечают существование гидратов с идентичной рентгеновской картиной и рассматривают их как соединения низкосимметричные и относительно слабо раскристаллизованные. Их дифракционная картина размыта, наблюдаются отражения, связанные главным образом с позицией урана, в то время как O и OH могут размещаться различно, не отражаясь на рентгенограмме.

Кристаллическая структура сложных гидрокислов уранила также производна по структуре $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$, но на их мотив оказывает влияние значительное содержание межслоевого катиона. Катион необходим между слоями только тогда, когда уранил-анионные слои имеют заряды.

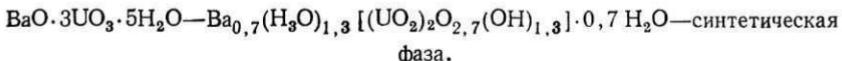
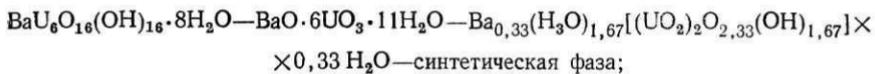
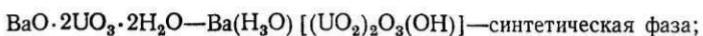
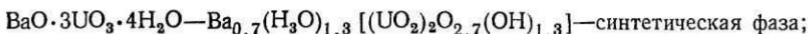
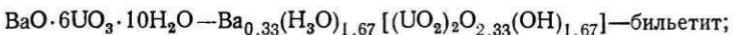
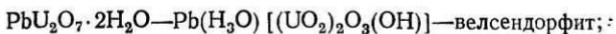
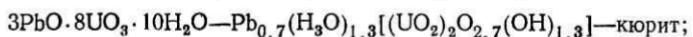
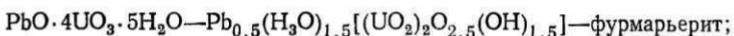
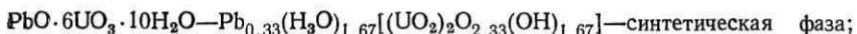
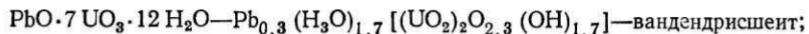
В структуре $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ шесть ионов $(\text{OH})^-$ координируют ион уранила по экватору таким образом, что каждый OH^- одновременно принадлежит трем ионам UO_2^{2+} , сумма зарядов на одном ионе уранила равна $(1/3)^- \times 6 = 2^-$. Слой при этом электронейтрален, т. е. при координации UO_2^{2+} только ионами OH^- заряд слоя равен нулю. Заряд слоя дает замещение одновалентного иона OH^- на двухвалентный O^{2-} ; при замещении одного OH^- на один O^{2-} избыточный заряд равен $(1/3)^-$, так как $(1/3) \times 5 + 2/3 = 2^{1/3}$; при замещении двух OH^- на два O^{2-} избыточный заряд равен $2/3$, так как $1/3 \times 4 + 2/3 \times 2 = 2^{2/3}$; при замещении трех OH^- на три O^{2-} избыточный заряд равен единице, так как $1/3 \times 3 + 2/3 \times 3 = 3$, в этом случае для электронейтральной структуры на один UO_2^{2+} приходится один одновалентный катион или $1/2$ двухвалентного, размещающиеся между анион-уранильными слоями. Состав слоя отражает в этом случае формула $\{(\text{UO}_2)\text{O}\text{OH}\}^-$.

В последнем случае три из шести координирующих ураниль-ионов OH^- замещены на O^{2-} . При допущении более стабильной пентагональной координации еще два OH^- замещаются на один O^{2-} , т. е. координацию уранила представляют $\text{OH}^- + 4\text{O}^{2-}$, что в большей мере, вероятно, для уранатов, нежели для гидроокислов уранила; полное замещение шести OH^- на шесть O^{2-} дает слою заряд $1/3 \times 6 = 2$, что компенсирует один двухвалентный катион на каждый уранил-ион.

Рассмотрение кристаллохимических формул (природных) сложных гидроокислов уранила обнаруживает широкие вариации содержания в них межслоевого катиона на один уранил-ион. Довольно распространено отношение Кат: $(\text{UO}_2) = 1 : 6$, что соответствует замещению всего одного OH^- на один O^{2-} в гексагональном слое (или трех OH^- на два O^{2-} в пентагональном). Увеличение этого отношения свидетельствует о большом распространении замещения $\text{OH} \rightarrow \text{O}$. В целом по подклассу гидроокислов это отношение сильно варьирует. Сказанное выше позволяет допускать вариации в слое отношения $\text{OH} : \text{O}$ и, как следствие, переменное содержание межслоевого катиона даже для одного (по катиону) минерального вида.

Собри [253] предложил «гидрониевую теорию» строения гидроокислов урана, основанную на установленном им факте постоянства Σ ($\text{H}_2\text{O} + \text{Кат}$) природных и синтезированных объектов и сделанном им из этого факта выводе о замещении катионом молекулы воды, которую в таком случае автор представляет как H_3O между слоями, OH^- — в слое, на месте иона кислорода. Привлечение оксония — в данном случае лишь

удобная форма, поскольку в работе [272] методом ИКС показано, что в $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют только OH и H_2O . По существу речь идет лишь о степени замещения в слое $(\text{OH})^-$ на O^{2-} . Исходя из равенства суммы $\text{H}_2\text{O} + \text{Kat четырем на каждые два } \text{UO}_2^{2+}$, Собри записывает $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как $\text{H}_3\text{O}[(\text{UO}_2) \text{O} \text{OH}]$. Это исходная формула для перехода к «cationным» гидроокислам. Гипотезу о замещении иона H_3O на катион Собри демонстрирует на ряде синтетических гидроокислов свинца и бария, имеющих природные аналоги:



Число катионов в межслоевом пространстве постепенно увеличивается от 0,15 на один UO_2^{2+} до отношения 0,5:1. В этом же направлении растет упорядоченность кладки элементарных слоев и уменьшается объем элементарной ячейки. Последнее иллюстрируют данные работы [141], дополненные характеристиками других гидроокислов (табл. 6).

Меняется и метрика ($a \times b$) сетки слоя при переходе к катионным гидроокислам: для $a \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $6,87 \times 4,24$ Å, бильетита — $7,14 \times 4,03$ Å, масуита — $6,99 \times 4,04$ Å, скупита — $6,99 \times 4,04$ Å, фурмарьерита — $7,00 \times 4,12$ Å; беккерелита — $6,93 \times 4,13$ Å, компреньянита — $7,16 \times 4,05$ Å, велсендорфита — $7,02 \times 3,98$ Å. Чем выше содержание катионов, тем более упорядочена кристаллическая структура гидроокисла. Однако приведенные в работе [141] периоды повторяемости в 42—43 Å и элементарные ячейки, содержащие более 400 формульных единиц для простых гидроокислов уранила, электронейтральные слои которых в трехмерной постройке удерживаются лишь слабой вандерваальсовой связью между слоями, маловероят-

Сопоставление подъячеек гидроокислов уранила [141]

Минерал	Ванден-риштейт	Масуит	Скупит	Синтетическая фаза	Фурмареллит	Беккереллит	Компреден-жист	Бильбигит	Велсендорф-фит
Формула	$\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>a</i> , Å	14,07	41,93	14,33	13,98	14,00	13,86	7,16	7,14	7,02
<i>b</i> , Å	40,85	24,22	16,79	16,70	16,47	12,38	12,14	12,08	11,95
<i>c</i> , Å	43,33	42,61	41,73	14,67	14,39	14,96	14,80	15,10	13,99
<i>V</i> _{зл, зч} , Å ³	24 904	43 272	3544	3425	3318	2567	1286	1303	1174
<i>Z</i>	240	432	32	32	32	24	12	12	12
Параметры псевдо-зенкни (подъячеек), Å	<i>a</i> /2=7,04 <i>b</i> /6=4,08 <i>c</i> /6=7,22	<i>a</i> /6=6,99 <i>b</i> /6=4,04 <i>c</i> /6=7,10	<i>a</i> /2=7,16 <i>b</i> /4=4,20 <i>c</i> /2=7,36	<i>a</i> /2=6,99 <i>b</i> /4=4,13 <i>c</i> /2=7,34	<i>a</i> /2=7,00 <i>b</i> /4=4,12 <i>c</i> /2=7,20	<i>a</i> /2=6,93 <i>b</i> /3=4,09 <i>c</i> /2=7,48	<i>a</i> =7,16 <i>b</i> /3=4,04 <i>c</i> /2=7,40	<i>a</i> =7,14 <i>b</i> /3=4,02 <i>c</i> /2=7,55	<i>a</i> =7,02 <i>b</i> /3=3,99 <i>c</i> /2=6,99
Псевдогексагональный угол α'	120,4°	120°	120,4°	118,8°	120,5°	120,8°	121,1°	119,4°	120,8°

ны, если учесть сказанное выше о структуре гидроокислов. Однако уже малые количества катионов ($0,15-0,25$ на UO_2^{2+}) в кристаллохимической формуле несколько упорядочивают структуру, но оставляют ее далекой от совершенства, и лишь приближение отношения Кат : UO_2 к $1:2$ дает хорошо раскристаллизованное вещество с минимальной сеткой $a \times b$ и периодом по c , не превышающим двух элементарных слоев.

Несмотря на несовершенства строения гидроокислов уранила, их кристаллическая структура частично (экспериментально оценено положение урана) решена на примере бильетита, беккерелита [229], компренъясита [177], велсендорфита и кюрита [228]. Первые четыре минерала изоструктурны. Структурной единицей их кристаллической постройки является слой состава $\{\text{UO}_2(\text{OH})_2\}$ или $\{\text{UO}_2(\text{OH})_{2-x}0_y\}$, т. е. производный по a -«моногидратному». Слои гексагональны, точнее псевдогексагональны, и соединяются молекулами воды или катионами. Расположение катионов нефиксированное, так как пространственная группа дает позиций больше, чем число катионов: в компренъясите 4 К располагаются статистически в восьми эквивалентных позициях; в бильетите и беккерелите Ва и Са (если они есть) занимают $1/4$ этих позиций (рис. 21). Индивидуальная кристаллическая структура кюрита, отличающегося и меньшим межслоевым расстоянием ($6,29$ Å против обычных 7 Å). Большее количество свинца ($1/2$ позиций занята им), меньшее количество воды в минерале ведут к большей связи между слоями, большей плотности и большей твердости, чем у других свинцовых гидроокислов уранила.

Следует заметить, что положение катиона и H_2O между слоями требует уточнения (прямого определения), а оно затруднено прежде всего из-за низкого содержания катиона и его слабой рассеивающей способности в сравнении с основным компонентом — ураном, а также принципиальной статистичности положения катионов и воды.

Смешанный состав межслоевых катионов, вероятно, способствует разупорядочению структуры гидроокислов, о чем свидетельствует существование несовершенных по строению гидроокислов баураноита и кальцураноита [1].

Кристаллическая структура не решена ни для одного из природных уранатов. Однако установлено, что потеря ими воды не ведет к структурным преобразованиям минералов, которые по своему строению аналогичны безводным синтетическим уранатам.

Изучено строение большого числа синтетических уранатов. Они рассмотрены ниже по двум причинам: во-первых, среди синтетических уранатов есть стехиометрические (химические) и структурные аналоги природных; во-вторых, некоторыми исследователями [33, 253] гидроокислы уранила рассматриваются как производные по уранатам.

Решены кристаллические структуры только ортоуранатов¹, в то время как типичный природный уранат кларкеит является диортоуранатом. Известны синтетические аналоги кларкеита, если судить об этом по идентичности их порошковограмм, но структура диортоуранатов еще не расшифрована. Очевидна

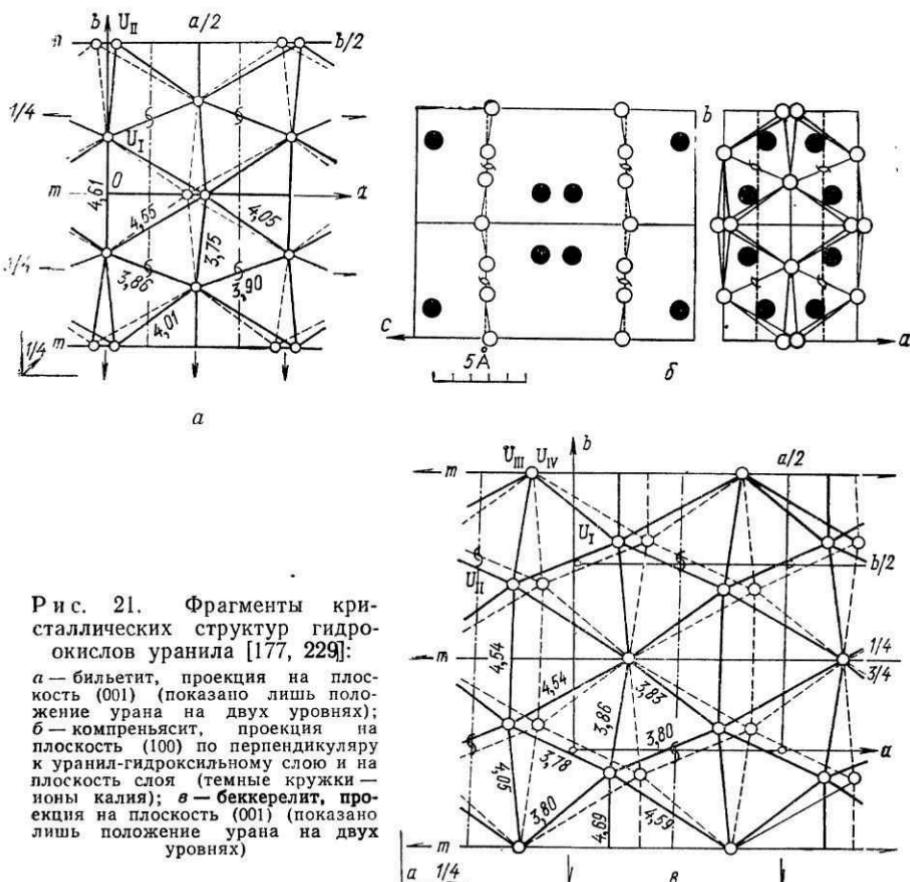


Рис. 21. Фрагменты кристаллических структур гидроокислов уранила [177, 229]:

а — билетит, проекция на плоскость (001) (показано лишь положение урана на двух уровнях); *б* — компреньясит, проекция на плоскость (100) по перпендикуляру к уранил-гидроксильному слою и на плоскость слоя (темные кружки — ионы калия); *в* — беккерелит, проекция на плоскость (001) (показано лишь положение урана на двух уровнях)

лишь изоструктурность соединений $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, CaU_2O_7 , что объясняет широкий изоморфизм катионов в кларкеите.

Решение кристаллических структур довольно большого числа ортоуранатов позволило установить, что они построены слоями или цепочками состава $(\text{UO}_2)\text{O}_2$. Слои гексагональны (псевдогексагональны) или тетрагональны (псевдотетрагональны).

¹ В структуре $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ [34] предполагается UO_2^{2+} -группа (в слое и между слоями), однако структура определена по порошковограмме соединения.

Гексагональный слой (рис. 22, *a*) установлен [278] в структурах CaUO_2O_2 , SrUO_2O_2 , $\text{K}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\text{Li}_2\text{UO}_2\text{O}_2$. Слой построен гексагональными дипирамидами или сильно искаженными кубами полиэдров урана. Слои соединены межслоевым катионом с координационным числом 8 (6 уранильных ионов кислорода и 2 из слоя).

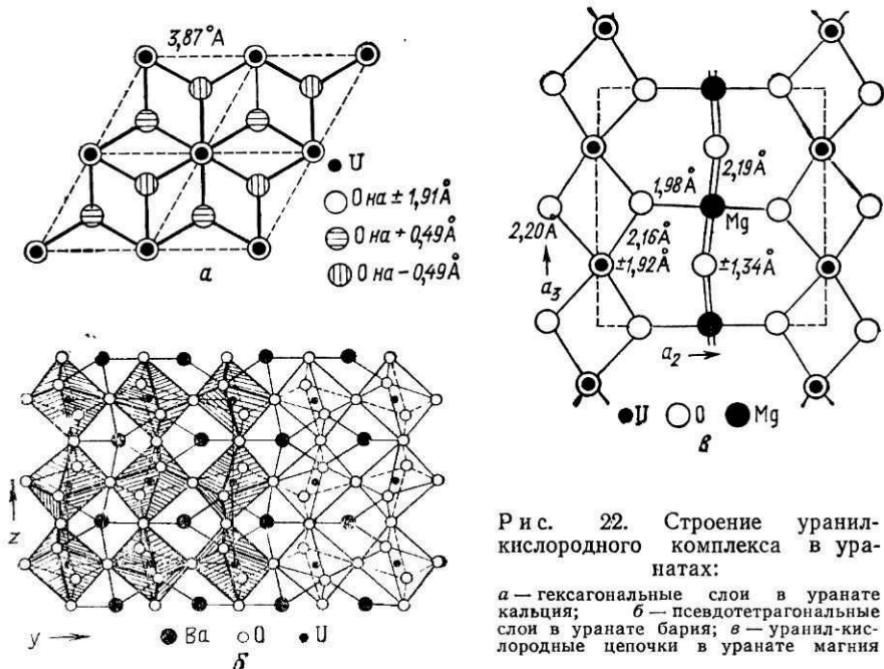


Рис. 22. Строение уранил-кислородного комплекса в уранатах:

a — гексагональные слои в уранате кальция; *b* — псевдотетрагональные слои в уранате бария; *c* — уранил-кислородные цепочки в уранате магния

Тетрагональные (псевдотетрагональные) слои (см. рис. 22, *b*) установлены [28] в структурах BaUO_2O_2 , $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{O}_2$. Слои построены несколько искаженными октаэдрами урана, образующимися при окружении уранила в экваториальной плоскости четырьмя атомами кислорода, которые делят между собой два иона урана и таким образом связывают октаэдры в слой. Межслоевой катион с координационным числом 9 (у Li-фазы координационное число равно 4) «цементирует» слои.

Цепочки из октаэдров уранила (см. рис. 22, *c*) наблюдаются [29, 279] в структурах MgUO_2O_2 , $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_2\text{O}_2$, $\beta\text{-CdUO}_2\text{O}_2$. В цепочках октаэдры делят общие ребра; между цепочками располагается катион в октаэдрическом окружении. Обращает на себя внимание развитие полиморфизма среди синтетических ортоуранатов: α - и β -формы уранатов лития, натрия, кадмия.

Л. М. Ковба, характеризуя уранаты, замечает: «Заряд слоя и количество катиона между слоями зависят от относительного

количества ионов ОН, замещающих О в слое, что вызывает широкие колебания состава и легкую гидролизуемость уранатов (без разрушения структуры). При полном замещении О на ОН получаем структуру гидроокислов уранила» [33, с. 221, 222].

Однако этот путь образования гидроокислов в природных условиях, по-видимому, не реализуется. Кларкент, который характеризуется переменным составом щелочных катионов и постоянным содержанием воды, относительно редок, и его постепенная гидратация не ведет к образованию гидроокислов. Последние, как правило, образуются, минуя стадию уранатов.

Более того, в уранатах отношение катиона и урана равно или больше единицы, следовательно, процесс замещения О на ОН (гидролизуемость, по Л. М. Ковбе) должен сопровождаться дальнейшим увеличением этого отношения. В реальных гидроокислах это отношение меньше единицы, т. е. количество урана преобладает над количеством катиона. Уранаты являются образованиями, редко встречающимися в естественных условиях.

Однако при обработке природного окисла урана щелочными растворами автору удавалось наблюдать образование уранатов с кристаллической структурой типа клеркента, предшествующее формированию гидроокислов уранила.

Полиморфизм и политипия. Полиморфизм и политипия составляют сущность гидроокислов уранила, следуют из самой основы их строения. Слоистый характер кристаллических структур гидроокислов, электронейтральность слоя простых гидроокислов и слабая связь между слоями создают предпосылки для смещения слоев друг относительно друга, образования политипных разновидностей или разновидностей с полной относительной разупорядоченностью слоев. Появление заряда в слое, и, как следствие, катиона между слоями вызывает упорядоченность в упаковке слоев, но степень упорядоченности может быть различной и определяться количеством межслоевых катионов и характером расселения их по позициям, т. е. даже в катионных гидроокислах степень упорядоченности может быть различной, вплоть до полного «беспорядка». Последний стимулируется смешанным составом межслоевых катионов, о чем свидетельствует существование крайне несовершенного по своему строению кальцуреноита, так называемых сложных и несовершенных гидроокислов [97]. Как отмечали авторы работы [230], у гидроокислов возможны различия в упаковке смежных слоев, которые контролируются межслоевым катионом. Увеличение числа катионов от гексаураната к триуранату способствует созданию строгой трехмерной упорядоченности гидроокислов (агриньерит, рамеит).

Полиморфизм гидроокислов уранила проявляется в различии метрик и симметрии уранил-анионного слоя, определяемых

составом и строением слоя, отношением в нем OH:O, распределением ионов OH и O (степенью упорядоченности и закономерности расселения), образованием пентагональной координации путем замещения 2(OH) на O и распределением пентагонов в плоскости слоя. Строение слоя определяется двумя взаимосвязанными факторами — условиями образования (рН среды, концентрация OH-ионов) и числом катионов в межслоевом пространстве: высокое их содержание (триуранаты) при упорядочении расселения катионов ведет к снижению обычно ромбической симметрии гидроокисла до моноклинной (рамеит) и триклинической (ванденбрандит).

Изоморфизм. Анионный изоморфизм, при котором OH замещается на ион кислорода, развит в гидроокислах широко, о чем сказано выше.

Катионный изоморфизм определяется широкими возможностями довольно рыхлой слоистой кристаллической структуры модифицироваться под влиянием внешних факторов. Большая емкость межслоевых полостей при варьирующей гидратации приводит к тому, что межслоевой катион гидроокислов урана, особенно при высокой разупорядоченности, уподобляется обменному основанию монтмориллонита. В такой гидроокисел может войти широкая гамма катионов, что и наблюдается в кальцураноите. Однако и упорядоченные высоким содержанием межслоевых катионов гидроокислы уранила обнаруживают склонность к изоморфным замещениям Pb—Ca в велсендорфите, K—Ca в рамеите, K—Ca в агриньерите, Na—K—Ca—Pb в кларкените. Следует заметить, что усложнение состава катионов в этих случаях может вести к изменению не только параметров структуры, но и ее симметрии, что свидетельствует не о статистическом, а об упорядоченном размещении катионов и не отвечает понятию «простое изоморфное замещение».

Гидратация. Гидратация гидроокислов уранила, подразумевает число молекул воды, необходимое для постройки кристаллической структуры и реально удерживаемое ею.

Изложенный выше фактический материал показывает, что неотъемлемой частью гидроокислов является ион — OH⁻ в уранил-анионном слое. Между слоями связь может осуществляться непосредственно (OH—O) или посредством молекул воды: 1H₂O на UO₂²⁺ в фазе UO₂(OH)₂·H₂O. Фактически число молекул воды на формульную единицу гидроокисла переменно и варьирует от 1 до 8, а сама вода меняет свой характер от межслоевой, координирующей катион, до сорбционной. О характере или типе воды позволяют судить кривые ДТА гидроокислов (см. ниже).

Собри [253], анализируя формулы известных природных и синтетических гидратов, приходит к выводу, что сумма катиона и молекул воды (на два UO₂²⁺) остается постоянной и подчиняется закону $x=2-0,5y$, где x и y — молярные концентра-

ции катиона и воды, и что количество воды на UO_2^{2+} не превышает 2 молекул. Однако высокая степень дисперсности и слабая связь между слоями открывают возможности для повышенной гидратированности гидроокислов уранила.

Термографическое исследование. Такое исследование гидроокислов уранила подтверждает высокую степень разупорядоченности природных образований бескатионного типа. На рис. 23 приведены кривые ДТА синтетических и природных гидроокислов. Ряд кривых представляет синтетические гидроокислы с различным содержанием воды: 0,5; 1 и 2 H_2O на UO_3 [277]. Эти данные показывают различный тип воды даже в одном гидроокисле, которая теряется гидроокислом при низкой и средней температурах, различный характер воды в соединениях одного состава, и, наконец, фазовую неоднородность гидроокислов. Так, дигидрат уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит «низкотемпературную», молекулярную воду, удаляющуюся в температурном интервале 100—200° С, и гидроксильные группы, теряемые соединением при 400° С. Потеря молекулярной воды ведет к образованию моногидрата $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Ион OH^- теряетя соединением в температурном интервале 250—550° С, но не непрерывно, а при определенных температурах: 250, 400 или 450° С, на основании чего выделяются различные формы «моногидрата». Полугидрат $\text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, который можно представить как $(\text{UO}_2)\text{O}(\text{OH})$, теряет гидроксил при 550° С.

На основании этих данных можно связывать потерю массы или эндогорацию в интервале 100—200° С с потерей синтетическими, бескатионными гидратами молекулярной воды; эндоэффекты при 200, 450, 500° С — с потерей гидроксила.

Кривые ДТА синтетических гидроокислов — аналогов природных минералов [229]: скупита (бескатионный), беккерелита, бильбита и фурмартьерита — обнаруживают эффекты в обоих указанных интервалах. Кривые ДТА природных образований, как правило, отражают термоэффекты в первом интервале, что может быть следствием содержания главным образом молекулярной воды, т. е. высшей степени беспорядка в кристаллической структуре минерала, унифицирующего кривые ДТА гидроокислов, сближающие характеристики минеральных видов класса гидроокислов и затрудняющие диагностику тех разнообразнейших минеральных видов, индивидуальность которых основываются на содержании в них различных катионов. Последние далеко не всегда оказываются в состоянии обеспечить в кристаллической структуре порядок, свойственный минеральному виду или даже разновидности, не в состоянии воспроизвести его. В результате появляются такие минералы, как «сложные гидроокислы урана и свинца» [97], «гидроокислы типа фурмартьерита» [95]. Исключением являются ураносферит, руболит, и, возможно, вандендрисштейт, в структуре которых такой порядок создают V^{2+} или Cu^{2+} .

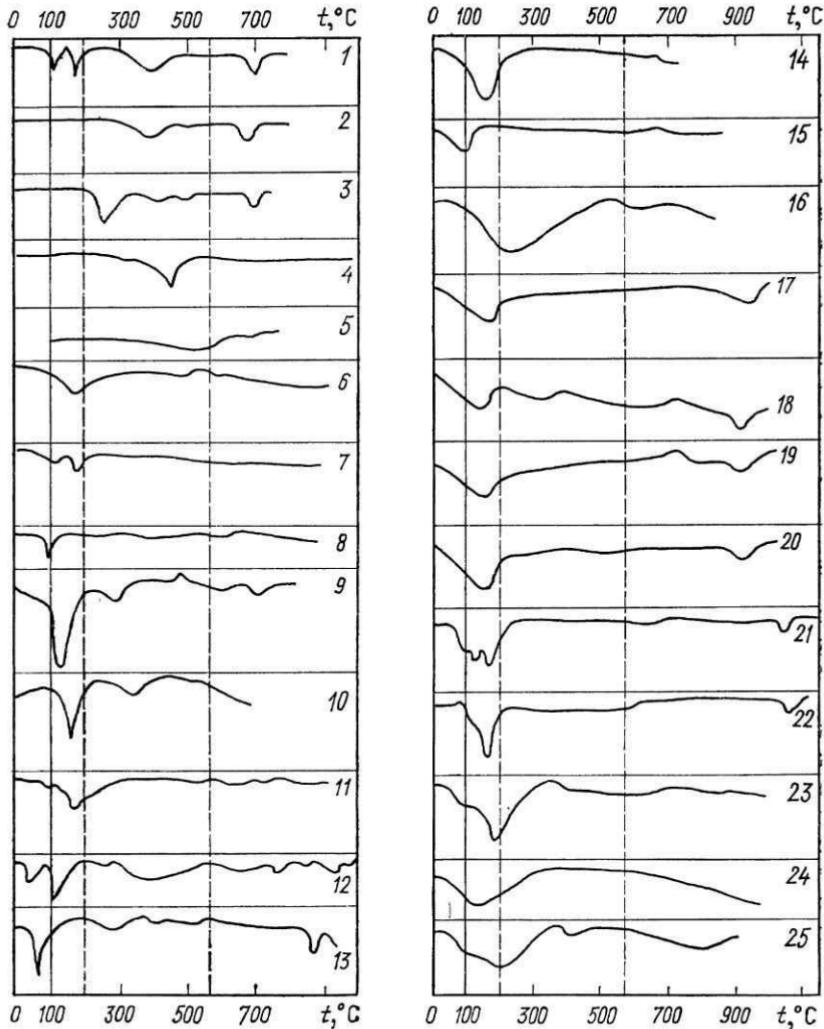


Рис. 23. Кривые ДТА природных и синтетических гидроокислов уранила:

1 — $(\alpha + \beta)\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [277]; 2, 3 — $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ I [277]; 4 — $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ II [277]; 5 — $\text{UO}_3 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [277]; 6 — гидронастурян [97]; 7 — ургит [97]; 8 — янтинит [97]; 9 — скунпят, синтетический [56]; 10 — Ca-беккерелит [56]; 11 — беккерелит [97]; 12 — синтетический билльетит [56]; 13 — синтетический фурмарьеит [97]; 14—16 — сложные гидроокислы урана и свинца [97]; 17—20 — несовершенные по структуре гидроокислы урана типа фурмарьеита [95]; 21 — рамеит [230]; 22 — агриньерит [230]; 23 — кларкент (данные автора); 24 — $\text{Na}_3\text{U}_2\text{O}_7$ (синтетический кларкент); 25 — ураносферит [97].

Спектры люминесценции. Спектры природных гидроокислов уранила наблюдаются лишь при температуре жидкого азота (77°K). Они однотипны и характеризуются тремя широкими максимумами, не позволяющими дифференцировать минеральные виды и разновидности гидроокислов уранила и указывающими на низкую степень упорядоченности природных образований. Межслоевой катион не влияет на спектр люминесценции гидроокислов.

Слабая связь молекул воды с кристаллической структурой минерала вообще и с уранил-ионом в частности имеет своим следствием «размытый» характер спектра люминесценции гидроокислов уранила. Подавление люминесценции при комнатной температуре связано с полимеризацией уранил-гидроксильных радикалов $\{\text{UO}_2(\text{OH})\}^+$ [23].

Цвет люминесценции желто-оранжевый. Групповая диагностика вполне надежна [19], хотя определенное сходство эти спектры имеют со спектрами таких минералов, как карнотит, фосфуранилит, хейвиит, виксит. Это сходство весьма примечательно, так как характер воды в кристаллической структуре перечисленных минералов столь же неупорядоченный.

* * *

1. Гидроокислы уранила построены идентичными или близкими по строению и составу уранил-анионными слоями; различие в их составе сводится к изменению отношения $\text{O}:\text{OH}$ в слое, в строении — к изменению метрик *ab*-сетки и координации уранил-иона.

2. Степень упорядоченности упаковки слоев различна и варьирует от полной разупорядоченности до строгой трехмерной упорядоченности — явления относительно редкого в минералах данного класса и обусловленного электронейтральностью основной строительной единицы — уранил-анионного слоя состава $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Упорядоченности упаковки слоев способствует появление заряда в слое при замещении OH на O и, как следствие, межслоевых катионов. Наиболее упорядочены триуранаты. Отсутствие межслоевых катионов или их низкое содержание ведет к формированию гидроокислов с разупорядоченной, невоспроизводимой кристаллической структурой.

3. Гидроокислы уранила являются нестабильными образованиями, состав и строение которых зависят от условий образования и существования. Вариации последних могут изменить степень гидратированности (число молекул воды между слоями), число и тип межслоевых катионов (вынос и привнос их вместе с водой) и состав уранил-анионного слоя ($\text{OH}:\text{O}$). Эти факторы имеют своим следствием условность индивидуализации гидроокислов и воспроизводимость их кристаллической структуры только при контроле ее высоким содержанием межслоевого катиона.

К настоящему времени в минералогической литературе описано не менее 17 силикатов уранила, определяемых как минеральный вид с различной степенью обоснованности. Наиболее распространены силикаты щелочных и щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Na, K). Силикаты Na и K обнаружены лишь в последнее десятилетие, однако это не свидетельствует об их уникальности. Скорее они оставались без внимания из-за своего внешнего сходства с широко известными минералами. Так, болтвудит не только морфологически, но и по оптическим параметрам очень близок к уранофану, диагностируется надежно лишь рентгенографически.

А. С. Поваренных [68] предложил все силикаты уранила подразделить на три кристаллохимические группы: склодовскита, казолита и виксита и включил в первую склодовскит, уранофан, β -уранотил (парауранофан) и яхимовит (купросклодовскит), во вторую — соддиит, казолит, болтвудит, в третью — хейвиит, виксит, ранкилит, урсилит, кальцурсилилит, Mg-урсилит (магурсилилит).

Такая классификация силикатов уранила представляется неоправданной, поскольку в этом случае изоструктурные минералы — уранофан и казолит — оказываются в различных кристаллохимических группах, в то время как минералы даже с различным соотношением UO_2 и SiO_4 (соддиит и казолит) попадают в одну группу. Поскольку современная классификация минералов основана на их кристаллохимическом родстве, т. е. на изоструктурности или хотя бы гомеотипии (производности по одной исходной кристаллической структуре), то представляется более обоснованным разделение силикатов уранила на следующие три кристаллохимические группы: группа уранофана — казолита; группа соддиита; группа виксита.

В первую группу входят уранофан, β -уранотил, казолит, склодовскит, яхимовит, болтвудит, т. е. минералы, в составе слоя которых отношение $UO_2 : SiO_4 = 1 : 1$.

В минералогической литературе можно встретить упоминание о разновидности клиносклодовскита, который отличается от склодовскита параметрами элементарной ячейки. Однако эти различия обусловлены лишь кристаллографической установкой, выбором элементарной ячейки в одной кристаллической структуре: бокоцентрированная (*C*) элементарная ячейка имеет пространственную группу $C2/m$ и параметры: $a = 17,28 \text{ \AA}$, $b = 7,03 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$, $\beta = 105^{\circ}53'$, объемноцентрированная (*I*) — $I2/m$, $a = 16,71 \text{ \AA}$, $b = 7,03 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$, $\beta = 96^{\circ}, 16'$.

Вторую кристаллохимическую группу представляет пока один минеральный вид — соддиит с отношением $UO_2 : SiO_4 = 2 : 1$.

В группу виксита входят Na-виксит, хейвиит, ранкилит, кальцурсилит, урсилит, магурсилит и гастунит, в составе которых молярные количества SiO_4 выше, чем UO_2 , т. е. отношение $\text{UO}_2 : \text{SiO}_4 < 1$.

В минералогической литературе описаны еще два силиката уранила — орлит и парафган. Первый охарактеризован формулой $\text{Pb}_3(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_3 = 3\{\text{Pb}[\text{UO}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)]\}$. Однако его структурная характеристика не позволяет относить орлит к группе виксита.

Формула парафана может быть представлена в виде $\text{Ca}\{\text{UO}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что с некоторой осторожностью позволяет отнести минерал к группе виксита.

Ниже приведены кристаллохимические данные, подтверждающие целесообразность такой классификации силикатов уранила.

Прежде чем рассматривать их структурную характеристику, следует выяснить, насколько обоснованно выделение некоторых минеральных видов: сомнения появились при сопоставлении их рентгенометрических параметров и прежде всего индивидуальности таких минералов или пар минералов, как орлит, ранкилит—хейвиит, виксит—гастунит.

Кристаллохимическая характеристика

Минерал	Кристаллохимическая формула	Сингония	Пространственная группа
Группа уранофа			
Уранофан	$\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	$P2_1$
β -Уранотил	$\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/c$
Склодовскит	$\text{Mg}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	»	$I2/m$
Группа хематита			
Яхимовит	$\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Триклиническая	$P\bar{1}$
Ва-уренофан	$\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	»	—
Казолит	$\text{Pb}[\text{UO}_2\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	$P2_1/c$
Болтвудит	$\text{K}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	»	$P2_{12}12$
Группа соддинита			
Соддинит	$(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	—
Группа виксита			
Хейвиит	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	?
Виксит	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	$Pnnb$
Парафган	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?	—
Урсилит	$\text{Ca}_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_5(\text{OH})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	—
Магурсилит	$\text{Mg}_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_5(\text{OH})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	»	—
Гастунит	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	»	—

Орлит по значениям межплоскостных расстояний очень близок к казолиту. Слабой дифракционной картиной орлита можно объяснить незначительные расхождения в значениях d -I. Близость химического состава (оба являются силикатами уранила и свинца) также позволяет предположить минералогическую идентичность орлита и казолита. Формула минерала выявляет повышенное содержание SiO_2 в орлите в сравнении с казолитом, а форма его существования $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Однако присутствие этой диортогруппы в орлите не доказано, а повышенное содержание SiO_2 может быть связано с теснейшим срастанием орлита и алюмосиликата; по данным химического анализа орлита, в минерале содержится 2,5 мас.% Al_2O_3 , присутствуют MgO и Fe_2O_3 . Более высокое в сравнении с казолитом содержание воды с равной степенью вероятности может быть связано как с примесью алюмосиликата, так и с повышенной гидратированностью орлита, что снижает его показатели преломления и плотность (для казолита $\rho=5,87$, для орлита — 5,307). Однако при тонком взаимном прорастании орлита и алюмосиликата плотность не может быть отнесена к орлиту. Если при диагностике орлита за основу брать его дебаеграмму, то приходится констатировать его идентичность с казолитом.

Таблица 7

ристика силикатов уранила

Параметры элементарной ячейки						Z	ρ , g/cm^3	Плоскость слоя	Литература
a , Å	b , Å	c , Å	α	β	γ				
фана-казолита									
15,87	7,05	6,66	—	97°15'	—	2	3,8	bc	[251]
6,64	15,55	14,01	—	91°	—	4	3,9	ac (?)	[251]
16,74	7,01	6,59	—	96°16'	—	2	3,5	bc	[57, 58]
17,28	7,01	6,59	—	105°53'	—	2	—	—	—
7,04	9,18	6,66	90°	109°14'	108°22'	1	3,5	ac	[227]
—	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
13,24	6,94	6,70	—	104°20'	—	4	6,5	ab	[189]
13,71	7,14	12,35	—	102°1'	+	6	3,52	ac (?)	—
соднита									
8,32	11,21	18,71	—	—	—	6	4,0	ab	[176]
виксита									
15,4	7,05	7,10	—	107°52'	—	2	3,4	—	—
14,26	35,88	14,20	—	—	—	16	4,0	—	[218]
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18,2	17,9	14,18	—	—	—	8	3,3	—	[102]
14,28	17,93	18,26	—	—	—	—	3,0	—	[102]
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ранкилит и хейвиит по значениям межплоскостных расстояний и интенсивности отражений практически идентичны. Сравнение же состава и свойств дает основание считать названные минералы аналогами, а также рассматривать их как различные гидратные формы одного минерального вида: более высокое содержание воды в ранкилите (в сравнении с хейвиитом) приводит к снижению плотности и уменьшению показателей преломления ранкилита.

При описании обоих минералов отмечалось их свойство давать метаформы, т. е. гидраты с различным количеством воды. Ранкилит по существу является более гидратированной формой хейвиита, что не служит основанием для выделения его в самостоятельный минеральный вид. Обычно образованные минералом различные гидратные формы представляют как метаобразования, и это отражается в приставке «мета-I» и «мета-II».

Гастунит, в состав которого входят и K, и Na, является средним членом изоморфного ряда, крайние (калиевый и натриевый) члены которого имеют одно название — виксит. Это делает нецелесообразным при изоструктурности всех трех минералов выделять гастунит как минеральный вид, тем более что термин «гастунит» в настоящее время несколько дискредитирован: в работе [180] так называли Ca-силикат уранила, в [187] — (K, Na)-силикат уранила, в [268] поставили знак равенства между хейвиитом и гастунитом. Логично за (K, Na)-силикатом оставить название «виксит». А. А. Черников [103] предлагает сохранить название «гастунит» за (K, Na, Ca)-разновидностью силикатов этой группы.

Сказанное выше несколько сокращает число минеральных видов среди силикатов уранила, кристаллохимические характеристики которых приведены в табл. 7.

Кристаллохимическая группа уранофана-казолита

Кристаллическая структура. Кристаллические структуры решены для большей части членов группы: уранофана [251], склодовскита [57, 58], яхимовита [120, 227], казолита [189, 59], β -уранотила [252 (2)]. Не изучено строение лишь болтвидита, структура которого предполагается производной по уранофановой. Все минералы группы являются ортосиликатами, имеющими слоистый характер кристаллической структуры.

Слои (рис. 24) построены координационными полиэдрами урана в форме пентагональных дипирамид, связанными в бесконечные цепочки путем обобщения ребер пентагона, а в слои — посредством изолированных (ортого) тетраэдров (SiO_4). Три иона кислорода этого тетраэдра лежат в слое, из них два принадлежат паре ионов уранила одной цепочки, один — одному иону уранила соседней цепочки, что делает связи в слое

неравноценными по силе. Четвертый ион кислорода тетраэдра не связан с ионом уранила, обращен вне уранил-силикатного слоя и участвует в связи слоев. Наличие в структуре цепочек уранильных полигидров при ослабленной связи между цепочками объясняет игольчатый габитус ряда силикатов уранила, структура которых явно слоистая.

Уранил-силикатные слои в уранофане, β -уранотиле, склодовските, яхимовите, казолите не только однотипны, но и соизмеримы. В табл. 8 приведены метрики слоя минералов, кристаллические структуры которых решены и фрагменты кристаллических построек которых даны на рис. 25. Однотипность слоев как основных строительных единиц структуры позволяет предположить образование политипных модификаций среди силикатов уранила, а расшифрованные структуры подтверждают это предположение. Более того, различия кристаллического строения минералов этой группы проявляются прежде всего в различиях относительной укладки однотипных слоев и в расположении межслоевого катиона (см. ниже).

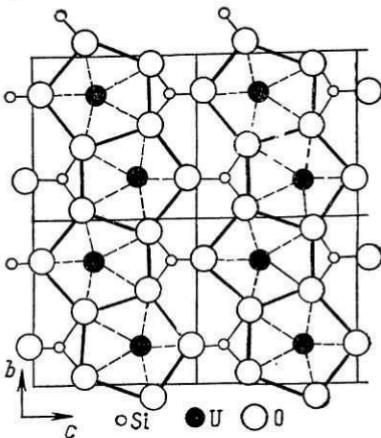


Рис. 24. Строение уранил-силикатного слоя минералов кристаллохимической группы уранофана-казолита

Таблица 8
Сопоставление параметров слоя силикатов уранила
(в порядке уменьшения r_i межслоевого катиона)

Минерал	r_i , Å	Параметр слоя, Å		Межслоевой параметр, Å	Межслоевое расстояние, Å	Слойность
		параллельно ленте	перпендикулярно ленте			
Казолит	1,20	6,96 (b)	13,28 (a)	6,74 (c)	6,53	1
Уранофан	0,99	7,07 (b)	6,68 (c)	15,97 (a)	7,91	2
β -Уранотил	0,99	14,01 = 7,01 \times 2 (c)	6,64 (a)	15,55 (b)	7,78	2
Яхимовит	0,72	7,04 (a)	6,66 (c)	9,18 (b)	8,25	1
Склодовскит	0,66	7,03 (b)	6,60 (c)	17,44 (a)	8,39	2

Примечание. В скобках указана ось, которую характеризует параметр.

Связь между слоями осуществляется катионами; кроме них все минералы содержат в межслоевом промежутке большее или меньшее число молекул воды.

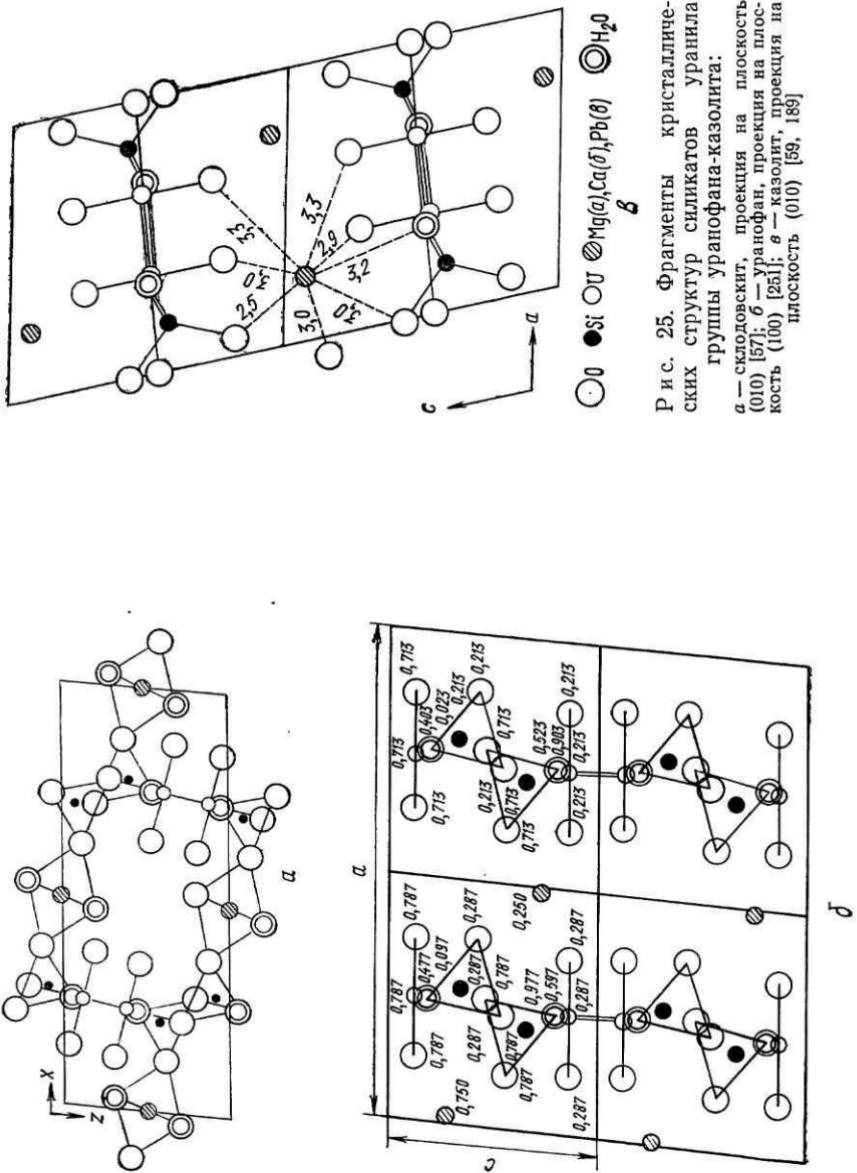


Рис. 25. Фрагменты кристаллических структур силикатов уранофано-казолита:
a — склодовският, проекция на плоскость (010) [57]; *b* — уранобран, проекция на плоскость (100) [25]; *c* — казолит, проекция на плоскость (010) [59, 189].

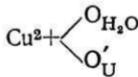
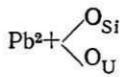
С типом (видом) катиона — его размером и электронным строением — связаны то или иное взаимное расположение слоев и координация катиона. Магний в склодовските расположен между двумя ионами кислорода (или гидроксила) двух кремнекислородных тетраэдров двух соседних слоев, которые вместе с 4 молекулами воды образуют вокруг него координационный октаэдр (см. рис. 25).

Кальций в уранофане расположен в межслоевом пространстве так, что ближайшими к нему оказываются атомы кислорода от двух ионов уранила двух соседних слоев и свободный от связи с ураном ион кислорода кремнекислородного тетраэдра одного из слоев, координацию завершают 4 молекулы воды, координационное число равно 7. В яхимовите в координационную сферу меди входят 2 атома кислорода двух уранильных групп соседних слоев и 4 молекулы воды, которые образуют вокруг нее квадрат, координационное число 6, полиэдр — октаэдр. Медь, всегда упорядочивающая структуры гидратов в своем стремлении иметь квадратное окружение молекулами воды, в данном случае выступает как фактор, снижающий симметрию элементарной ячейки яхимовита до триклинической. Катионы свинца в казолите расположены таким образом (см. рис. 25), что на ближайших расстояниях от каждого из них находятся 2 атома кислорода двух уранильных групп одного слоя, 3 иона кислорода двух кремнекислородных тетраэдров (2 и 1) того же слоя, 2 атома кислорода двух уранильных групп второго слоя и 1 ион кислорода кремнекислородного тетраэдра второго слоя, что дает координационное число 8. Значения межатомных расстояний рассматриваемых структур приведены в табл. 9: анализ данных показывает, что межслоевые расстояния в структурах уранил-силикатов прямо не зависят от ионного радиуса межслоевого катиона, а зависят от характера химической связи, действующей между слоями, ибо наблюдается определенная обратная зависимость: по мере увеличения r_i катиона уменьшается межслоевое расстояние в ряду Pb—Ca—Mg от 6,49 до 8,32 Å.

Нет прямой зависимости размера уранила, параметров слоя и межслоевого расстояния от ионного радиуса межслоевого катиона. Однако на размер уранила влияет характер связи этого катиона со слоем: размер уранила (расстояние U—O_U) минимален, если его кислород не участвует в межслоевых связях. Это видно на примере склодовскита, межслоевой катион которого координирован только кислородом кремнекислородных тетраэдров, а расстояние U—O_U сокращено до 1,7 Å. Межслоевой катион оказывает влияние и на межатомные расстояния в слое: по мере уменьшения ионного радиуса катиона (и его атомного номера) уменьшаются расстояния U—O_{S1} и Kat—O_{S1}, вместе с этим уменьшается и координационное число катиона в ряду Pb—Ca—Cu(Mg) от 8 до 6.

Таблица 9

Значения межатомных расстояний в кристаллических структурах силикатов уранила*

Связь	Уранофан	Склодовскит	Яхимовит	Казолит
U—O' _U	1,91 (2)	1,67, 1,75	1,88 (2)	1,8 (2)**
U—O'' _{Si}	2,5 (2), 2,3 (2) 2,22, ср. 2,36	2,54 (2), 2,22 (2) 2,15, ср. 2,33	2,26, 2,24 (2) 2,23 (2), ср. 2,24	2,4 (5) (ср.)
Si—O'' _{Si}	1,7 (4)	1,61—1,64	1,6 (4)	1,6 (4)
O'' _{Si} —O'' _{Si}	2,6	2,62—2,66	—	—
Ca—O''' _{Si} ***	2,4	—	—	—
Mg—O	—	2,04 (4), 2,15 (2)	—	—
Cu^{2+} 	— —	— —	2,14 (4)**** 2,3 (2)	— —
Pb^{2+} 	— —	— —	— —	2,5 3,0 (2), 3,2 2,9, 3,0, 3,3 (2)
Координация катиона	$\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{O}'_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{O}''_4\text{O}'_4$
Координационное число	7	6	6	8

* В скобках указано число связей одинаковой длины.

** Ось уранила имеет угол 76° с уранил-силикатным слоем.*** Ион O''_{Si} — один из четырех кислородов кремнекислородного тетраэдра, который не связан с ураном и направлен вне уранил-силикатного слоя.**** Ось $\text{O}'_{\text{U}}-\text{Cu}-\text{O}'_{\text{U}}$ расположена под углом 75° к плоскости межслоевого квадрата $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Своеобразна кристаллическая структура β -уранотила [252а], в которой при том же межслоевом катионе, что и в уранофане, наблюдается модификация уранил-силикатного слоя, а именно связь лент пентагонов уранила в слои осуществляется ортогруппами (SiO_4), ориентированными в различные стороны своими вершинами, свободными от связи с ураном, при этом вдоль одной ленты пентагонов чередуются тетраэдры, обращенные этими вершинами то вверх, то вниз от плоскости слоя. Авторы работы предлагаю, что одна из вершин уранила и одна из вершин тетраэдра заняты гидроксилом; координационное число кальция также равно 8. Структура требует уточнения.

В структуре рассматриваемых минералов (исключая казолит) на единицу слоя $(\text{UO}_2\text{SiO}_4)^{2-}$ приходится половина двухвалентного катиона, т. е. заряд слоя, построенного такими единицами, не может быть скомпенсирован зарядом имеющегося межслоевого катиона. Для покрытия дефицита заряда в структурную формулу вводят ион оксония (H_3O^+) [58, 68]. Прямые доказательства присутствия оксония в кристаллической структуре минерала до сего времени отсутствовали: ИК-спектроскопия не обнаруживает этого иона в силикатах уранила. При расшифровке кристаллической структуры склодовскита [57, 188] замещение одного из атомов кислорода уранила или кремне-кислородного тетраэдра на ион гидроксила рассматривалось как путь снижения заряда слоя. Учитывая особенности структур, в которых один из атомов кислорода тетраэдров (SiO_4) обращен в межслоевые полости, можно считать вполне обоснованным именно замещение этого кислорода на гидроксил. В пользу такого предположения свидетельствуют и условия образования уранофана и β -уранотила: нейтральный или щелочная раствор, в то время как ион оксония делает минералообразующий раствор кислым [88].

Для получения объективной информации по этому вопросу при исследованиях был использован парамагнитный резонанс (ПМР). Анализом спектра ПМР, выполненным Н. Д. Миловидовой, установлено отсутствие в кристаллической структуре уранофана ионов H_3O^+ .

При температуре жидкого азота (77°K), когда молекулярное движение не влияет на протонное поглощение, спектр уранофана, предварительно просушенного при 80°C , состоит из двух компонентов (рис. 26). Центральная линия шириной $\Delta h \approx 4 \text{ Гц}$ характерна для поглощения системы протонов в гидроксильных группах, ширина другой — $\Delta H = 12 \text{ Гц}$ — типична для молекул кристаллизационной воды.

Учитывая особенности строения и физико-химических свойств, формулы минералов кристаллохимической группы уранофана-казолита следует писать в следующем виде: $\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (уранофан, β -уранотил), $\text{Mg}[\text{UO}_2 \times$

$\times (\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (склодовскит), $\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (яхимовит), $\text{K}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (болтвудит).

Несколько своеобразен казолит: на единицу слоя $(\text{UO}_2\text{SiO}_4)^{2-}$ в нем приходится один двухвалентный катион Pb^{2+} , но межслоевой катион — один из наиболее крупных из встречающихся в силикатах уранила. Следствием этих двух особенностей казолита является отсутствие в его структуре иона

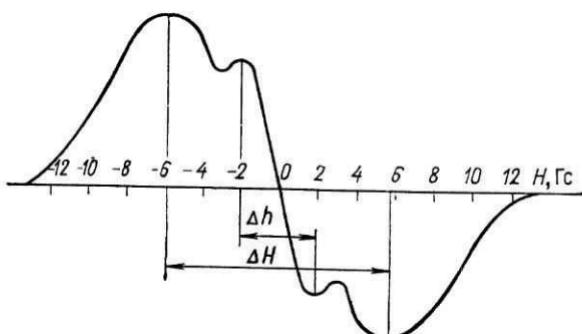


Рис. 26. ПМР-спектр уранофана (аналитик Н. Д. Миловидова)

гидроксила и низкое содержание межслоевой воды, так как атомных количеств межслоевого катиона достаточно для компенсации заряда слоя, и нет необходимости увеличивать эффективный радиус такого крупного катиона, как Pb^{2+} . Низкое содержание воды характерно и для болтвудита с таким большим межслоевым катионом, как калий. Болтвудит заслуживает особого внимания: известны синтетические K , ($\text{K}+\text{Na}$), NH_4 и Na -аналоги минерала; автором вместе с И. Г. Жильцовой изучен синтетический Ca —болтвудит, выявленный в природных условиях при изучении альбититов [39]. На большом числе природных болтвудитов удалось установить, что минерал существует в двух структурных разновидностях: одна свойственна минералам калиевого, кальциевого и смешанного катионного состава, другая — чисто Na -разновидностям. Как видно, уменьшение ионного радиуса катиона от K^+ (1,33) до Na^+ (0,97) изменяет структуру, типичную для крупных катионов. К сожалению, отсутствие монокристаллических образований не позволило оценить симметрию и параметры элементарной ячейки Na -разновидности болтвудита. Для отечественного K -болтвудита определены ромбическая симметрия и параметры ячейки (см. табл. 8).

Полиморфизм и политипия. Полиморфизм и политипия проявляются достаточно широко у силикатов уранила рассматриваемой группы. Полиморфными являются уранофан и β -урано-

тил, болтвидит и его Na-разновидность. В первом случае это проявляется в модификации уранил-силикатного слоя (см. выше), во втором форма проявления полиморфизма не может пока быть конкретизирована вследствие нерешенности кристаллической структуры болтвидита, что и не позволяет судить о характере этих полиморфных превращений.

Отмеченный выше слоистый характер кристаллических структур минералов группы уранофана-казолита и однотипность уранил-анионных слоев в них предопределяют развитие полиморфных разновидностей.

Из данных табл. 8 видно, что сетка слоя во всех минералах ортогональна, а моноклинность или триклинистость минералов достигается сдвигом слоев друг относительно друга. Анализ структур уранилсиликатов показывает, что существует несколько типов сдвигов слоев:

I тип — смежные слои сдвигаются друг относительно друга на некоторое расстояние вдоль одной из осей, в результате чего образуется однослойная моноклинная структура;

II тип — смежные слои сдвигаются одновременно вдоль двух осевых направлений, что приводит к образованию триклинических однослойных структур;

III тип — чередование слоев с различным характером сдвигов может приводить к образованию многослойных упаковок.

Сдвиг слоев I типа, с которым связана моноклинная симметрия структур силикатов уранила, осуществляется перпендикулярно направлению уранильных лент. Образование триклинической структуры связано со сдвигом слоев как перпендикулярно уранильным лентам, так и вдоль них. Этот тип взаимного расположения слоев характерен для казолита, где сдвиг составляет примерно $1/4$ псевдопериода.

II тип сдвига обнаружен в яхимовите. Близость углов β и γ (см. табл. 7) указывает на почти симметричный сдвиг слоев по отношению к осям z и x . Сдвиг составляет примерно $1/3$ каждого периода.

Образование многослойных упаковок (тип III) теоретически может осуществляться многочисленными способами. В расшифрованных структурах уранофана и склодовскита обнаружена двуслойность упаковок, которая достигается следующими двумя способами. В уранофане все слои сдвинуты друг относительно друга в направлении, перпендикулярном уранильным лентам примерно на $1/6$ периода c , что обусловливает появление угла моноклинности, равного $97,3^\circ$, и кроме того, каждый второй слой сдвинут на некоторое расстояние вдоль уранильной ленты.

В склодовските все слои сдвинуты перпендикулярно уранильным лентам примерно на $1/3$ периода c , что дает угол моноклинности $105^\circ 46'$, а каждый второй слой сдвинут параллельно уранильной ленте на $1/2$ трансляции b , что приводит к

С-центрированности элементарной ячейки. Характер укладки слоев в силикатах уранила показан на рис. 27.

Описанные изменения укладки аналогичных (гомеотипных) уранил-анионных слоев, т. е. проявления политипии, определяются прежде всего типом связывающего слоя катиона, его размером, характером связи со слоем, склонностью к гидратации, т. е. стремлением координироваться молекулами воды с целью увеличения эффективного радиуса.

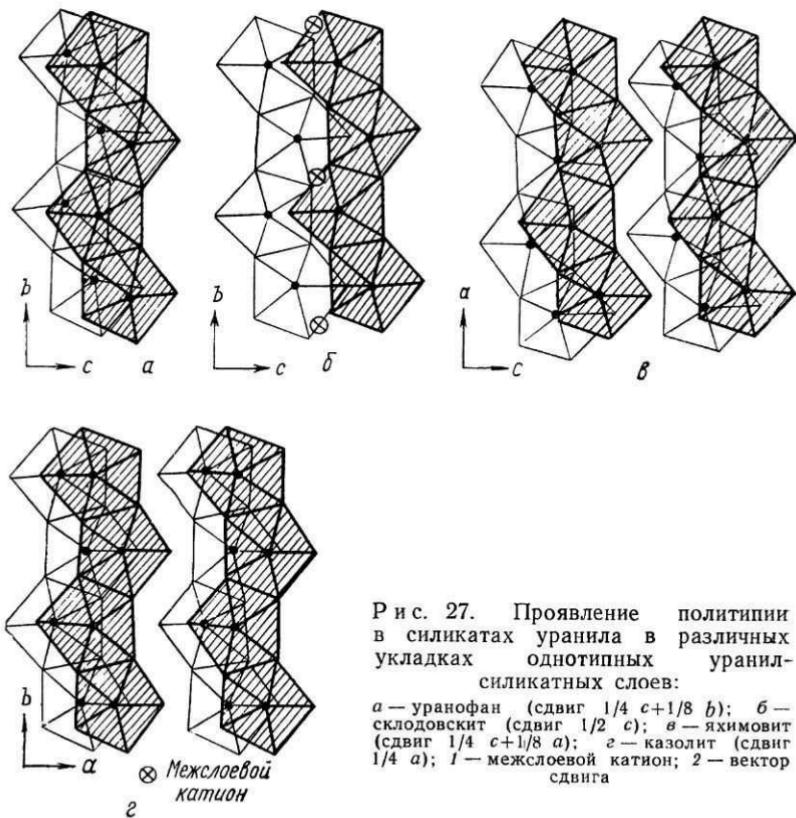


Рис. 27. Проявление политипии в силикатах уранила в различных укладках однотипных уранил-силикатных слоев:

a — уранофан (сдвиг $1/4 c + 1/8 b$); *б* — склодовскит (сдвиг $1/2 c$); *в* — яхимовит (сдвиг $1/4 c + 1/8 a$); *г* — казолит (сдвиг $1/4 a$); 1 — межслоевой катион; 2 — вектор сдвига

Изоморфизм. Изоморфизм в силикатах уранила группы уранофана-казолита предельно ограничен.

Анионного изоморфизма, т. е. замещения (SiO_4), практически нет. Поэтому можно рассматривать замещения только среди межслоевых катионов. Следует отметить стабильность катионного состава уранофана, β -уранотила, склодовскита, яхимовита, в которых практически отсутствуют изоморфные примеси к основным межслоевым катионам: Ca , Mg , Cu соответственно.

При изучении так называемого ненадкевита (см. выше) были установлены силикаты уранила, состав и порошкограммы которых позволяют относить их к предполагаемому ряду казолит—Са-болтвудит с переменным содержанием Pb и Ca. Этот факт уже может свидетельствовать о катионном изоморфизме в структурах с наибольшим координационным числом межслоевого катиона. Наиболее широко развиты катионные изоморфные замещения в болтвудите, среди естественных образований которого встречаются разновидности K-, Na- и смешанного катионного состава (с K, Na, Ca между слоями). Однако проследить влияние состава катионов на параметры элементарных ячеек невозможно, так как в параметрах, определенных на одном монокристалле болтвудита, не удается надежно проиндцировать порошкограммы различных по катионному составу болтвудитов.

Гидратация. Гидратируемость минералов группы уранофана-казолита стабильна: 5 молекул воды при Ca, Mg и Cu-составе межслоевых катионов и 1 молекула воды при большем по размеру межслоевом катионе — Pb, K.

Термографическая характеристика и люминесценция минералов кристаллохимической группы уранофана-казолита сопоставлены с данными по всему классу силикатов уранила и даны ниже.

Кристаллохимическая группа соддиита

II группу силикатов представляет пока один минеральный вид — соддиит, состав которого отражает формула $(\text{UO}_2)_2 \times (\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако в процессе изучения условий накопления урана аморфным кремнеземом было установлено широкое развитие фаз со структурой соддиита и небольшими вариациями отношения в их составе $(\text{UO}_2) : (\text{SiO}_4)$. При этом отклонения от идеализированной формулы сводятся к некоторому дефициту SiO_2 и одновременно к появлению в минерале групп (OH) . Последнее доказывают ИК-спектры фаз. Это наблюдение на синтетических силикатах позволяет объяснить определенную нестабильность состава соддиита как природного образования.

Кристаллическая структура соддиита не решена. Определены лишь размеры его ромбической элементарной ячейки. Однако удалось синтезировать [200, 201] монокристаллы германиевых структурных аналогов — яхимовита и соддиита, что позволило решить их кристаллические структуры [202]. Фаза состава $\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{GeO}_3\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оказалась по своему строению идентичной яхимовиту. Этот факт, а также изотипность порошкограмм соддиита и фазы $(\text{UO}_2)_2\text{GeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ не оставляют сомнений в их изоструктурности. Очень близки и размеры их элементарных ячеек: соддиит $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a =$

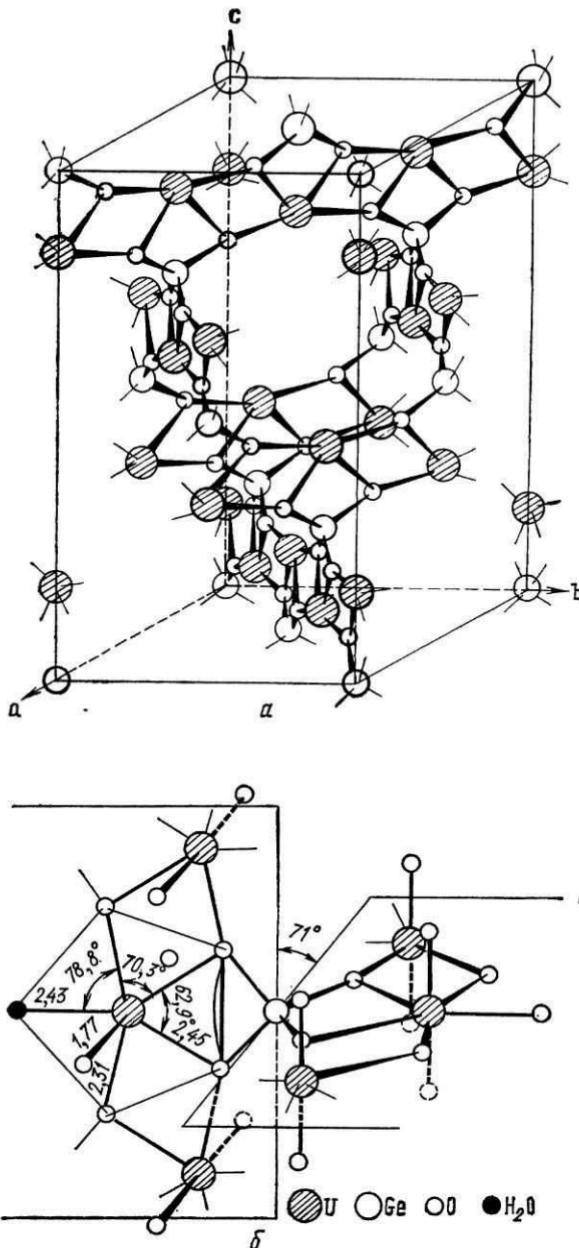


Рис. 28. Кристаллическая структура германиевого аналога соддиита [201]:
 а — трехмерная связь в элементарной ячейке; б — фрагмент структуры с указанием межатомных расстояний

$a=8,32$ Å, $b=11,21$ Å, $c=18,71$ Å); фаза $(\text{UO}_2)_2(\text{GeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($a=8,17_9$ Å, $b=11,51_5$ Å, $c=19,39_7$ Å). Несколько большие значения b и c обусловлены большим размером иона Ge^{4+} в сравнении с

$$\text{Si}^{4+} (r_i = 0,53 \text{ Å для } \text{Ge}^{4+}, r_i = 0,42 \text{ Å для } \text{Si}^{4+}).$$

На рис. 28 показана кристаллическая структура германиевого аналога содиита, которая представляет собой довольно рыхлую трехмерную постройку, основной «строительной единицей» которой являются бесконечные цепи уранильных полиэдров. Сами полиэдры — пентагональные дипирамиды; цепи образуются путем обобщения ребер соседних пентагонов. И цепи, и их связь в цепочке аналогичны наблюдавшимся в структурах минералов I группы. Однако в отличие от них находящиеся в одной плоскости цепочки не связаны друг с другом в слой. Посредством изолированных тетраэдров GeO_4 связываются уранильные цепочки смежных параллельных плоскостей, при этом цепочки предыдущей плоскости расположены под углом 71° к аналогичным цепочкам последующей плоскости, что в совокупности и создает трехмерный каркас с большими порами. И еще одна особенность структуры: в координационном полигоне урана одна из вершин занята молекулой воды.

Характер постройки исключает у минерала спайность и, следовательно, делает беспредметным разговор о возможных политипных преобразованиях.

Изоморфизм. Элементарно простой состав содиита ограничивает допустимые изоморфные примеси в структуре минерала. Так, при синтезе германиевого аналога содиита было отмечено [201] образование непрерывной серии твердых растворов замещения $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} — (\text{UO}_2)_2(\text{GeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако германий столь редок, что трудно ожидать формирования членов этой серии в природе. Выше уже отмечалось, что в процессе изучения синтетических аналогов минерала удалось наблюдать образование изоструктурных фаз содиитового типа с переменным отношением $\text{UO}_2 : \text{SiO}_4$. Если принять постоянным содержание в фазах уранила, то приходится допускать дефицит SiO_2 . Последний сопровождается повышением содержания воды и образованием выявляемого ИК-спектрами иона гидроксила. Эти наблюдения позволяют допускать в структуре содиита замещение одной группы SiO_4 на четыре иона OH , что неоднократно отмечалось в других силикатах.

Кристаллохимическая группа виксита

Силикаты уранила группы виксита — это уранилсиликаты щелочных и щелочноземельных элементов — K, Na, Ca, Mg. Среди прочих силикатов уранила минералы этой группы наи-

менее изучены во всех отношениях, начиная с химического состава и кончая кристаллической структурой минералов. В некоторых случаях состав минералов оценен лишь по данным спектрального анализа (ранкилит из Аргентины), а симметрия и параметры элементарной ячейки — по микродифракции. Об их структурной и минеральной индивидуальности позволяют говорить порошковые минералы и соотношение содержания уранила и кремнезема, всегда меньшее единицы. Однако опубликованные формулы минерала обнаруживают, что по существу для них не установлены даже соотношения основных компонентов: катиона, UO_2^{2+} и $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Так, среди Са-минералов группы на одну уранильную группу приходится 0—1 ат. % Са и 1,3—2,5 ат. % Si_2O_5 .

Ограничное число анализов рассматриваемых минералов, загрязнение в некоторых случаях проб другими минералами не позволяют сделать окончательный вывод о соотношении основных компонентов в их общей кристаллохимической формуле, которая, вероятно, близка к следующей ($\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$) $(\text{UO}_2)_2 \times (\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При этом существуют как крайние члены серии — чисто кальциевые (хейвиит, кальцурсилит), чисто калиевый и чисто натриевый (виксит), чисто магниевый (магурсилит), так и силикаты смешанного катионного состава, которые можно выделить в группу гастунита. О ранкилите и парафане сказано выше.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура не решена ни для одного минерала группы виксита, однако не вызывает сомнения их слоистый характер. Доказательством этого является не только совершенная спайность минералов, но и их способность образовывать метагидратные формы, т. е. фазы с различным содержанием воды, как в естественных условиях, так и при термообработке, следствием чего является непостоянство оптических характеристик, плотности и прочих свойств. Заслуживает особого внимания наблюдение Валента [268], что при нагревании кристаллическая структура хейвиита становится аналогичной викситовой. Менее водную форму хейвиита назвали метахейвиитом [210]. Учитывая это наблюдение, можно наметить следующий ряд Са — гидратов: так называемый ранкилит ($18 \text{ H}_2\text{O}$) — урсилит ($15 \text{ H}_2\text{O}$) — хейвиит [$5(?) \text{ H}_2\text{O}$] — метахейвиит ($<5 \text{ H}_2\text{O}$). Последний изоструктурен с викситом, содержащим $4 \text{ H}_2\text{O}$. А этот факт позволяет утверждать, что минералы группы виксита при различии состава катионов являются изоструктурными или гомеотипными (структуроподобными) образованиями, различающимися главным образом степенью гидратированности. Структурное родство кальциевого и калиевого членов группы подтверждает и соизмеримость метрик уранил-анионного слоя: для хейвиита — плоскость $b \times c$ с метрикой $7,05 \times 7,10 \text{ \AA}$, для виксита — плоскость $a \times c$ с метрикой $14,26 (7,13 \times 2) \times 14,20 (7,10 \times 2) \text{ \AA}$ при

расстоянии между слоями 7,33 Å у хейвиита, 8,99 Å — у виксита. Меньшее межслоевое расстояние у хейвиита обусловлено не столько меньшим ионным радиусом межслоевого катиона, сколько сближением слоев путем их относительного сдвига, что приводит к моноклинизации хейвиита. Следует отметить, что метрики слоя минералов группы виксита отличны от метрик минералов первой группы силикатов ($7 \times 6,5$ Å), что является прямым доказательством влияния отношения $\text{UO}_2 : \text{SiO}_4$ на строение их основных строительных единиц — уранил-анионных слоев. Однако в группу входит и другой кальциевый минерал — кальцурсилит, который, как и его магниевая разновидность (магурсилит), характеризуется ромбической элементарной ячейкой с иными метриками: если виксит имеет параметры $14,26 \times 35,88 \times 14,20$ Å, то кальцурсилит — $18,2 \times 17,9 \times 14,18$ Å при кратных межслоевых параметрах 35, 88 и 17,9 Å соответственно.

Установлено [103], что структура виксита характерна для силикатов этой группы, состав катионов которой представляют K, Na или одновременно K, Na, Ca, отличен от них структурный мотив Ca-членов группы.

Обезвоживание Ca-членов сначала модифицирует их структуру в викситовую (300—400° С), которая разрушается при температуре выше 800° С. При 1000° С формируется уранат CaU_2O_7 . Минералы с викситовой структурой не изменяют своего строения до 800° С, после чего разрушаются; при 1000° С образуется U_3O_8 .

Политипия. Политипия свойственна минералам группы виксита, как и подавляющему числу слоистых образований. Отмеченная выше соизмеримость сеток уранил-анионных слоев при их различном относительном расположении имеет своим следствием ромбическую симметрию элементарной ячейки виксита и моноклинную — хейвиита.

Проявлением полиморфизма минералов у рассматриваемой группы является формирование кристаллических структур с различными метриками уранил-силикатного слоя, связанное как с составом межслоевых катионов, так и со степенью гидратированности минерала.

Изоморфизм. Изоморфизм довольно широко развит у минералов группы виксита, что базируется на их изоструктурности и что доказывается [103] существованием изоморфного ряда K-виксит — (Na, K)-виксит — «гастунит» — Na-виксит. Влияние изоморфных примесей на структурные параметры установить трудно, так как изменение катионного состава влечет за собой изменение степени гидратированности минералов. Наиболее гидратированы Ca-минералы группы виксита, содержание воды в которых меняется в очень широких пределах — от 18 до 5 молекул на формульную единицу. Калиевые члены группы

менее гидратированы, что, вероятно, обусловлено большим ионным радиусом K^+ .

Термография. Известны кривые ДТА уранофана, β -уранотила, яхимовита, казолита [97].

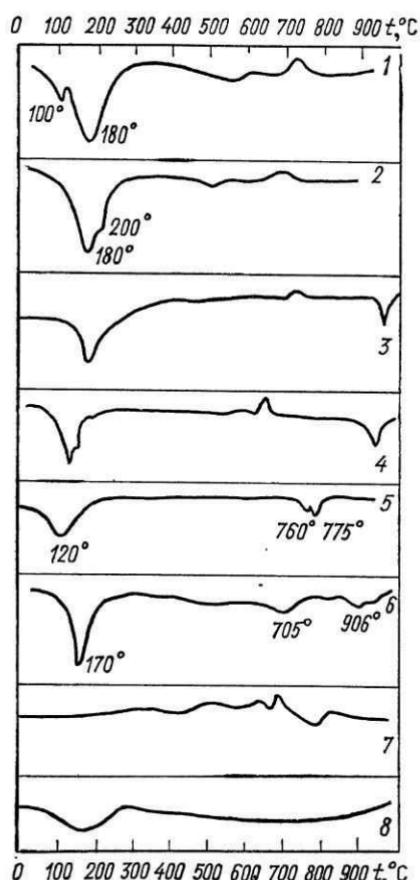


Рис. 29. Кривые ДТА силикатов уранила:

1 — уранофан [97]; 2 — β -уранотил [97]; 3 — склодовскит (данные автора); 4 — яхимовит [97]; 5 — казолит [97]; 6 — болтвудит [186]; 7 — соддитит (данные автора, обр. № 69451 Минералогического музея ИГЕМ АН СССР); 8 — хейвикит-виксит (данные автора, минерал описан в работе [96])

что подтверждает отсутствие в его составе этого иона;

5) при 650—750° С минералы I и II групп разрушаются, образуя U_3O_8 (уранофан, β -уранотил, склодовскит, яхимовит) или уранатов $PbUO_4$, $Na_2U_2O_7$, $K_2U_2O_7$ (казолит, болтвудит);

Автором получены аналогичные кривые для склодовскита (материал А. А. Черникова), соддита (обр. № 69451 Минералогического музея ИГЕМ АН СССР) и виксита (материал Г. А. Тархановой). На рис. 29 даны кривые ДТА природных силикатов уранила, полученные в настоящее время. Сопоставление этих кривых позволяет констатировать следующее:

1) кривые индивидуальны для каждого минерального вида, а для таких широко распространенных силикатов, как уранофан и β -уранотил, надежно воспроизводятся, что делает эти кривые диагностическими;

2) кривые отражают присутствие в уранофане, β -уранотиле и яхимовите воды по крайней мере двух типов с различной прочностью ее связи с минералами, о чем свидетельствует различная температура потери воды минералов, в то время как казолит и болтвудит содержат воду одного типа;

3) большая часть воды удаляется из минералов при относительно низкой температуре — до 180° С;

4) наблюдаемый на кривых эндоэффект при 500—550° С для минералов I группы может быть связан с потерей ионом гидроксила; этот эффект отсутствует лишь у казолита,

б) виксит обнаруживает эффект постепенной потери всей воды (до 180° С) и не дает на кривой ДТА более высокотемпературных эффектов (структуря минерала сохраняется до 800° С, как было показано выше).

Люминесценция. Силикаты уранила при комнатной температуре люминесцируют слабо (исключая нелюминесцирующий казолит). Однако при охлаждении до температуры жидкого азота (77° К) они дают весьма яркие и индивидуальные спектры люминесценции, что, с одной стороны, является свидетельством существования в минерале уранил-аквакомплекса, а с другой — дает в руки исследователя простейшее средство диагностики силикатов уранила. В пределах одного минерального вида спектр стабилен, за исключением болтвудита. В последнем случае, как и при рентгенографическом изучении, выявляются индивидуальность Na-разновидности минерала и один тип спектра люминесценции для K-, (Na, K)- и Ca-разновидностей.

* * *

1. В классе силикатов уранила различаются три кристаллохимические группы минералов: группы уранофана-казолита, содиита и виксита.

2. Кристаллические структуры минералов групп индивидуальны и определяются отношением в их составе $UO_2 : SiO_4$.

3. Как для типично слоистых образований, для силикатов уранила характерно образование политипных форм, обусловливаемых в данном классе минералов межслоевым катионом (I группа) или гидратированностью (III группа).

4. Катион оказывает влияние и на формирование полиморфных модификаций, выявленных на примере K-болтвудита и впервые описанного Ca-болтвудита.

5. Минералы группы виксита при всем их разнообразии изоструктурны или гомеотипны; определяющим в их строении является гидратированность минерала.

6. Порошковые кривые ДТА, спектры люминесценции индивидуальны для каждого минерального вида силикатов уранила.

3. ФОСФАТЫ УРАНИЛА

По числу минеральных видов и разновидностей класс фосфатов уранила весьма многочислен, что определяется различными факторами и прежде всего слоистым и относительно рыхлым характером кристаллической структуры большей части минералов этого класса. Слоистость определяет возможность образования как полиморфных модификаций, так и модификаций в различной степени гидратированности. Естественная дегидратация минералов, определяемая условиями их существования,

зования, ведет к образованию менее водных метаформ с несколько индивидуализированными кристаллическими структурами. Изменение состава межслоевых катионов тоже ведет к образованию самостоятельных минеральных видов. Если все политипные и гидратные формы принимать за минеральный вид, то число их в группе фосфатов будет более 30. Вероятно, более целесообразно минеральным видом считать в данном случае образования, индивидуальные как по составу уранил-анионного слоя ($\text{UO}_2 : \text{PO}_4$), их межслоевого катиона, так и по кристаллической структуре, а минеральными разновидностями — полиморфные (гомеотипные) и различные гидратные формы одного состава. При этом условии число минеральных видов класса фосфатов равно 20.

Все минеральные виды по составу и строению разделяются на три кристаллохимические группы, при этом признаком, определяющим индивидуальность кристаллической постройки, оказывается отношение $\text{UO}_2 : \text{PO}_4$: I группа — отенита-метаотенита или фосфатных урановых слюдок с соотношением в их составе $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 1 : 1$; II группа — фосфуранилита с отношением $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 > 1$; III группа — парсонсита с отношением $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 < 1$.

отенит-метаотенит **Кристаллохимическая группа отенита-метаотенита [фосфатные урановые слюдки]**

Краткая кристаллохимическая характеристика минералов группы дана в табл. 10.

К группе отенита-метаотенита относятся минералы, вошедшие в литературу под названием «урановые слюдки» за свою совершенную спайность по базису. Как правило, урановые слюдки образуют кристаллы тетрагонального облика. Однако в некоторых случаях оптическое изучение обнаруживает в минерале явное снижение симметрии. Сопоставление структурных характеристик позволяет констатировать, что при отмеченном выше структурном родстве минералы имеют различные не только параметры элементарной ячейки, что можно объяснить различием катионного состава и степени гидратированности, но и пространственные группы симметрии и даже сингонии, хотя наиболее распространенной симметрией урановых слюдок остается тетрагональная. Объяснение структурных различий может быть получено при решении кристаллических структур минералов выделенных групп.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура минералов группы — слоистая. Характер слоев и их относительная укладка были предложены [123] в 1938 г. на примере отенита и метаотенита (рис. 30) и позднее подтверждены при полной расшифровке структуры метаотенита [52]. Слои построены расположенным в шахматном порядке полиэдрами $(\text{UO}_2)_2\text{O}_4$

и (PO_4) . Ось уранила перпендикулярна слою, координационное число уранила в экваториальной плоскости равно 4 и представлено ионами кислорода четырех различных фосфатных групп. Слой тетрагонален и характеризуется параметром $a \approx 7$ Å. Состав слоя отражает формула $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$. Заряд слоя компенсирует межслоевой катион. Между слоями расположены молекулы воды, о роли и месте которых в структуре

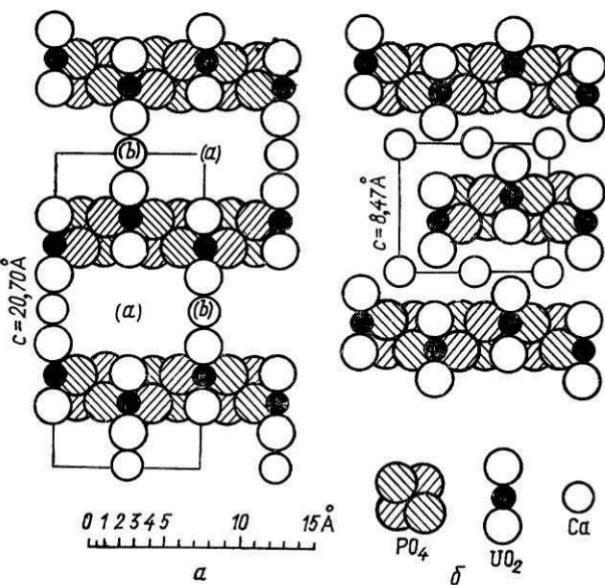


Рис. 30. Фрагменты кристаллической структуры отенита (а) и метатенита (б) (молекулы воды не показаны) [123]

рассматриваемой группы минералов речь пойдет ниже. Упаковка слоев меняется в зависимости от степени гидратации. В предельно гидратированных разностях, содержащих 10—12 молекул H_2O , слои значительно раздвинуты и уранилы смежных слоев располагаются один над другим так, что являются зеркальным отражением один другого; потеря 2—4 молекул H_2O переводит минерал в метаформу I. При этом происходит сдвиг слоев друг относительно друга $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, что сокращает межслоевое расстояние и изменяет характер полостей, которые могут быть заняты межслоевым катионом и молекулами воды. Пространственная группа симметрии первой формы $I\ 4/m\ m\ m$ меняется в случае метаформы I на $P\ 4/n\ m\ m$. Расстояние между слоями в первой форме определяется значением порядка 10 Å (двухслойная структура), когда первый

слой повторяется третьим, во второй форме расстояние составляет примерно 8,5 Å (при значительном сближении уранилов смежных слоев). Однако нарушение симметрии слоя, по данным работы [238], обусловленное характером связи кислорода групп PO_4 с межслоевым катионом и молекулами воды, увеличивает вдвое параметр c для сохранения тетрагональной симметрии элементарной ячейки.

Кристаллохимическая характеристика фосфатов уранила группы

Минерал	Кристаллохимическая формула	r_t , Å
Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,99
Метаотенит I	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	0,99
Метаотенит II'	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	0,99
Метаотенит II''	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	0,99
Na-отенит синтетический (мета)-природный	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,97
H-метаотенит синтетический	"	0,97
»	$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—
»	$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—
» природный	$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—
Pb-отенит синтетический	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,20
Торбернит:		
α	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,72
β	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,72
Метаторбернит I	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	0,72
Метаторбернит II	"	0,72
Салеит	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,66
Метаанаколент природный	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	1,33
» синтетический	"	1,33
Урамфит	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,43
Бассетит	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	0,74
Метабассетит	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Фрицшеит	$\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,80
Ураноцирцит I	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,34
Ураноцирцит II	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,34
Метаураноцирцит	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	1,34
»	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	1,34
»	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	1,34
Сабугалит I	$\text{HAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0,51
Сабугалит II синтетический	$\text{HAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0,51
Пржевальскит	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,20
Li-метаотенит синтетический	$\text{Li}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,78
Ag-метаотенит синтетический	$\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,13
Rb-метаотенит синтетический	$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,49
Cs-метаотенит синтетический	$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,65

Детальные структурные исследования метаторбернита [53, 237] показали, что атом урана несколько приподнят над слоем, что ведет к неравноплечности уранила: расстояние U—O_U меняется от 1,7 до 2,1 Å, угол между связями U—O_U и U—O_P отклоняется от 90° на 4—5°, а тетраэдр PO₄ искажен (его горизонтальные ребра короче других: 2,41 и 2,43 Å против 2,47 и 2,57 Å) и повернут вокруг оси Z из-за связей с H₂O.

Таблица 10

отенита-метаотенита («фосфатные урановые слюдки»)

Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				z	ρ , г/см ³	Лите- ратура
		a, Å	b, Å	c, Å	β			
Тетрагональная	<i>I</i> / <i>4mm</i>	7,00	—	20,67	—	2	3,20	[270]
»	<i>P</i> / <i>4nm</i>	6,97	—	8,47	—	1	3,66	[257]
»	<i>P</i> ₄ ₂ ₂	19,72	—	16,92	—	16	3,53	[240]
Ромбическая	?	6,990	6,927	16,87	—	2	3,72	[61]
Тетрагональная	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	6,975	—	17,279	—	2	3,51	[246]
»	—	7,04	—	8,46	—	—	3,68	[270]
»	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	7,020	—	9,040	—	1	3,28	[239]
»	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	6,979	—	17,465	—	2	3,32	[246]
Моноклинная	?	6,928	6,966	17,10	91°37'	2	3,52	[61]
Тетрагональная	?	6,90	—	17,12	—	2	3,56	[270]
»	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	6,93	—	17,13	—	2	4,31	[240]
»	<i>I</i> / <i>4mm</i>	7,044	—	20,950	—	2	3,20—3,60	[198]
Триклиническая	<i>P</i> 1	7,41	11,47	7,27	90°13'	—	—	[198]
		$\alpha=97^{\circ}01'; \gamma=112^{\circ}28'$						
Тетрагональная	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	6,96	—	8,64	—	1	3,60—3,70	[163]
»	<i>P</i> ₄ / <i>n</i>	6,969	—	17,806	—	2	3,70	[237]
»	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	7,01	—	19,84	—	2	3,30	[157]
»	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	6,993	—	8,891	—	1	3,54	[171]
»	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	6,991	—	17,806	—	2	3,54	[146]
»	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	7,02	—	18,088	—	2	3,70	[64]
Моноклинная	?	6,98	7,01	17,07	90°32'	2	3,10—3,20	[161]
Тетрагональная	?	7,00	—	17,07	—	2	—	[270]
»	—	Рентгеноструктурно не исследован				3,50	[163]	
»	<i>P</i> ₄ ₂	6,96	—	17,57	—	2 }	3,50	[216]
»		7,01	—	20,46	—	2 }	3,50	[216]
»	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	6,96	—	16,90	—	2 }	4,08	[270]
Ромбическая	<i>C</i> _{mm}	9,94	—	17,65	—	2 }	—	[114]
»	<i>P</i> ₂₂ ₁ ₂ ₁	13,90	13,9	16,90	—	—	—	[60]
Тетрагональная	—	9,752	9,855	16,84	—	—	—	[270]
»	<i>I</i> / <i>4mm</i>	6,97	—	26,43	—	1	3,20	[270]
—		6,96	—	19,30	—	—	—	
Тетрагональная	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	6,956	—	18,287	—	2	3,53	[246]
»	»	6,940	—	16,917	—	2	4,45	[246]
»	»	7,012	—	17,971	—	—	3,94	[246]
Моноклинная (псевдотетрагональная)	?	6,96	6,95	17,24	~90°	2	4,52	[246]

Для межслоевого катиона имеется двукратная позиция, что позволило постулировать статистическое размещение одного двухвалентного катиона по этой позиции и полное ее заполнение одновалентным катионом. В метаторберните две: одна соответствует размещению катиона между двумя тетраэдрами PO_4 смежных слоев, другая — между двумя

ионами кислорода ураниловых смежных слоев; в последнем случае возрастает влияние размера катиона на расстояние между слоями. По данным работы [53], в структуре метаторбернита катион занимает последнюю позицию в квадрате молекул H_2O . Координационный полиэдр катиона — тетрагональная дипирамида из 2 уранильных ионов кислорода, через которые идет компенсация заряда слоя, и 4 молекул H_2O с сильно развитыми ковалентными связями ($\text{Cu}—\text{O}=1,91 \text{ \AA}$). Ион меди центрирует квадрат из молекул воды. Так как позиций для размещения катиона больше, чем катионов, не исключена вариация порядка расположения межслоевого катиона, что изменяет тип воды в структуре от упорядоченного чередования квадратов из молекул воды, центрированных катионом и бескатионных, до

На рис. 31 показана кристаллическая структура метаторбернита (вид вдоль оси a) [237].

полного их разупорядочения. В той же работе даны следующие значения межатомных расстояний для метаторбернита (в \AA): $\text{U}—\text{O}$ — 1,82 и 1,77, 2,31 (2); 2,33 (2); $\text{P}—\text{O}$ — 1,51 и 1,52; $\text{Cu}—\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ — 1,91 (4); $\text{Cu}—\text{O}_{\text{U}}$ — 2,40 и 2,66.

Молекулы воды играют в структуре существенную роль, обеспечивая связь между слоями. Они координируют межслоевой катион, увеличивая его эффективный радиус, через их посредство осуществляется водородная связь с кислородом групп PO_4 . Фактически между уранил-фосфатными слоями образуется «водный слой» из квадратов молекул воды, связанных друг с другом водородными связями. Половина квадратов центрирована двухвалентным катионом. Одновалентный катион, по работе [238], занимает позицию одной из молекул воды.

Рядом исследователей было установлено, что тетрагональ-

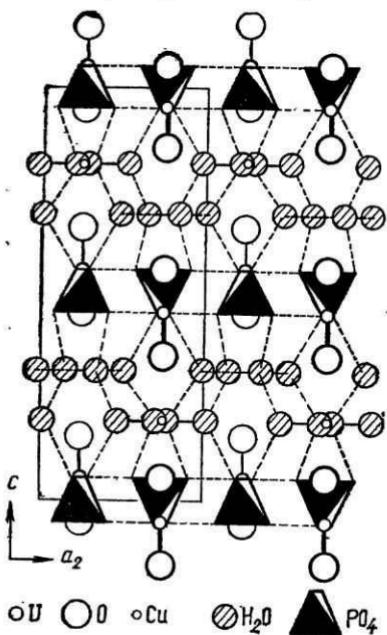


Рис. 31. Кристаллическая структура метаторбернита [237]

политипия & полиморфизм

ная симметрия, пространственная группа $I4/mmm$ и $P4/nmm$, метрика $a \approx 7 \text{ \AA}$, $c \approx 8,5 \text{ \AA}$ не являются универсальными для урановых слюдок. Период в слое a оказался равным $a' \sqrt{2}$ у ураноцирцита [149] и метаураноцирцита [270], у метаотенита $a = a' \sqrt{2}$ [149, 234, 270]; по данным [114], метаураноцирцит имеет ромбическую симметрию при пространственной группе $Cmcm$, в работе [238] этот минерал также принят ромбическим с параметрами $a = b = a' \sqrt{2}$; И. Х. Мороз [60] считает минерал моноклинным, у бассетита Фрондел [161] нашел моноклинное искажение слоя ($\gamma = 90^\circ 32'$), Кютнер [198] описал β -торбернит с триклинической элементарной ячейкой. Эти факты показывают, что реальные минералы скорее гомеотипны, нежели изоструктурны. Влияние условий образования и состава на структуры минералов несомненно и вместе с фактом слоистого характера их кристаллических построек позволяет предполагать возможность образования политипных и полиморфных модификаций, что характерно вообще для слоистых образований. Более того, обращает на себя внимание приводимые в литературе данные по урановым слюдкам: оптические исследования обнаруживают двуосность тетрагональных слюдок, что объясняется разупорядочением воды в структуре минерала [163, 216], однако эти факты могут иметь и кристаллохимическую интерпретацию.

Политипия и полиморфизм. Уже отенит и его метаформа I являются реальным свидетельством существования политипов среди рассматриваемых минералов, т. е. образований, различающихся только упаковкой однотипных U—P-слоев.

Выше отмечены случаи значительных вариаций рентгенометрических характеристик (метрики элементарной ячейки) даже в пределах одного минерального вида, вариации, которые не могут быть объяснены ни изменением степени гидратации минерала или состава его катионов, ни погрешностями эксперимента.

Эти факты, а также данные о действительной симметрии урановых слюдок (см. табл. 10) позволяют предположить возможность образования не только политипных, но и полиморфных (различающихся строением слоя) разновидностей.

Как отмечено выше, координационное число уранила в уранил-fosфатном слое структуры отенита-метаотенита равно 4. Учитывая отношение ионных радиусов U^{6+} (0,80) и O^{2-} (1,33), такую координацию нельзя рассматривать как плотную и устойчивую: она прежде всего рыхлая, так как расстояния O—O в координационном квадрате превышают сумму ионных радиусов двух O^{2-} ; предпочтительнее пентагональная плоская координация уранила [152]. Эта возможность в фосфатах I группы не реализуется, но стремления к уменьшению рыхлости слоя могут в некоторой степени удовлетворяться путем поворотов его «строительных элементов» — тетраэдров PO_4 и

октаэдров UO_6 — вокруг осей, перпендикулярных слою, что изменяет параметры слоя и даже его симметрию, создавая полиморфные модификации слоя исходного, идеализированного.

Рассмотрение допустимых модификаций слоя [61, 62] позволило сделать вывод о существовании его 8 полиморфных разновидностей, различающихся характером относительного расположения PO_4 - и UO_6 -групп при их поворотах, но с сохранением координации и размеров полиэдров.

Характеристики слоя этих модификаций приведены в табл. 11, где указаны реально выявленные урановые слюдки, подтверждающие существование полиморфных модификаций структуры отенита-метаотенита.

Развитие в группе урановых слюдок полиморфных модификаций подтверждается и рядом фактов, установленных в ходе данного исследования: среди природных и синтетических отенитов выявлены по крайней мере три модификации метаотенита, три — Н-метаотенита, две — метаураноспинита, различающиеся как параметрами, так и симметрией слоя (см. табл. 10 и 11). Оказывается, уранил-фосфатный слой может быть тетрагональным, ромбическим (ортогональным) и даже моноклинным (косоугольным) — β -торбернит, метаотенит II, Н-метаотенит, бассетит, ураноцирцит.

Характер наложения слоев может быть также различен, что будет иметь своим следствием образование политипов различной симметрии, которая наиболее высока (тетрагональна) в случае разупорядочения слоев, обеспечивающего статистическую тетрагональность при минимальном периоде по оси c , и наиболее низка при наличии в структуре сильно поляризующего межслоевого катиона (медь). Следует заметить, что природные минералы группы отенита-метаотенита, как правило, дают нечеткие отражения на рентгенограммах как свидетельство далекого от совершенства порядка в их кристаллической структуре.

Формирование той или иной структурной разновидности определяется как условиями минералообразования, так и условиями существования. Так, было обнаружено, что свежесинтезированный отенит обладает совершенной ромбической структурой. Старение переводит его в статистически тетрагональную, менее совершенную форму.

Изоморфизм. Изоморфизм в кристаллохимической группе отенита-метаотенита принимался a priori довольно широким в силу укоренившегося в минералогической литературе мнения о распространенности так называемых смешанных урановых слюдок со сложным составом анионного комплекса, в котором PO_4 частично замещен на AsO_4 , VO_4 и даже SiO_4 , и межслоевыми катионами, представленными изоморфными Ca , Cs , Mg , Pb , Sr и другими ионами. Однако имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по изоморфным замещениям

Таблица 11

Классификация возможных уранил-анонионных слоев и способов их укладки [62]

Тип слоя	Характеристика слоя	Симметрия слоя	Плоская группа	Параметр	Характеристика укладки	Сингония	Параметр	Минерал или соединение
Идеализированный	Голодраческая симметрия	$P\bar{4}/nmm$	$P\bar{4}/nmm$	a'	Сдвиг слоев в направлении [110] на 1/2 трансляции Смещения нет Сдвиг слоев в направлении [110] Сдвиг слоев в направлении [010]	Тетрагональная, $I\bar{4}/mm$ $P\bar{4}/nmm$ Триклинная Моноклинная	$2c'$ c' c' c'	Огентит Метагенит —
Абerrатитовый	Односторонний поворот тетраэдров	$P\bar{4}/n$	$p\bar{4}$	a'	Идентичные слои Слои отличаются направлением поворотов тетраэдров Сдвиг слоев в направлении [110] Сдвиг слоев в направлении [010]	Тетрагональная Триклинная Моноклинная	c' $2c'$ c или $2c$ c или $2c$	Аберратит, торборит —
Трапециодрический	Направления поворотов, противоположны в разных рядах	$P\bar{4}2_1m$	$p\bar{4}/mg$	a'	Идентичные слой Поворот на 90° относительно друг друга	Тетрагональная —	c' $2c'$	—
N.стаетитовый	Противоположные направления поворотов тетраэдров в каждом ряду	$Pmna$	$m\bar{g}$	$a'\sqrt{2}$	Слон идентичные Поворот слоев на 90° относительно друг друга Слон смешены на $1/2$ трансляции вдоль a	Ромбическая —	c' $2c'$	Один из вариантов, возможно, осуществляется в метагените I типа

Продолжение табл. 11

Тип слоя	Характеристика слоя	Симметрия слоя	Плоская группа	Параметр	Характеристика укладки	Сингония	Параметр	Минерал или соединение
Ромбический	Углы поворота различны в разных рядах	$P\bar{2}$	$p\bar{2}$	$a+b$	Соседние слои связаны трансверсальной Соседние слои связаны пло- щадью симметрии	Моноклинная *	c' $2c'$	Один из вариантов, воз- можно, осу- ществляется в метагнейзите I типа
	Искаженный идеализированный	$Pnmp$	pmp	a/b	Слои идентичны	Ромбическая	c'	Одни из вариантов, осу- ществляются в метагнейзите II типа
Искаженный абернатитовый	$P\bar{2}/n$	$p\bar{2}$			Слон идентичны Повороты гетраэдров в сосед- них слоях противоположны Сдвиг слов в направлении [110] Сдвиг [010]	Моноклинная *	c' $2c'$	—
					Триклинная *	c или $2c'$	Трагерит, II тип Н-оттенита	—
Моноклинный	Искаженный идеализирован- ный	$Cm\bar{1}a$	cmm	$a=2a' \sin \psi/2$ $b=2a' \cos \psi/2$	Идентичные слои	Моноклинная	c'	Возможно, од- на из модифи- каций осуще- ствляется в ме- тагнейзите
	Искаженный абернатитовый	$P\bar{2}/n$ или $C\bar{2}/a$	$p\bar{2}$	$a=2a' \sin \psi/2$ $b=2a' \cos \psi/2$	Идентичные слои Сдвиг слов в направлении [110]	Моноклинная Триклинная	c' c'	β -Торбернит

в урановых слюдах позволяет несколько иначе рассмотреть этот вопрос.

Катионный изоморфизм на базе кристаллической структуры отенита-метаотенита вопреки принятому мнению весьма ограничен, а имеющиеся в литературе данные сводятся к единичным работам. Так, Нафельд и Милл [216] предполагают ряд от метаотенита до метаураноцирцита на основании содержания в первом значительных количествах стронция, базируя свой вывод на оптическом изучении минералов. Отмечается повышенное содержание свинца (до 2,95% PbO) в торберните и отените, хотя сами по себе замещения Си и Са на Pb не представляются простыми. Росс и Эванс [238] отмечают существование серии $K_{1-2y}(Ca, Ba)_y(UO_2PO_4) \cdot (H_2O)_{3+y}$, но не приводят данных, которые подтверждали бы это допущение.

Рентгенографическое изучение урановой слюдки «смешанного катионного состава» на образце из Земмерион-Вексель (Австрия) провели Зееман и Кальбскопф [247]. Микрозондовым анализом установлено содержание в слюдке Са и Ва при обратной корреляции; оптическое изучение обнаруживает двойникование по плоскостям (100) и (010). Порошковые слюдки имеют диффузные отражения, а на рентгенограммах монокристаллов рефлексы расщеплены, что авторы объясняют двойникованием. В совокупности эти данные позволяют сделать вывод об образовании эпитаксических сростков двух слюдок различного катионного состава, что проявляется оптически как двойники, а расщепление рефлексов рентгенограмм не оставляет сомнений в правильности вывода об отсутствии в этом случае Са—Ва-изоморфизма. Можно лишь допустить послойный изоморфизм.

Представляет интерес работа Гаравелли и Ринальди [173], наблюдавших теснейшую ассоциацию слюдок: одной — из торбернит-цейнеритового, а другой — из отенит-ураноспинитового ряда. Оставляя пока в стороне вопрос об анионном изоморфизме, отметим практическое разделение в этом случае Са и Си по различным минералам. Даже смешанный анионный состав не способствовал развитию катионного изоморфизма.

Более систематическое изучение катионного изоморфизма проведено на синтетических объектах. В работе [175] показано существование в фосфатных урановых слюдах изоморфной серии $(K_xH_{1-x})(UO_2PO_4)_y \cdot H_2O$, однако авторы не проводили рентгенографического анализа синтезированных ими фаз переменного состава, а образование последних подтверждалось лишь кривыми ДТА, из которых следует, что снижение содержания калия в слюдке понижает температуру полной ее дегидратации, не изменяя характера кривой. Шульте [246] синтезировал ряды урановых слюдок, в которых калий или натрий замещались оксонием, и охарактеризовал отдельные члены

этих изоморфных рядов параметрами элементарных ячеек (табл. 12).

Таблица 12

Параметры элементарных ячеек изоструктурных фаз синтетических урановых слюдок

Синтезированная фаза	Параметры ячейки, Å	
	<i>a</i>	
$\text{Na}_{0,95}(\text{H}_3\text{O})_{0,05}(\text{UO}_2)_{0,97}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3,08\text{H}_2\text{O}$	6,975	17,279
$\text{Na}_{0,53}(\text{H}_3\text{O})_{0,47}(\text{UO}_2)_{0,98}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3,08\text{H}_2\text{O}$	6,962	17,299
$\text{K}(\text{UO}_2)_{0,98}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,991	17,806
$\text{K}_{0,84}(\text{H}_3\text{O})_{0,16}(\text{UO}_2)_{0,98}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,995	17,791

На примере $\text{Na}-\text{H}_3\text{O}$ -слюдок заметно увеличение межслоевого параметра по мере возрастания содержания оксония. Однако в этих случаях целесообразнее говорить об образовании слюдок с катионным дефицитом, нежели о слюдках смешанного катионного состава с дефицитом, покрываемым сильно поляризованными молекулами воды.

При помощи комплекса методов изучались [45] возможные смешанные слюдки в сериях $\text{H}-\text{Ca}$, $\text{Ca}-\text{Cu}$, $\text{Ca}-\text{Ba}$, синтезированные из растворов соответствующих составов. Установлено, что прежде всего и наиболее легко образуются водородные слюдки даже в присутствии в растворе катиона. При выставлении водородной слюдки в растворе, содержащем Ca , образуется механическая смесь водородного и кальциевого метатенита. Присутствие в растворе двух катионов — Ca и Cu или Ca и Ba — также ведет к кристаллизации двух слюдок соответствующих катионов. Нарушение стехиометрии в ряде метатенитов, выражющееся в недостатке межслоевых катионов и сопровождающееся повышением содержания воды, позволяет допустить, как и в случае гидроокислов, частичную компенсацию заряда слоя ионом оксония, который возникает как следствие сильной поляризации молекул воды. Допустимость подобных образований подтверждается специфичностью ИК-спектров поглощения, а в ряде случаев и структуры синтезированных фаз $\text{Ca}-\text{H}$ -состава.

Таким образом, анализ как природных урановых слюдок, так и их синтезированных аналогов не обнаруживает в них катионного изоморфизма в парах $\text{Ca}-\text{Cu}$, $\text{Ca}-\text{Ba}$, $\text{K}-\text{Na}$, а замещение $\text{H}-\text{Ca}$, $\text{H}-\text{K}$ и $\text{H}-\text{Na}$ является свидетельством возможности образования отенитовых структур с дефицитом катиона.

Анионный изоморфизм на базе кристаллической структуры отенита-метаотенита развит широко, но ограничен взаимозамещениями анионных комплексов PO_4 на AsO_4 . Штерн и Аннель [256] установили существование изоморфного ряда Mg -урановых слюдок от салеита до новачекита. Фрондел [161, 163] описал «уреношпатит» с отношением $\text{AsO}_4 : \text{PO}_4 = 2 : 1$. Непрерывная серия от почти чистого фосфатного до мышьякового конечного члена изоморфного ряда установлена для $\text{K}-\text{H}_3\text{O}$ -урановых слюдок термографически [175] на основании анализа кривых ДТА синтезированных фаз (рис. 32). Отмечено, что в этом ряду увеличение содержания мышьяка повышает температуру полной дегидратации слюдки, расширяет температурный диапазон дегидратации, что смешанный состав анионов приводит к некоторому разупорядочению воды, о чем свидетельствует потеря тонкой структурой кривой ДТА, потеря ею многоступенчатости. Преобладание одного из анионов делает пики кривой ДТА более узкими.

Автором совместно с И. Х. Мороз и И. Г. Жильцовой [45] были изучены синтетические аналоги минералов изоструктурных рядов: H -метаотенит — H -ураноспинит, метаторбернит — метацейнерит. Установлено, что анионный изоморфизм с образованием полных рядов реализуется, в частности, для водородных форм на базе как тетрагональной, так и моноклинной модификации слюдки. Надежным показателем образования изоморфных рядов по мере замещения $\text{P} \rightarrow \text{As}$ являются параметры элементарной ячейки, увеличивающиеся по мере роста содержания в слюдке большего по размеру анионного комплекса AsO_4^{3-} , что иллюстрируют графики зависимости параметров элементарных ячеек фаз от соотношения в их составе фосфора и мышьяка (рис. 33). В ИК-спектрах синтезированных слюдок наблюдается смещение полос поглощения по мере замещения PO_4 на AsO_4 , что является еще одним доказательством образования изоморфных серий.

Изоструктурность фосфатных и арсенатных урановых слюдок и соразмерность тетраэдров PO_4 и AsO_4 обеспечивают возможность изоморфного замещения. Допускаемое замещение этих групп на SiO_4 [5, 203, 265] весьма сомнительно не только из-за различия размеров этих тетраэдров, но и принципиальных

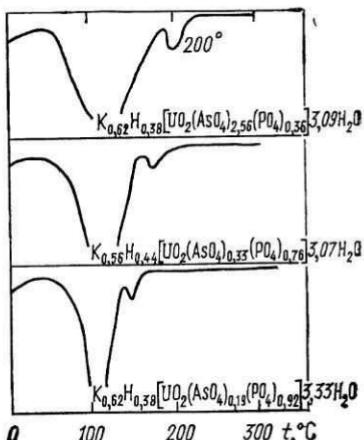


Рис. 32. Влияние на характер термокривых ДТА синтетических урановых слюдок их анионного состава [175]

различий связана с анионным комплексом в фосфатах и арсенатах, с одной стороны, и в силикатах — с другой, что приводит к существенным различиям мотива уранил-анионного слоя в этих группах минералов. Изоморфное замещение

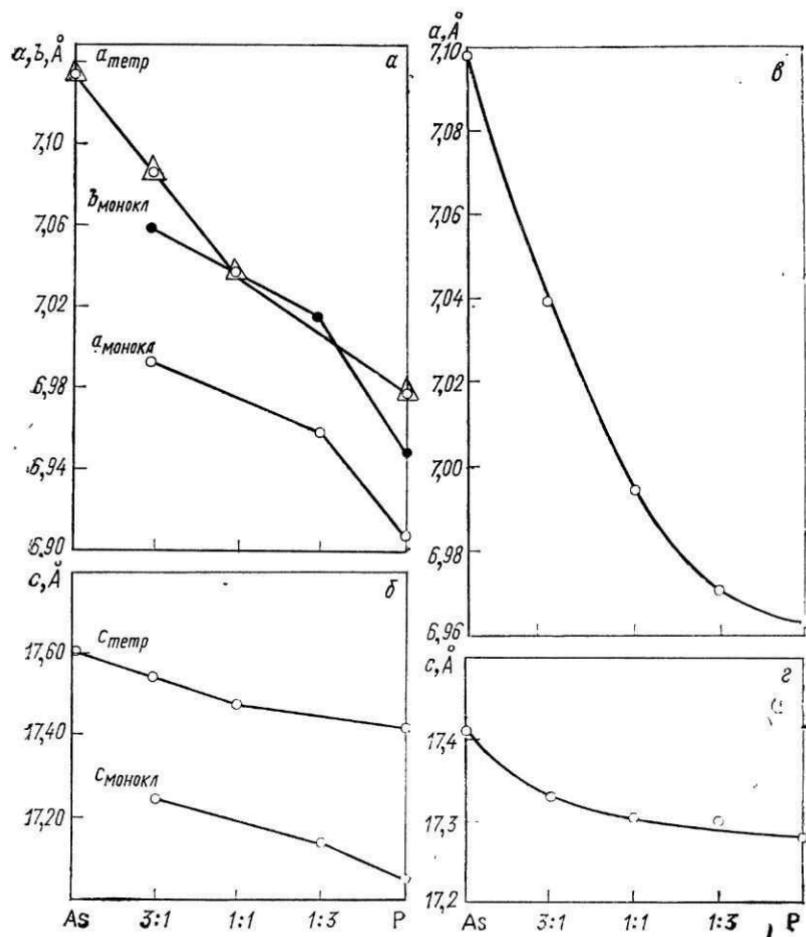


Рис. 33. Графики зависимости параметров элементарных ячеек метаформ урановых слюдок от соотношения в их составе As и P:
а, б — Н-слюдки; в, г — медные тетрагональные слюдки

PO_4 -иона на VO_4 также маловероятно не только потому, что эти комплексы уже значительно отличаются по размеру, но и потому, что в соединениях уранила ванадат-комплекс образует совершенно отличные анионные группы. Следствием этого является различное строение уранил-фосфатного и уранил-ванадатного слоев в соединениях уранила — минералах соответствующих классов.

Гидратация. Как отмечено выше, для группы урановых слюдок установлено существование ряда форм, различающихся степенью гидратации. Если принять, что в минерале максимальное количество воды составляет 10—16 молекул H_2O , то метаформе-I отвечают содержания 6—8 H_2O на формульную единицу, метаформе-II — 0—2 H_2O . Установлено [216], что для

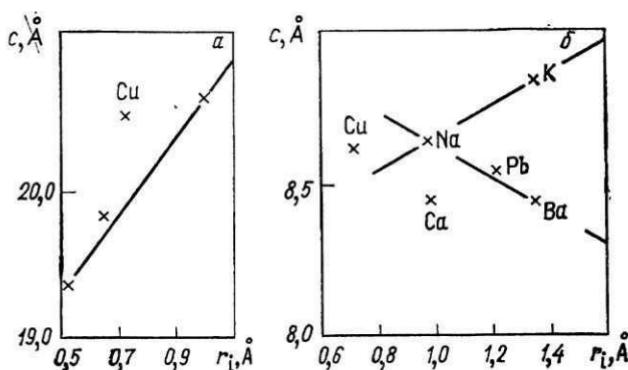


Рис. 34. Графики зависимости межслоевого расстояния в урановых слюдках от ионного радиуса r_i межслоевого катиона в полной гидратированной форме (а) и метаформе (б)

слюдок с межслоевым катионом малого размера более стабильны максимально гидратированные разновидности (сабугалит — AlH , салеит — Mg), для слюдок с более крупными катионами стабильнее метаформы. Для слюдок одновалентных катионов (Na , K) и для таких катионов, как Fe^{2+} и Mn^{2+} , известны только метаформы, хотя не исключается образование более гидратированных форм слюдок в условиях повышенной влажности или путем направленного синтеза (уреноцирцит).

Поскольку молекулы воды располагаются в межслоевом пространстве, то параметр c , определяемый расстоянием между слоями, является функцией содержания воды. А поскольку межслоевая вода координирует межслоевой катион, то параметр c зависит и от ионного радиуса катиона (r_i). Так, график, построенный для полногидратированных форм (рис. 34, а) показывает прямолинейный характер зависимости c от r_i . Из зависимости выпадает точка для меди, что связано со строгим порядком, устанавливаемым Cu^{2+} в структуре. Для метаформ зависимость более сложная (см. рис. 34, б): при переходе от Na к K период c увеличивается, а в ряду возрастающих по размеру ионов — $Na-Pb-Ba$ — уменьшается, что, вероятно, связано с изменением кладки слоев, различной связью меж-

слоевого катиона с уранилом и расселением катионов между слоями. Однако в большей части решенных кристаллических структур урановых слюдок положение межслоевого катиона однозначно не определено.

Следует отметить, что на удвоенную формульную единицу (объемный эквивалент) слюдки одновалентного катиона приходится 6 молекул H_2O , на формульную единицу двухвалентной склюдки — 8 H_2O . Росс и Эванс [238] связывают это явление с размещением одновалентного межслоевого катиона в позиции одной из молекул воды. Количество молекул H_2O на формульную единицу далеко не всегда целочисленно; Фронделу [158] этот факт послужил основанием для рассмотрения воды урановых слюдок как «цеолитноизменяющейся». Такой вывод неправилен прежде всего потому, что содержание воды определяет характер кристаллической структуры минерала и уход даже части молекул воды сопровождается структурными перестройками, т. е. межслоевая вода урановых слюдок является структурной.

Термография. Термографическое исследование, выполненное на ряде представителей урановых слюдок (природных и синтетических), позволяет уверенно говорить о кристаллизационном характере всей воды в их структуре, ибо изменение содержания воды ведет к изменениям структуры. Вода координирует межслойной катион и принимает участие в «связывании» смежных уранил-фосфатных слоев. Сильные водородные связи воды с катионом и кислородом (как фосфатным, так и в ряде случаев уранильным) делают молекулы воды полноправным компонентом кристаллической структуры урановых слюдок. Вместе с тем характер воды не остается постоянным даже в одном минеральном виде. Для метаотенита получены термокривые ДТА (рис. 35), которые свидетельствуют о существовании по крайней мере трех различных по характеру (а не по степени) гидратаций разновидностей минерала, а именно: I тип — потеря воды ступенчатая, при 100°С минерал теряет 1,5 молекулы H_2O на формульную единицу, при 140°С — 3,5, при 200°С — 1, при 250—425°С — 1; II тип — потеря воды ступенчатая, при 120°С минерал теряет 5 молекул H_2O , при 180°С — 1,5, при 200—300°С — 0,5; III тип — потеря воды постепенная, в относительно широком диапазоне (65—180°С) минерал теряет до 7 молекул H_2O на формульную единицу.

Если минерал нагреть до 300°С и охладить на воздухе, он способен принять воду обратно. Тип воды изменится: какой бы вода ни была в исходном минерале до нагревания, она становится водой III типа. Анализ Na-метаотенита показал, что после аналогичной процедуры в этом случае тип воды становится прежним. Возможной причиной этого является больший порядок в расселении одновалентного катиона, полностью занимающего одну катионную позицию.

Эти факты показывают, что по расположению в кристаллической структуре в урановых слюдках вода может быть упорядочена в различной степени и степень упорядоченности зависит как от катионного состава, так и от условий образования и существования слюдок.

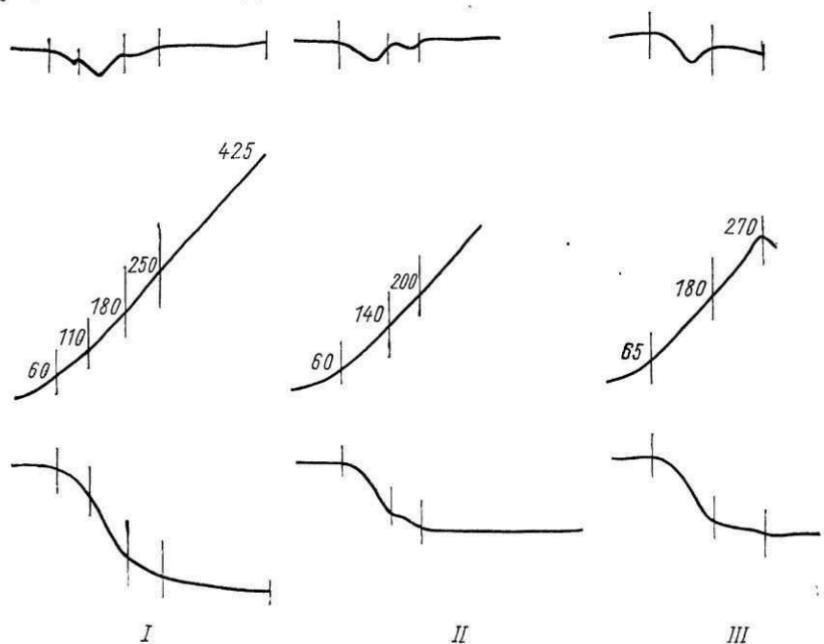


Рис. 35. Три типа дериватограммы метаотенита

Люминесценция. Урановые слюдки ярко люминесцируют при комнатной температуре; цвет люминесценции желто-зеленый. Состав межслоевых катионов и анионный изоморфизм слабо влияют на характер спектра. Однако спектры люминесценции природного и синтетического метаотенита, возникновение и характер которых определяются уранил-аквакомплексом в структуре минерала, коррелируют с выделенными по типам воды разновидностями минерала, подтверждая различия в типе самого аквакомплекса [19]. Упорядочение молекул воды в слюдке ведет к четкому спектру, разупорядочение размывает спектр. В отдельных случаях уже нагревание до 50°С приводит к необратимому изменению спектра люминесценции урановой слюдки, свидетельствуя о разрушении первичного уранил-аквакомплекса. Сопоставление спектров с кристаллохимическими формулами слюдок обнаруживает, что подобные низкотемпературные изменения происходят при катионном дефиците в их составе, который восполняется ионом оксония, легко и необратимо разрушающимся уже при 50°С.

Кристаллохимическая группа фосфуранилита

Вторая группа фосфатов уринала объединяет изоструктурные или гомеотипные минералы фосфуранилит, ренардит, бергенит, дюмонтит, девинитит и киувит. По отношению $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 3 : 2$ в эту группу должен быть отнесен фосфорный аналог трёгерита. Последнему приписывается формула $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который Гент характеризовал фосфуранилит при первом его описании. Однако позже в минералогической литературе название «фосфуранилит» закрепилось за кальциевым фосфатом уринала, а фосфорный аналог трёгерита, несмотря на обнаружение его в природе и синтез [89, 191], а также на индивидуальность его кристаллической структуры, дающей ему право быть самостоятельным минеральным видом, остается минералом без собственного названия. Кристаллохимические характеристики минералов группы фосфуранилита сведены в табл. 13.

Приведенные кристаллохимические формулы минералов не являются окончательно установленными, кроме формул дюмонтита и фосфуранилита, которые нашли подтверждение при решении кристаллических структур минералов. Несмотря на отмечаемое рентгенографически (сходство или аналогия порошковограмм и параметров элементарных ячеек) кристаллохимическое родство фосфатов группы фосфуранилита, обращает на себя внимание разнообразие их состава и прежде всего отношения $\text{PO}_4 : \text{UO}_2$, наблюдаемое как для различных минералов группы, так и для одного минерального вида. Одной из причин этого разнообразия, по-видимому, является трудность отбора мономинеральных проб для химического анализа минералов группы вследствие поликристалличности их образований и теснейшей ассоциации с другими минералами уринала. Только решение их кристаллических структур позволит получить надежные кристаллохимические формулы всех минералов группы фосфуранилита. До сих пор остается спорным состав самого фосфуранилита и прежде всего вхождение кальция в состав минерала: элемент был введен в формулу Фронделом [156], который анализировал фосфуранилит с 10%-ной примесью метаотенита; отношение $\text{Ca} : \text{UO}_2 : \text{PO}_4$, по данным различных авторов, значительно варьирует — от 0 : 3 : 2 [156] до 1 : 2 : 1 [240].

Фрондел [156] считает, что лучший анализ дает отношение $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 7 : 4$, однако рассчитанное при таком решении число формульных единиц на элементарную ячейку равно 3,3, что вызывает серьезные сомнения в правильности кристаллохимической формулы фосфуранилита типа $\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, предложенной Фронделом. Лучшее для ромбической элементарной ячейки $Z=8$ дает формулу типа $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. отношение $\text{Ca} : \text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 1 : 3 : 2$, что и было показано позже [107] (см. ниже).

Кристаллохимическая характеристика фосфатов урана группы фосфатов Уранила

Пересчет известных химических анализов Pb-структурного аналога фосфуранилита — ренардита [127, 130, 164, 243—245] приводит к одной кристаллохимической формуле $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot nH_2O$, что при расчете дает $Z=4$. Стабильна и подтверждена решением структуры кристаллохимическая формула дюмонтита — $Pb_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$.

Таким образом, в пределах одной группы как будто изо-структурных минералов наблюдаются значительные вариации состава, далеко выходящие за пределы изменения содержания воды или дополнительного к урану и фосфору катиона. Особенно четко это иллюстрируется девиндитом, само существование которого как самостоятельной минеральной разновидности ставится под сомнение. Пересчет четырех химических анализов девиндита, приведенных Шепом [243—245], дает предельно-близкие соотношения основных компонентов состава, которые отражают обобщенные формулы $Pb_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot nH_2O$. Однако Росс [240] отводит девиндиту место промежуточной фазы между ренардитом и дюмонтитом, допуская существование серии фаз ренардитового типа с варьирующим составом. Рассматривая ренардит как Pb-аналог фосфуранилита, он отмечает, что по мере увеличения содержания свинца меняется параметр d_{200} от 7,95 до 7,01. Этот факт важен с точки зрения оценки состава минералов рассматриваемой группы как подтверждающий его вариантность. Состав всех фаз «девиндитовой» серии в этом случае Росс выражает общей формулой $H_o \{Pb_x(UO_2)_y(PO_4)_z(OH)_2\} \cdot nH_2O$, а имеющиеся литературные сведения иллюстрируют в табл. 14 ее реализацию.

Таблица 14
Состав минералов серии ренардит-дюмонтит

Минерал	Формула	Литература
Ренардит	$Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7H_2O$	[164]
Девиндит	$Pb_{1,5}(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	[185]
»	$Pb_{1,33}(UO_2)_{2,66}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 4,6H_2O$	[185]
»	$Pb_{1,5}(UO_2)_{2,5}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$	}
Дюмонтит	$Pb_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$	

Ross [240] замечает, что девиндит является структурным аналогом ренардита при различных составах минерала. Это замечание и сопоставление рентгенометрических характеристик позволяют предположить существование серии минералов с переменным количеством катиона. Из формулы следует, что содержание свинца коррелирует с содержанием OH в минерале и H_2O .

Объяснить подобные вариации, их возможность и допустимость в пределах одной кристаллической структуры можно, только решив эти структуры, которые и рассмотрены ниже.

Кристаллические структуры. О строении фосфатов уранила II кристаллохимической группы позволяют судить решения кристаллических структур дюмонтита [226] и фосфуранилита [107]. Структуры обоих минералов слоистые, но именно строение уранил-фосфатного слоя отличает их от урановых слюдок.

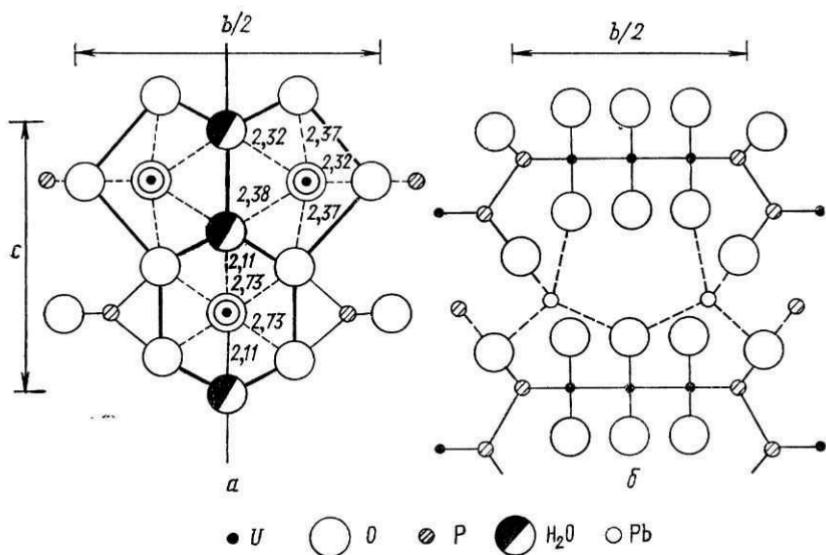


Рис. 36. Фрагменты кристаллической структуры дюмонтита [226]:
а — строение уранил-фосфатного слоя; б — проекция на плоскость (001)

В структуре дюмонтита слои построены цепочками «полимеризованных» координационных полидэров уранила, связанных изолированными тетраэдрами PO_4 в слои состава $\{(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\}_{n=2}^{2n-}$, слои параллельны плоскости (100) и связаны ионами Pb^{2+} (рис. 36). В уранильной цепочки полидэры урана двух типов — пентагональные и гексагональные дипирамиды — при их соотношении 2 : 1. Полидэры связаны путем обобщения ребер, при этом вдоль цепочки идет ряд анионных позиций, в которых сходятся вершины трех полидэров урана, и анионы этих позиций не связаны с анионным комплексом PO_4 . Авторы модели структуры дюмонтита располагают в этих позициях, связывающих три соседних полидэдра уранила, молекулы воды. Межатомное расстояние $\text{U}-\text{O}$ в структуре в уранильной группе 1,76; расстояние $\text{P}-\text{O}$ равно 1,56 Å.

Однако следует учитывать замечание Эванса [152], что связь между двумя уранильными группами может образовываться одним или двумя ионами гидроксила, фтора или кислорода, но не молекулами воды. Две или три уранил-группы (но не более) могут быть связаны одним общим атомом. Это справедливое замечание позволяет допустить в структуру дюмонтита OH или O на место, отведенное авторами модели молекулам воды. Это тем более необходимо, что слой состава $\{(UO_2)_3(PO_4)_2\}$ электронейтрален и ему не нужна катионная связка. Введение в слой ионов OH дает ему заряд, который требует компенсации. Уранил-фосфатные слои в структуре дюмонтита связывают ионы свинца, координированные двумя ионами кислорода фосфатных групп смежных слоев и двумя ионами кислорода уранилов двух смежных слоев. Слои параллельны плоскости (100) и сдвинуты друг относительно друга, что делает симметрию минерала моноклинной. Метрика самого слоя соизмерима с сетками других ромбических членов группы фосфуранилита (табл. 15).

Таблица 15

Сопоставление элементарных сеток слоя фосфатов II группы

Минерал	$b \times c, \text{ \AA}$
Фосфуранилит	17,42 ($8,7 \times 2$) \times 13,76 ($6,88 \times 2$)
Ренардит	17,5 ($8,7 \times 2$) \times 13,7 ($6,85 \times 2$)
Дюмонтит	16,73 ($8,36 \times 2$) \times 7,02
Девиндит	17,62 ($8,81 \times 2$) \times 13,66 ($6,83 \times 2$)
Бергенит	17,7 ($8,85 \times 2$) \times 13,9 ($6,95 \times 2$)
Киувит	17,24 ($8,62 \times 2$) \times 13,76 ($6,88 \times 2$)

Межслоевое расстояние, в ромбических минералах характеризующееся параметром a , минимально в Ca-фосфуранилите ($7,93 \times 2 \text{ \AA}$) и максимально в Ba-бергените ($8,1 \times 2 \text{ \AA}$), в Pb-ренардите имеет среднее значение ($8,0 \times 2$), что коррелирует со значением ионного радиуса межслоевых катионов $0,99 \text{ \AA}$ (Ca) — $1,20 \text{ \AA}$ (Pb^{2+}) — $1,34 \text{ \AA}$ (Ba); в дюмонтите она достигает $8,16 \text{ \AA}$, что может быть следствием особой (моноклинной) кладки слоев.

Кристаллическая структура фосфуранилита была решена на минерале отечественного месторождения [107]. Ограниченнное количество мономинеральной пробы не позволило провести полный химический анализ материала. Рентгенографический анализ показал принадлежность минерала к фосфуранилиту; спектральным анализом в минерале были обнаружены и Ca, и Pb при значительном преобладании содержания Ca над Pb. Показатели преломления позволяют рассматривать минерал как средний член изоморфной серии фосфуранилит — ренардит.

В результате монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено, что минерал имеет ромбическую симметрию; размер его элементарной ячейки: $a=15,95 \text{ \AA}$, $b=17,38 \text{ \AA}$, $c=13,75 \text{ \AA}$, $Z=8$; пространственная группа $C222_1$. Параллельно-плоскости (100) простираются уранил-фосфатные слои (рис. 37), подобные, но не аналогичные (гомеотипные) обнаруженным в дюмонтите: полиэдры уранила путем деления ребер соединяются в бесконечные цепочки, параллельные оси c .

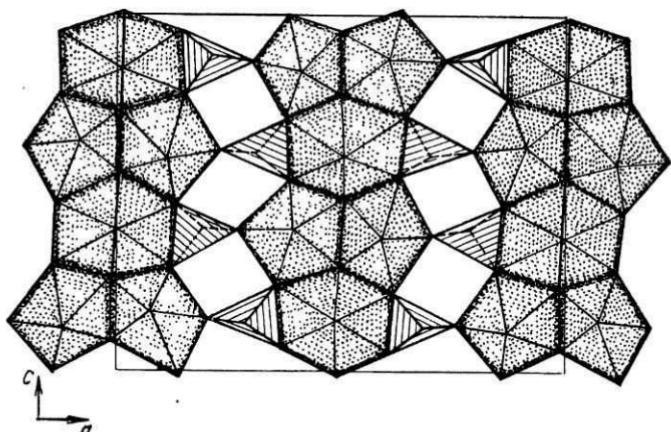


Рис. 37. Кристаллическая структура фосфуранилита в проекции на плоскость (100) (плоскость спайности минерала) на высоте $b=1/4$

и связанные в слои ортогруппами PO_4 . В цепочке — три независимых уранила (в дюмонтите уран двух типов), два из которых находятся в пентагональном, один в гексагональном окружении в экваториальной плоскости. Точка сочленения трех уранильных полигонов не связана с группой PO_4 и занимается ионами гидроксила. Состав слоя определяется структурной единицей $\{(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})\}$; заряд слоя создается ионом OH^- , не связанным с группой PO_4 . Компенсация заряда осуществляется межслоевым катионом, роль которого выполняют Ca или Pb , связанные с двумя ионами кислорода PO_4 -групп смежных слоев и двумя ионами O^{2-} уранилов двух смежных слоев.

Еще раз следует обратить внимание на содержащиеся в слое анионы, не связанные с группой PO_4 . Роль этого аниона, вероятно, с равным успехом может играть как гидроксил, так и кислород. Соотношение их в кристаллической структуре может варьировать и определять, в свою очередь, заряд слоя. Изменение заряда слоя поведет к изменению количества межслоевого катиона. Такого рода явления могут объяснить переменное содержание межслоевого катиона в минералах группы фосфуранилита вообще и состава девинитта в частности.

Положение молекул воды в кристаллической структуре фосфуранилита (как и дюмонтита) не установлено. Потеря воды при низких температурах (до 200° С) и сохранение минералом структуры, как и характер спектра люминесценции фосфуранилита, свидетельствуют о слабой связи межслоевой воды со слоем и межслоевым катионом: последний имеет достаточно большие размеры и не требует увеличения эффективного радиуса путем координации молекулами воды.

Полиморфизм и политипия. Сопоставление кристаллических структур фосфуранилита и дюмонтита показывает, что и во II группе фосфатов уранила неслюдкового типа развиваются своего рода политипные модификации, когда изменяется лишь кладка однотипных или сходных слоев, относительный сдвиг которых ведет от ромбической симметрии фосфуранилита к моноклинной дюмонтита. Изменению относительной кладки слоев может способствовать и изменение содержания межслоевого катиона; повышенное и постоянное содержание свинца в дюмонтите может иметь своим следствием более упорядоченную кристаллическую структуру минерала. При этом состав основной строительной единицы слоя, характеризующейся отношением $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 3 : 2$, сохраняется, и наблюдаемые вариации этого отношения, судя по приведенным в литературе данным, нет оснований относить за счет самого минерала. Это явление скорее можно объяснить теснейшим прорастанием фосфуранилита с другими минералами уранила, прежде всего с гидроокислями уранила, нарушающим соотношение и ведущим к завышенному содержанию урана в минерале, что отмечается в опубликованных химических анализах.

Проявлениями полиморфизма являются некоторые различия в строении слоя дюмонтита и фосфуранилита: два независимых иона уранила в дюмонтите, три — в фосфуранилите, что изменяет симметрию слоя. Модификация слоя вполне логично следует за изменением соотношения в нем $\text{O} : \text{OH}$, которое определяется условиями образования минерала. Наиболее ярким проявлением полиморфизма является структурно индивидуальная фаза $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. ниже).

Изоморфизм. Катионный изоморфизм в минералах группы фосфуранилита доказывается составом исследовавшегося в данной работе фосфуранилита, который по существу является членом изоморфной серии фосфуранилит — ренардит, допускающей $\text{Ca} - \text{Pb}$ -замещение.

Вторым свидетельством в пользу катионного изоморфизма на базе фосфураниловой структуры служит киувит, в котором проявляется смешанный состав межслоевых катионов — $\text{Ca}, \text{Pb}, \text{Th}$.

Анионный изоморфизм, при котором ион PO_4 замещался бы на ион AsO_4 , имеет все основания для своей реализации, поскольку известны структурные аналоги фосфуранилита и

дюмонтита среди арсенатов — арсенуанилит и гюелит соответственно. Однако фактических данных по анионному изоморфизму ни на природном, ни на синтетическом материале не получено.

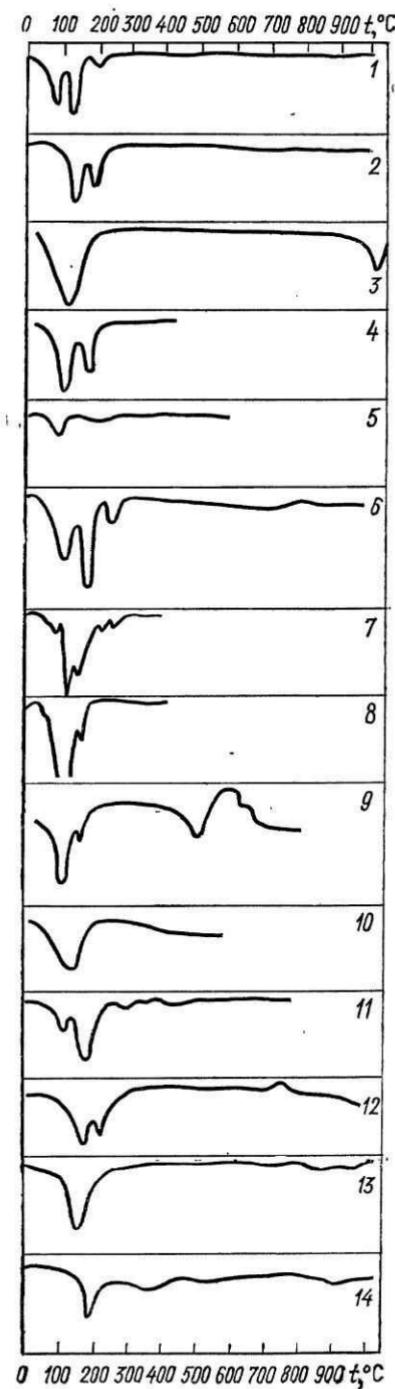
Гидратация. Судя по данным химического анализа, число молекул воды в минералах группы фосфуранилита довольно высоко, кроме дюмонтита, содержащего всего 3 молекулы воды. Структурная роль воды не ясна, однако тип ее в структуре минералов рассматриваемой группы отличен от типа воды в урановых слюдах: судя по кривым ДТА, впервые полученным в данной работе на материале Г. А. Тархановой, вся вода покидает минерал в интервале 100—200°С с максимумом при 170°С. Структура минерала при этом сохраняется, и лишь при более высокой температуре (900°С) минерал разрушается и формируется смесь фаз — U_3O_8 и $(Ca, Pb)U_2O_7$ (с кристаллической структурой кларкита). Вода, хотя и является межслоевой, слабо связана с уранил-анионными слоями, и роль ее в постройке структуры незначительна.

Люминесценция. При комнатной температуре минералы группы фосфуранилита слабо люминесцируют зеленым светом, при температуре жидкого азота их характеризует яркое желто-зеленое свечение. Спектр люминесценции фосфуранилита (Pb -разновидности не люминесцируют) весьма невыразителен. По своему характеру он сходен со спектром гидроокислов уранила с разупорядоченной водой в структуре, размыт и весьма нетипичен. Он свидетельствует лишь о присутствии в минерале уранил-аквакомплекса. Тем не менее спектр позволяет диагностировать фосфуранилит среди прочих фосфатов уранила [19].

Фосфорный аналог трёгерита

По отношению $UO_2 : PO_4$, равному, как и в фосфуранилите, 3:2, во вторую кристаллохимическую группу фосфатов входит «фосфорный аналог трёгерита». Однако его кристаллическая структура, как указано выше, индивидуальна, если судить о ней по его порошкограмме. Более того, пригодный фосфорный аналог трёгерита [6] отличен структурно от своего синтетического аналога. Приведенные в работе [6] наборы межплоскостных расстояний позволяют идентифицировать природный фосфорный аналог трёгерита с кислой фосфорной солью уранила $UO_2 \cdot HPO_4 \cdot 4H_2O$; в то же время оказалось, что он отличается от синтетических фосфатов $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $(UO_2)_3(PO_4)_2$ [19], которые должны быть изоструктурными трёгериту, если принимать для него формулу $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot nH_2O$. Однако индивидуальность фосфорного аналога не вызывает сомнений, и он заслуживает собственного наименования.

В процессе синтеза водородного отенита [89] путем взаимодействия фосфорной кислоты и азотнокислого уранила наблю-



далось образование весьма своеобразного по морфологии фосфата уранила — длинные, игольчатые кристаллы соломенно-желтого цвета. При выдерживании в маточном растворе в течение 6 месяцев фаза переходит полностью в Н-метаотенит, что позволяет рассматривать ее как метастабильную, образование которой связано с избытком иона уранила и предшествует формированию отенита, подобно трёгериту, предваряющему ураноспинит. Выделенный и отмытый от маточного раствора этот фосфат уранила весьма устойчив. Рентгенографический анализ обнаруживает структурную аналогию фосфата с уже упомянутым соединением $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Химический анализ позволяет рассчитывать кристаллохимическую формулу: $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \times \times 5\text{H}_2\text{O}$. Фаза хорошо воспроизводится при повторных синтезах при $\text{pH}=0,87 \div 1,10$. Плотность фосфата 3,44, $N_{\text{ср}}=1,582$.

Индицирование порошкограммы, выполненное И. Х. Мороз, позволило установить ромбическую симметрию элементарной ячейки при $a=13,11 \text{ \AA}$, $b=6,98 \text{ \AA}$, $c=16,91 \text{ \AA}$ ($Z=3$).

Кривые ДТА (рис. 38) показывают полное обезвоживание

Рис. 38. Кривые ДТА фосфатов уранила:

1, 2 — метаотенит [97]; 3 — метаотенит (данные автора); 4 — Н-метаотенит (то же); 5 — Na-отенит (то же); 6 — метаторбернит [97]; 7 — синтетический салент [175]; 8 — синтетический метаанколит [175]; 9 — урамфит [97]; 10 — бассетит [97]; 11 — ураноцирцит (данные автора); 12 — сабугалит [97]; 13 — фосфуранилит (данные автора, образец Г. А. Тархановой); 14 — фосфорный аналог трёгерита (данные автора)

фосфата при 200°—225° С; его структура при этом не изменяется, что свидетельствует о второстепенной роли воды в ней. При хранении в условиях повышенной влажности фосфат «набирает» воду.

Аналогия по формуле с трёхгеритом, а также условия образования позволяют предположить, что и в природных условиях подобный фосфат может формироваться как предшественник отенита и сохраняться в условиях консервации.

Кристаллохимическая группа парсонсита

Кроме собственно парсонсита в группу должны быть включены синтетический Са-аналог парсонсита [240] и так называемый псевдоотенит [80]. Известные кристаллохимические характеристики этих минералов сведены в табл. 16. Кристаллические структуры не решены ни для одного из минералов группы. Состав минералов и прежде всего отношение $UO_2 : PO_4$ разнообразны. Надежность и минеральная индивидуальность ряда членов группы сомнительны. Так, синтезированный и описанный в работе [240] «Са-парсонсит» имеет отношение $UO_2 : PO_4 = 2 : 2$, характерное для урановых слюдок, но отличен от них по набору межплоскостных расстояний в такой же мере, как и от собственно парсонсита, что ставит под сомнение выделение такой минеральной разновидности, как «Са-парсонсит».

Таблица 16

Минерал	Кристаллохимическая формула	$r_i, \text{ \AA}$	Сингония			Параметры элементарной ячейки	Z	$\rho, \text{ г/см}^3$	Иногда
			$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$				
Парсонсит	$Pb_2 (UO_2) (PO_4)_2 \cdot H_2O$	1,20	Триклинная	$\bar{P}\bar{1}$	6,862	10,425	6,694	98°15'	2
Са-парсонсит	$Ca_3 H_2 (UO_2)_2 (PO_4)_2 \cdot 10 H_2O$	0,99	?	$\alpha=101^\circ26'$	$\gamma=86^\circ16'$	—	—	—	—
Псевдоотенит*	$(H_3O)_2 Ca_0,86 (UO_2)_{1,14} (PO_4)_2 \cdot 2,5 H_2O$	0,99	Тетрагональная (?)	—	6,94	6,94**	12,85**	—	2

* Структурно близок к $H_{11} (UO_2)_2 (PO_4)_6$.
** Параметры определены микрорентгенофракционно.

Псевдоотенит [80] имеет отношение $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 1 : 2$, что не позволяет относить его к типу урановых слюдок. Более того, по значениям d и I минерал предельно близок к синтезированному фосфату $\text{H}_{11}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_5$ и в некоторой степени к Са-парсонситу [255]. Оцененные микродифракционно параметры элементарной ячейки позволяют предположить микронеоднородность объекта, содержащего тетрагональные зерна собственно отенита (судя по сетке $a \times b$) и, возможно, Н-фосфат уранила.

Ограниченностъ сведений о строении парсонсита не позволяет объяснить его индивидуальность, а редкость минерала и отсутствие проб в достаточном количестве не позволили провести его дополнительное исследование.

Термография. Термографическое исследование фосфатов уранила проводилось по кристаллохимическим группам. На рис. 38 приведены кривые ДТА для минералов класса фосфатов, показывающие, что эти кривые могут быть использованы для решения конкретных вопросов и прежде всего для определения типа воды в минерале, диагностированном другими методами, например рентгенографически, или места минерала в известном изоморфном ряду, но не могут использоваться как самостоятельное средство диагностики минерального вида в силу большого сходства кривых различных минеральных видов фосфатов при однотипной гидратации минералов.

* * *

1. В классе фосфатов уранила выделяются три кристаллохимические группы минералов: отенита — метаотенита, или фосфатные урановые слюдки; фосфуранилита и парсонсита. Каждая группа имеет индивидуальное отношение $\text{UO}_2 : \text{PO}_4$, индивидуальные кристаллические постройки и как следствие индивидуального свойства.

2. Катионный изоморфизм практически отсутствует в группе урановых слюдок, но проявляется в группе фосфуранилита. Анионный изоморфизм $\text{PO}_4 - \text{AsO}_4$ неограничен.

3. Решение кристаллических структур дюмонтита и фосфуранилита показало, что минералы группы фосфуранилита роднят прежде всего их однотипное строение, несмотря на кажущееся различие минералов рассматриваемой группы и их кристаллохимических формул. Решение кристаллической структуры теперь уже двух членов кристаллохимической группы фосфуранилита позволяет с уверенностью характеризовать состав минералов, определяемый прежде всего отношением $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 3 : 2$. Специфика строения уранил-фосфатного слоя, допускающая изменение его заряда путем замещения ионов гидроксила на ион кислорода, может объяснить вариации в содержании межслоевого катиона и все разнообразие составов минералов рассматриваемой группы.

4. Фосфорный аналог трёгерита является индивидуальным минеральным видом, структурно отличным от фосфуранилита, несмотря на родство их уранил-анионных слоев с одинаковым отношением $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 3 : 2$.

4. АРСЕНАТЫ УРАНИЛА

Класс арсенатов уранила объединяет минералы, большая часть которых является структурными аналогами рассмотренных выше фосфатов уранила (табл. 17).

Приведенные в табл. 17 данные показывают, что группа арсенатов уранила не менее многочисленна, чем группа фосфатов, и не менее разнообразна как по составу межслоевого катиона, так и по соотношению основных компонентов — UO_2 и AsO_4 . Арсенатам так же свойственно образование различающихся по степени гидратации модификаций — метаформ, полиморфных и политипных разновидностей. Однако меньшая изученность природных и синтетических арсенатов уранила не позволяет иллюстрировать перечисленные свойства столь же полно, как это имело место в случае фосфатов. Подобно фосфатам, рассматриваемые минералы четко делятся на три кристаллохимические группы: группа ураноспинита-метаураноспинита (мышьяковые урановые слюдки) с отношением $\text{UO}_2 : \text{AsO}_4 = 1 : 1$; группа арсеноуранилита с отношением $\text{UO}_2 : \text{AsO}_4 > 1$; группа хелимондита с отношением $\text{UO}_2 : \text{AsO}_4 < 1$.

Кристаллохимическая группа ураноспинита-метаураноспинита [мышьяковые урановые слюдки]

Кристаллохимические характеристики арсенатов первой группы — мышьяковых урановых слюдок — сведены в табл. 18. Они иллюстрируют вариации реальной симметрии этой группы минералов, на данной стадии изученности ограниченные изменениями пространственной группы в пределах тетрагональной сингонии.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура решена лишь для двух арсенатов уранила — метацейнерита [183] и абернатита и его синтетических K - и (NH_4) -аналогов [236]. Все структуры имеют слоистый характер. Первая является аналогом торбернитовой, описанной выше с различием в положении H_2O — статистическое по двум эквивалентным позициям. Вторая структура интерпретируется своеобразно в части положений межслоевого катиона, а именно: по данным работы [236], структура абернатита построена уранил-арсенатными гофрированными слоями, подобными отенитовым, состав которых определяется как $(\text{UO}_2 \text{ AsO}_4)_n^{2-}$, а строение — шахматным чередованием координационных полигонов урана (тетрагональная

Таблица 17

Сопоставление структурных аналогов классов фосфатов и арсенатов уранила

Минерал	Фосфаты уранила		Арсенаты уранита
	Кристаллохимическая формула	Минерал	
I. Огенит Метаогенит Н-огенит и его метаформа	Ca $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$ Ca $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$ H ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$	Ураноспинит Метаураноспинит Н-ураноспинит и его метаформа	Ca $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$ Ca $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$ H ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$
Na-огенит и его метаформа Торбернит Мегаторбернит Салеит	Na ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ Cu $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$ Cu $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$ Mg $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	На-ураноспинит и его метаформа Цейнерит Мегайнерит Новарачекит и его метаформа	Na ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ Cu $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Cu $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Mg $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$
Метанколент Бассетит	K ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$ Fe $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$	Абернатит Калерит и его метаформа Хенрихит Мегахенрихит Паулит Li ⁺ , Ag ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	K ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Fe $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Ba $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$ Ba $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Ba $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (8-12) \text{H}_2\text{O}$ HAl $(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ Синтетические фосфратные слюдки Mn $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Ph $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (NH ₄) ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Уранолирцит Метауранолирцит Сабурагит Li ⁺ , Ag ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Фригельштейт Урамфит	— Ca $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Синтетическая слюдка Кирхаймерит Металловит Арсенураннит Трёгерит	(NH ₄) ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ Co $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Zn $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (8-12) \text{H}_2\text{O}$ Ca $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (UO ₂) ₃ $(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
II. Фосфорураннит Фосфорный ана- лог тремерита	Pb $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Pb ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Pb $(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Pb ₂ $(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})^3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ Ba $(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Гологелит Хелимондит	Pb ₂ $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Pb ₂ $(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2$
Дюмонит Парсонсит Ренардит Девинидит Бергенит	— — — — —	— — — — —	— — — — Вальпургит

Таблица 18

**Кристаллохимическая характеристика арсенатов урана из группы ураноаспинита — мышьяковые урановые слюды
(минералы и их синтетические аналоги)**

Минерал	Кристаллохимическая формула	r_t , Å	Сингония	Параметры элементарной ячейки		Z	$\rho_{\text{св}}$, г/см ³	Литература
				a , Å	c , Å			
Ураноаспинит	$\text{Ca} (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,99	Тетрагональная	$I4/mmm$	7,15	20,61	2	3,45 [270]
	$\text{Ca} (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$	0,99	»	$P4/ncc$	7,14	17,00	2	3,34 (3,846) [213]
Метаураноспинит								[269]
На-ураноспинит (эль-вильерит)	$\text{Na}_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,97	»	—	7,18	21,92	2	3,05 [270]
На-метаураноспинит	$\text{Na}_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,97	»	$P4/ncc$	7,12	8,61	1	3,67 [270]
То же	$\text{Na}_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,97	—	$P4/nmm$	7,16	17,463	2	3,63 [246]
Н-метаураноспинит	$\text{H}_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	—	»	$P4/ncc$	7,16	8,80	1	3,56 [238]
Природный								
» синтетический								
Циннерит	$\text{Cu} (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,72	»	$I4/mmm$	7,18	17,607	2	3,55 [246]
				$P4/ncc$	7,163	18,06	2	3,45 [45]
				$P4/nmm$	7,18	21,06	2	3,30 [270]
				$P4/nmm$	7,13	8,83	1	3,40 [125]
					(17,66)			
Метациннерит	$\text{Cu} (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,72	»	$P4/n$	7,12	17,45	2	3,85 [236], [270]
Новачекит I	$Mg (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,66	»	$P4_2/n$	14,30	22,00	8	3,25 [270]
Новачекит II	$Mg (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,66	»	$I4/mmm$	7,10	20,03	2	3,40 [270]
Метановачекит	$Mg (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$	0,66	»	$P4/nmm$	7,16	17,16	2	3,40 [270]
Абернатит	$K_2 (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,33	»	$P4/ncc$	7,176	18,126	2	3,572 [236]
Калерит	$Fe (\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0,74	»	$P4_2/n$	14,30	21,97	8	3,21 [270]

Продолжение табл. 18

Минерал	Кристаллохимическая формула	r_i , Å	Син- тония	Простран- ственная группа	Параметры элементарной ячейки			Z	ρ , г/см ³	Лите- ратура
					a , Å	c , Å	α			
Метакалерит	Fe $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,74	Тетра- гональ- ная	$P4/nmm$	7,16	17,24		2	3,84	[270]
Кирхеймерит Метакирхеймерит	Co $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Co $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,72 0,72	»	$P4_3/n$ $P4/nmm$	14,29 7,12	21,92 17,23		8 2	3,33 3,33	[270] [270]
Хейрихит (зандбер- герит)	Ba $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$	1,34	»	$I4/mmm$	7,13	20,56		2	4,04	[270]
Метахейрихит	Ba $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot (6-8) \text{H}_2\text{O}$	1,34	»	$P4_3/m$ $P4_3/P4_222$	7,08	17,66		2	4,13	[270]
Паулит (синтети- ческий)	HA1 $(\text{UO}_2)_4 (\text{AsO}_4)_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	0,51	»	—	7,15	26,54		1	2,40	[270]
Метапаулит	HA1 $(\text{UO}_2)_4 (\text{AsO}_4)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,51	»	$P4_2/m$	7,15	20,19		1	2,97	[270]
Металодевит	Zn $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot (8-12) \text{H}_2\text{O}$	0,74	»	$P4_2/m$	7,16	17,20		2	4,01	[111]
Синтетические анало- ги минералов	Li ₂ $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,72	»	$P4/ncc$	7,157	17,582		2	3,66	[246]
Li—As-урановая слюдка	Ag ₂ $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,13	»	$P4/ncc$	7,097	17,005		2	4,55	[246]
Ag—As-урановая слюдка	Rb ₂ $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,49	»	$P4/ncc$	7,189	17,633		2	4,14	[246]
Rb—As-урановая слюдка	Cs ₂ $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,65	»	?	$a=7,16$ $b=7,14$	$18,48$ $\beta=90^\circ$		2	4,31	[246]
Cs—As-урановая слюдка	(NH ₄) ₂ $(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,43	»	$P4/ncc$	7,17	18,191		2	3,58	[236]
NH ₄ —As-урановая слюдка (As —ана- лог уранията)										

Примечание. Сингония Cs—As-урановой слюдки моноклинная ($b=7,14$ Å, $\beta=90^\circ$), у всех остальных минералов — тетрагональная.

дипирамида) и тетраэдров (AsO_4). При четверной координации строго линейного уранила сильно проявляется асимметрия самого уранила, его «неравноплечность» (расстояние $\text{U}-\text{O}_{\text{U}}$ равно 1,81 и 1,70 Å), что обусловлено различным окружением уранильных кислородов: один из них имеет соседями 4 атома O_{As} на расстоянии 2,91 Å и 8 молекул H_2O , одну из которых замещает калий на расстоянии 3,48 (4) и 3,57 (4), другой — 8 атомов O_{As} ; расстояние $\text{O}_{\text{U}}-\text{U}_{\text{As}}$ равно 2,96 (4) и 3,46 (4) и только 4 молекулы H_2O на расстоянии 3,25 Å. Это имеет своим следствием смещение иона урана на плоскости четырех O_{As} . Тетраэдры (AsO_4) асимметричны и повернуты вокруг оси Z вследствие водородных связей с H_2O . Эти явления изменяют симметрию структуры до пространственной группы $P4/ncc$ и удваивают параметр c . Между $\text{U}-\text{As}$ -слоями располагаются молекулы воды, связанные водородными связями в «двумерные» слои квадратов из молекул воды. Одна из молекул воды, по мнению Росса и Эванса, замещена одновалентным ионом К или NH_4 . Для подтверждения этого вывода авторы приводят следующий факт: в составе кальциевых и медных урановых слюдок содержатся 4 молекулы H_2O на минимальную формульную единицу, для одновалентных — меньше 4 молекул. С одной стороны, это своеобразие размещения катиона должно находить отражение в структуре (симметрии) минерала, что не наблюдается и объясняется статистичностью размещения катиона; с другой стороны, известно своеобразие поведения при гидратации и дегидратации слюдок одновалентных катионов (Na-отенит, Na-ураноспинит) — это прежде всего более высокая температура разрушения, что дает косвенное подтверждение роли катиона как основной связки слоев, и «обратимый» характер воды — восстановление ее типа при регидратации. Однако такое своеобразие может быть обусловлено и числом одновалентных катионов: на формульную единицу их в два раза больше, чем двухвалентных, что обеспечивает заполнение всех катионных позиций одного типа и исключает их статистичность (разупорядоченность). Позиции одновалентных катионов в урановых слюдах требуют уточнения: если бы катион занимал позиции молекул воды, то все «катионные» позиции в структуре оставались бы вакантными, что может быть подтверждено лишь прямыми методами. Однако уже сейчас благодаря решению кристаллических структур двух мышьяковых урановых слюдок с межслоевыми катионами различной валентности и, следовательно, различного их содержания (1 двухвалентный катион на 2 молекулы UO_2 и 1 одновалентный катион на 1 молекулу UO_2), можно говорить о влиянии межслоевого катиона на характер упаковки уранил-анионных слоев и симметрию слоя, структуру в целом, на степень гидратации и ее тип. В решенных кристаллических структурах найдены межатомные расстояния, сведенные в табл. 19.

Таблица 19

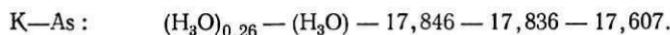
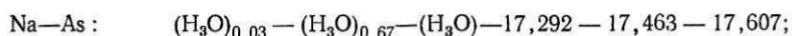
Основные межатомные расстояния в мышьяковых урановых слюдках, Å [236]

Фаза	Абернатит	$\text{NH}_4 (\text{UO}_2\text{AsO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O} \cdot \text{K} (\text{UO}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}-\text{O}_{\text{U}}$	1,81; 1,70	1,81; 1,73	1,77; 1,70
$\text{As}-\text{O}$	1,68 (4)	1,63 (4)	1,64 (4)
$\text{U}-\text{O}_{\text{As}}$	2,35 (4)	2,37 (4)	2,33 (4)

Политипия и полиморфизм. Политипия и полиморфизм развиты среди мышьяковых урановых слюдок не меньше, чем среди фосфатных, хотя фактических данных по арсенатам мало. Политипы представлены полными гидратами и метаформами (ураноспинит-метаураноспинит, цейнерит-метацеинерит и пр.) минералов, полиморфные образования — минералами с удвоенными метриками слоя (новачекит, кирхаймерит) или их изменениями в пределах одного минерального вида (Н-ураноспинит). Эти данные содержит табл. 18.

Изоморфизм. Кационный изоморфизм в первой группе арсенатов уранила весьма ограничен и показан на синтетических аналогах минералов — Н·(H_3O) — К-ряда [175] и Н·(H_3O) — Наряда [246]. В работе [175] не проводился рентгенографический анализ синтезированных фаз переменного состава, а факт их образования подтверждался кривыми ДТА, которые показывают, что повышение содержания H_3O (и соответственно снижение содержания К) понижает температуру полной дегидратации минерала, но характера кривой в целом не меняет. Тип межслоевого катиона влияет на устойчивость слюдки (рис. 39). Шульте [246] характеризует члены изоморфных рядов параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 20 для некоторых синтезированных мышьяковых урановых слюдок переменного состава.

В пределах каждого ряда (Na — H_3O) наблюдаются изменения метрики слоя *a* и межслоевого расстояния. Первое должно свидетельствовать о полиморфном искажении слоя, которое возникает при дефиците катиона, изменяющем характер связей, второе — об увеличении межслоевого расстояния за счет повышения при этом гидратированности минералов:



Однако это имеет место лишь в Na-слюдках, в K-слюдках по мере увеличения содержания H_3O межслоевое расстояние со-

кращается. Эти факты указывают на различную роль Na и K в структуре, различное их взаимодействие с молекулами воды и уранил-анионным слоем структуры. Вместе с тем фактический материал [246] вряд ли является прямым доказательством изоморфизма в урановых слюдках. Скорее его следует использовать для доказательства возможности существования слюдок с катионным дефицитом, который восполняют сильно поляризованные молекулы воды, подобно уже рассмотренному дефициту в гидроокислах и фосфатах. Единственным пока случаем проявления действительно катионного изоморфизма в группе мышьяковых урановых слюдок является ураноспинит смешанного (Ca—Na)-катионного состава [41]. Однако кристаллохимически минерал остается недостаточно изученным.

Изоструктурность ряда арсенатов и фосфатов открывает широкие возможности для анионного изоморфизма, о чем говорилось выше (см. класс фосфатов). Доказано существование изоморфных рядов: Н-отенит—Н-ураноспинит, салеит—новачекит, торбернит—цейнерит, анколеит—абернатит. По мере замещения фосфора на мышьяк изменяются оптические характеристики минерала [216]. Однако на значения последних оказывает влияние и степень гидратации, поэтому более надежным показателем изоморфизма $P \rightleftharpoons As$ является метрика анион-уранильного слоя, которая изменяется из-за различий ионных радиусов P^{5+} (0,35 Å) и As^{5+} (0,46 Å). Межслоевое расстояние изменяется в большей степени под влиянием гидратации и может быть использовано для характеристики последней. Анионный изоморфизм реализуется, в частности, для водородных форм на базе как тетрагональной, так и моноклинной структурной разновидности. Характер зависимости параметров от отношения $P : As$ показан на рис. 34. Изоморфные замещения влияют на термическую устойчивость слюдок. Данные Гонсалеса и Ромеро [175], иллюстрирующие это положение на серии синтезированных ими фаз смешанного

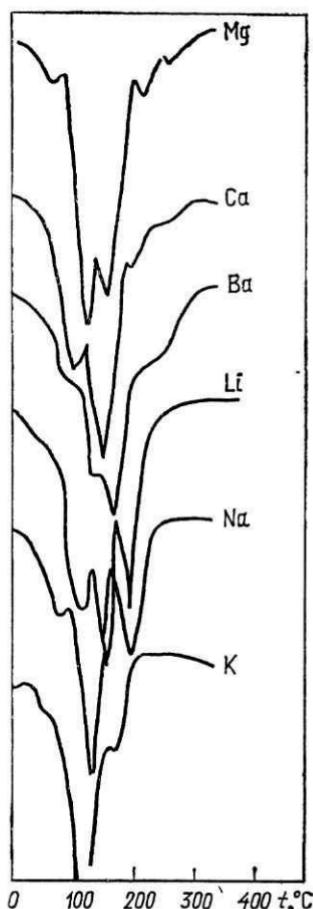


Рис. 39. Влияние типа межслоевого катиона на характер дегидратации мышьяковых урановых слюдок [175]

состава (К, Н) $[\text{UO}_2\{\text{(AsO}_4\}, \text{(PO}_4\}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с переменным отношением $\text{As}_4 : \text{PO}_4$, были приведены выше.

Таблица 20

Параметры элементарных ячеек мышьяковых урановых слюдок
переменного состава, Å [246]

Фаза	<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{H}_3\text{O} (\text{UO}_2)_{0,98} (\text{AsO}_4) \cdot 2,94 \text{H}_2\text{O}$	7,153	17,607
$\text{Na}_{0,97} (\text{H}_3\text{O})_{0,03} (\text{UO}_2)_{0,93} (\text{AsO}_4) \cdot 2,90 \text{H}_2\text{O}$	7,152	17,292
$\text{Na}_{0,33} (\text{H}_3\text{O})_{0,67} (\text{UO}_2) (\text{AsO}_4) \cdot 2,91 \text{H}_2\text{O}$	7,136	17,463
$\text{K}_{1,03} (\text{UO}_2)_{0,95} (\text{AsO}_4) \cdot 3,12 \text{H}_2\text{O}$	7,163	17,846
$\text{K}_{0,74} (\text{H}_3\text{O})_{0,26} (\text{UO}_2)_{0,95} (\text{AsO}_4) \cdot 3,0 \text{H}_2\text{O}$	7,159	17,836

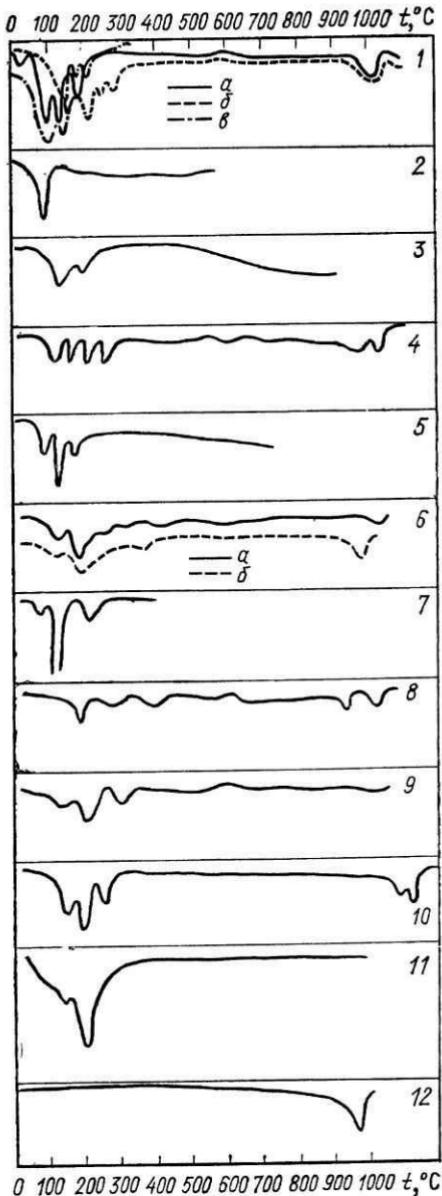
Гидратация. Для арсенатов кристаллохимической группы ураноспинита-метаураноспинита характерно, как и для фосфатных слюдок, образование полных по гидратации и метаформ. При этом следует отметить большую склонность арсенатов к полной гидратации, нежели фосфатов. Этот факт можно объяснить разницей метрик уранил-анионного слоя: слои с большим ионом мышьяка создают большие межслоевые полости для катиона и его водного окружения.

Кривые ДТА арсенатов из группы слюдок, приведенные на рис. 40, свидетельствуют о содержании в минералах воды нескольких «сортов», уход которых из структуры происходит в несколько ступеней. Исключением являются Н- и Na-метаураноспиниты, характеризующиеся лишь двумя эндозэффектами. При этом второй эффект выражен более слабо и смешен в сторону более высоких температур (около 200° С).

Влияние межслоевого катиона на температуру и пути дегидратации мышьяковых урановых слюдок иллюстрируются кривыми дегидратации слюдок различного катионного состава (см. рис. 39) [175]. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее высоки температуры полной дегидратации слюдок одновалентных (литий, натрий) катионов при относительно низкой температуре дегидратации К-слюдки. Это позволяет предположить, что одновалентный катион, занимающий полностью одну из отведенных ему позиций, упрочняет структуру. В то же время калиевая урановая слюдка явно проявляет своеобразие

Рис. 40. Кривые ДТА арсенатов уранила:

1 — ураноспинит (α — [178], β — [270], γ — [175]); 2 — водородный метаураноспинит [97]; 3 — Na-ураноспинит [97]; 4 — цейнегрит [270]; 5 — метацейнерит (данные автора); 6 — новачекит (α) [270] и метановачекит (β) [270] (данные автора, образец К. В. Скворцовой); 7 — абернатит синтетический [175]; 8 — метакалерит [270]; 9 — метакирхеймерит [270]; 10 — метахейнихит [270]; 11 — трёгерит (?) [97]; 12 — хелимонит [270]



поведения межслоевого катиона, которое, однако, нет оснований относить ко всем слюдкам одновалентных элементов.

Кристаллохимическая группа арсенурилита

Арсенаты уранила второй группы, кристаллохимические характеристики которых даны в табл. 21, изучены очень слабо. Группа малочисленна, все члены группы открыты в последние 15 лет. Однако не вызывает сомнения изоструктурность арсенурилита с фосфуранилитом, а это позволяет считать, что в его составе отношение $UO_2 : AsO_4$ должно быть также равно 3:2 в соответствии со структурными данными для фосфата (см. выше).

Трёгерит индивидуален, однако отсутствие для него надежных характеристик, по-видимому, можно объяснить его предельной неустойчивостью.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура не решена ни для одного из членов группы, лишь установлено, что арсенуриллит изоструктурен с фосфуранилитом, а гюгелит (хюгелит) является As-аналогом дюмонтита. Кристаллические структуры фосфуранилита и дюмонтита рассмотрены выше.

Кристаллохимическая характеристика

Минерал	Кристаллохимическая формула	$\frac{O \cdot A}{Z}$	
Группа			
Трёгерит	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	0,99	
Арсенуанилит	$Ca(UO_2)_4(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 6 H_2O$	1,20	
Гюгелит (хюгелит, As-аналог дюмонтита)	$Pb_2(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 3 H_2O$		
Группа			
Хелимондит	$Pb_2(UO_2)(AsO_4)_2$	1,20	
Вальпургит	$Bi_4^{3+}(UO_2)(AsO_4)_2O_4 \cdot 9 H_2O$	0,96	

Для гюгелита пока не определены даже размеры элементарной ячейки. Установленные параметры элементарной ячейки арсенуанилита должны быть больше фосфуанилитовых, поскольку ионный радиус As^{5+} больше, чем Pb^{2+} . Однако опубликованы следующие значения параметров:

для арсенуанилита [3] $a=15,40 \text{ \AA}$, $b=17,40 \text{ \AA}$, $c=13,37 \text{ \AA}$;

для фосфуанилита [107] $a=15,85 \text{ \AA}$, $b=17,92 \text{ \AA}$, $c=13,76 \text{ \AA}$.

Причина расхождения не может быть выявлена до решения кристаллической структуры арсенуанилита.

По соотношению в составе UO_2 и AsO_4 к этой же группе должен быть отнесен трёгерит. Трёгерит как индивидуальный минеральный вид не вызывает сомнений. Минерал неоднократно описывался начиная с первой находки Вейсбаха в 1871 г. [16, 65, 211, 213, 276] как арсенат с преобладанием уранила над мышьяком и высоким содержанием воды. Образование трёгерита должно предшествовать формированию собственно мышьяковых урановых слюдок, подобно фосфорному аналогу трёгерита для фосфатных слюдок или ферганита для ванадатов уранила. Подобно этим двум образованиям трёгерит труднодоступен для исследования. Представляемый на анализ трёгерит, как правило, имеет структуру Н-метаураноспинита. Выше отмечался метастабильный характер синтетической фазы $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, которая при старении превращается

Таблица 21

арсенатов уранила групп арсенурилита и хелимондита

Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	ρ , г/см ³	Литература
		a , Å	b , Å	c , Å	β			
арсенурилита								
Ромбическая	—	15,40	17,40	13,77	—	6?	3,20—3,30	[3]
Моноклинная	—	—	—	—	—	—	4,25	[182]
хелимондита								
Триклиническая	$P\bar{1}$	7,123 10,649 6,844 94°48' $\alpha=100^\circ34'$; $\gamma=91^\circ16'$				2	6,39	[272]
»	$P\bar{1}$	7,13 10,44 5,49 110°49' $\alpha=101^\circ40'$; $\gamma=88^\circ17'$				1	5,80—6,69	[151]

в Н-метаотенит. Этот факт позволяет предположить, что образованием такого рода является и трёгерит.

С учетом сказанного можно сделать вывод, что приведенные в Американской рентгенометрической картотеке [191] данные для трёгерита являются «ураноспинитовыми», и нельзя ставить знак равенства между этими минералами, как это делает Мроз [213].

По существу пока нет надежных данных для диагностики трёгерита как минерального вида, хотя индивидуальность его как минерала с составом $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вполне надежна, а идентификация с Н-ураноспинитом некорректна.

Политипия и полиморфизм. Политипия и полиморфизм для арсенатов второй группы могут только предполагаться по аналогии с изоструктурными фосфатами уранила.

Нет фактических данных и для рассмотрения вопроса изоморфизма в этой малочисленной группе минералов.

Гидратированность. Гидратированность минералов различна: от 12 молекул воды на формульную единицу для трёгерита до трех для гюгелита. Однако отсутствие кривых ДТА для арсенурилита и гюгелита не позволяет высказать суждения о характере воды, содержащейся в этих минералах.

Кристаллохимическая группа хелимондита

Эта группа минералов еще более малочисленна и так же слабо изучена, как и группа арсенурилита. Известные кри-

кристаллохимические характеристики этих минералов приведены в табл. 21.

Кристаллические структуры не решены ни для одного минерала группы, но установлена изоструктурность парсонсита и хелимондита.

Структурная аналогия предусматривает идентичность симметрии и изменение размеров элементарной ячейки лишь как следствие увеличения ионного радиуса As^{5+} в сравнении с P^{5+} . Такая закономерность имеет место в паре парсонсит — хелимондит:

Минерал	a , Å	b , Å	c , Å	α	β	γ
Парсонсит	6,862	10,425	6,694	101°26'	98°15'	86°17'
Хелимондит	7,123	10,649	6,844	100°34'	94°48'	91°16'

К этой группе примыкает изоструктурный с ними вальпургит, параметры ячейки которого несколько ниже, чем хелимондита, вследствие различий ионных радиусов катионов: Pb^{2+} (1,20), Bi^{3+} (0,96). Однако содержание межслоевого катиона в вальпургите вдвое больше, чем в хелимондите, при более высокой валентности висмута. Учитывая это, следует отметить, что допускаемое сходство мотивов кристаллических структур обоих минералов третьей группы арсенатов уранила требует полного решения этих структур.

Термография. По термографии рассматриваемых минералов надежных данных нет. Судя по единственной кривой ДТА хелимондита [272], минерал вообще не содержит воду.

Люминесценция. Спектры люминесценции арсенатов уранила [19] аналогичны фосфатным: яркое желто-зеленое свечение при комнатной температуре и разнообразие четких спектров при 77°K, обусловленное характером воды в структуре минерала. Однако на спектр не оказывают влияния ни межслоевой катион, ни катион слоевого комплекса, что не позволяет по спектру даже низкотемпературной люминесценции отличать фосфат от арсената одной кристаллохимической группы, но обеспечивает диагностику арсенатов различных групп.

* * *

1. Основываясь на кристаллическом строении минералов и соотношении в их составе основных компонентов UO_2 и AsO_4 , все арсенаты уранила подразделяют на три кристаллохимические группы: ураноспинита-метаураноспинита, арсенуранилита и хелимондита, являющиеся группами минералов, изоструктурных с фосфатами соответствующего уранил-анионного соотношения.

2. Структурное родство с фосфатами порождает общность таких свойств, как склонность к образованию политипных и полиморфных модификаций, к переменной гидратированности, к ограниченному катионному и неограниченному анионному (арсенат-фосфатному) изоморфизму (последнее надежно доказано лишь для урановых слюдок).

3. Особого внимания заслуживает трёгерит, который из-за особенностей своего состава ($\text{UO}_2 : \text{AsO}_4 = 3 : 2$) и строения не может рассматриваться как урановая слюдка и необоснованно считается аналогом водородного ураноспинита.

5. ВАНАДАТЫ УРАНИЛА

Под названием «уранные слюдки» в минералого-геохимической литературе описываются фосфаты, арсенаты и ванадаты. Принимается как очевидный факт существование смешанных урановых слюдок — смешанных как по катионному, так и по анионному составу вследствие изоморфных замещений $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$. Выше было показано существование изоморфных рядов от фосфата к арсенату, реализующееся на базе кристаллической структуры отенита. Однако ни природные, ни синтетические объекты не дают оснований считать возможным замещение (P, As) на ванадий.

Расшифровка кристаллических структур ванадатов (см. ниже) обнаружила весьма существенное различие в строении как уранил-анионных слоев ванадатов и фосфат-арсенатов, так и самого анионного комплекса, что и является основной причиной отсутствия изоморфных замещений (P, As) на V, следовательно, при рассмотрении смешанных урановых слюдок ванадий должен быть исключен как один из компонентов анионного комплекса.

Ванадаты представляют собой своеобразный по кристаллической структуре класс минералов уранила. Достоверно установленными можно считать 8 минеральных видов, которые дополняют метагидратные формы некоторых из них, синтетические структурные аналоги минералов различного катионного состава, еще не встреченные в природе, и минералы, реальное существование и индивидуальность которых остаются сомнительными.

Подобно минералам уранила других классов ванадаты можно объединить, основываясь прежде всего на уранил-анионном отношении, в три кристаллохимические группы: тюяунита-карнотита с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 = 1 : 1$, ферганита с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 = 3 : 2$ и уванита с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 < 1$. Однако последние две группы весьма не представительны: группу ферганита представляет только сам ферганит, изученный крайне слабо. Нет даже набора межплоскостных расстояний, которые характеризовали бы минерал, нет минерала в музеях страны. Химическая формула минерала предполагает, что полу-

Таблица 22

Кристаллохимическая характеристика ванадатов урана

Минерал	Кристаллохимическая формула	r_l , Å	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			ρ_r , г/см³	Z	Литература
					a, Å	b, Å	c, Å			
Кристаллохимическая группа тюямунита-карнотита										
Вануранилит (оксуранилит) Тюямуният Метатюямуният	$(\text{H}_3\text{O})_2 [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1,33 0,99 0,99	Ромбическая » »	— $Pnam;$ $Pnab_1$	11,49 10,63 10,63	8,37 8,36 8,36	20,30 20,40 16,96	— — —	3,60 3,60 3,90	4 4 4
Франсвилият природный синтетический	$\text{Ba} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1,34 1,34	» »	$Pbmm$ $Pcan$	10,59 10,41	8,44 8,51	16,60 16,76	— —	4,60 —	4 [130] 4 [137]
Кюрьенит природный синтетический	$\text{Pb} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1,20 1,20	» »	$Pcan$ $Pcan$	10,40 10,40	8,45 8,47	16,34 16,34	— —	4,88 —	4 [129] 4 [129]
Стреликнит	$\text{Na}_2 [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,97	»	$Pnma$ —	10,64 10,32	8,36 8,52	32,73 16,25	— —	4,22 —	8 [93]
Синтетический Sr-метатюямуният	$\text{Sr} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1,12	»	$Pnma$ —	10,59 10,59	8,25 8,23	15,54 15,26	— —	— —	4 [135]
Синтетический Mn-метатюямуният	$\text{Mn} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,80	»	$Pnam$	10,59	8,23	15,54	— —	— —	4 [135]
Синтетический Co-метатюямуният	$\text{Co} [(\text{UO}_2)_2 (\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,72	»	$Pnam$	10,59	8,23	15,26	— —	— —	4 [135]

Синтети- ческий Ni-ме- татозумит	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)_3(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,69	*	$P_{\text{нат}}$	10,58	8,23	15,06	-	-	4	[135]
Подгруппа карнотита											
Вануралият	$\text{Al}[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)\text{OH}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,51	Моно- клинная Триклини- ческая	$A2/a$	10,44	8,56	120,35	103°	3,6	4	[199]
Метаванура- лит	$\text{Al}[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)\text{OH}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,51	$P\bar{1}$ или $P1$	$10,46$	8,44	10,43	$102^{\circ}50'$	3,6	2	[134]	
Вануралият	$\text{Al}[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)\text{OH}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	0,51	Моно- клинная	-	10,55	8,44	124,52	103°	-	4	[134]
Сенжерит: Карнотит: природный синтетиче- ский	$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,72	$P2_1/a$	10,62	8,10	10,11	$103^{\circ}40'$	4,0	2	[148]	
Оксониевый карнотит синтетиче- ский	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,33	*	$P2_1/a$	10,47	8,41	6,91	$103^{\circ}40'$	2	[148]	
	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]$	1,33	*	*	10,47	8,41	6,39	$103^{\circ}50'$	2	[118]	
	$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]$	1,33	*	-	8,40	-	-	-	-	[121]	
Na-карнотит синтетиче- ский	$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]$	0,97	*	-	10,39	8,39	6,14	$100^{\circ}10'$	-	2	[121]
Rb-карнотит синтетиче- ский	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]$	1,47	*	-	10,49	8,43	6,93	$105^{\circ}25'$	-	2	[121]
Cs-карнотит синтетиче- ский	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]$	1,67	*	-	10,51	8,45	7,32	$106^{\circ}25'$	-	2	[121]
Кристаллохимическая группа раувита											
Уранит	$(\text{UO}_2)_2(\text{V}_6\text{O}_{17}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	-	Ромбиче- ская	-	-	-	-	-	-	-	[121]
Раувит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0,99	?	-	-	-	-	-	-	-	-
Ферганит	$(\text{UO}_2)_3(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	?	-	-	-	-	-	-	-	[15]

жение ферганита среди прочих ванадатов уранила такое же, как соддиита среди силикатов или трёгерита среди арсенатов.

Образование ферганита, подобно соддииту и трёгериту, должно происходить на первом этапе изменения первичных окислов или гидроокислов урана в условиях избытка урана, следствием чего являются «транзитный» характер ферганита, его редкость, и, вероятно, замещение его более стабильными ванадатами с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 = 1 : 1$. Рассмотрение его как уранил-уранильной слюдки, так и трёгерита, представляется преждевременным, поскольку минералы получают такое название только в том случае, если «третий уранил» окажется межслоевым катионом. Так, расшифровкой структуры дюмонтита и фосфуранилита (см. выше) установлен слой с уранил-анионным отношением 3:2, что не исключено и в рассматриваемых минералах.

Группу уванита представляют раувит и уванит, отличающиеся значительным преобладанием в их составе ванадия над ураном и очень высокой гидратированностью. Крайне слабая изученность двух этих ванадатов не позволяет надежно определить их место в общей кристаллохимической схеме минералов уранила. Только значения межплоскостных расстояний известны для этих минералов.

Практически все надежно установленные природные ванадаты уранила и их синтетические аналоги оказываются в одной кристаллохимической группе с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 = 1 : 1$. В этой группе следует выделять две подгруппы, различающиеся по симметрии минералов: подгруппа тюямуниита, включающая ромбические минералы, и подгруппа карнотита, включающая моноклинные минералы.

Минералы подгрупп различаются не только симметрией, но и составом межслоевого катиона; в подгруппу тюямуниита входят минералы с двухвалентным катионом [вряд ли следует рассматривать как исключение вануранилит, содержащий $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_{0,31}$ на формульную единицу и характеризующийся катионным дефицитом], в то время как группа карнотита объединяет главным образом минералы одновалентных катионов, исключая сенжьеит, снижение симметрии которого может быть обусловлено особенностями сильно поляризующего катиона Cu^{2+} , и вануралит, содержащий трехвалентный катион с малым ионным радиусом и, как следствие, много H_2O .

Кристаллохимические характеристики природных ванадатов и их синтетических аналогов сведены в табл. 22.

Кристаллохимическая группа тюямуниита-карнотита

Кристаллическая структура. Структура минералов первой подгруппы ванадатов решена на примере кюрьенита [137], его Ni-аналога и франсвиллита [106], которые с большой долей до-

стоверности можно считать изоструктурными с метатюямуни-
том, структура второй подгруппы — на примере безводных ана-
логов карнотита — калиевого и цезиевого [118]. Во всех случаях
основой структуры является уранил-ванадатный слой, в кото-
ром сочетаются пентагональные дипирамиды урана (уранил,
координированный в экваториальной плоскости пентагоном
ионов кислорода ванадиевых полизэдров) и спаренные по об-
щему ребру квадратные пирамиды ванадия; вершины спарен-
ных пирамид направлены в противоположные стороны и обра-
щены в межслоевое пространство. В слое координационные
полизэдры урана образуют непрерывную двумерную вязь: пары

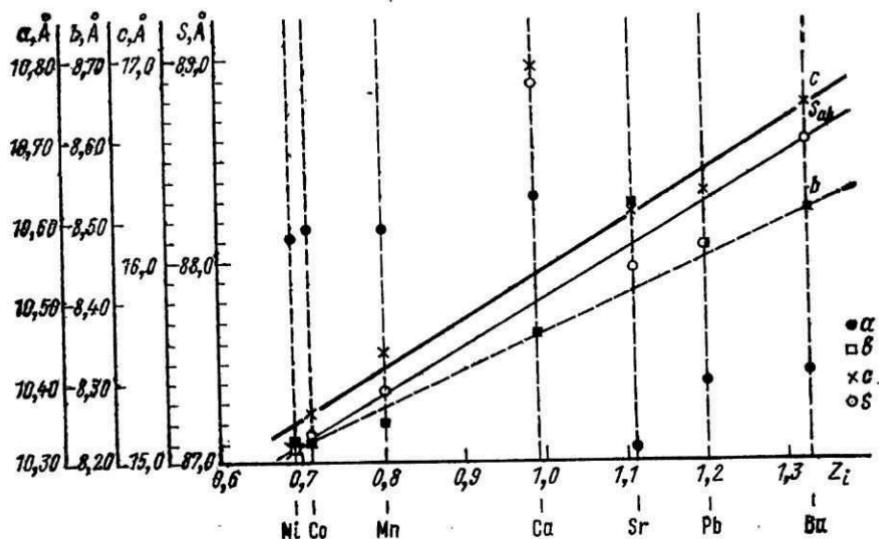


Рис. 41. График зависимости параметров элементарной ячейки и площади элементарной сетки слоя S_{ab} от ионного радиуса катиона в метаформе минералов подгруппы тюямуница

этих полизэдров делят между собой по одному ребру пентагона и связываются с соседней парой через общую вершину. Бесконечная уранильная сетка инкрустирована спаренными ванадиевыми полизэдрами, образующими диортогруппы V_2O_8 . Уранил-ванадатные слои имеют состав $\{(UO_2)_2 \cdot (V_2O_8)\}_{2n}^+$, параллельны плоскости (001), заряд слоя компенсирует межслойевой катион, вместе с молекулами воды осуществляющий связь уранил-ванадатных слоев в трехмерную постройку. Координационное число уранила равно 5.

Следует отметить, что как в кюрьените и франсвиллите, так и в карнотите линейный ион уранила перпендикулярен уранил-анионному слою, а в Ni-аналоге ось уранил-иона наклонена к слою под углом 78° .

Координация межслоевых катионов различна в решенных структурах, как и укладка слоев друг относительно друга. Последняя определяет симметрию минерала (см. ниже). Уранил-анионный слой при этом остается стабильным в минералах обеих подгрупп, а его линейные метрики ($a \times b$) соизмеримы. Так, в минералах подгруппы метатюяунита он характеризуется значениями $(10,40-10,60) \times (8,23-8,52)$ Å, подгруппы карнотита — $(10,45-10,62) \times (8,10-8,56)$ Å.

В подгруппе тюяунита межслоевой катион не оказывает

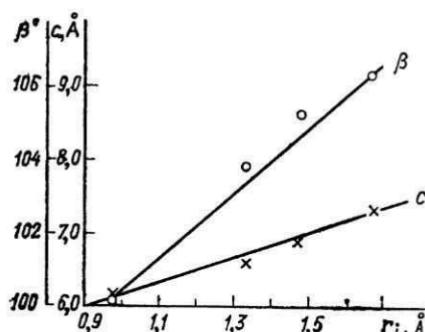
влияния непосредственно на параметр a и в малой степени влияет на параметр b , но определяет площадь сетки $a \times b$ (рис. 41). Прямой характер имеет и зависимость $c=f(r_i)$. В подгруппе карнотита влияние катиона на параметр можно проследить лишь на безводных аналогах; оно максимально отражается в параметрах c и β . Влияние катиона на a , b или $a \times b$ в гидратированных минералах мало (рис. 42). Однако сама гидратация влияет на параметр c : карнотит с 3 молекулами H_2O имеет $c=6,91$ Å, сенжьеит с 9 молекулами H_2O — $c=10,11$ Å.

Рис. 42. График зависимости параметров элементарной ячейки c и β от r_i межслоевого катиона в структурах безводных аналогов минералов подгруппы карнотита

Роль и место межслоевого катиона в структурах выделенных групп уранил-ванадатов также различны. Выше уже отмечено, что ромбические формы свойственны уранил-ванадатам двухвалентных катионов. Положение этих катионов между слоями строго фиксировано. На рис. 43, *a* дана координация межслоевого катиона в кюрьените: строго по квадрату — 4 молекулы H_2O , дополненные двумя ионами кислорода ванадиевых полиэдров смежных слоев и двумя атомами кислорода уранилов двух смежных слоев. Координационное число Pb^{2+} равно 8. В Ni-уранил-ванадате в координационный полигон межслоевого иона никеля входят расположенные по углам квадрата 4 молекулы H_2O и два атома кислорода уранильных групп смежных слоев. Координационное число Ni^{2+} равно 6.

Таким образом, связь между слоями достаточно прочная, так как в ней участвует кислород уранила. Пятая молекула воды рассматривается как цеолитная.

В структуре карнотитового типа связь катиона со слоем носит иной характер (по данным для безводного карнотита): одновалентный межслоевой катион имеет координационное



число 11, его координируют 4 уранильных кислорода и 7 ионов кислорода из полиэдров ванадия (см. рис. 43, б).

Координационное число близко к обычному для слюд — 12. Поэтому связи слабы при четкой склонности к гидратации (переменной и непрочной, но значительной), что и обусловливает типичное для минералов этой подгруппы повышенное содержание H_2O : даже метаформы вануралита содержат 8 молекул H_2O против 5 в подгруппе тюямуниита, и, как следствие, большее разупорядочение как характерная черта минералов этой кристаллохимической подгруппы.

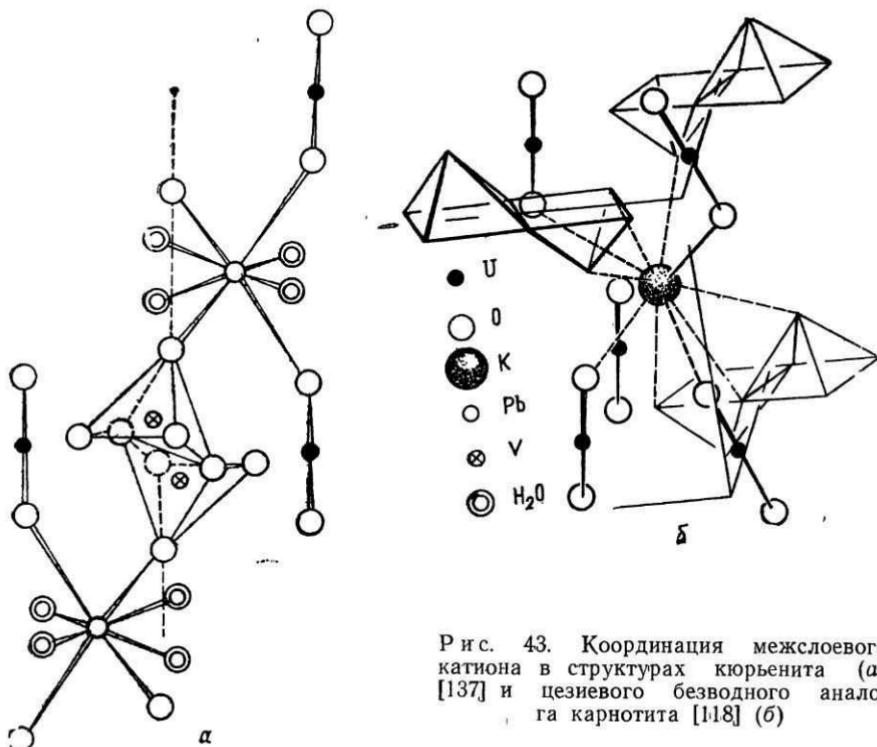


Рис. 43. Координация межслоевого катиона в структурах кюрьенита (а) [137] и цезиевого безводного аналога карнотита (б) [118]

Характер кристаллических построек ванадатов обеих подгрупп иллюстрирует рис. 44, на котором представлены фрагменты структур кюрьенита — его Ni-аналога (подгруппа тюямуниита), и рис. 45, представляющий кристаллическую постройку безводного цезиевого аналога карнотита (подгруппа карнотита). Для более полной характеристики структур в табл. 23 даны значения межатомных расстояний в решенных структурах.

Полиморфизм и политипия. Свидетельством определенного, хотя и относительно слабо выраженного полиморфизма уранил-

ванадиевого слоя являются отмеченные выше вариации линейных параметров слоя и изменение пространственной группы симметрии в пределах каждой из подгрупп ванадатов: для первой подгруппы — $Pn\bar{a}m$ или $Pc\bar{a}n$, для второй — $P2_1/a$ или $A2/a$.

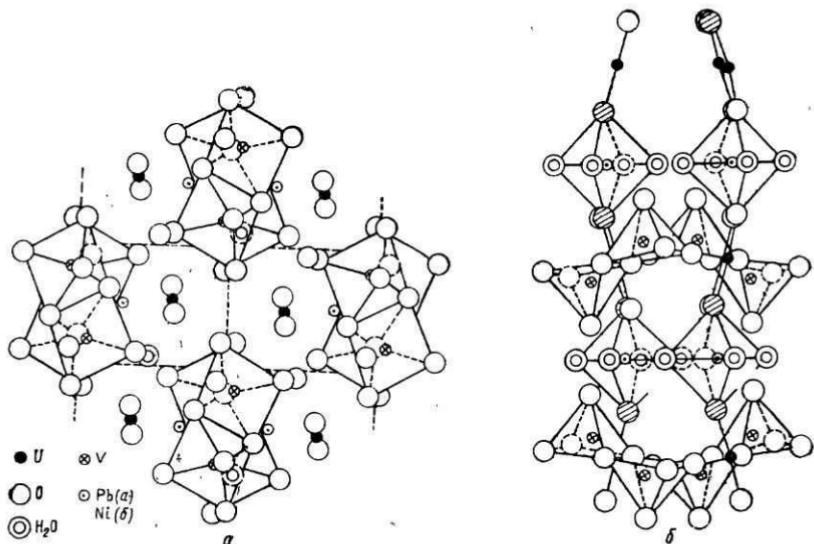


Рис. 44. Фрагменты кристаллических структур, представляющих подгруппу тюяминита [137]:
а — кюрьенит; б — Ni-аналог метатюяминита

Не последняя роль в изменениях параметров слоя принадлежит межслоевому катиону (см. выше).

Таблица 23

Значения межатомных расстояний в структурах ванадатов

Минерал	Кюрьенит	Ni-аналог метатюяминита	Cs-аналог карнотита
U—O _U	1,67; 1,66	1,79; 1,84	1,77; 1,77
V—O	1,62; 1,79; 1,82; 1,92; 2,04	1,64; 1,77; 1,81; 1,93; 1,96	1,71; 1,83; 1,85; 1,92; 1,97
U—O _V	2,27; 2,29; 2,30; 2,37; 2,39	2,29; 2,21; 2,33; 2,34; 2,35	2,25; 2,28; 2,29; 2,37; 2,40
Pb—O	2,62 (2); 3,06 (2)	—	—
Ni—O	—	2,03 (2)	—
Cs ₁ —O	—	—	3,04; 3,13; 3,50; 3,55
Cs ₂ —O	—	—	3,01; 3,23; 3,24;
Pb—H ₂ O	2,74 (2); 2,66 (2)	—	3,28; 3,47; 3,48; 3,60
Ni—H ₂ O	—	2,01; 2,02; 2,03 (2)	—

Политипия очень широко развита у ванадатов уранила, поскольку уже структурные различия подгрупп тюямуниита и карнотита определяются прежде всего относительной кладкой однотипных слоев. Характер кладки определяется в значительной мере связью со слоем и координацией межслоевого катиона. Себрон [135] выделяет пять различных типов кладки уранил-ванадиевых слоев, при этом моноклинность проявляется в тех разновидностях, в которых последующий слой смешен относительно предыдущего параллельно плоскости слоя ($a \times b$).

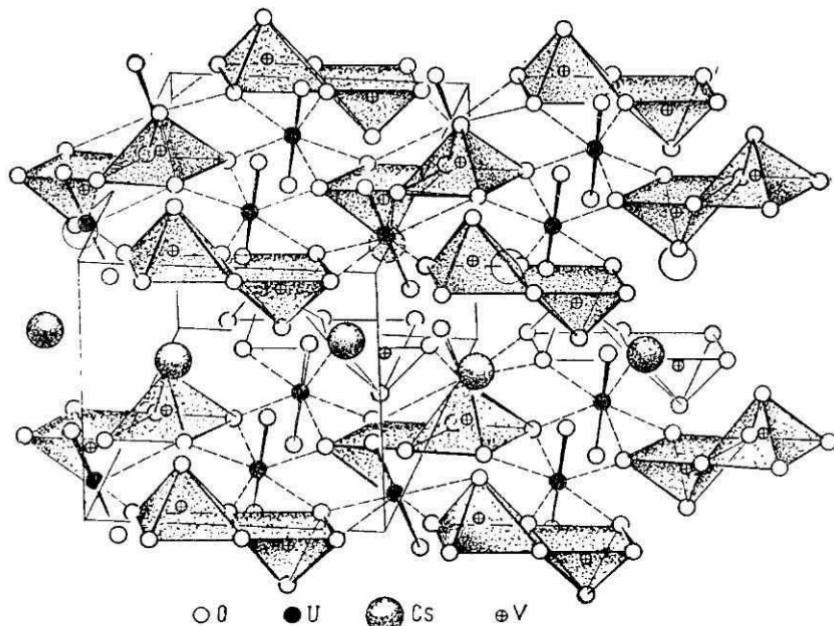


Рис. 45. Кристаллическая структура синтетического цезиевого безводного аналога карнотита [118]

На рис. 46 показаны политипы ванадатов уранила, по данным работы [135]. Первые три представляют кристаллическую структуру минералов подгруппы карнотита, т. е. минералов моноклинной сингонии, снижающейся в метавануралите до триклинической, две последние — ромбическую кристаллическую структуру минералов подгруппы тюямуниита.

Сдвиг слоев, тип их укладки оказываются связанными с конкретным катионом.

Изменения степени гидратации минерала, переход его в метаформу имеют своим следствием изменение относительного положения слоев подобно сдвигу слоев при переходе отенит — метаотенит, приводящему к сближению слоев, уплотнению

структурой минерала и удвоению слойности. Примером является вануралит с расстоянием между слоями $23,9 - 11,95 \times 2$ Å. Переход к метавануралиту сокращает это расстояние до $10,16$ Å.

Не исключено, что решение структур тюямуниита, метатюямуниита или собственно карнотита как гидрата позволит открыть новые политипные разновидности, образование которых связано или с типом катиона, или с условиями образования минерала.

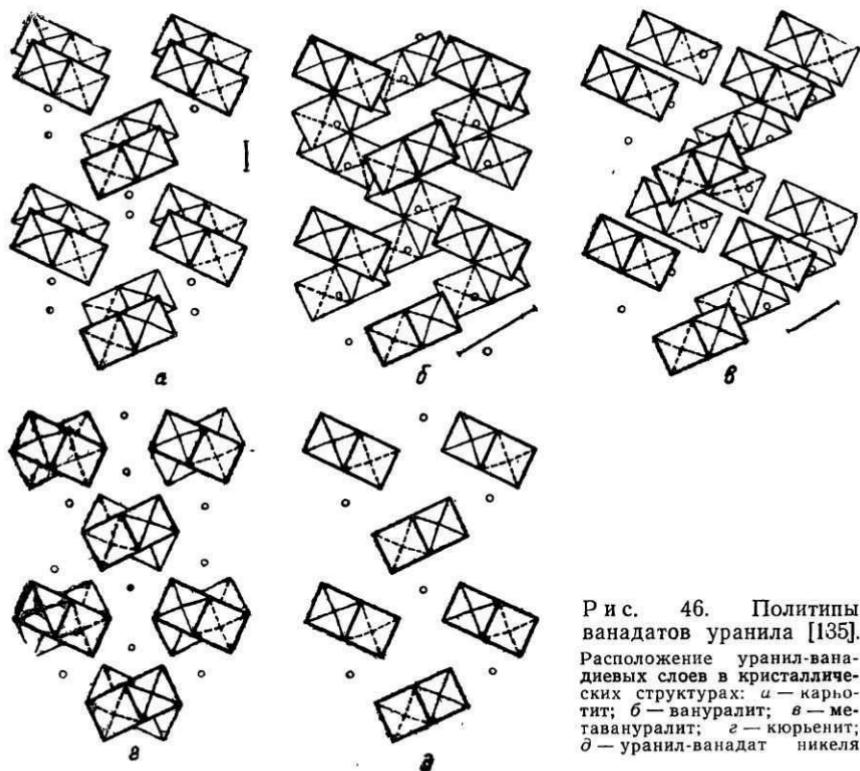


Рис. 46. Политипы ванадатов урина [135]. Расположение урианил-ванадиевых слоев в кристаллических структурах: а — карнотит; б — вануралит; в — метавануралит; г — кюрьенит; д — урианил-ванадат никеля

Изоморфизм. Несмотря на существование довольно разнообразных по катионному составу изоструктурных (или гомеотипных) минеральных видов в классе ванадатов уринала, изоморфизм в них проявлен ограниченно.

Катионный изоморфизм отмечается у минералов подгруппы тюямуниита, определяется прежде всего аналогией координации межслоевого катиона и выражается в существовании, вероятно, полной серии твердых растворов от франсвиллита до кюрьенита. В природных Ba-Pb-ванадатах уринала отношение Ba:Pb может варьировать в широких пределах и сопровождается изменением размеров элементарной ячейки [76]. Извест-

но частичное замещение калия на таллий в карнотите [91], которое приводит к изменению угла моноклинности β от 100 до 106°.

Анионному изоморфизму препятствует своеобразное строение ванадиевого комплекса в структуре рассматриваемых минералов.

Гидратация. Гидратированность свойственна ванадатам урана как большинству слоистых образований, но характер ее различен даже в пределах кристаллохимической группы тюямуниита-карнотита. Минералы подгруппы тюямуниита менее гидратированы: полная гидратированность для них выражается в содержании 8 молекул H_2O ; метаформы содержат 5 молекул H_2O . Обезвоживание разрушает минералы подгруппы. Минералы подгруппы карнотита отличают более высокое содержание H_2O — до 11 молекул H_2O вануралита. Исключением является собственно карнотит, для которого принято 3 молекулы H_2O на формульную единицу. Обезвоживание мало влияет на кристаллическую структуру карнотита, и синтетический безводный аналог отличается от него лишь небольшим сближением слоев (от 6,91 до 6,59 Å). Структурные синтетические аналоги карнотита также безводны. Это позволяет говорить о малой роли и слабой связи H_2O со структурой в минералах этой подгруппы.

Наблюдается некоторая корреляция между размером катиона и количеством межслоевой H_2O : максимально гидратированы ванадаты катионов малых размеров — Al (0,51) и Cu (0,72).

Термография. Термографическое исследование ванадатов уранила, кривые ДТА которых приведены на рис. 47, обнаруживает различную роль H_2O в структурах минералов выделенных подгрупп тюямуниита и карнотита. Карнотит отдает H_2O до 100° С, не изменяя своей кристаллической структуры. Кривая ДТА вануралита сложнее, чем карнотита, что, вероятно, связано с присутствием в структуре минерала ионов OH, которые уходят из структуры при более высокой температуре, и высоким содержанием H_2O вообще. Учитывая малый размер межслоевого катиона и его большой заряд (Al^{3+}), можно говорить о координационной воде, которая теряется минералом ступенчато — при 73, 96, 150° С или (для метаформы вануралита) при 96—150° С.

В минералах подгруппы тюямуниита H_2O может быть более или менее упорядоченной и играть различную роль в структуре. В любом случае она теряется минералом в более широком температурном интервале — примерно от 75 до 300° С, теряется непрерывно (キュриенит) или ступенчато (франсвиллит, тюямуниит). Потеря воды сопровождается сокращением межслоевого расстояния.

Ступенчатый характер потери H_2O некоторыми минералами явно свидетельствует о присутствии в структуре молекул H_2O , различно связанных со структурой. Установить характер этой связи позволяют только решения кристаллических структур ми-

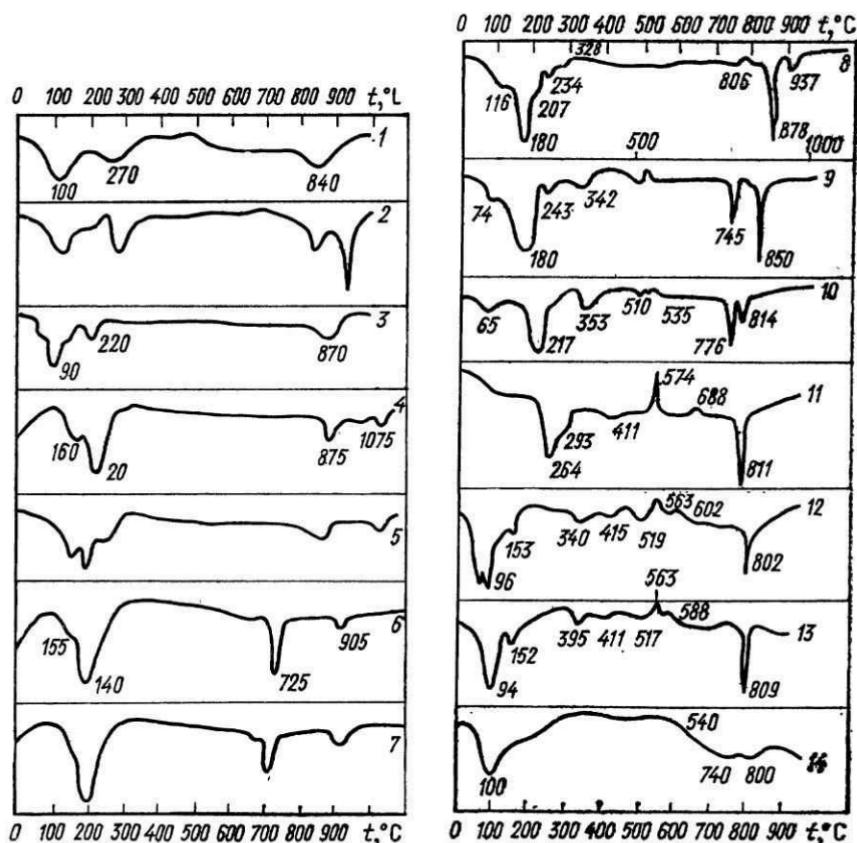


Рис. 47. Кривые ДТА ванадатов уранила.

Группа тюяунита (1—7): 1 — тюяунит [97]; 2 — метатюяунит (данные автора); 3 — вануратилит [10]; 4 — синтетический франсвиллит [129]; 5 — природный франсвиллит (данные автора); 6 — синтетический кюрьенит [129]; 7 — природный кюрьенит [137]; 8 — синтетический Sr-уранил-ванадат [135]; 9 — синтетический Mn-уранил-ванадат [135]; 10 — синтетический Со-уранил-ванадат [135]; 11 — синтетический Ni-уранил-ванадат [135]. Группа карнотита (12—14); 12 — вануралит [134]; 13 — метавануралит [134]; 14 — карнотит [97].

нералов, упорядоченных в отношении размещения молекул H_2O . Исследованные к настоящему времени кристаллические структуры относятся или к безводному карнотиту, или к синтетическому кюрьениту, кривая ДТА которого обнаруживает лишь один эффект дегидратации минерала, что, естественно, не позволяет говорить о характере связи молекул H_2O со слоем.

Люминесценция. Ванадаты уранила при комнатной температуре не люминесцируют, при температуре жидкого азота (77°K) проявляют яркую желтую люминесценцию, выражющуюся в спектре широкой полосой, очень сходной со спектром гидроокислов уранила [19]. Отсутствие четких полос в спектре может рассматриваться как результат разупорядочения воды в структуре природных ванадатов уранила (об этом же свидетельствуют далекие от совершенства порошковограммы минералов).

* * *

1. Кристаллохимически обоснованной является только группа ванадатов уранила с отношением $\text{UO}_2 : \text{VO}_4 = 1 : 1$, к которой выделяются две подгруппы минералов — ромбические (подгруппа тюямуниита) и моноклинные (подгруппа карнотита).

2. Этой группе минералов свойственны, как большинству минералов уранила, слоистый характер кристаллических структур, развитие политипии и полиморфизма, переменная гидратированность.

3. Ферганит, хотя и изучен предельно слабо, вероятно, является «транзитным» минералом, подобным по своему месту среди ванадатов образованиям типа трёгерита и его фосфорного аналога.

4. Уванит и раувит обособлены по индивидуальному отношению в их составе $(\text{UO}_2) : (\text{VO}_4)$, что, как правило, ведет к своеобразию кристаллических построек минералов, однако, как и ферганит, требуют структурных исследований.

6. КАРБОНАТЫ УРАНИЛА

Класс карбонатов уранила включает большое число минеральных видов и отличается от других классов разнообразием как состава, так и строения входящих в него минералов. Разнообразие состава выражается прежде всего в вариациях отношения $\text{UO}_2 : \text{CO}_3$, которое изменяется в широких пределах и определяется, естественно, вариациями условий образования минералов. От последних зависит также образование катионного или бескатионного карбоната (имеется в виду катион, дополнительный к урану и иону-анионообразователю). Естественным следствием вариаций состава карбонатов является многообразие их кристаллических структур. Состав и структура позволяют объединить карбонаты в пять кристаллохимических групп: резерфордина с отношением $\text{UO}_2 : \text{CO}_3 = 1 : 1$, виартита с отношением $\text{UO}_2 : \text{CO}_3 > 1$, целлерита с отношением $\text{UO}_2 : \text{CO}_3 = 1 : 2$, бейлиита-ураноталлита с отношением $\text{UO}_2 : \text{CO}_3 = 1 : 3$ и андерсонита с отношением $\text{UO}_2 : \text{CO}_3 = 1 : 3$.

В табл. 24 приведены структурные характеристики достоверно установленных карбонатов уранила и их синтетических аналогов. Некоторые сомнения вызывает фоглит, известный в

Кристаллохимическая характеристика

Минерал	Кристаллохимическая формула	r_f , Å	Сингония
Группа ре			
Резерфордин	UO_2CO_3	—	Ромбическая
Шарпит Студтит	$l \text{UO}_2 \cdot m \text{CO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	—	—
Группа			
Виартит	$\text{Ca}_8 [(\text{UO}_2)_7 (\text{CO}_3)_2 \text{O}_2 (\text{OH})_{12}] \cdot (5-7) \text{H}_2\text{O}$	0,99	Ромбическая
Паравиартит	$\text{Ca}_8 [(\text{UO}_2)_7 (\text{CO}_3)_3 \text{O}_2 (\text{OH})_{12}] \cdot (5-7) \text{H}_2\text{O}$	0,99	»
Группа			
Целлерит	$\text{Ca} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,99	»
Метацеллерит	$\text{Ca} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,99	»
Группа бейлината			
Бейлинит	$\text{Mg}_2 [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	0,66	Моноклинная
Шварцит Раббитит Лиингит (урано- таллит)	$\text{CaMg} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3\text{Mg}_3 [(\text{UO}_2)_2 (\text{CO}_3)_6 (\text{OH})_4] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2 [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,66, 0,99 0,99	» » Ромбическая
Группа			
Андерсонит	$\text{Na}_2\text{Ca} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,97; 0,99	Тригональная
Гримзелит: природный синтетический	$\text{K}_3\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3]$	0,97; 1,33 0,97; 1,33	Гексагональная »
Карбонаты урана нила синтети- ческие	$\text{Na}_4 [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3]$ $\text{K}_2\text{Ca}_3 [(\text{UO}_2)_2 (\text{CO}_3)_6] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,97 0,99; 1,33	» Ромбическая
Фоглит	$\text{Ca}_2\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,99; 0,72	Триклини- ная

Таблица 24

стника карбонатов уранила

двух разновидностях — ферганский и яхимовский; обе разновидности изучены слабо, надежно установлен лишь их химический состав: первый является уранил-карбонатом меди, второй — уранил-карбонатом меди и кальция. Такие вариации состава заставляют предполагать существование под одним названием двух минеральных видов, поскольку изоморфизм $\text{Ca} - \text{Cu}$ маловероятен. Отсутствие даже порошкограмм фоглиста затрудняет определение его места среди прочих карбонатов уранила.

Кристаллохимическая группа резерфордина

Простейшим среди природных карбонатов уранила является резерфордин UO_2CO_3 . Гидратация резерфордина, предопределенная слоистым характером структуры минерала, приводит к образованию шарпита $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и студтита $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура резерфордина [142] построена уранил-карбонатными слоями

состава UO_2CO_3 , в которых чередуются треугольники анионных групп (CO_3) и координационные полиэдры урана в форме гексагональных дипирамид (рис. 48). В плоскости слоя уранил окружён шестью ионами кислорода четырех групп CO_3 , уранил-карбонатные слои параллельны плоскости совершенной спайности минерала (010). Предлагаются две энергетически эквивалентные структуры: с чередованием слоев с различной ориентированной треугольников CO_3 и с чередованием слоев с одинаковой их ориентированной. Поскольку смежные слои несколько различны, их клад-

Рис. 48. Фрагмент уранил-карбонатного слоя в резерфордине (темные кружки — ион уранила, белые — ион кислорода) [142]

ка может вести к созданию полиморфных модификаций UO_2CO_3 .

Уранил-карбонатные слои резерфордина электронейтральны и поддерживаются вместе слабыми остаточными (вандерваальсовыми) связями. Это имеет своим следствием различную степень упорядоченности слоев друг относительно друга и склонность к гидратации, степень проявления которой зависит от условий образования и существования минерала. Гидратация ведет к формированию шарпита и студтита, различная укладка слоев — к образованию политипных модификаций, для выявления которых требуется дальнейшее структурное исследование генетически различных проб резерфордина.

Кристаллохимическая группа виартита

Группа представлена двумя полиморфными модификациями фазы одного состава и одной степени гидратированности. Кристаллическая структура не решена ни для одной из модификаций. Равенство двух параметров элементарной ячейки при различии только одного третьего параметра позволяет предполагать в структуре виартита и его параграфмы образование слоев, различная упаковка которых имеет своим следствием сокращение межслоевого расстояния и изменение пространственной группы симметрии. Порошковограммы, как и состав, свидетельствуют о кристаллохимической индивидуальности виартита и паравиартита как двух минеральных видов.

Кристаллохимическая группа целлерита

Не только индивидуальность состава, но и порошковограммы целлерита позволяют выделить минерал и его метаформу в отдельную группу.

Кристаллическая структура целлерита не решена, однако образование метаформы позволяет предположить ее слоистый характер. Вместе с тем параметры элементарной ячейки и ее симметрия для двух форм минерала различны, что свидетельствует о серьезной перестройке кристаллической структуры целлерита при его частичном обезвоживании.

Среди карбонатов уранила наиболее распространены минералы, в которых отношение $(\text{UO}_2) : (\text{CO}_3) = 1 : 3$. Все эти карбонаты — катионные, т. е. содержат дополнительный к урану и углероду катион. Дополнительный катион в структуре уранил-карбоната ведет к большему упорядочению их кристаллической постройки. Меняется сам уранил-карбонатный слой, что находит отражение прежде всего в координации уранила в слое, каждый уранил окружают 6 ионов кислорода трех CO_3 -групп (по паре от каждой группы). По роли и месту дополнительного катиона можно катионные уранил-карбонаты типа «1:3» разделить на две кристаллохимические группы: группу либигита-бейлиита — ромбические и группу андерсонита-гримзелита — гексагональные.

Кристаллохимическая группа бейлиита

Группа включает минералы с постоянным отношением $(\text{UO}_2) : (\text{CO}_3)$, но с несколько варьирующим содержанием дополнительного катиона: на один ион уранила может приходить 2 или 3 катиона. Этими катионами являются Ca и Mg, ограниченность взаимозамещения которых известна по простейшим карбонатам (кальцит-доломит) и проявляется в строгом соотношении Ca и Mg в минерале. Подобно простейшим карбонатам среди минералов группы имеются чисто Ca- и чисто

Mg-члены и члены группы с отношением Ca : Mg = 1 : 1. О строгой упорядоченности этих катионов в структуре кальций-магниевых карбонатов свидетельствуют различия их пространственной группы симметрии и параметров элементарных ячеек.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура минералов группы иллюстрируется структурой либигита (ураноталлита).

Либигит имеет кристаллическую структуру, построенную уранил-карбонат-катионными слоями. На примере этой структуры впервые выявлено своеобразие построек катионных карбонатов уранила: для подавляющего большинства минералов уранила характерны как основные строительные единицы уранил-анионные слои, а дополнительный катион является межслоевым компонентом структуры; в рассматриваемых карбонатах уранила катион располагается в уранильном (экваториальная плоскость уранил-иона) слое. Так, в структуре либигита ион кальция связывает уранил-карбонатные комплексы $\{UO_2(CO_3)_3\}^{4-}$ в слои, параллельные (010) и практически электронейтральные; между слоями располагаются молекулы H_2O , обеспечивающие трехмерность постройки структуры минерала. Изоструктурны с либигитом бейлиит и шварцит, хотя в последнем Ca и Mg располагаются упорядоченно, что приводит к образованию сверхструктуры, изменению параметров элементарной ячейки и пространственной группы симметрии. Слоистый характер кристаллической структуры может вести к образованию и политипных модификаций, однако экспериментальных данных, которые подтвердили бы это предположение, пока нет.

В соответствии со слоистым характером структуры минералы обладают совершенной спайностью.

Гидратация. Гидратированность минералов группы очень высока, как и роль молекул H_2O , по существу являющихся единственной связкой между комплексными уранил-анионными слоями. Прослеживается тенденция: при меньшем по размеру катионе (Mg) минерал содержит больше молекул H_2O , чем при более крупном катионе (Ca), когда содержание H_2O уменьшается вдвое (10 H_2O); при смешанном составе катионов в структуре содержится среднее число молекул H_2O . В структуре карбонатов рассматриваемой группы это явление трудно объяснить, поскольку катион находится в слое и, H_2O , следовательно, не может быть координационной. Метаформа минералов группы бейлиита не установлена. Прокаливание ведет к разрушению минерала и последующему образованию уранатов.

Кристаллохимическая группа андерсонита

В группу входят гексагональные минералы главным образом одновалентных катионов K и Na, в отдельных случаях дополняемых Ca. Состав катионов всегда смешанный, но при

целочисленных содержаниях каждого катиона в формульной единице и различной роли катионов в строении карбонатов, что иллюстрирует кристаллическая структура синтетического аналога гримзелита [208].

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура гримзелита представляет собой второй тип кристаллических построек в группе катионных карбонатов с соотношением $(\text{UO}_2) : (\text{CO}_3) = 1 : 3$. Решением структуры безводного синтетического аналога гримзелита [208] показана незначительная роль единственной молекулы воды в постройке минерала.

Как и в либигите, основой кристаллической структуры гримзелита является катион-уранил-анионный комплекс, в состав которого входят уранил-карбонатные анионы $\{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\}^{4-}$ и связывающие их в слой ионы натрия. Состав слоя дает формула $\{\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]\}^{3-}$. Слои параллельны плоскости (001) и связаны вторым дополнительным катионом — ионом K^+ . Пара дополнительных катионов играет в кристаллической структуре гримзелита принципиально различную роль, а именно: натрий выступает в роли равного уранилу партнера (и тот, и другой входят в состав уранил-карбонатного слоя); уранил при этом имеет координационное число 6, а его координационный полиэдр представляет почти гексагональная дипирамида, в то время как координационное число иона натрия равно 5, а полигон представляет тригональная дипирамида. Калий имеет координацию в форме тригональной призмы, построенной ионами кислорода групп CO_3 двух смежных слоев, т. е. занимает межслоевое положение, прочно связывая между собой слои. Упрочнению связей между слоями способствует образование в направлении, перпендикулярном уранил-анионному слою, цепочки из уран-натриевых полигонов смежных слоев, так как над ураном одного слоя в соседнем слое находится ион натрия. При этом в координационную сферу натрия входит кислород уранила смежного слоя. Такой характер связи между слоями настолько прочен, что минерал не имеет спайности, несмотря на наличие в его структуре уранил-анионных слоев.

На рис. 49 показан фрагмент кристаллической структуры синтетического безводного аналога гримзелита [208, 209]. Структуру характеризуют следующие межатомные расстояния (в Å) : U—O : 1,73 (2), 2,41(2), 2,43(2); Na—O : 2,40(2); 2,46; 2,96; K—O : 2,70(2), 2,80(2), 2,91(2), 3,33; C—O : 1,27; 1,28(2).

Судя по кристаллохимическим формулам и значениям межплоскостных расстояний, с гримзелитом изоструктурен (гомеотипен) андерсонит, параметры гексагональной элементарной ячейки которого кратны параметрам ячейки гримзелита: $a_a \approx 2a_g$; $c_a \approx 3c_g$. Однако андерсонит содержит 6 молекул H_2O , которые могут располагаться только в «плоскости калия», роль последнего в андерсоните на себя могут взять Ca и Na. Увеличение валентности катиона будет иметь своим следствием обра-

зование «дырок» в структуре, а уменьшение его размера ведет к повышению содержания в минерале H_2O , которая становится координационной.

Целесообразно сопоставить структурные параметры карбонатов уранила, учитывая при этом вероятное развитие полиморфизма и политипии, о чём свидетельствует разнообразие

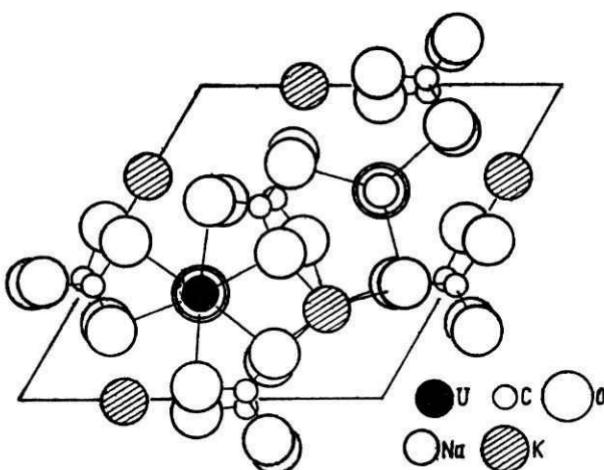


Рис. 49. Фрагмент кристаллической структуры синтетического безводного аналога гринзелита [208]

параметров элементарных ячеек и симметрии минералов. Это может быть связано прежде всего со слоистым характером структуры, обусловленным присутствием уранил-карбонатного комплекса, и, как следствие, с различной упорядоченностью часто электронейтральных слоев, различной упорядоченностью и индивидуальностью расселения дополнительных катионов. Можно отметить общие черты карбонатов уранила, а именно: бескатионный карбонат уранила UO_2CO_3 (резерфордин) характеризуется плоской сеткой с параметрами $4,84 \times 4,29 \text{ \AA}$ при расстоянии между слоями $9,20 \text{ \AA}$. Подобная сетка выделяется в ряде ромбических минералов и их синтетических аналогов:

1) либигит: $13,79 = 4,59 \times 3; 16,71 = 4,18 \times 4$ при $c = 8,77 \times 2 = 17,54$;

2) раббитит: $32,6 = 4,08 \times 8; 23,8 = 3,95 \times 6$ при $c = 9,45$;

3) $K_2Ca_3(UO_2)_2(CO_3)_6 \cdot 9H_2O$: $17,98 = 4,49 \times 4; 16,95 = 4,24 \times 4$ при $c = 9,15 \times 2 = 18,29 \text{ \AA}$.

В ряду гексагональных карбонатов уранила, в состав слоя которых входит катион, сетка имеет параметры, приведенные в табл. 25.

Таблица 25..

Сопоставление элементарных сеток структуры минералов группы андерсонита

Минерал	Симметрия сетки		c , Å
	Гексагональная	Ромбическая	
Гримзелит	$9,30 \times 9,30$	$9,30 \times 16,17 = (4,65 \times 2) \times (4,04 \times 4)$	8,26
Андерсонит	$18,4 = 9,02 \times 2$	$9,02 \times 15,68 = (4,51 \times 2) \times (3,92 \times 4)$	$23,90 = 7,97 \times 3$
$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$	$9,32 \times 9,32$	$9,32 \times 16,2 = (4,66 \times 2) \times (4,05 \times 4)$	$12,802 = 8,53 \times 3/2$

Единственный бикарбонат уранила — целлерит — характеризуется сеткой $4,93 \times 4,81 \times 4$ при $c = 11,22$ Å, его метаформа — $4,96 \times 4,56 \times 4$ при $c = 9,72$ Å.

Таким образом, уранил-карбонатный слой имеет элементарную (минимальную) сетку с близкими линейными параметрами независимо от присутствия катиона. Истинные периоды идентичности слоя кратны этим минимальным параметрам. Это позволяет предполагать единую основу их кристаллических структур при всем разнообразии построек, и основой этой является карбонат-ион. Построенный им элементарный слой отражен в структуре резерфордина (см. рис. 48): плотная упаковка ионов кислорода CO_3 -групп, в которую встраиваются катионы — уранил и дополнительные к нему ионы.

Межслоевое расстояние является функцией не только (и не столько) содержания H_2O в минерале, но и типа межслоевого катиона. Последний усиливает связь между уранил-карбонатными слоями и приводит к их сокращению примерно от 9 Å для карбонатов группы бейлиита до 8 Å в группе гримзелита.

Термография. Термографическое изучение выполнено на весьма ограниченном числе карбонатов уранила. Термокривые карбонатов уранила (рис. 50) не менее разнообразны, чем их структурные параметры [97, 122]. Из этих кривых очевидна потеря H_2O всеми гидратированными минералами до 200°С в один (андерсонит) или в два (либигит, виартит) этапа. Синтетический аналог резерфордина действительно безводен, природный содержит незначительное количество H_2O . Температура полной дегидратации индивидуальна для карбонатов уранила, что естественно, если учесть приведенные выше данные по структурным особенностям этих минералов. Продуктом дегидратации бескатионных карбонатов является U_3O_8 , катионных — уранаты.

Люминесценция. Люминесценция большинства уранил-карбонатов [19] как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота (77°К) подтверждает существование в них

аквауанильного комплекса, с которым и связана люминесценция минералов. При комнатной температуре спектры карбонатов сходны, при 77°К — резко

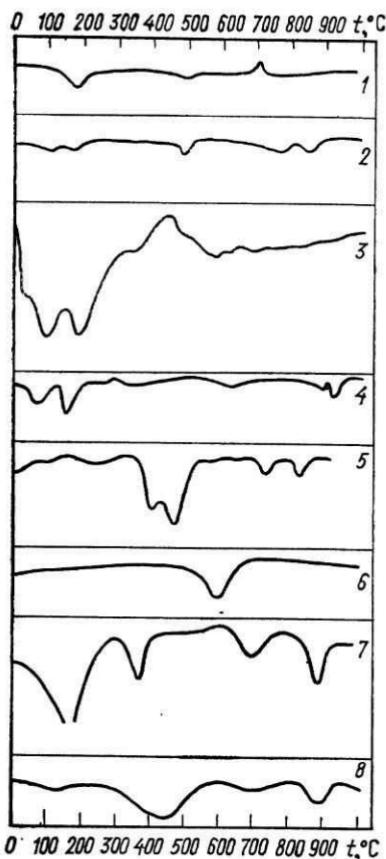


Рис. 50. Кривые ДТА карбонатов уринала:

1 — резерфордин [178]; 2 — либигит (ураноталлит) [122]; 3 — бейлиит (образец № 69241 из Минералогического музея АН СССР) (данные автора); 4 — виаргит [178]; 5 — гримзелит [273]; 6 — синтетический карбонат уринала $\text{UO}_2 \cdot \text{CO}_3$ [133]; 7 — синтетический андерсонит $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [133]; 8 — синтетический $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ [133]

дополнительного катиона с участием в координации последнего уанильного кислорода, что сокращает степень свободы уринала.

* * *

1. Карбонаты уринала отличает большое разнообразие составов и кристаллических структур; широко варьируют отношение $(\text{UO}_2 : \text{CO}_3)$ и строение уанил-карбонатного слоя, содержание дополнительного катиона и его место и роль в кристаллической структуре, роль и характер H_2O в минерале. Все это имеет своим следствием многообразие минеральных видов карбонатов уринала.

2. При всем многообразии состава карбонаты уринала имеют в качестве дополнительного катиона весьма ограничен-

ное число элементов — K, Na, Ca, в меньшей степени Mg. Роль каждого катиона в структуре индивидуальна, катионный изоморфизм практически отсутствует.

3. Большая часть карбонатов уранила — минералы кристаллохимических групп резерфордина и бейлиита, построены электронейтральными слоями, что должно определять их нестабильность, склонность к гидратации и разупорядочению до полного нарушения трехмерной периодичности кристаллической постройки.

7. СУЛЬФАТЫ УРАНИЛА

Кристаллохимически этот класс минералов уранила изучен недостаточно даже для надежной диагностики его минеральных видов. Кристаллические структуры решены лишь для иоганнита и синтетического сульфата цезия, не имеющего пока природного аналога. Причиной такого состояния являются неустойчивость сульфатов уранила, высокая и легкая их гидратируемость и зависимость кристаллической структуры от степени гидратации. Отмечено, что гидратация влияет на строение сульфатов не так, как на строение других минералов уранила: если слоистые образования при изменении степени гидратации, как правило, переходят из одной метаформы в другую (группы отенита, ураноспинита, ванадаты и пр.), то изменение гидратации сульфатов уранила коренным образом меняет их кристаллическую структуру, что характерно для сульфатов вообще. Это свойство сульфатов уранила хорошо иллюстрируют данные Леру и др. (204, 205), которые показывают изменение структуры при обезвоживании в ряду $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и зависимость кристаллической структуры от характера фазы, с которой обезвоживание начинается. В результате формируются по две полиморфные модификации, названные авторами α - и β -формами сульфатов — $\text{UO}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Природные образования гидратированы в большей степени, чем синтетические, и постепенное обезвоживание может иметь следствием формирование целой гаммы сульфатов уранила.

Это, вероятно, и является причиной того, что для одной и той же минеральной разновидности известны различные наборы межплоскостных расстояний: в работе [166] приведены для циппейта два различных набора, отличных от найденных в работе [262]; так же обстоит дело и с данными для уранопилита. Трудно утверждать, что надежны кристаллохимические формулы природных сульфатов уранила как по соотношению в них уранил- и сульфат-ионов ($\text{UO}_2 : \text{SO}_4$), так и по содержанию гидроксила. Сопоставление метрик и симметрии элементарной ячейки позволяет рассматривать циппейт и клиноциппейт как две полиморфные фазы, однако для этих минералов в литера-

туре даются разные значения отношения $(\text{UO}_2) : (\text{SO}_4)$: для первого — 2 : 1, для второго — 3 : 2.

Основываясь на имеющихся данных по кристаллохимии природных сульфатов уранила, можно говорить о существовании среди них следующих минеральных видов: 1) циппейт и клиноциппейт с отношением $(\text{UO}_2) : (\text{SO}_4) = 2 : 1$; 2) клиноциппейт с отношением $(\text{UO}_2) : (\text{SO}_4) = 3 : 2$; 3) уранопилит-сульфат со значительным преобладанием иона уранила над сульфат-ионом и его метаформы; 4) иоганнит — пока единственный природный катион-содержащий сульфат уранила с отношением $(\text{UO}_2) : (\text{SO}_4) = 1 : 1$. Купроциппейт — сульфат меди с аналогичным уранил-сульфатным отношением — по существу является более гидратированной формой иоганнита. Кальцураконит не подтвержден.

Таким образом, для природных сульфатов уранила характерен состав, в котором уранил-ион преобладает над сульфат-ионом. В других классах минералов уранила такое отношение более характерно для «транзитных» форм, переходящих в более стабильные с отношением $(\text{UO}_2) : (\text{SO}_4) = 1 : 1$. Возможно, именно своеобразие состава отражает неустойчивость сульфатов, их переходный характер.

Кристаллохимические характеристики природных сульфатов уранила приведены в табл. 26.

Кристаллохимическая характеристика

Минерал	Кристаллохимическая формула	$r, \text{\AA}$	Сингония
Циппейт	$[(\text{UO}_2)_2 (\text{SO}_4)] (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	—	Ромбическая
Клиноциппейт	$[(\text{UO}_2)_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	—	Моноклинная
Уранопилит	$[(\text{UO}_2)_6 (\text{SO}_4) (\text{OH})_{10}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	—	»
Метауранопилит	$[(\text{UO}_2)_6 (\text{SO}_4) (\text{OH})_{10}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	—	»
Иоганнит	$\text{Cu} [(\text{UO}_2)_2 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,72	Триклинная
Купроциппейт	$\text{Cu} [(\text{UO}_2)_3 (\text{SO}_4)_3 (\text{OH})_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	0,72	—

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура решена только для катионных сульфатов уранила — природного иоганнита и синтетического безводного Cs-уранилсульфата.

И в том и в другом случае сульфаты имеют структуру слоистого типа при цементации слоев межслоевым катионом.

Иоганнит построен [117] сульфат-уранильными слоями с составом $\{(UO_2)_2(SO_4)_2(OH)_2\}_n^{2n-}$. В слое каждый уранил-ион окружен по пентагону 3 ионами кислорода различных сульфатных групп и двумя ионами гидроксила; сульфат-уранильные группы образуют бесконечные цепи, связанные в щит ионами OH^- , пары которых делят между собой ионы уранила. Щиты параллельны плоскости (001); между щитами располагаются ионы Cu^{2+} , связанные с 4 сульфатными ионами кислорода уранил-анионного слоя. Между слоями наиболее вероятное расположение молекулы H_2O , однако оно не уточнено.

Для триclinной элементарной ячейки иоганнита определены два различных набора линейных и угловых параметров. Причины этого явления может быть как выбор ячейки, так и модификация структуры (полиморфизм).

Синтетический безводный Cs-уранилсульфат [235] построен слоями с составом $\{(UO_2)_2(SO_4)_3\}_n^{2n-}$, параллельными плоскостями (001); слои связывают ионы цезия двух типов, различающихся координацией: координационное число Cs_1 равно 8, Cs_2 — 12. Уранил окружен пятью ионами O^{2-} пяти различных сульфатных групп, образующих пентагон, с которым оси урани-

ристика сульфатов уранила

Таблица 26

Пространственная группа	Размеры элементарной ячейки				Z	ρ , g/cm^3	Литература
	a , Å	b , Å	c , Å	β			
—	17,34	7,14	4,43	—	2	(3,9)	[68]
—	8,81	14,13	8,85	104°15'	2	3,7	[262]
—	—	—	—	—	—	3,8	[160]
P $\bar{1}$	16,54	6,84	18,02	110°37'	—	3,3	[163, 190]
	$\alpha=90^\circ 54'$; $\gamma=90^\circ 38'$						
P $\bar{1}$	8,91	9,51	6,81	112°07'	1	3,31	[117]
	$\alpha=109^\circ 42'$; $\gamma=100^\circ 26'$						
—	—	—	—	—	—	—	[68]

ла образуют углы 86,8 и 93°. Каждая группа SO_4^{2-} связана с четырьмя уранил-ионами. Слоистый характер структуры допускает вхождение в нее молекул H_2O , однако своеобразная и

весьма активная роль H_2O в сульфатах вообще требует непосредственного решения структуры водных сульфатов уранила. На рис. 51 приведены проекции кристаллической структуры

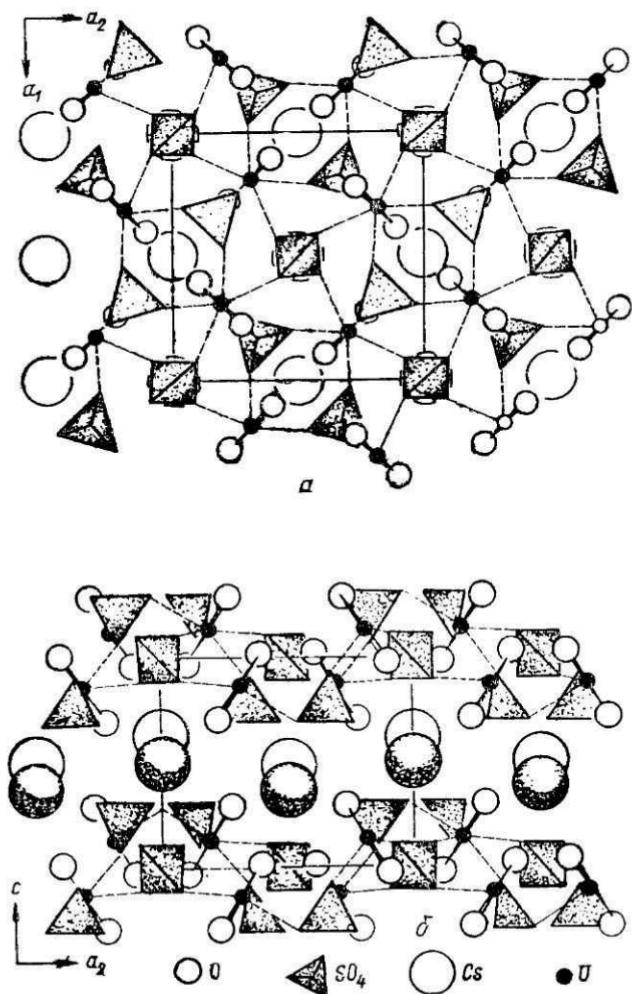


Рис. 51. Кристаллическая структура синтетического цезиевого сульфата уранила [235]:
а — в проекции на (001) (слой); б — в проекции на (100)

синтетического безводного цезиевого сульфата уранила [235]. Структуру характеризуют следующие значения межатомных расстояний (в Å): U—O_U—1,74; U—O_S—2,47 (2), 2,37 (2), 2,46 (1), Cs₁—O—3,14—3,35; Cs₂—O—3,28—3,42.

Сопоставление структур двух сульфатов уранила с различным соотношением в их составе UO_2 и SO_4 показывает, что изменение соотношения не изменяет слоистого характера кристаллической структуры, но меняет метрику и симметрию уранил-анионного слоя. Катион в обоих случаях носит межслоевой характер и служит для компенсации заряда слоя и связи между слоями.

Термография. Термографическое изучение выявляет индивидуальность кривых ДТА всех природных сульфатов уранила (рис. 52).

Термокривые сульфатов уранила позволяют считать воду связанный довольно слабо (она вся теряется минералом до 200°C) и в то же время, вероятно, относящейся к различным типам, так как теряется она в два (циппеит) или три (иоганнит) этапа.

Прямых доказательств присутствия гидроксила в сульфатах уранила нет.

Люминесценция. Люминесценция природных сульфатов уранила [19] индивидуальна, а сам факт ее яркого проявления свидетельствует о существовании в минералах уранил-аквакомплекса. При комнатной температуре уранопилит и циппеит характеризуются умеренной зеленой люминесценцией; при температуре жидкого азота (77°K) их свечение становится ярким, желто-зеленым и индивидуальным для каждого минерала. Частичное тушение люминесценции при комнатной температуре, вероятно, обусловлено высоким содержанием в структуре минералов ионов OH^- .

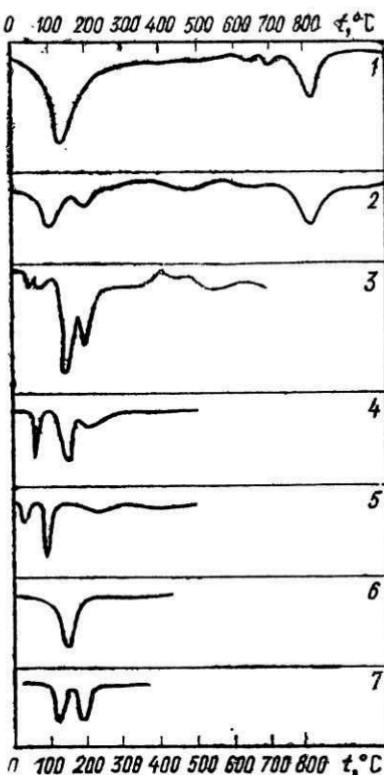


Рис. 52. Кривые ДТА сульфатов уранила:

1 — уранопилит [97]; 2 — циппеит [97];
3 — иоганнит [97]; 4 — синтетический сульфат уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [204];
5 — синтетический сульфат уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [204]; 6 — синтетический сульфат уранила $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [105]; 7 — синтетический сульфат уранила $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [105].

1. Сульфаты уранила являются образованиями, чутко реагирующими на условия формирования и существования, что отражается на составе минерала и прежде всего на отношении

* * *

$\text{UO}_2 : \text{SO}_4$. Это отношение определяет строение уранил-сульфатного слоя и кристаллической структуры в целом, которые становятся индикаторами условий образования.

2. Реакция сульфатов уранила на изменение обстановки существования имеет своим следствием нестабильность их кристаллических построек, структурных параметров — межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей порошковых грамм минералов, что в ряде случаев затрудняет диагностику минеральных видов.

8. МОЛИБДАТЫ УРАНИЛА

Молибдаты уранила представляют сложную группу минералов — от хорошо раскристаллизованных до аморфных (молуранит) образований. Открыты лишь в последние два десятилетия, молибдаты уранила кристаллохимически изучены значительно полнее, чем, например, давно известные сульфаты уранила. Этому способствовало как решение кристаллических структур минералов, так и исследование широкой гаммы синтетических молибдатов уранила, среди которых есть и аналоги природных образований [35, 36, 81—85]. Среди природных молибдатов уранила выделяются простые (бескатионные) и сложные (катионные) соединения, при этом в последних отмечаются вариации не только элементного состава дополнительных катионов, но и их содержания. Для большей части молибдатов уранила $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : 1$.

Основываясь на данных о составе и строении, природные молибдаты уранила можно объединить в три кристаллохимические группы, исключая из рассмотрения аморфный молуранит: простые — группа умохонита с отношением $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : 1$, группа юргинита с отношением $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : 2$; сложные — группа калькуромолита, или $\text{Ca-}, \text{Na-}, \text{Mg-}$ молибдатов уранила с отношением $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : 1$.

Первую группу по существу представляет только умохонит, однако для минерала известны различные гидратные формы; аналогичный состав имеют синтетические фазы, которые можно рассматривать как полиморфные образования. Вторая группа представлена одним минеральным видом, но установлена [27] синтетическая фаза метастабильного юргинита. Третья группа объединяет сложные молибдаты уранила различного катионного состава.

В табл. 27 дан полный список известных природных молибдатов урана и их кристаллохимические характеристики. Под названием «Са-ураномолибдат», который А. С. Поваренных [68] называет калькуромолитом, даны два минерала — Са- и Na-ураномолибдат. Вероятно, натриевая разновидность имеет право на наименование как самостоятельный минеральный вид подобно магниевой разновидности молибдата уранила, вошедшей в

Кристаллохимическая характеристика молибдатов урана^a

Таблица 27

Минерал	Кристаллохимическая формула	Сингония	Параметры элементарной ячейки						ρ , г/см ³	Лите- ратура
			Про- стран- ствен- ная группа	a , Å	b , Å	c , Å	β	Z		
Группа умохонита										
Умохонит	$[U\text{MoO}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	$P2_1/c$	6,32	7,50	57,8	94°	16	—	[51]
	$\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	—	6,32	7,48	12,4— 17,0	—	—	4,54— 4,66	[194]
	$\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	—	14,17	7,33	6,41	98°41'	—	4,53	[66]
Группа калькуромилита										
Калькуромилит (Ca—Na—ур- номолибдат)	$\text{Ca} (\text{UO}_2)_3 (\text{MoO}_4)_3 (\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	—	17,18	25,65	14,96	107°30'	8	4,44	[30]
	$(\text{Ca}_{0,4}\text{Na}_{0,6})(\text{UO}_2)_4 (\text{MoO}_4)_4 (\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	»	—	—	—	19,64	—	—	—	[30]
	$\text{Na} (\text{UO}_2)_4 (\text{MoO}_4)_4 (\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	»	—	16,31	25,45	19,64	90°	8	4,26	[30]
	$\text{Na}_2 (\text{UO}_2)_5 (\text{MoO}_4)_5 (\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	»	—	16,35	25,36	32,97	90°	14	4,23	[30]
	$\text{Mg} (\text{UO}_2)_2 (\text{MoO}_4)_2 (\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	»	—	6,37	33,46	15,00	90°	—	—	[68]
Группа иргигнита										
Иргигнит: природный	$\{\text{UO}_2 [\text{Mo}_2\text{O}_7] (\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	$Pca2_1$	12,81	6,701	11,54	—	4	4,01	[81]
	$\text{UO}_2 (\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	—	8,58	12,82	7,48	72°31'	3	—	[32]
	$\{\text{UO}_2 [\text{Mo}_2\text{O}_7] (\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	$Pca2_1$	12,77	6,715	11,53	—	4	3,94— 3,98	[81]
	$\text{UO}_3 \cdot (1,7—1,8) \text{MoO}_3 (4—6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	—	7,51	19,28	8,57	72°17'	—	—	[27]
Молуранит	$\text{UO}_2 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$									Рентеноаморфен [109]

Кристаллохимическая характеристика синтетических молибдатов уранила [81]

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	$\rho_{\text{см}}^{\circ}$
			a , Å	b , Å	c , Å	β		
$\text{UO}_2 \cdot \text{MoO}_4$ «молибдат уранила»)	Моноклинная	$P2_1/c$	7,195	5,484	13,58	$104^{\circ}57'$	4	5,45
		$P2_1/c$	13,66	11,03	10,89	$112^{\circ}59'$	8	4,02
		$P2_1/m, P2_1$	19,49	14,07	8,702	$103^{\circ}21'$	14	4,54
	Ромбическая	$P_{\text{ца}}2_1$	12,77	6,715	11,53	—	4	4,20
		—	49,61	6,610	11,47	—	22	5,40
		—	—	—	—	—	—	—

минералогическую литературу под названием «кузинит» или «магурмолит».

В табл. 28 даны кристаллохимические характеристики синтезированных молибдатов урана. Сопоставление данных табл. 27 и 28 обнаруживает формульное сходство отдельных минералов и синтетических соединений: умохонита и α - и β -модификаций $\text{UO}_3 \times \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, иригинита и фазы $\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако сравнение наборов межплоскостных расстояний не оставляет сомнений в идентичности только последней пары. Можно предположить, что умохонит является еще одной полиморфной модификацией соединения $\text{UO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллохимическая группа умохонита

Группа включает умохонит, его гидратные разновидности и синтетические полиморфные модификации соединения того же состава — α - и β - $\text{UO}_3 \times \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Умохонит впервые описан как гидратированный молибдат уранила, состав которого представляет формула $\text{UO}_2 \times \text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [196]. Однако минерал содержит как U^{6+} , так и U^{4+} , что позволило предложить для него формулу $\text{U}^{4+} \times (\text{UO}_2)_2 (\text{MoO}_4)_3 (\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, т. е. рассматривать как гидратированный уранилмолибдат урана [100]. Методами ИК-спектроскопии установлено присутствие в умохоните уранила и групп U^{4+}O_2 при значительном преобладании перво-

го. Несмотря на этот факт, при повторном обнаружении минерала в природе [66, 143, 181] его формула отражала лишь содержание уранила и переменного количества воды, что позволило отнести умохонит к гидратированному молибдату уранила.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура минерала решена Е. С. Макаровым и Л. И. Аникиной [51], которые дали умохониту формулу $[UMoO_6(H_2O)_2] \cdot (0 \div 2)H_2O$. По мнению авторов, роль U^{6+} и Mo^{6+} в структуре идентична, оба иона имеют координационное число, равное 8. Структура слоистая, построена псевдогексагональными почти плоскими кислородными сетками, центрированными ураном и молибденом; две сетки образуют пакет толщиной $c/4$ из гексагональных U- и Mo-дипирамид, создавая псевдопериод по оси c . Связь между сетками в пакете осуществляется, по-видимому, атомами водорода H_2O . Пакеты параллельны плоскости (001) и пространственно разобщены. Между ними вода «целолитного» характера. Пакет $UMoO_6 \cdot 2H_2O$ электронейтрален. Число молекул воды между пакетами не-постоянно, что приводит к

различиям в значении базисного межплоскостного расстояния (элементарный псевдопериод $c/4$) от 12,9 до 17 Å. При нагревании минерал [66] продолжает терять H_2O , что сопровождается сближением U—Mo-слоев до расстояния примерно 8 Å; при этом изменяется и плотность минерала. Эти изменения отражены на рис. 53.

На рис. 54 приведены кристаллическая структура умохонита и схема строения U—Mo-слоя по данным Е. С. Макарова и Л. И. Аникиной [51]. Авторы характеризуют структуру умохонита следующими межатомными расстояниями (в Å): для U—O — 2,02; 1,74; 2,10(3); 2,14(1); 2,33(2); для Mo—O — 2,05; 1,80; 2,04; 2,14(2); 2,18(2); 2,22.

Изоморфизм. Изоморфные замещения в структуре умохонита исключаются из-за его простого состава и отмеченных выше индивидуальных особенностей иона уранила.

Слоистый характер структуры умохонита при фактической электронейтральности уранил-молибдатных слоев определяет

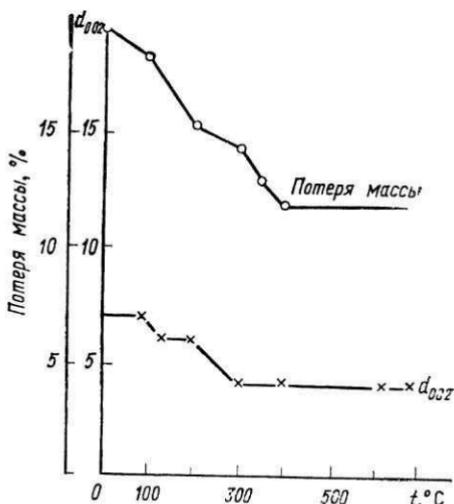


Рис. 53. График зависимости плотности и межслоевого расстояния (d_{002}) от температуры обезвоживания умохонита

возможность образования политипных модификаций минерала и разновидностей с различной степенью упорядоченности слоев друг относительно друга. Однако редкие находки минерала пока обнаруживают лишь различную степень совершенства кристаллической постройки умохонта, часто высокую степень дисперсности, что свидетельствует о разупорядоченности, но не позволяет выявить политипные разновидности. Проявлением

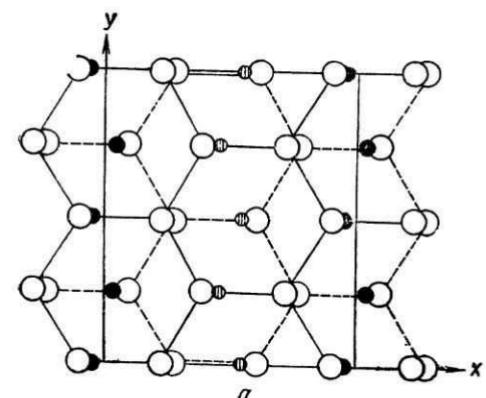
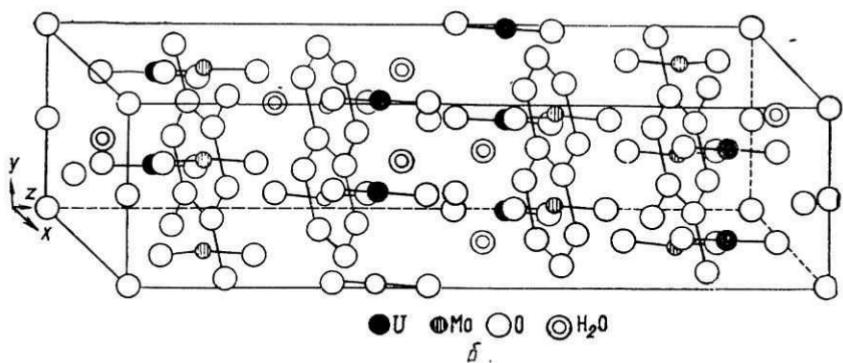


Рис. 54. Кристаллическая структура умохонта [51]:
а — строение уранил-молибдатного слоя; б — половина элементарной ячейки



полиморфизма являются синтетические фазы умохонитового состава. Однако не исключено, что индивидуальность кристаллической структуры умохонита определяется содержанием в нем урана или молибдена в более низкой степени окисления, о чем свидетельствуют иссиня-черный цвет минерала и данные ИК-спектроскопии, обнаруживающие UO_2 . Возможно, минерал может существовать и без U^{4+} , однако место его в структуре требует уточнения. Не исключена и микропримесь сложного окисла урана и молибдена.

Гидратация. Гидратируемость умохонита уже была отмечена выше. Она определяется не только слоистостью структуры минерала, но и электронейтральностью его уранил-анионных

слоев, что делает их относительно подвижными. Обычно минерал содержит 2—4 молекулы H_2O на формульную единицу. Однако обнаружение минерала с межплоскостным расстоянием более 17 Å позволяет допустить образование в определенных физико-химических условиях и более гидратированных разновидностей.

В структуре минерала выделяются два типа воды — межслоевая (в пакете) и межпакетная. Межслоевой параметр изменяется постепенно при нагревании минерала до 350° С, когда он достигает предельного сближения слоев до 8 Å, постепенна и потеря минералом воды. Однако кривая ДТА (см. ниже) обнаруживает два эндоэффекта: низкотемпературный (170° С) и более высокотемпературный (350° С), что подтверждает наличие в минерале воды двух типов. Эффект при 350° С может быть связан и с окислением содержащегося в умохоните U^{4+} .

Основываясь на имеющихся данных, не следует умохонит относить к категории гидроокислов, как это делают авторы справочника [56], по двум причинам: во-первых, в гидроокислах в координационную сферу уранила входит ион OH^- ; во-вторых, в уранил-анионном слое гидроокислов не содержится других катионов, кроме урана. Наиболее обоснованным является отнесение умохонита к группе гидратированных молибдатов урана.

Кристаллохимическая группа иригинита

Иригинит является наиболее распространенным в природе и наиболее стабильным молибдатом уранила. При попытках синтеза того или иного молибдата шестивалентного урана обычно образуется иригинит.

К этой же кристаллохимической группе следует отнести метастабильную модификацию иригинита с несколько нарушенным соотношением UO_2 и MoO_4 , образование которой предшествует формированию стабильной формы минерала [27].

Кристаллическая структура. В природе иригинит встречен только как поликристаллическое образование, и по его порошковограммам был сделан вывод об изоструктурности иригинита с лангренитом и минерал рассматривался как моноклинный [37]; позже [232, 233] его порошковограмма была проиндексирована в параметрах тетрагональной элементарной ячейки. Лишь в самое последнее время В. Н. Сережкину [94] при изучении системы UO_3 — MoO_3 — H_2O удалось синтезировать монокристаллы соединения $UO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$, порошковограмма которого имеет почти полное сходство с рентгенограммой природного иригинита, что позволило автору не только определить истинную симметрию и размеры элементарной ячейки природного и синтетического иригинита, но и решить кристаллическую структуру минерала.

Кристаллическая структура иригинита слоиста. Слои, параллельные плоскости (100), построены зигзагообразными цепочками октаэдров $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]$, параллельных оси c . В цепочки Mo-октаэдры соединены попарно путем обобщения одного ребра, пары — путем деления одной вершины. Цепочки связаны в слой полиэдрами уранила (рис. 55). Ион уранила асимметричен (межатомное расстояние $\text{U}-\text{O}$ равно 1,61 и 2,05 Å) и имеет координационное число 5; полиэдр — пентагональная бипирамида. Состав слоя отражает формулу $\{(\text{UO}_2)^{2+}[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}\}$, т. е. слой электронейтрален. Слои связаны третьей молекулой H_2O водородными связями с двумя молекулами H_2O , входящими в координационный полиэдр Mo^{6+} , но занимающими вершины, не входящие в слой. Вероятно, электронейтральность слоя и слабость связей между слоями являются причиной поликристалличности природного иригинита. Нарушение электронейтральности возможно путем замещения молекулы воды Mo-полиэдра на ион, OH или O^{2-} , что потребует компенсации заряда межслоевым катионом. Это явится мостиком, связывающим иригинит с $\text{Na}-\text{Саурономолибдатами}$ (вторая группа). Наши данные по ИК-спектроскопии иригинита позволили установить в молибден и молекулярную воду межслоевого типа. Это можно согласовать со структурой, только предположив, что две молекулы H_2O не входят в координационный полиэдр молибдена.

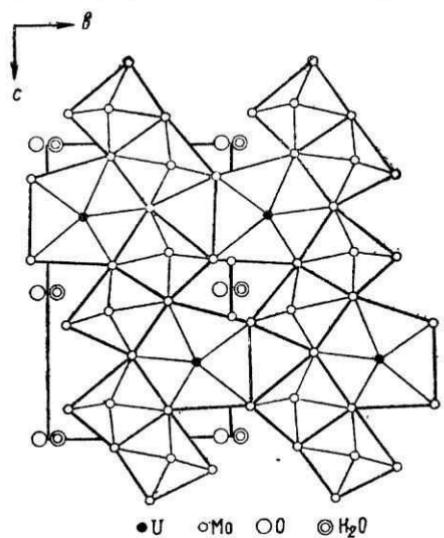


Рис. 55. Кристаллическая структура синтетического аналога иригинита в проекции на (100) [94]

минерале только тетраэдрический воду межслоевого типа. Это можно согласовать со структурой, только предположив, что две молекулы H_2O не входят в координационный полиэдр молибдена.

На рис. 55 приведена кристаллическая структура иригинита, решенная В. Н. Сережкиным [94] на монокристаллах синтетического аналога минерала. Структуру характеризуют следующие межатомные расстояния (в Å): для $\text{U}-\text{O}_{\text{U}}$ — 1,61 и 2,05; для $\text{U}-\text{O}_{\text{Mo}}$ — 2,09—2,60; для $\text{Mo}-\text{O}_{\text{Mo}}$ — 2,17—2,27; для $\text{Mo}-\text{H}_2\text{O}$ — 2,17—2,42; для $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ — 2,50—2,51.

При всем разнообразии предложенных для иригинита параметров элементарной ячейки повторяется один, равный примерно 12,8 Å. Монокристалльные исследования показывают, что этот параметр соответствует расстоянию между уранил-молибдат-

молекулой H_2O водородными связями с двумя молекулами H_2O , входящими в координационный полиэдр Mo^{6+} , но занимающими вершины, не входящие в слой. Вероятно, электронейтральность слоя и слабость связей между слоями являются причиной поликристалличности природного иригинита. Нарушение электронейтральности возможно путем замещения молекулы воды Mo-полиэдра на ион, OH или O^{2-} , что потребует компенсации заряда межслоевым катионом. Это явится мостиком, связывающим иригинит с $\text{Na}-\text{Саурономолибдатами}$ (вторая группа). Наши данные по ИК-спектроскопии иригинита позволили установить в молибден и молекулярную воду межслоевого типа. Это можно согласовать со структурой, только предположив, что две молекулы H_2O не входят в координационный полиэдр молибдена.

ными слоями, в то время как параметры b и c являются параметрами плоской сетки этого слоя. На рис. 56 показано, что в этой плоской сетке может быть выделена моноклинная ячейка с параметрами, которые, таким образом, не являются ошибочными [37, 92], но, вероятно, лучше принимать для элементарной ячейки иригинита параметры, предложенные В. Н. Сережкиным как соответствующие более высоко симметричной ячейке, правда, несколько большего объема.

Метастабильная модификация иригинита [27] имеет кристаллическую структуру, производную по описанной выше. Модификацию отличает от иригинита состав уранил-анионного слоя с отношением $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : (1.7 \div 1.8)$, т. е. имеется определенный анионный дефицит, который может покрываться замещением молекул воды в координационном полигоне молибдена и на ион OH^- . Упорядоченность в расселении «анионных дырок» и OH^- имеет следствием увеличение периода идентичности структуры в направлении, перпендикулярном уранил-молибдатному слою (при сохранении линейных параметров слоя), в полтора раза. Метаформа иригинита служит мостиком от простых молибдатов уранила к сложным, катионным, так как и замещение H_2O на OH^- , и дефицит MoO_4 ведут к появлению заряда в слое, компенсацию которого может осуществить межслоевой катион.

Гидратация. Гидратируемость иригинита стабильна и определяется довольно низким содержанием воды — три молекулы H_2O на формульную единицу. Вся вода — кристаллизационная, но двух типов, различающихся характером связи с элементами слоя.

Кристаллохимическая группа калькурмолита

Группа объединяет довольно большое число минеральных видов и разновидностей, вероятно, изоструктурных или гомеотипных минералов с одинаковым или сходным строением уранил-молибдатного слоя состава «1 : 1» и различными межслоевыми катионами. Самостоятельными минеральными видами следует считать кальциевый (калькурмолит), натриевый (натурмолит) и магниевый (кузинит) молибдаты уранила. Молибдаты смешанного катионного состава следует рассматривать как минеральные разновидности. Обращает на себя внимание не только переменный состав катионов в ряду $\text{Ca} - \text{Na}$ -разно-

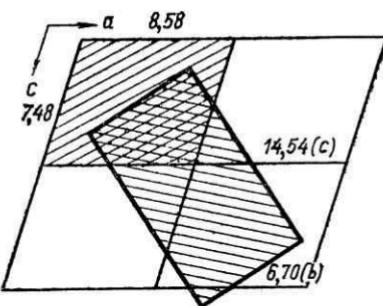


Рис. 56. Сопоставление плоских сеток уранил-молибдатного слоя моноклинной и ромбической элементарных ячеек иригинита

видностей, но и вариации содержания катиона на один ион уранила — от 1/4 Na до 1/3 Ca. При исследовании минералов группы были установлены три морфологические разновидности: игольчатые, длиннопризматические и почти квадратные пластинчатые кристаллы, и три структурные модификации (типы I, II, III) минерала [30]. Форма выделения и структурные типы коррелируют между собой, но не коррелируют с составом межслоевых катионов, подчеркивая их незначительную роль в создании кристаллической постройки минералов этой группы.

Кристаллическая структура еще не решена ни для одного из минералов группы; лишь для одного из молибдатов натрия размеры элементарной ячейки определены на монокристаллах. Эти данные приведены в табл. 29 вместе с параметрами двух других Ca—Na-молибдатов, оцененные уже по их порошковым граммам.

Таблица 29

Размеры элементарных ячеек Ca—Na-ураномолибдатов различного состава

Структурный тип	Кристаллохимическая формула	Параметры элементарной ячейки				z
		a, Å	b, Å	c, Å	β	
I	(Ca _{0,9} Na _{0,1})(UO ₂) ₄ (MoO ₄) ₄ (OH) ₂ ·14H ₂ O	17,18	25,65	14,96	107°30'	8
II	(Ca _{0,4} Na _{0,6})(UO ₂) ₄ (MoO ₄) ₄ (OH) ₂ × × (10–13) H ₂ O	—	—	—	—	—
III	Na(UO ₂) ₄ (MoO ₄) ₄ (OH)·12H ₂ O*	16,31	25,45	19,65	90°	8
III	Na ₂ (UO ₂) ₅ (MoO ₄) ₅ (OH) ₂ ·8H ₂ O	16,35	25,36	32,97	90°	14
I	Ca(UO ₂) ₃ (MoO ₄) ₃ (OH) ₂ ·7H ₂ O	—	—	—	—	[78]

* Параметры определены по монокристалльным съемкам.

Совершенная спайность и постоянство отношения в кристаллохимических формулах минералов UO₂:MoO₄ свидетельствуют в пользу слоистого характера их кристаллической структуры. Однако размеры элементарной ячейки структурных разновидностей различны.

Судя по параметрам, кристаллические структуры рассматриваемых минералов построены U—Mo-слоями, имеющими плоские сетки с параметрами $16 \times 25,5 \text{ \AA} = (8 \times 2) \times (6,4 \times 4)$. Обращает на себя внимание кратность всех линейных параметров элементарной ячейки чисто кальциевой разновидности соответствующим параметрам моноклинной элементарной ячейки иригинита; при равенстве углов моноклинности все линейные параметры удвоены, что может быть обусловлено различным

составом уранил-анионных слоев и влиянием межслоевого катиона. Последнее, вероятно, находит свое отражение и в своеобразии параметров сеток Na-молибдата уранила. Межслоевой параметр сохраняется кратным «иригинитовому», но несколько варьирующим вследствие различного содержания в молибдатах воды. Судя по порошковым молибдатам уранила, упорядоченность в упаковке уранил-молибдатных слоев также может быть различна: от максимальной разупорядоченности I типа (кальциевые) до максимальной упорядоченности III типа (натриевые). Богатые кальцием разновидности наиболее гидратированы и наименее упорядочены, что может быть следствием наличия катионных вакансий при содержании Ca^{2+} или повышенного содержания молекул H_2O как факторов, нарушающих порядок в кладке слоев.

ИК-спектры природных Ca—Na-молибдатов уранила устанавливают в них ион уранила, группу (MoO_4) и кристаллизационную и межслоевую воду, обнаруживая при этом, что разновидность I типа наиболее разупорядочена и по своим ИК-спектрам близка к иригиниту. Вероятно, разупорядочение кристаллической структуры является этапом на пути преобразования малораспространенного Ca—Na-молибдата в более стабильную форму — иригинит.

Политипия и полиморфизм. Политипия и полиморфизм широко развиты среди сложных катионных молибдатов уранила. Политипия определяется слоистым характером их кристаллических структур и различной укладкой (вплоть до полной потери трехмерной периодичности) уранил-анионных слоев, что четко проявляется на природных образованиях. Полиморфизм иллюстрируется модификацией самого слоя, о чем свидетельствует различие линейных метрик этого слоя. Роль межслоевого катиона в структуре уранил-молибдатов второстепенна, но большие его содержания упорядочивают кристаллическую постройку в целом.

Изоморфизм. Изоморфизм проявляется в образовании Ca—Na-молибдатов уранила смешанного катионного состава при вариации отношения $\text{Ca} : \text{Na}$. По-видимому, Ca—Na-замещения вызывают некоторые перестройки структуры или ее разупорядоченность.

Гидратация. Гидратированность в широких пределах свойственна молибдатам уранила, в которых на одну формульную единицу приходится до 18 молекул H_2O , не считая гидроксила слоя. Однако сама формульная единица велика и содержит от 3 до 5 ионов уранила. В расчете на один уранил в минерале содержится 2—4 молекулы H_2O , что соизмеримо с количеством воды в иригините. Вода межслоевая легко и постепенно теряется минералом в диапазоне температур от 50 до 200° С; при 400° С минерал аморфизируется, а при 600—650° С формируется U_3O_8 .

Термография. Термографическое изучение молибдатов урана, кривые ДТА которых приведены на рис. 57, обнаруживает низкотемпературную постепенную потерю воды как умохонитом, так и Ca—Na-молибдатами урана; потеря воды иригинитом происходит в несколько этапов, свидетельствуя о ее особой упорядоченности, как и структуры минералов в целом.

Кривые подтверждают уже отмеченное выше сходство метастабильного иригинита с Ca—Na-молибдатами урана: оба этих минеральных вида теряют воду постепенно в широком температурном диапазоне. Экзоэффекты при температуре выше 500° С связаны с разрушением минералов и образованием простого окисла U_3O_8 . Кривые не вполне надежны для диагностики минерального вида молибдата урана.

Люминесценция.

Люминесценция у Ca—Na-молибдата урана и иригинита отмечается только при 77° К [19]. При комнатной температуре молибдаты урана не люминесцируют. Отдельные пробы умохонита люминесцируют при 77° К, но это является свидетельством развития по умохониту иригинита и сопровождается осветлением минерала.

Рис. 57. Кривые ДТА молибдатов урана:
1 — умохонит; 2 — Ca—Na-ураномолибдат; 3 — метастабильный иригинит; 4 — иригинит

Спектр люминесценции содержит широкие полосы, что обусловлено невысокой степенью упорядоченности уранил-аквакомплекса и структуры в целом, исключая «маловодный» иригинит. Отсутствие люминесценции молибдатов урана при комнатной температуре может быть связано с содержанием в них ионов гидроксила.

* * *

1. Кристаллические молибдаты урана представлены в природе пятью минералами: умохонитом, иригинитом, калькурмолитом, натурмольитом и кузинитом. Всё они являются слоистыми гидратированными образованиями.

2. Молибдаты урана могут быть простыми, бескатионными, но могут и содержать дополнительный катион, образуя сложные молибдаты урана. Однако роль межслоевых катионов невелика, о чем свидетельствуют переменное и часто низкое их содержание на одну молекулу UO_2 при постоянном

ношении $\text{UO}_2 : \text{MoO}_4 = 1 : 1$ в слое. Появляясь в структуре, эти катионы могут влиять на упорядоченность укладки уранил-мolibдатных слоев, как это имеет место в гидроокислах уранила.

9. СЕЛЕНИТЫ УРАНИЛА

К настоящему времени известны четыре минеральных вида природных селенитов уранила (Se^{4+} и U^{6+}): гийеминит, мартозит, дерриксит, демесмекерит. Обнаруженные лишь в последнее десятилетие, эти минералы изучены предельно слабо. Известны необходимые для диагностики наборы межплоскостных расстояний и параметры элементарных ячеек минералов, их кристаллохимическая формула.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура не решена ни для одного из минералов; можно лишь говорить о структурной индивидуальности каждого из них, вероятно, обусловленной различным отношением в их составе $\text{UO}_2 : \text{SeO}_3$, как и о большой серии синтетических селенитов, как бескатионных, так и катионных, как гидратированных, так и безводных. Кристаллохимические характеристики даны в табл. 30.

Рассмотрение кристаллохимических формул минералов позволяет отметить, что все они содержат дополнительный катион — Cu , Pb , Ba и что степень гидратации значительна, если принять во внимание содержание гидроксила; число собственных молекул воды мало, исключая мартозит, для которого, однако, известны метаформа I, образующаяся на первых стадиях дегидратации с сохранением ромбической симметрии элементарной ячейки, и метаформа II, образующаяся при нагревании до 70°C при полном обезвоживании и имеющая уже моноклинную элементарную ячейку. Отношение $(\text{UO}_2) : (\text{SeO}_3)$ различно во всех известных минерах класса: $3 : 2$; $1 : 1$; $1 : 2$ и $1 : 3$. Среди синтезированных селенитов уранила наблюдают фазы с радикалами SeO_3 и Se_2O_5 , однако радикалы не подтверждены прямыми методами, а отношение $(\text{UO}_2) : (\text{SeO}_3)$ у синтезированных фаз также варьирует, принимая значения $3 : 2$; $1 : 1$; $2 : 3$ и $1 : 2$ [190].

Сопоставление метрик элементарных ячеек минералов позволяет предположить если не изоструктурность, то гомеотипию пар: 1) мартозита — гийеминита, сетки плоскостей спайности которых практически соизмеримы: $17,20 \times 6,98$ и $16,84 \times 7,08 \text{ \AA}$, а различия расстояния между этими плоскостями — $8,2 \times 2 \text{ \AA}$ для первого и $7,25 \text{ \AA}$ для второго — могут быть связаны со значительно большей гидратацией мартозита (10 молекул H_2O) в сравнении с гийеминитом (3 молекулы H_2O); 2) дерриксита — демесмекерита, сетки плоскостей спайности которых также соизмеримы: $5,57 \times 5,96$ и $5,63 \times 5,95 \times 2 \text{ \AA}$ при удвоении третьего параметра (сокращение этого параметра в демесмекерите связано со снижением симметрии до триклинической).

Кристаллохимическая характеристика природ

Минерал	Кристаллохимическая формула	Сингония
Мартозит: метаформа I метаформа II	Cu $[(\text{UO}_2)_4 (\text{SeO}_3)_4 (\text{OH})_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Ромбическая » Моноклинная
Дерриксит	Cu ₄ $[(\text{UO}_2) (\text{SeO}_3)_2 (\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромбическая
Демесмекерит	Pb ₂ Cu ₅ $[(\text{UO}_2)_2 (\text{SeO}_3)_6 (\text{OH})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Триклиновая
Гийеминит	Ba $[(\text{UO}_2)_3 (\text{SeO}_3)_2 (\text{OH})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Ромбическая

Кристаллохимическая характеристика при

Минерал	Кристаллохимическая формула	Сингония
Моктепумит Шмиттерит	Pb $[\text{UO}_2 (\text{TeO}_3)_2] = \text{PbUTe}_2\text{O}_8$ UO_2TeO_3	Моноклинная Ромбическая
Клиффордит Синтетический теллурит	$\text{U}^{IV}\text{Te}_3\text{O}_8$ $\text{U} (\text{TeO}_3)_3 = \text{UO}_2 \cdot \text{TeO}_7 = \text{UTe}_3\text{O}_9$	» Кубическая

Отмечаемая для селенитов совершенная спайность в одной плоскости может служить доказательством слоистого характера их кристаллических структур, что само по себе открывает возможность для образования политипных разновидностей, а существование мартозита и его метаформы II в двух различных сингониях при близости метрик элементарной ячейки свидетельствует о реализации этой возможности селенитами при упаковке уранильных слоев: мартозит — $17,20 \times 6,98 \text{ \AA}$, $16,4 = 8,2 \times 2 \text{ \AA}$; метаформа-II-мартозит — $16,90 \times 7,06 \text{ \AA}$, $8,05 \text{ \AA}$.

Таблица 30

ных селенитов уринала

Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				z	ρ , г/см ³	Литература
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β			
<i>Pnma</i> или <i>Pn2</i> ₁ <i>a</i>	16,40	17,20	6,98	—	3	4,4	[138]
	15,81 8,05	17,20 7,06	6,98 16,90	102°40'	—	—	—
<i>Pnm</i> ₂ или <i>Pnm</i> ₂	5,57	19,07	5,96	—	2	4,72	[139]
—	11,90 $\alpha=90^{\circ}11'$; $\gamma=91^{\circ}49'$	10,02	5,63	100°01'	1	5,45	[136]
<i>Pncm</i>	7,25	16,84	7,08	—	2	4,92	[225]

Таблица 31

родных и синтетических теллуритов уринала

Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				z	ρ , г/см ³	Литература
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β			
<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> <i>Pmab</i>	7,819	7,070	13,836	90°37,5'	2	4,51	[167]
	7,860	10,089	5,363	—	4	6,916	[168]
<i>Pa3</i>	11,371	—	—	—	8	6,76	[155, 169]
<i>Pa3</i>	11,370	—	—	—	8	—	[170]

Смежные слои в мета-II-форме смещены друг относительно друга, что снижает симметрию минерала до моноклинной

Термографические характеристики для природных селенитов уринала неизвестны.

10. ТЕЛЛУРИТЫ УРИНАЛА

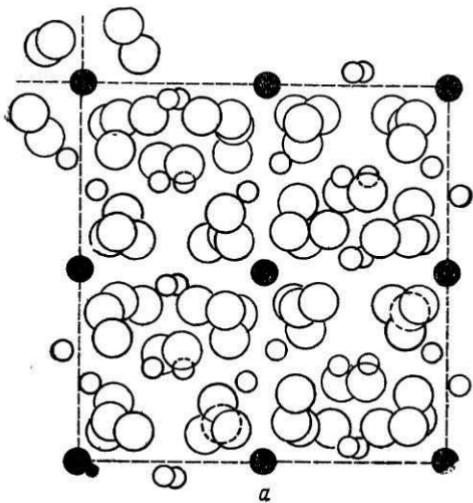
Описано три теллурита уринала. Два из них однозначно отнесены к соединениям U^{6+} и Te^{4+} — моктецумит и шмиттерит. Последний имеет синтетические аналоги в форме $UTeO_5$ [170].

и UO_2TeO_3 [191], что подтверждается индентичностью их порошковым и химического состава. Моктецумит — единственный пока «cationный» теллурит уранила. Кристаллическая структура его, судя по порошковой, индивидуальна, но не решена. Третий минерал — клиффордит — впервые описан как теллурит U^{4+} , однако последующий синтез фазы UTe_3O_9 , структурная идентичность ее с клиффордитом и решение структуры [170] синтетического аналога минерала позволяют и клиффордит рассматривать как теллурит уранила, состав которого отражает формула UTe_3O_9 . Кристаллохимические характеристики теллуритов уранила даны в табл. 31.

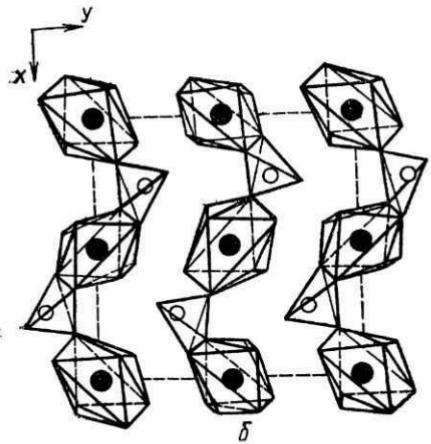
Кристаллическая структура. Кристаллическая структура UTe_3O_9 решена [170]. Кубическая элементарная ячейка велика ($a=11,371 \text{ \AA}$) и построена цепочками чередующихся (1:1) U -восьмивершинников и Te -тетраэдров, вытянутых вдоль оси x . Цепочки объединяются в трехмерный каркас «диортогруппами» (спаренные тетраэдры) Te_2O_7 , которые образуют «пористые» слои между U — Te -слоями. Ионы уранила двух типов, различающихся размерами координационных полизэдров при сохранении координационного числа равным 8. Наиболее интересными особенностями структуры являются: наличие в ней уранилионов с различной ориентировкой их осей, отсутствие обычных для уранильных соединений уранил-анионных слоев как автономных строительных единиц кристаллической структуры, а также то, что даже при условном выделении слоев, связкой их будут служить те же анионные группы, что и в слое. Можно считать, однако, основой структуры теллурита трехмерный каркас из анионных (теллуровых) полизэдров. Четырехвалентный теллур — самый крупный ($r_i=0,70 \text{ \AA}$) из комплексообразующих катионов, встреченных у минералов уранила, со свойствами, приближающими его к металлам, что и порождает индивидуальность строения теллуритов уранила.

На рис. 58 приведены, по данным работы [170], фрагменты кристаллической структуры UTe_3O_9 — синтетического аналога клиффордита в проекции на плоскость (001), строение уранил-теллуровых и теллуровых слоев и координационные полизэдры урана двух типов с указанием межатомных расстояний $\text{U}—\text{O}$. Расстояния $\text{Te}—\text{O}$ равны 1,78; 2,02; 2,15; 2,16; 2,55 и 2,82 \AA .

При ограниченности наших знаний о строении теллуритов уранила преждевременно говорить о возможности развития полиморфизма или политипии. Следует отметить «бездонность» кристаллических построек теллуритов и отсутствие предрасположения к гидратации, поскольку это единственная группа минералов уранила, в которой нет уранил-анионных слоев и, как следствие, нет спайности, а в решенной кристаллической структуре клиффордита ион уранила не выявляется так четко, как в других классах минералов уранила. С некоторой долей вероятности можно говорить о теллуритах как сложных окислах



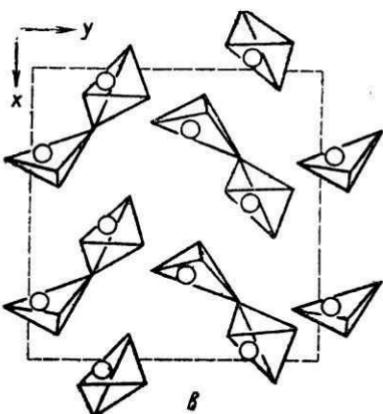
a



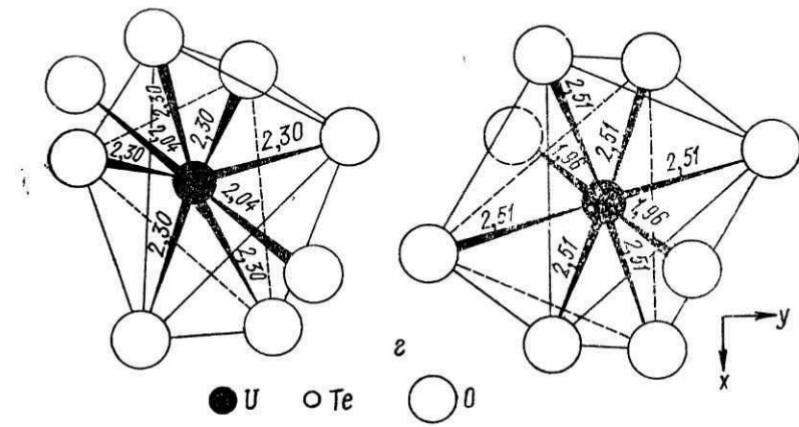
b

Рис. 58. Фрагменты кристаллической структуры синтетического аналога клиффордита [170]:
a — проекция структуры на плоскость (001); *b* — строение U-Te-слоев; *c* — строение Te-слоя; *g* — координация урана

a — проекция структуры на плоскость (001); *b* — строение U-Te-слоев; *c* — строение Te-слоя; *g* — координация урана



b



c

g

U^{6+} и Te^{4+} . Однако для выводов о кристаллохимии теллуритов урана еще явно не достает фактического материала.

11. МИНЕРАЛЫ УРАНИЛА СМЕШАННОГО АНИОННОГО СОСТАВА

Среди минералов уранила своеобразием состава выделяются два: шрекингерит и кокониноит [192]. Оба минерала имеют смешанный состав анионной части — первый является сульфокарбонатом, второй — сульфофосфатом.

Наиболее распространен шрекингерит — сульфокарбонат натрия и кальция, состав которого отражает формула $NaCa_2\{UO_2(CO_3)_3(SO_4)\}F \cdot 10 H_2O$. Кристаллическая структура минерала не решена. Определены лишь пространственная группа симметрии *Стмт* и размеры ромбической элементарной ячейки минерала: $a = 9,69 \text{ \AA}$, $b = 16,83 \text{ \AA}$, $c = 14,26 \text{ \AA}$.

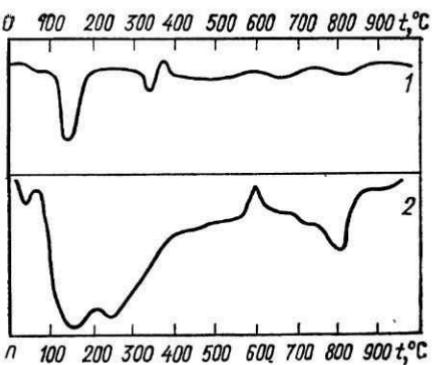
Как кристаллохимическую характеристику минерала следует отметить постоянство в его составе отношений $(UO_2) : (CO_3)$ и $(CO_3) : (SO_4)$, что позволяет говорить об отсутствии в шрекингерите простого замещения карбонатного аниона на сульфатный, об индивидуальной роли каждой из этих анионных групп в кристаллической структуре минерала. Шрекингерит обладает совершенной спайностью по плоскости (001), что свидетельствует о слоистом характере его кристаллической постройки. Линейная метрика уранил-карбонатного слоя шрекингерита $(4,85 \times 2 \text{ \AA})$ на $(4,21 \times 4 \text{ \AA})$ типична для карбонатов с отношением $UO_2 : CO_3 = 1 : 3$, что позволяет принимать за основу кристаллической структуры минерала именно уранил-карбонатный слой. Сильная люминесценция шрекингерита свидетельствует о присутствии в структуре уранил-аквакомплекса.

Рис. 59. Кривые ДТА минералов уранила смешанного анионного состава:

1 — шрекингерит [97]; 2 — кокониноит [192]

Кривая ДТА минерала индивидуальна (рис. 59).

Кокониноит — сульфофосфат железа и алюминия; его состав отражает формула $Fe_2Al_2(UO_2)_2(PO_4)_4(SO_4)(OH)_2 \cdot 20 H_2O$. Порошограмма и кривая ДТА (см. рис. 59) минерала индивидуальны. Данные о строении минерала пока отсутствуют. Минерал не люминесцирует из-за содержания в нем таких гасителей, как ионы железа и гидроксила. Сложный характер кривой ДТА обусловлен содержанием в минерале OH, H_2O и сульфат-ионов.



УРАНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Гамма урансодержащих минералов весьма широка и разнообразна — от простых окислов до глинистых минералов; при этом уран может находиться в минерале как в четырех-, так и в шестивалентном состоянии. Однако установление формы связи урана с минералом-носителем в ряде случаев не выходит за рамки гипотез и требует прямых и непосредственных объективных доказательств. Несомненным остается факт, отмеченный выше: входить в ту или иную кристаллическую структуру в качестве изоморфной примеси может только U^{4+} , не исключая возможностей иной формы нахождения элемента в минераленосителе. В то же время U^{6+} не склонен к изоморфным замещениям, и его связь с тем или иным минеральным образованием должна быть особой. Поскольку речь идет о вхождении урана в кристаллические структуры минералов, вопрос о формах его связи со структурой относится к области кристаллохимии, но скорее к кристаллохимии урана, чем к кристаллохимии минералов урана, к категории которых не могут быть отнесены глины, апатит и другие известные урансодержащие минералы.

1. УРАН КАК ИЗОМОРФНАЯ ПРИМЕСЬ

В качестве изоморфной примеси в минералы входит только U^{4+} , замещая торий и редкоземельные элементы, возможно, кальций. Наиболее распространено изоморфное вхождение U^{4+} в простые и сложные окислы, силикаты и фосфаты.

Простые окислы, в состав которых широко изоморфно входит U^{4+} , представлены церианитом и торианитом. В последнем случае реализуется непрерывный изоморфный ряд торианит — уранинит. Доказательством изоморфной смесимости в этом случае является постепенное уменьшение размера кубической элементарной ячейки торианита по мере замещения тория ($r_i = 1,02 \text{ \AA}$) на U^{4+} ($r_i = 0,97 \text{ \AA}$) от 5,62 до 5,48 \AA . Прямолинейный график такой зависимости (см. рис. 6) позволяет оценить содержание U^{4+} в торианите или отношение Th : U в минерале указанного изоморфного ряда.

Экспериментально на синтетических объектах доказано [20] существование изоморфного ряда CeO_2 — UO_2 (см. рис. 7); однако в единичных находках церианита в природе не выявляются

высокие содержания урана. Близость ионных радиусов U^{4+} и Ce^{4+} ($Ce^{4+}r_i = 0,94 \text{ \AA}$) имеет своим следствием сходство параметров элементарных ячеек чистого CeO_2 и $(Ce, U)O_2$.

Известно, что ZrO_2 существует в трех полиморфных модификациях: кубической со структурой типа CaF_2 — UO_2 , тетрагональной — производной по кубической, и моноклинной, представленной бадделиитом. Изоструктурность кубических форм окислов урана и циркония открывает возможность взаимных изоморфных замещений $U^{4+} \rightarrow Zr$, однако взаимная растворимость этих ионов весьма ограничена, о чем свидетельствует образование при синтезах сложных окислов с определенной стехиometрией, а не фаз переменного состава. Лишь при спекании при высоких температурах уран замещает цирконий в его простых окислах. Это вполне естественно, если учесть, что изоструктурная UO_2 кубическая форма ZrO_2 высокотемпературна. Наиболее устойчива в естественных условиях моноклинная ZrO_2 — бадделиит. Однако при химическом анализе бадделиита в нем не был обнаружен уран.

Сложные окислы, в которых наблюдается широкое изоморфное вхождение урана, замещающего катионы TR и Ca , представлены главным образом титантанталониобатами. Эта многочисленная группа довольно сложных по составу минералов, число которых трудно поддается определению из-за большей или меньшей обоснованности выделения в самостоятельные минеральные виды разновидностей, обогащенных тем или иным элементом. Общая кристаллохимическая формула минералов группы $A_xB_yO_z$, где B представлено Ti , Ta , Nb , а в A доминируют редкоземельные элементы. Последнее и создает предпосылки для изоморфного вхождения урана в кристаллические структуры титантанталониобатов, весьма разнообразных по своему строению и составу [18]. Анализ всей совокупности данных по строению титантанталониобатов позволяет выделить в них подобно силикатным постройкам, характеризующимся различным типом сочленения координационных полиэдров B , представленных (Ti, Ta, Nb) -октаэдрами, что приводит к формированию островных, колышевых, цепочечных, слоистых и каркасных структур. Сопоставление типа структуры (табл. 32) с содержанием в ней урана и других катионов \AA показывает, что фактором, определяющим широкое изоморфное вхождение урана в ту или иную кристаллическую структуру сложного окисла, является состав катионов группы A титантанталониобата. Ведущая роль при этом принадлежит редкоземельным элементам, содержание которых определяет образование богатых ураном разновидностей минерала, в то время как тип кристаллической постройки не оказывается избирательным для изоморфного вхождения урана. Изоморфное вхождение урана часто сопровождается замещением (Ta и Nb) на Ti , т. е. замещение идет по схеме $TR^{3+} + (Ta, Nb)^{5+} \rightarrow U^{4+} + Ti^{4+}$. Однако не исключено

образование при вхождении урана дефектных (дырочных) структур типа $4\text{TR}^{3+} \rightarrow 3\text{U}^{4+} + \Delta$, доказательством чего служит уменьшение размеров элементарных ячеек при повышении содержания урана. Так, в группе перовскита параметр элементарной ячейки a сокращается от 3,90 до 3,80 Å, в группе пирохлора a уменьшается от 10,42 Å для собственно пирохлора до 10,25 Å для титанбетафита с содержанием UO_2 до 20 мас. %.

Таблица 32

Сопоставление структурного типа титантанталониобата с содержанием в нем урана и составом катионов

Структурный тип	Минерал	Состав катионов	Содержание урана, мас. %.
Островной Кольцевой Цепочечный Слоистый	Фергюсонит	TR (Y) Al	До 2,56
	Симпсонит	Mg, Fe, Mn, Co	—
	Синтетические	Fe, Mn, Mg, Sn	—
	Колумбит-танталит	Fe, TR (Y)	До 28
	Самарскит	Sb ³⁺ , Bi ³⁺	—
	Стибиотанталит, стибиоколумбит	Sn	—
Каркасный	Торолит	TR (Y), Ca	До 19,5
	Эвксенит	Fe, Al, Cr	—
	Ильменорутил	Fe, Mn	—
	Тапиолит-моссит	Ca	—
	Группа перовскита:	TR	До 0,2
	Перовскит	TR	До 3,13
	Лопарит	Ca, Na, TR	До 20
	Дизаналит	Ca, TR (Ce)	До 3,6
Группа пирохлора			
Эшинит			

Следует отметить, что сам факт содержания урана в титантанталониобатах делает структуру неустойчивой: чем выше содержание урана (или чем древнее минерал), тем глубже процесс метамиктного изменения минерала. В пределе метамиктизация, сопровождаемая процессом окисления урана, ведет к разрушению титантанталониобата и формированию по нему вторичных минералов: металопарита, Ca-самарскита, анатаза, урининита и других минералов, появление которых определяется составом исходного титантанталониобата.

Среди силикатов, как и среди окислов, наиболее широко развито изоморфное замещение ураном тория, о чем свидетельствует существование непрерывного изоморфного ряда торит — коффинит (см. рис. 18), реализуемого на базе кристаллической структуры тетрагональной модификации ThSiO_4 . Изоморфизм на основе моноклинной модификации силиката тория — хеттонита уже более сложен, и замещение тория на U^{4+} в структуре хеттонита сопровождается вхождением TR и PO_4 , что представляет минерал чералит ($\text{Th}, \text{U}, \text{TR} (\text{Si}, \text{P})\text{O}_4$, намечая моно-

клиинный ряд от хеттонита к монациту: $\text{ThSiO}_4 \rightarrow \text{TRPO}_4$, где $\text{TR} = \Sigma \text{Ce}$.

Относительно высоким содержанием урана характеризуются минеральные виды, обогащенные редкоземельными элементами. По содержанию урана силикаты, исключая силикаты тория, условно можно разделить на две группы: с содержанием урана более 1 % и с содержанием, определяемым долями процента. Первую группу представляют минералы группы циркона, разновидность которого — ямагутит (Япония) — содержит 2 % U_3O_8 , минералы группы бритолита (структурные аналоги апатита), содержащие до 2 % U_3O_8 , гадолинит (до 0,90 % UO_3), иттриалит (до 3,9 % UO_3), таленит (до 1 % UO_3), стилвеллит (до 1 % U_3O_8). Менее богаты изоморфным ураном минералы группы эпидота-ортита (до 0,1 % U_3O_8), перрьеерита-чевкинита (до 0,15 % U_3O_8), ринкита-ринколита (до 0,33 % U_3O_8).

Обращают на себя внимание два факта: во-первых, уран входит изоморфно в силикаты, богатые редкоземельными элементами; во-вторых, уран содержится в значительных количествах, определяемых в процентах, в ортосиликатах. За исключением минералов группы иттриалита-таленита, диортосиликаты допускают в свою кристаллическую структуру урана в количествах, измеряемых десятыми долями процентов по массе. Следует отметить, что и содержание TR_2O_3 в ортосиликатах также значительно выше, чем в диортосиликатах (40—70 % против 20—40 %), т. е. относительное увеличение содержания редкоземельных элементов облегчает изоморфное вхождение урана в кристаллическую структуру силиката.

Фосфаты являются еще одной группой минералов, кристаллическая структура которых допускает изоморфное вхождение U^{4+} . Однако число таких минералов весьма ограничено. С уверенностью можно говорить об изоморфном вхождении урана только в ксенотим (до 4 % UO_3) и монацит (до 4 % U_3O_8). Ксенотим изоструктурен с коффинитом, что создает предпосылки для образования изоморфной серии $\text{YPO}_4 - \text{USiO}_4$. Вхождение урана в структуру ксенотима сопровождается повышением содержания SiO_2 при корреляции содержаний Y^{3+} и U^{4+} , что свидетельствует о реализации замещения по схеме гетеровалентного изоморфизма: $\text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+}$. Монацит не имеет структурного аналога среди минералов урана, но изоструктурен с моноклинной модификацией силиката тория — хеттонитом. Приуроченность урана к разностям монацита, обогащенным торием, свидетельствует о посредничестве последнего при изоморфном вхождении урана в монацитовую структуру.

Рассмотрев экспериментальные данные по изоморфному вхождению U^{4+} в кристаллические структуры «неурановых» минералов, следует отметить, что «масштабы» его убывают от случая $\text{U}^{4+} - \text{Th}^{4+}$ через $\text{U}^{4+} - \text{TR}^{3+}$ к весьма ограниченному случаю $\text{U}^{4+} - \text{Ca}$. Хотя ионные радиусы U^{4+} и Ca^{2+} предельно близ-

ки, различия в зарядности ионов и строении их электронных оболочек определено затрудняют их взаимозамещение, требуя в то же время компенсации значительного изменения заряда. В роли компенсаторов в титантанталониобатах выступает титан, в фосфатах — кремний по схемам: $\text{CaTa}_2\text{—UTi}_2$, $\text{TRP}\text{—USi}$. Как правило, U^{4+} входит в структуру минерала, сопровождая TR и Th . Чем богаче минерал редкими землями, тем выше допустимые содержания в нем урана. Однако далеко не все минералы TR и Th принимают изоморфную примесь урана. Круг таких минералов ограничен окислами, силикатами (предпочтительно ортосиликатами) и отдельными представителями фосфатов. Широко распространенные карбонаты, фторкарбонаты, силикаты редкоземельных элементов практически не содержат урана, что связано с особенностями как их кристаллического строения, так и условий их образования. О форме нахождения U^{4+} в чисто кальциевых, не содержащих редкоземельных элементов минералах (апатит, повеллит, кальцит) речь пойдет ниже. Предпочтительность ортосиликатов для изоморфного вхождения в их структуру урана может быть объяснена большей мобильностью такого рода построек в сравнении с каркасными структурами с той или иной вязью SiO_4 -тетраэдров, подобно тому, что наблюдается в группе урановых слюдок, при спосабливающих к изменению размера межслоевого катиона легче, чем спилклаты уранила со связанными полиздрами.

2. УРАН КАК МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРИМЕСЬ

При относительно высоких содержаниях урана в широком кругу природных образований, таких, как битумы или слоистые силикаты, рентгенограммы или ИК-спектры поглощения позволяют обнаружить примесь самостоятельной минеральной фазы урана — окисла, силиката. При низких содержаниях урана, близких к кларковым, эти методы не дают прямого ответа, поскольку возможны как равномерное распределение элемента по объему минерала-носителя, являющееся свидетельством его изоморфного вхождения, или сорбции урана теми или иными неурановыми минералами, так и выделения его самостоятельной минеральной фазы в состоянии высокой степени дисперсности. И в том, и в другом случае традиционные методы анализа — рентгенография, ИК-спектроскопия — не позволяют выявить уран и оценить характер его связи с матрицей из-за низкой концентрации урана или высокой степени дисперсности возможных его минеральных образований. Как обычная, так и осколочная радиография дает представление о пространственном распределении урана, о приуроченности его к определенным минералам, кристаллам, зонам роста последних, но не дает информации о форме нахождения самого урана в матрице. Перспективными представляются в этом случае два метода —

электронная микроскопия с микродифракцией и люминесценция.

Сорбция урана неоднократно отмечалась исследователями как одна из форм существования урана в неуранных минералах, как одна из форм его накопления, способная привести со временем к образованию самостоятельных минералов урана. По литературным источникам известно, что сорбентами урана являются слоистые силикаты, фосфориты, бокситы, гидрослюды, гидроокислы титана, железа, опалы. Установлено [73], что содержание урана в подобного рода образованиях пропорционально содержанию воды, что со временем в глинах образуются силикаты урана, что сорбция не требует насыщенных ураном растворов и что метаморфизм ведет к дегидратации и даже отторжению урана. В. Г. Мелков и Л. Ч. Пухальский [55] также отмечали повышенные содержания урана в фосфоритизированных остатках костей скелетов, в фосфатах кальция и глинах (дисперсное силикатное вещество). Таким образом, установлено, что концентрация урана связана с повышенным содержанием воды, но не приводит к прочному закреплению урана на твердой фазе. Образуется и существует аквакомплекс уранила, что подтверждается данными люминесцентного анализа. Слоистые силикаты, гидрогётит, опалы имеют достаточный запас воды в форме как H_2O , так и OH , которые или входят в их кристаллическую постройку как компоненты, или занимают межслоевое пространство (гидрослюды, монтмориллонит) и необходимы для закрепления уранила, стремящегося окружить себя в экваториальной плоскости группами OH или даже молекулами H_2O с образованием аквакомплекса; последний и способен обнаруживать люминесценцию даже при низких его содержаниях. Связь захваченного уранила с аквакомплексом показана ниже на примере синтетических повеллитов [21]. Обезвоживание ведет к разрушению аквакомплекса и потере веществом способности люминесцировать.

Непосредственным доказательством приуроченности урана к глинистым минералам служит выявленная с помощью электронной микроскопии концентрация урана в краевых частях глинистых частиц (рис. 60). Отмечается сорбция урана гидроокисьами железа по типу глинистых образований.

Особого внимания заслуживает уран в апатите и в костных остатках. Широко известна приуроченность урана к костям скелетов рыб, древесным окаменелостям и апатитам (к последним как неорганической составляющей костных остатков, так и в минеральной форме). Для апатитов до сих пор принимается как наиболее вероятная гипотеза изоморфное вхождение урана в структуру минерала по схеме $2 Ca^{2+}—U^{4+}$. Изучение вещественного состава костных остатков показывает, что их основными компонентами являются органическое (углистое) вещество и апатит как неорганическая составляющая. С последней, в све-

те упомянутой выше гипотезы, и связывают обычно уран как изоморфную примесь. Неполнота, во всяком случае определенная трудность извлечения урана из руд этого типа, являлась косвенным свидетельством в пользу такой гипотезы. Действительно, для того чтобы извлечь изоморфный уран, надо разрушить, «растворить» неорганическую апатитовую составляющую, в то время как глины легко отдают уран растворам.

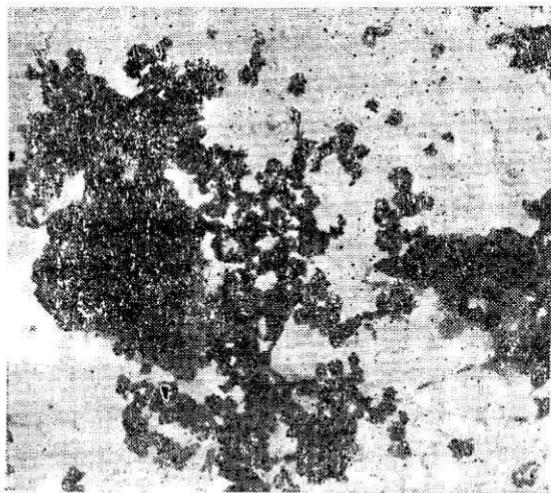


Рис. 60. Микроавторадиография урансодержащей глины (электронно-микроскопический снимок, увел. 25 000)

Однако такая гипотеза должна допускать либо формирование апатита в присутствии урана, либо замещение кальция в уже раскристаллизованном минерале: тогда уран, привнесенный растворами в форме уранил-иона, должен восстановиться в присутствии органического вещества до менее подвижного четырехвалентного состояния и войти в структуру апатита. Относительно низкие содержания урана как в костных остатках, так и в апатитах практически исключают выявление его как изоморфной примеси методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Более того, обычный для минералов группы апатита широко развитый изоморфизм в катионной части и анионном комплексе — $\{(PO_4) \rightarrow (SiO_4)\}$ — (VO_4) — $(SO_4)\}$ и $\{F—Cl—OH—CO_3\}$ значительно изменяет параметры элементарной ячейки и степень порядка в кристаллической структуре, что практически исключает выявление изоморфной примеси урана при низком содержании его по структурным параметрам.

Однако выяснение формы связи урана с компонентами руды, определение минерала, с которым уран связан, остаются вопросом не только научным. Это важно для поисковых и технологических работ, направленных на повышение степени извлечения урана, на разработку оптимальных, обоснованных схем переработки руды.



Рис. 61. Электронно-микроскопический снимок кости ископаемой рыбы с выделением кубических кристалликов окисла урана в порах (а, увел. 24 000). На микродифракции (б) — порошкограмма UO_2

Успешной оказалась попытка прямого наблюдения за формами нахождения урана в руде методами электронной микроскопии с привлечением микродифракции как средства диагностики минеральных форм и микрорадиографии как средства выявления пространственного распределения урана в объекте. Объектами исследования являлись различные части скелета ископаемых рыб и апатиты осадочного происхождения промышленных (с более высоким содержанием металла) и непромышленных (с низким — сотые доли процента — содержанием) месторождений.

Электронно-микроскопические снимки костей (рис. 61) четко показывают выделение радиоактивной фазы в порах костей, а микродифракция позволяет диагностировать эту фазу как кубическую типа UO_2 . Кроме того, в осадочных апатитах обнаруживаются тончайшие включения урановой слюдки типа отенита-метатенита и сорбция урана в краевых частях слоистых неурановых силикатов. Трудность извлечения урана в таких случаях связана с высокой степенью дисперсности урановых фаз и консервацией их в порах и на дефектах структуры, что требует повышенной диспергации руд для более полного извлечения урана.

Определенный интерес для оценки форм вхождения урана представляет кристаллохимическое изучение синтетических

урансодержащих повеллитов, выполненное на материале, представленном И. Г. Жильцовой и Л. Н. Карповой, и ряда природных урансодержащих повеллитов. К сожалению, низкие содержания урана в последних (доли процента) не позволили рентгенографически оценить все виды изоморфного вхождения элемента в минерал. Известно, что на основе кристаллической структуры повеллита реализуется замещение кальция и молибдена. При замещении кальция на больший катион увеличиваются оба параметра элементарной ячейки, замещение молибдена на вольфрам ведет к увеличению a и сокращению c . Предполагаемое замещение $2 \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ должно вести к уменьшению параметров. Замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ исключено. А. А. Черников и др. [99] на основании изменения интенсивности отражений порошкограмм вульфенитов (структурный тип повеллита) допускают замещение $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_4^{2-}$.

Исследовавшиеся синтетические повеллиты получены двумя путями: 1) обработкой синтетического повеллита 0,1%-ным раствором азотнокислого урина в течение различного времени (1—3 месяца) и в автоклаве (13 ч, 250°С); 2) введением урана в раствор в процессе синтеза повеллита также при различном времени выставивания (1—3 месяца). Обращала на себя внимание концентрация урана в твердой фазе, превышающая его содержание в растворе. Симметрия синтезированных минералов не изменялась, но наблюдалось размытие отражений рентгенограмм на больших углах (более 30° θ). Прецизионное определение параметров элементарных ячеек синтезированных повеллитов обнаруживает следующие факты: 1) вариации параметров элементарных ячеек безурановых и урановых повеллитов при изменении хода синтеза или некоторых его условий — a в пределах 0,010 Å, c в пределах 0,020 Å; 2) зависимость параметров от содержания урана отсутствует; 3) прокаливание содержащих уран и безурановых повеллитов уменьшает параметры их элементарных ячеек до стандартных для чистого повеллита: $a=5,225$ Å, $c=11,432$ Å; 4) при содержании урана более $2 \cdot 10^4$ г/т прокаливание ведет к потере воды и образованию U_3O_8 ; 5) повеллиты с высоким содержанием воды отличает размытость рефлексов их рентгенограмм; прокаливание ведет к четкости рефлексов, которую связывают с потерей H_2O .

Наблюдаемые явления позволяют считать, что изоморфно уран в структуру минерала не входит, а связан с аквакомплексом, разрушение которого ведет к обособлению урана в самостоятельную фазу. Параметры элементарной ячейки минерала определяются содержанием в нем воды: поскольку ее потеря изменяет структурные параметры минерала, она может рассматриваться как кристаллизационная. Можно допустить замещение в структуре минерала соизмеримых комплексов $4\text{H}_2\text{O}-\text{MoO}_4$, что при нейтральности 4 молекул H_2O должно сопрово-

ждаться «вычитанием» кальция из некоторых его позиций и в целом вести к ослаблению интенсивности определенных рефлексов рентгенограмм. Наблюдаемый факт ослабления интенсивности рефлексов свидетельствует об отсутствии каких-либо замещений катионов на уран, так как это повело бы к обратному явлению — усилению интенсивности рефлексов.

Следовательно, нахождение уранил-иона в растворе в процессе минералообразования или привнос его ведет к захвату минералом с образованием аквакомплекса. Старение последнего сопровождается обезвоживанием и образованием самостоятельных минеральных фаз урана.

Таким образом, можно констатировать: если вхождение U^{4+} как изоморфной примеси требует вполне определенных кристаллических построек и присутствия в структуре тория и редкоземельных элементов, то условием вхождения урана как механической примеси, главным образом уранила, является присутствие в минерале воды в различных ее проявлениях для образования уранил-аквакомплекса. Это относится не только к слоистым силикатам, обогащенным водой различного типа, но и таким минеральным фазам, как, например, повеллит, апатит, кальцит. Старение аквакомплекса может привести к образованию самостоятельных минеральных фаз в форме субмикроскопических выделений вторичных урановых минералов, а в восстановительных условиях (присутствие органических веществ или фаз Fe^{2+}) — в форме окислов урана типа уранинита или силикатов типа коффинита, что выявляется с помощью электронной микроскопии и микродифракции.

3. УРАН В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ

Роль и место урана в органическом веществе заслуживают особого рассмотрения прежде всего потому, что широко известны концентрации в нем урана и его роль восстановителя и «осадителя» (путем перевода U^{6+} в менее растворимые формы U^{4+}). Однако вопрос о форме и характере связи урана с органическим веществом остается в определенной мере открытым из-за отсутствия прямых экспериментов, демонстрирующих эту связь. К изучению урансодержащих (углеродистых) веществ привлекается целый комплекс химических, а в последнее время главным образом физических методов.

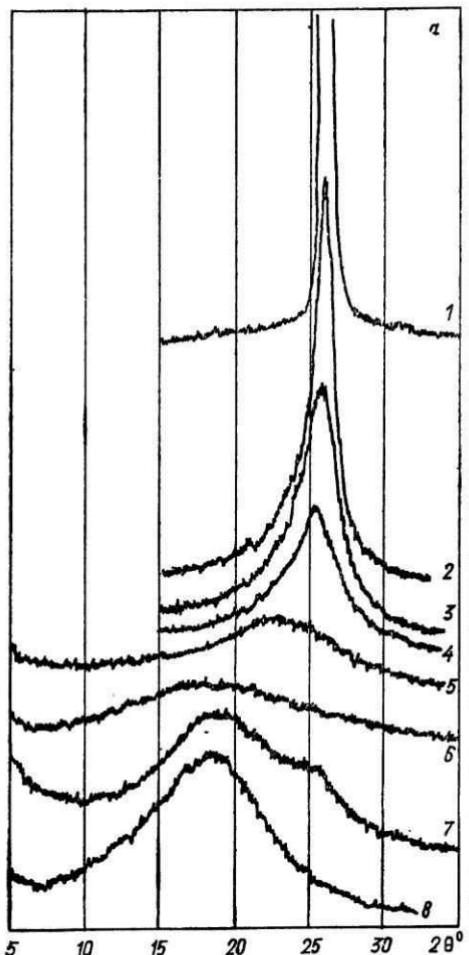
Широкое привлечение к изучению строения битумных образований, в том числе образований урансодержащих, методов рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии с микродифракцией и микroradiографией позволило выявить ряд особенностей и закономерностей изменения их строения, обусловленных контактом битумного вещества с ураном.

Прежде всего следует отметить, что если содержание урана в органическом веществе составляет $5 \cdot 10^3$ г/т и более, то даже

такие относительно малочувствительные методы, как рентгенография и ИК-спектроскопия, как правило, обнаруживают присутствие самостоятельных минеральных фаз урана — простых окислов или коффинита. При более низком содержании урана названные методы фиксируют лишь изменения (разрушения) органического вещества, рассматриваемые как его окисление. «Невыявленность» же самостоятельных урановых фаз часто позволяет без каких-либо прямых доказательств говорить о том, что при механической, примесной природе «основной» части урана в органических образованиях имеет место и другая форма связи, более прочная, обусловленная формированием уран-органических соединений, и что «... уран в битумах связывается с реакционно-способными группами органической системы — карбонильными, карбоксильными и т. д. ...», и что «... в твердых битумах могут присутствовать ураноганические соединения, которые обладают большой прочностью и сохраняются в органической системе вплоть до полного ее разрушения» [73, с. 55].

Исследования органических образований, проведенные Л. С. Солнцевой, Е. Г. Умновой и В. Т. Дубинчуком, позволяют сделать несколько иные выводы относительно характера связи урана с органическим веществом. Известно, что уран может содержаться как в ароматическом, в различной степени графитизированном, углеродистом соединении, так и в алифатическом в большем или меньшем количестве. Наблюдения показывают, что в присутствии урана ароматические образования практически не претерпевают изменений, их дифрактограммы и ИК-спектры поглощения остаются достаточно четкими, а некоторое расширение дифракционных рефлексов или полос поглощения скорее коррелирует со степенью дисперсности или разупорядоченности структуры, чем с содержанием в них урана. На рис. 62, а кривыми 1—4 представлены участки дифрактограмм этого типа образований. Органические образования алифатического ряда (битум-керит, асфальтит) существенно изменяются при контакте с ураном, как бы разрушаются: их дифрактограммы выполняются, свидетельствуя о потере кристалличности даже в «ближнем порядке» и, наконец, об аморфизации вещества (кривые 5—8); размывается и ИК-спектр этих веществ.

Результаты электронно-микроскопического исследования керитов, содержащих уран, приведены на рис. 62, б: реплика скола в нижней своей части представляет керит, не содержащий урана (плотное образование с раковистым сколом); в верхней части — керит, содержащий уран в форме кристаллитов окисла урана (извлечение на реплику позволило провести их микродифракционную диагностику); органическое вещество сильно изменено, аморфизовано, разрыхлено. Эти наблюдения позволяют говорить о разрушающем влиянии урана на органическое вещество алифатического ряда и о концентрации урана в фор-



ме субмикроскопических кристаллитов самостоятельной минеральной фазы даже при низких его содержаниях, близких к кларковым. Урановая фаза в ряде случаев представлена силикатом — коффинитом. Электронная микроскопия позволяет наблюдать образование этого минерала по полностью окисленному аморфизованному окислу урана, находящемуся в контакте с органическим веществом. Очевидно, что привноса кремнезема недостаточно для образования коффинита, необходимо еще восстановление урана. Наблюдения этого процесса демонстрируют роль органических образований как восстановителей. Однако подобная концентрация наблюдается не всегда, и некоторая часть урана остается рассеянной. Выявление характера распределения урана в органическом веществе обеспечивает в этом случае применение электронной микроавторадиографии.



Рис. 62. Влияние урана на битумы:

a — дифрактограмма (1—4 — ароматические образования с ураном и без урана; 5—8 — алифатические образования с максимальным содержанием урана (6) и без урана (8), данные Е. Г. Умновой; *b* — электронно-микроскопический снимок реплики керита; в верхней части снимка — керит, содержащий в механической примеси уранит, в нижней — не содержащий урана (увелич. 24 000, данные В. Т. Дубинчука)

* * *

1. Формой вхождения U^{4+} в урансодержащие минералы является изоморфное замещение ураном тория и редкоземельных элементов при практически полном отсутствии замещения кальция или механическая примесь самостоятельных минеральных фаз, главным образом окислов (уранинита) и силикатов (коффинита).

2. Формой вхождения U^{6+} (уранил-иона) в урансодержащие минералы является захват последними урансодержащего аква-комплекса, сорбция на гидратированных и активных поверхностях. Старение аквакомплекса (метаморфизм) ведет к формированию самостоятельных минеральных фаз — урановых слюдок, силикатов уранила, а в восстановительных условиях — уранинита и коффинита, присутствующих в минерале-носителе как механическая субмикроскопическая примесь.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ УРАНА

Кристаллохимический анализ пока очень неполных экспериментальных данных о строении минералов урана позволяет, однако, выявить ряд общих закономерностей, которым подчиняется строение минералов урана и которые определяют их индивидуальность, свойства, родство или различие.

1. Кристаллохимически принципиально различны минералы U^{4+} и U^{6+} , образующего, как правило, ионы уранила; причиной этого различия является индивидуальность свойств этих ионов, следствием — отсутствие их изоморфных взаимозамещений. U^{6+} в структурах минералов U^{4+} неприемлем в такой же мере, как и обратное явление. Наблюдаемый в этих структурах ион U^{6+} является результатом окисления или самоокисления U^{4+} , а его присутствие ведет к нарушениям, искажениям исходной структуры минерала вплоть до ее полного разрушения, что и наблюдается на простых окислах урана. U^{4+} в минералах уранила встречается только в форме механической примеси самостоятельных минералов; примером может служить высокодисперсный уранинит в темно-зеленом отените. Исключением пока является только янтинит, форма нахождения в котором U^{4+} еще не уточнена.

2. Минералы U^{4+} характеризует высокая степень неустойчивости, причиной которой являются радиоактивный распад и окисление (самоокисление) урана, следствием — диспергация и разрушение или метамиктизация минералов.

Окисление и разрушение более четко проявлены простыми и сложными окислами урана, метамиктизация — силикатами урана. Радиоактивный распад урана имеет своим следствием появление в структуре окисла катионных дырок (возникающий радиогенный свинец не остается в структуре минерала, а выносится в межблоковое пространство, в котором накапливаются, таким образом, дефекты — чужеродные атомы металлического свинца) и самоокисление U^{4+} кислородом, освободившимся при создании катионной дырки; появившийся в результате этого в структуре U^{6+} сначала смешает со своих позиций ионы кислорода в стремлении образовать уранил-ион; при накоплении U^{6+} выносится из структур. Концентрация катионных вакансий, дефектов и смешение ионов приводят к диспергации вещества, предупреждая (предваряя) переход его в метамиктное состоя-

ние, потенциальная энергия которого (запас энергии Вигнера) расходуется на создание высокодисперсных образований.

Те же явления в силикатах проявлены менее четко, вероятно, из-за более сложного состава этих минералов и меньшего содержания в них урана. При относительной молодости силиката урана наблюдается его переход в метамиктное состояние, при длительном существовании процессы разрушения начинают превалировать.

3. Наблюдение высокодисперсного уранинита (настурана) с предельно малыми параметрами элементарной ячейки, а также синтез уранинита с параметром a , возрастающим во времени в процессе синтеза в восстановительной среде, свидетельствуют о возможности образования дефектных (дырочных) структур в серии простых окислов урана, что, в свою очередь, может являться причиной снижения параметра a .

4. Простые окислы урана существуют только в одной структурной форме — кубической типа CaF_2 — при значительной вариации кислородного коэффициента, что позволяет выражать их состав не только как UO_x , но и в целочисленных коэффициентах, соответствующих составу конкретных синтетических окислов. Однако аналогия только стехиометрическая, но не структурная. Более того, вынос U^{6+} и свинца из кристаллической структуры окисла, их накопление ведут к образованию вторичных минералов — гидроокислов уранила, кристаллического свинца, ураната свинца, высокая степень дисперсности выделения которых не позволяет отделить их от первичного окисла и даже фиксировать их рентгенографически. Учитывая это, приходится делать вывод, что химический анализ природного окисла не относится к мономинеральной фазе, а установленное при этом содержание U^{6+} и свинца не может рассматриваться как компонент простого окисла. Их содержание является лишь свидетельством измененности первичного окисла урана.

5. Простые окислы стабилизируются изоморфными примесями Th и TR , препятствующими окислению и диспергации окислов.

6. Неустойчивость, связанная с окислением урана, свойственна и сложным окислам U^{4+} и молибдена (седовит, моурит), которые крайне редки и относительно быстро разрушаются в окислительных условиях.

7. Титанатам U^{4+} свойственна метамиктизация, т. е. переход в разупорядоченное, стеклообразное состояние, чему способствует стремление U^{6+} и Ti^{4+} к образованию уранильных и титанильных групп и что, вероятно, в свою очередь, и делает минерал более терпимым к замещению U^{4+} на U^{6+} . Процесс метамиктизации способствует гидратации минералов, что ведет к их разрушению с образованием простых окислов и гидроокислов основных компонент. Прокаливание метамиктных, но не разрушенных силикатов и титанатов урана восстанавливает (рекрис-

таллизует) их кристаллическую структуру, но не рекристаллизует аморфизованных окислов урана.

8. Кристаллическое строение минералов U^{6+} определяется прежде всего свойствами уранил-иона. Сильнейшие ковалентные связи U^{6+} с двумя атомами кислорода в значительной степени нейтрализуют их, создавая комплексный ион UO_2^{2+} — ион уранила, лиганда которого приурочены к экваториальной плоскости, т. е. четко проявляется стремление к созданию слоистых структур. Именно слоистый характер кристаллических структур типичен для минералов уранила. Основной строительной единицей структуры является уранил-анионный слой, который может быть электронейтральным — и тогда структура проявляет стремление к разупорядочению, или иметь заряд — и тогда между уранил-анионными слоями располагается компенсирующий этот заряд межслоевой катион. Как между электронейтральными, так и между заряженными слоями в качестве единственной или дополнительной к катионной связки появляются молекулы межслоевой воды. Такова общая схема построения минералов уранила.

Строение уранил-анионного слоя определяется прежде всего координацией уранила теми лигандами, с которыми он связан в экваториальной плоскости, их типом и числом. В природных соединениях лигандами являются ионы гидроксила и кислорода или как самостоятельные анионы (гидроксили), или как компоненты комплексных анионов PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , $V_2O_8^{6-}$ и др.

«Однотипность» окружения имеет своим следствием относительное однообразие координации уранила в плоскости при координационных числах 4, 5, 6. Окружение уранил-иона стремится к компланарности, при этом наибольшую стабильность должно обеспечивать координационное число уранила в слое, равное 5, так как только в пентагоне ионы кислорода, располагаясь в одной плоскости, находятся на оптимальном расстоянии друг от друга. Число 4, встреченное только в группе урановых слюдок (синтетические фазы не рассматриваются), ведет к образованию относительно рыхлых структур; стремление структур к уплотнению порождает образование полиморфных модификаций слоя, наибольшее распространение которых выявлено среди фосфатных и арсенатных урановых слюдок, в то время как координационное число 5 делает уранил-анионный слой более стабильным, и среди силикатов или ванадатов более развита политипия, нежели полиморфизм. Число 6 и создаваемый ионами кислорода полизэр слишком велики для U^{6+} , вследствие чего ради взаимного сближения и увеличения стабильности структуры ионы O^{2-} отходят от экваториальной плоскости вверх и вниз, образуя вокруг уранила гофрированное кольцо. Такое окружение наблюдается в карбонатах и гидроокислах, создающих псевдогексагональность их уранильного слоя, одна-

ко в последнем случае не исключается также пентагональная координация. Необходимость последней очевидна для катионных гидроокислов, когда удержание катиона обусловливается зарядом слоя: замещение OH^- на O^{2-} создает заряд слоя, а замещение пары OH^- на O^{2-} ведет к более стабильной пентагональной координации. Для изменения заряда слоя требуется изменение отношения в нем $\text{O}:\text{OH}$ в экваториальном окружении уранила, что должно вести к полиморфным преобразованиям уранил-анионного слоя.

Таким образом, координация уранила в уранил-анионном слое определяет устойчивость слоя или его мобильность, выражающуюся в образовании его полиморфных модификаций в пределах одного класса симметрии или в изменении симметрии и параметров слоя.

Строение уранил-анионного слоя определяется не только координацией уранила, но и соотношением в составе слоя уранила и анионных групп — $(\text{UO}_2) : (\text{AO}_4)$. Практически во всех классах природных соединений уранила можно выделить три группы минеральных образований, различающихся этим соотношением, которое определяет не только строение слоя, но и свойства минералов: I группа минералов с отношением $\text{UO}_2 : \text{AO}_4 > 1$ (как правило, это отношение равно $3:2$); II группа минералов с отношением $\text{UO}_2 : \text{AO}_4 = 1:1$; III группа минералов с отношением $\text{UO}_2 : \text{AO}_4 < 1$.

В пределах каждого класса минералов уранила эти группы совпадают с выделяющимися кристаллохимическими группами изоструктурных или гомеотипных минералов. Исключением являются карбонаты уранила, среди которых даже при одинаковом уранил-анионном соотношении существуют две кристаллохимические группы различных по своему строению минералов.

Наиболее стабильны и распространены в природе соединения уранила, состав слоев которых отвечает отношению $(\text{UO}_2) : (\text{AO}_4) = 1:1$, (слой типа « $1:1$ »). Это подтверждается преобладанием урановых слюдок с этим отношением над фосфатами и арсенатами групп фосфуранилита и трёгерита, уранофанаказолита — над силикатами групп виксита и соддита. Исключением является наиболее распространенный из молибдатов — иригинит с отношением $(\text{UO}_2) : (\text{MoO}_4) = 1:2$.

Заряд слоя « $1:1$ » и его строение даже при сохранении отношения $1:1$ не остаются постоянными. Для P-, As-, V- соединений заряд слоя равен —1, для силикатов —2, что требует компенсации межслоевым катионом (см. ниже). Строение слоя определяет характер сочленения уранила с анионной группой. Так, в фосфатах и арсенатах группы урановых слюдок полизэры уранила не связаны друг с другом непосредственно, а с анионным полиздром AO_4 делят лишь по одному иону кислорода, что делает элементы слоя более «подвижными», приспособ-

ленными к изменению условий образования, к катиону, гидратации и т. п. В силикатах, ванадатах и молибдатах в слое полиэдры уранила делят ребро своих пентагональных координационных полиэдров как с соседней уранильной группой, так и со своей анионной группой, что несомненно упрочняет слой, делает его менее подверженным полиморфным превращениям. Для такого рода слоистых образований более характерна полигипия — изменение в упаковке однотипных слоев, что иллюстрируют уранофан-склодовскит-казолит, Ca—Na-ураномолибдаты, тюямуниит-карнотит. Большая подвижность слоя открывает доступ большему числу типов катионов в межслоевое пространство, что демонстрируется большим числом минеральных видов урановых слюдок, различному количеству и характеру воды, о чем пойдет речь ниже.

Соединения уранила, состав слоя которых имеет отношение $(\text{UO}_2) : (\text{AO}_4)$, отличное от единицы, более редки и, вероятно, менее устойчивы. Наиболее распространены такие отклонения отношения от единицы у сульфатов и карбонатов, т. е. минералов наименее устойчивых.

Минералы, у которых состав уранил-анионного слоя отвечает отношению $(\text{UO}_2) : (\text{AO}_4) > 1$, также редки. Среди них выделяются бескатионные и катионные образования. Для бескационных характерно уранил-анионное отношение 3:2 (слой типа «3:2», для соддиита — «2:1»), что приводит к электронейтральности слоя, слабой связи между слоями, высокой дисперсности и неустойчивости таких образований. Примерами являются трёгерит и его фосфорный аналог, соддиит, ферганит, которые носят скорее «транзитный» характер при замещениях первичных окислов урана минералами уранила. Процесс синтеза Н-метаотенита обнаружил формирование фазы $(\text{UO}_2)_3 \times (\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как промежуточной, предшествующей образованию метаотенита, в который фаза переходит при простом выдерживании в маточном растворе.

Слой типа «3:2» имеет и ряд катионных фосфатов и арсенатов (группы фосфуранилита и арсенуранилита). Слой имеет заряд благодаря появлению в нем «дополнительных» анионов, не связанных с группой AO_4 . В роли этого аниона может выступать OH^- или O^{2-} , что и определяет заряд слоя. Слой построен полимеризованными полиэдрами урана, что делает его относительно стабильным при вариации заряда слоя и сохранении минералом совершенной спайности в плоскости слоя.

Минералы, у которых состав уранил-анионного слоя имеет отношение $\text{UO}_2 : \text{AO}_4 < 1$ при сохранении таблитчатого облика кристаллов, отличаются исчезновением спайности — парсонсит (1:2), хелимондит (1:2), гrimзелит (1:3), андерсонит (1:1), целлерит (1:2). Кристаллическая структура решена лишь для одного представителя группы минералов уранила, «лишенных спайности», — гrimзелита. Она позволяет наблюдать дополнитель-

тельные катионы в слое и цепочки из уранила и катиона в перпендикулярном слою направлении, что естественно упрочает связь между слоями. Исключением из этой закономерности является иригинит, для которого характерно отсутствие межслоевого катиона и отношение равно 1 : 2, однако при этом сохраняется совершенная спайность в силу специфики строения слоя, обеспечивающей его электронейтральность. Либигит, для которого отношение $\text{UO}_2 : \text{AO}_4 = 1 : 3$, имеет дополнительный катион в слое и отношение $(\text{Кат} + \text{UO}_2) : \text{CO}_3 = 1 : 1$. Поэтому минерал не является исключением из выявленной закономерности.

Таким образом, свойства, устойчивость и распространность минералов уранила обусловлены особенностями состава и строения прежде всего их уранил-анионного слоя.

Катионы в минералах уранила, исключая сам уранил в слоевом комплексной анионной группы, играют различную роль: это или межслоевая связка, или элемент уранил-анионного слоя. Последнее имеет место только среди карбонатов. Как элемент слоя катион упрочняет слой, изменяет характер связи между слоями, препятствует образованию спайности, т. е. является активным компонентом кристаллической структуры, маскируя проявление свойств уранила, выражющихся прежде всего в слоистости его построек. Что же касается межслоевых катионов, то следует рассмотреть прежде всего разнообразие межслоевых катионов в пределах одного класса, т. е. число минералов с различными катионами в пределах одного класса и распространение того или иного катиона по всем классам минералов уранила.

Катион как средство связи между слоями играет значительно меньшую роль в постройке кристаллической структуры минералов уранила. Эксперименты по синтезу урановых слюдок, например, показали, что в ряде случаев образованию собственно отенита или ураноспинита предшествует формирование их водородных разностей, которые в результате последующего замещения переходят в кальциевые, бариевые и другие урановые слюдки. Сам факт существования бескатионных минералов уранила является также свидетельством их роли «второстепенного» компонента соединения. Переменное содержание катиона в минерале, нарушающее стехиометрию минерала, но коррелирующее с содержанием воды (или H_3O), что наблюдается в гидроокислах, фосфатах, арсенатах, ванадатах, молибдатах уранила, также свидетельствует о подчиненной роли катиона. Упрощенно говоря, подавляющая часть минералов уранила может существовать и без межслоевого катиона. Однако, появившийся в структуре, межслоевой катион может способствовать наведению определенного «порядка» как в самом межслоевом пространстве, упорядочивая размещение молекул воды, так и в кладке уранил-анионных слоев. Это особенно четко проявляется в минералах меди, сильная поляризующая способность ко-

торой наводит такой строгий порядок в расположении молекул воды и упаковке слоев, что симметрия минерала часто снижается до триклиновой.

Выявленные политипы ванадатов обусловлены типом катиона. Различный характер воды, степень ее упорядоченности также находятся в прямой зависимости от катиона: так, размер катиона определяет стабильность той или иной гидратной формы: чем меньше межслоевой катион, тем большее число молекул воды удерживается между слоями; для малых катионов (Al , Mg) более стабильны полные гидратные формы слюдок, для больших (K , Ba) — метаформы I. Смешанный состав катионов ведет к разупорядочению слоистых структур, как и нарушение стехиометрии, и прежде всего к разупорядочению молекул воды, о чем свидетельствуют кривые ДТА минералов.

Катионный изоморфизм среди минералов уранила весьма ограничен. Можно считать надежно установленными лишь изоморфные замещения $\text{K}-\text{Na}$ (болтвудит, виксит), $\text{Ba}-\text{Pb}$ (франсвиллит-кюриенит) и весьма ограниченный $\text{Ca}-\text{Ba}$, $\text{Ca}-\text{Sr}$, $\text{Na}-\text{Ca}$.

Объяснение этому факту дают расшифрованные кристаллические структуры минералов уранила, выявляющие индивиду-

Таблица 33
Распределение минеральных видов по классам

Класс	Число		Количество видов и разновидностей, %	Катион-аннонобразователь	Кларк катиона-аннонобразователя
	видов	разновидностей			
Оксиды U^{4+}	1	Не определено			
Сложные оксиды U^{4+} и Мo	2	—	10		
Титанаты	2	—	—		
Силикаты U^{4+}	1	—	—		
Гидроокислы U^{6+}	20	2	6		
Силикаты U^{6+}	12	3	2	Si $^{4+}$	26,0
Фосфаты U^{6+}	20	14	4	P $^{5+}$	0,12
Арсенаты U^{6+}	16	8	5	As $^{5+}$	5 · 10 $^{-4}$
Ванадаты U^{6+}	10	2	7	V $^{5+}$	0,02
Сульфаты U^{6+}	4	1	>20	S $^{6+}$	0,10
Сульфокарбонаты U^{6+}	1	—	—		
Карбонаты U^{6+}	12	1	—	C $^{4+}$	0,35
Молибдаты U^{6+}	6	1	5	Mo	10 $^{-8}$
Селенинты U^{6+}	4	2	13	Se $^{4+}$	8 · 10 $^{-5}$
Сульфофосфаты U^{6+}	1	—	—		
Теллуриты U^{6+}	3	—	—	Te $^{4+}$	10 $^{-6}$
Σ (без окислов, титанатов и силикатов U^{4+})	115	34	>73	100	

альность положения, координации и характера связей катионов со слоем в каждой кристаллической постройке, что становится естественным препятствием для их взаимозаменяемости.

Как распространенность минеральных видов, различающихся межслоевым катионом, по классам минералов уранила (гидроокислы, силикаты и др.), так и число различных катионов, встреченных в различных классах минералов, иллюстрирует табл. 33 и диаграмма на рис. 63 (сплошная линия соединяет «точки» числа природных образований, пунктирная — с добавлением синтетических). При этом минеральные виды с одним и тем же катионом принимались за один тип соединений (отенит-фосфуранилит, дюмонтит — ренардит — парсонсит и т. п.).

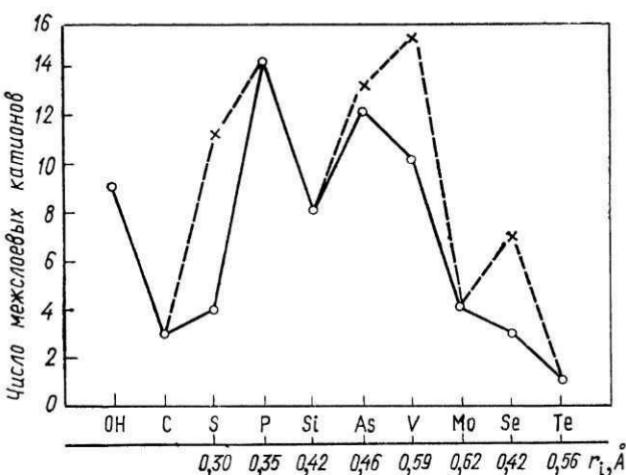


Рис. 63. Распространенность межслоевых катионов анионного комплекса по классам минералов уранила

Из диаграммы следует, что число катионов, способных войти в структуру минералов уранила, сопоставимо почти для всех классов. Исключением являются еще редко встречающиеся молибдаты, селениты, теллуриты и неустойчивые карбонаты. Среди наиболее распространенных минералов наименьшие вариации катионов наблюдаются у силикатов.

Число минеральных разновидностей по классам не коррелирует с распространностью иона-анионообразователя (кларк мышьяка равен $5 \cdot 10^{-4}\%$, вторичных арсенатов уранила — 16,3%) и скорее пропорционально распространности межслоевого катиона.

Следует заметить, что роль межслоевого катиона выполняют катионы, размер ионного радиуса которых (не учитывая

H^+) варьирует в широких пределах — от 0,51 Å (Al^{3+}) до 1,34 Å (Ba^{2+}), при этом корреляции размера катиона с типом анионной группы нет. Это положение демонстрирует рис. 64, где по вертикали расположены катионы анионных комплексов в порядке возрастания r_i , а по горизонтали — межслоевые катионы в

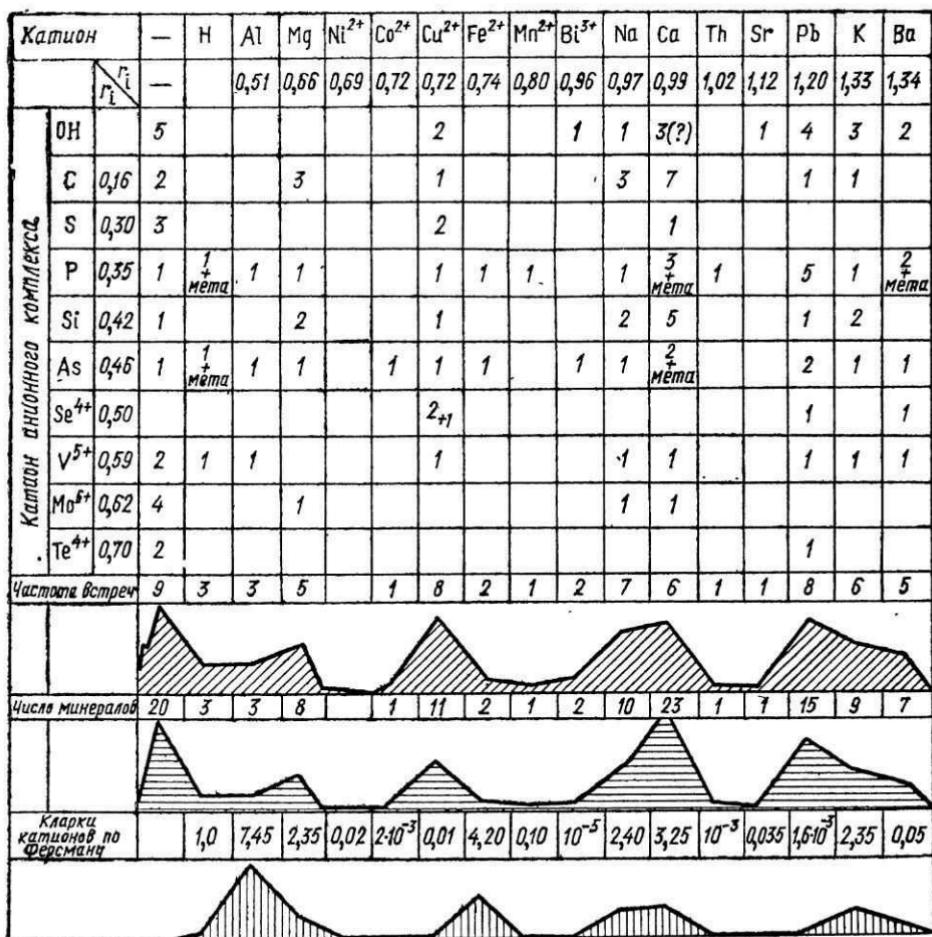


Рис. 64. Распространенность минеральных видов по классам минералов уранила и сопоставление ее с кларками межслоевых катионов

том же порядке. «Поле» равномерно «заселено» минеральными видами. Ниже в форме диаграммы показаны распространение межслоевого катиона минерала уранила и атомные кларки катионов. Сопоставление этих диаграмм демонстрирует

определенную закономерность: чаще всего в роли межслоевых катионов выступают наиболее распространенные элементы земной коры, т. е. частота появления в минерале уранила того или иного катиона — явление прежде всего геохимическое, нежели обусловленное кристаллохимическими особенностями этих минералов. Исключениями являются два элемента — Pb и Cu. Повышенная частота Pb-минералов уранила может быть связана с радиогенным происхождением свинца и обогащением им именно урановых руд; что же касается меди, то причина ее более частого появления в минералах уранила уже скорее кристаллохимическая — возможность удобно закрепиться в аква-комплексе межслоевого пространства рассматриваемых минералов. Напротив, относительную редкость Fe-разновидностей можно объяснить легкостью окисления этого элемента и его выносом из минерала.

Приведенные факты подтверждают выдвинутый выше тезис о «второстепенном» значении межслоевого катиона в структуре минералов уранила, а возможность замены этого катиона и получения широкого круга синтетических уранильных фаз является еще одним его доказательством.

Анионные постройки минералов уранила меняют свой характер по мере изменения размера (ионного радиуса) катиона анионного комплекса. Мелкие катионы H^+ и C^{4+} ($0,16 \text{ \AA}$) создают сплошные OH^- - и CO_3^{2-} -слои, «инкрустированные» ионами уранила. Увеличение ионного радиуса от S ($0,30 \text{ \AA}$) — P ($0,35 \text{ \AA}$) — Si ($0,42 \text{ \AA}$) до As ($0,46 \text{ \AA}$) ведет к образованию слоев с ортогруппами (AO_4). Дальнейшее увеличение r_i — катиона от As^{4+} к V^{5+} ($0,59 \text{ \AA}$), определяет образование слоя с диортогруппами (V_2O_8), а от V^{5+} к Mo^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$) — структуры с цепочками анионных полиэдров (иргинит) и, наконец, ион Te^{4+} ($0,70 \text{ \AA}$) создает трехмерный анионный каркас. Отмеченная закономерность является отражением общей тенденции — приспособления различных анионных групп к одному и тому же катиону — уранилу (табл. 34).

Гидратируемость минералов уранила широко распространена. Следует отметить прежде всего две ее особенности: различную степень гидратированности минералов уранила и различный характер H_2O в рассматриваемых минералах.

Один и тот же минерал в зависимости от условий образования и существования может находиться в состоянии максимальной гидратированности или в метаформе. Число молекул H_2O при переходе от одной степени гидратации к другой изменяется ступенчато, подчеркивая различные характер, место и роль в структуре с максимальным числом молекул воды и ее минимума: полная гидратная форма — 10—12 (10—16), метаформа I — 6—8; метаформа II — 0—2.

Как отмечено выше, устойчивость той или иной формы определяется также размером межслоевого катиона, который коор-

Таблица 34

Сопоставление структурных характеристик и вязи анионных полизидров в различных классах минералов урана (ионный радиус O_2^- —1,32)

Катион (A^+)	Наблюдаемые межатомные расстояния, Å				Характер вязи координационных полизидров			
	$A-O$	$A-O_A$	O_A-O_A	$U-O_A$				
H ⁺	1,32	4	3,21—3,28 2,49—2,54	2,29—2,30 2,46—2,51	1,81 (2) 1,6; 1,7	Непрерывная двумерная вязь		
C ⁴⁺	0,16	1,48	6	1,27—1,28	2,43	Двумерная вязь непосредственная или через слоевой катион		
S ⁶⁺	0,30	1,62	5	1,48—1,51	2,6	2,37—2,47	1,74	Изолированный
P ⁵⁺	0,35	1,67	4	1,47—1,52 5 и 6	2,31—2,51 —	2,31—2,33 2,11—2,37	1,77—1,99 1,76	Изолированный Цепи уранильных полизидров
Si ⁴⁺	0,42	1,74	5	1,7—1,61	2,6—2,9	2,2—2,5—2,6	1,7—1,91	Цепи уранильных полизидров
As ⁵⁺	0,46	1,78	4	1,63—1,68—1,77	2,62—2,78	2,18—2,33	1,70—1,94	Изолированный
V ⁵⁺	0,59	1,91	5	1,62—1,97	2,53—2,66	2,21—2,40	1,66—1,77—1,84	Слой уранил-полизидров
Mo ⁶⁺	0,62	1,94	5	1,57—2,27 2,04—2,22	2,15—3,20 2,08—2,46	2,05—2,60 2,10—2,33	1,61 1,74—2,02	Изолированный Цепочки
Tc ⁴⁺	0,70	2,02	8	1,78—2,82	—	2,30—2,51	1,96; 2,04	Изолированный
								Трехмерная вязь

динируют молекулы воды: чем меньше катион, тем устойчивее максимально гидратированная форма минерала.

При одном и том же содержании H_2O минералы дают различные кривые ее потери и различные кривые ДТА. Это явление связано с характером упорядоченности молекул воды в структуре минерала, их связью как с межслоевым катионом и уранил-анионным слоем, так и между собой. Как следствие H_2O теряется ступенями при двух-трех различных температурах или постепенно в широком температурном диапазоне. На примере отенитов и ураноспинитов было продемонстрировано это различие, обусловленное процессом минералообразования, или различием катионного состава (смешанный состав межслоевых катионов), или нарушением стехиометрии, восполняемой сильно поляризованными молекулами H_2O по схеме $2H_2O \rightarrow H_3O + OH^-$.

В свою очередь, характер воды определяет, точнее, имеет своим следствием тот или иной порядок в упаковке уранил-анионных слоев. Так, потеря 10—12 молекул H_2O отенитом-ураноспинитом ведет к сдвигу слоев друг относительно друга, изменению структурных параметров и симметрии минерала. Максимальная «дезорганизация» размещения молекул H_2O имеет своим следствием сохранение лишь двумерной упорядоченности, т. е. порядка только в уранил-анионном слое (часть гидроокислов, ванадатов, Na—Ca-ураномolibдатов).

Политипия и полиморфизм свойственны вообще слоистым структурам. Первая характеризуется изменением упаковки однотипных слоев, второй — изменением самого слоя. Число выявленных или теоретически предсказанных слоев может быть чрезвычайно велико и они широко распространены даже в простейших по составу соединениях — ZnS, MoS₂, SiC и т. п. Оно возрастает с усложнением кристаллической структуры, что иллюстрируют политипы слоистых силикатов.

Четко выраженная и часто реализуемая тенденция к образованию слоистых структур уранил-ионом создает предпосылки для формирования политипных и полиморфных модификаций среди минералов уранила. Как было отмечено выше, политипия наиболее широко развита у минералов, характеризующихся относительно прочным слоем, само изменение которого связано с существенными перестройками и маловероятно, например, при полимеризации координационных полиэдров урана или при сочленении через общее ребро полиэдров аниона и уранил-иона. Таким строением слоя обладают силикаты, ванадаты уранила. Как следствие, минералам этой группы свойственна политипия. Ортофосфаты и арсенаты, напротив, имеют довольно подвижный слой, склонный к перестройке, поэтому для этих групп минералов характерно развитие и политипии, и полиморфизма. Последний, вероятно, наблюдается и среди Na—Ca-молибдатов, однако до решения их кристаллической структуры

Кристаллохимическая классификация

		Класс минералов				
Окислы урана		Гидроокислы и уранаты	Силикаты	Фосфаты	Арсенаты	
простые	сложные					
Минералы четырех						
Группа уранинита Уранинит Уранотирианит Торнанит Бреггерит Клевент	Группа браннерита Браннерит Торутит Группа давидита Давидит TR-давидит Седовит Моурит		Группа коффинита Коффинит Ураноторит		Группа лермонтовита Лермонтовит Нингъонит	
Минералы шестива						
1 : 1			Группа уранофана-казолита Уранофан β -Уранотил Складовскит Яхимовит (кул-роскладовскит) Казолит Болтвудит Ва-Уранофан		Группа урановых слюдок Отенит Н-отенит На-отенит Пржевальскийт (Рb-отенит) Торбернит Салеит Анколеит Урамфит Бассетит Ураноцирцит Сабугалит Фритщеит	Ураноспинит Н-ураноспинит На-ураноспинит Цейнерит Новачекит Абернатит Калерит Кирхаймерит Паулит Хейнрихит Металодевит
				Группа содднита Содднит	Группа фосфуранилита-арсенуранилита Фосфуранилит Ренардит Бергенит Дюмонтит Девиндит Киувит Фосфорный аналог трехгерита	Арсенуранилит Гюгелит (хюгелит) Трёгерит
> 1						
< 1		Группа скупита Скупит Пара скупит Эпиянтит Янтнит (?) Массуит	Группа виксита Виксит Хейвигит Парафан Урсилит Магурсилит		Группа парсонсита-хелимондита Парсонсит	Хелимондит Вальпургит

Таблица 35

Фикация минералов урана

Класс минералов

Ванадаты	Карбонаты	Сульфаты	Молибдаты	Селениты	Теллуриты
валентного урана					
валентного урана					
Группа тюямуни- нита-карно- тита	Группа резерфордина	Иоганнит	Умохонит Группа калькуромолита	Мартозит	Шмиттерит
<i>Ромбические</i> Тюямунит Франсвиллит Кюренит Ванурнитлит (оксурванит) <i>Моноклинные</i> Карнотит Сенжьеरит Вануралит	Резерфордин Шарпинт Студтит		Калькуромолит (Са—На-урано- молибдат) Натруммолит Кузинит		
Группа ферганита	Группа виартита	Группа уранопилита		Гийеменит	
Ферганит	Виартит Паравиартит	Уранопилит и его метаформа Циппелит Клиноциппелит			
Группа уванита	Группа цеолите- рита		Группа иригинита	Дерриксит Демесмекерит	Клиффордит Моктеумит
Уванит Раувит	Целлерит Фоглит (?) Группа бейлиита Бейлилит Шварцит Раббитит Либигит (ураноталлит)		Иригинит Метастабиль- ный иригинит		

		Класс минералов				
Окислы урана		Гидроокислы и уранаты	Силикаты	Фосфаты	Арсенаты	
простые	сложные					
<1		Группа бильбетита Бильбетит Беккереллит Компреньясит Ванденбраундит Фурмарьеит Вандендрисшит Рамеит Агриньеит Группа велсендорфита Велсендорфит Руболит Баураноит Кальцуранионт Кюрит Группа кларкента Кларкент и его разновидности Ураносферит				

это можно лишь предполагать. К категории политипов следует относить и гидроокислы уранила, как правило, сохраняющие метрику слоя, но изменяющие свои параметры, особенно в перпендикулярном к слою направлении, при упорядоченном расселении между слоями катионов, и как следствие определенной упорядоченности положения молекул воды. Но об упорядоченности структуры можно говорить только при рассмотрении катионных гидроокислов. Однако среди гидроокислов не исключены полиморфные разновидности (изменение самого уранил-анионного слоя), возникновение которых может быть связано с изменением координации уранила в слое, замещением OH^- на O^{2-} , изменением координационного числа уранила в плоскости слоя, определяемыми условиями минералообразования.

Следует отметить индивидуальные признаки слоистых кристаллических структур минералов уранила, которые определяются условиями образования минерала, а следовательно, являются типоморфными особенностями минералов и, в свою очередь, типоморфными признаками этих условий:

- 1) состав уранил-анионного слоя и прежде всего отношение в нем $(\text{UO}_2) : (\text{AO}_4)$ и размер иона комплексообразователя;
- 2) тип межслоевого катиона, его расселение в межслоевом пространстве (упорядоченное—неупорядоченное), его размер,

Класс минералов					
Ванадаты	Карбонаты	Сульфаты	Молибдаты	Селенинты	Теллуриты
	<p>Группа андерсонита Андерсонит Гримзелит</p>				<p>Смешанные минералы уранила Шрекингерит Коконинонт</p>

количественное отношение с UO_2^{2+} и нарушение этого отношения;

- 3) степень гидратированности и характер воды в межслоевом пространстве (степень ее упорядоченности);
- 4) образование полиморфных и политипных модификаций для слоистых минералов.

Выявление этих признаков приобретает, таким образом, сугубо практическое геолого-геохимическое значение. Пути их выявления — кристаллохимический анализ минералов, средства — рентгеноструктурный, термографический и ИК-спектроскопический анализ. Элементарная диагностика не позволяет вскрыть типоморфные особенности минералов урана и оставляет неиспользованной содержащуюся в них информацию.

Выявленные общие закономерности строения минералов урана позволяют предложить их кристаллохимическую классификацию (табл. 35). Основными кристаллохимическими критериями классификации являются факторы, определяющие индивидуальность или родство кристаллических структур минералов, а именно: валентное состояние урана, его координация, уранил-анионное отношение (UO_2): (AO_4). Родство кристаллических структур, их идентичность (изоструктурность) или подобие (гомеотипность) лежат в основе выделения кристаллохимиче-

ских групп в принятых в минералогии классах, определяемых анионным составом минералов.

9. Особую группу представляют урансодержащие минералы, у которых характер связи урана с минералом-носителем позволяет выделить по крайней мере три типа природных образований: минералы, содержащие уран как изоморфную примесь; минералы, содержащие уран в форме сорбированного аквакомплекса; минералы, содержащие уран как механическую примесь. Первая форма характерна только для U^{4+} и преимущественно для минералов, содержащих торий и редкоземельные элементы. Эта группа минералов представлена простыми и сложными окислами, силикатами, фосфатами и силикофосфатами. При этом предпочтение отдается ортоструктурам, отчасти диортоструктурам, содержание урана в которых может доходить до нескольких процентов UO_2 . Форма вхождения урана — первичная.

Сорбционная форма вхождения относится прежде всего к U^{6+} и связана или с его привносом в уже сформировавшийся минерал, или с захватом в процессе минералообразования аквакомплекса уранила. Сорбентами могут быть не только склонные к этому высокодисперсные слоистые силикаты, но и такие минералы, сами по себе негидратирующиеся, как апатит, повеллит, кальцит и пр. Накопление ими уранил-аквакомплекса, последующее его старение, сопровождающееся частичным или полным обезвоживанием, ведут к переходу урана в третью форму его существования в урансодержащих минералах — механическую, когда образуются самостоятельные минералы урана (в восстановительных условиях) или уранила (в условиях окислительных). В присутствии органического вещества, как правило, образуются минералы U^{4+} — простые окислы и силикаты (уранинит, коффинит).

1. Баураноит и метакальцураноит — новые минералы из группы гидроокислов урана. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1973, ч. 102, вып. 1, с. 75—81. Авт.: В. П. Рогова, Л. Н. Белова, Г. П. Кизяров, Н. Н. Кузнецова.
2. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. V. — «Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва», 1954, № 8, с. 13—40.
3. Белова Л. Н. Арсенуанилит — мышьяковый аналог фосфуранилита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1958, ч. 87, вып. 5 с. 598—602.
4. Белова Л. Н. Бариевый уранофан.—В кн.: «Труды Междунар. конф. по мирному использ. атомной энергии». Женева, 1958». Т. 3. М., Атомиздат, 1959, с. 173.
5. Белова Л. Н., Елоева Б. М. О вхождении кремнезема в состав урановых слюдок.—«Докл. АН СССР», 1961, т. 141, № 6, с. 1452, 1453.
6. Белова Л. Н., Литенкова В. Я., Новоросова Л. Е. О фосфорном аналоге трегерита.—В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Атомиздат, 1963, с. 174—178.
7. Белова Л. Н., Тананаева Г. А., Фролова К. Е. К вопросу о коффините.—«Атомная энергия», 1969, т. 27, вып. 1, с. 61—63.
8. Бродин Б. В., Сидоренко Г. А. О природе радиогенных псевдоморфоз по коффиниту.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1974, ч. 103, вып. 4, с. 470—475.
9. Бурянова Е. З., Баранова Е. М. Аутигенный водный минерал титана, урана и кальция, близкий к браннериту.—«Труды ВСЕГЕЙ. Минерал. сб.», 1963, № 3, с. 117—121.
10. Бурянова Е. З., Строкова Г. С., Шитов В. А. Вануанилит — новый минерал.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1965, ч. 84, вып. 4, с. 437.
11. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд. 4-е. М., Горгеоннефтехиздат, 1934.
12. Гавшин В. М. Концентрация урана в природных слоистых силикатах.—«Докл. АН СССР», 1972, т. 205, № 4, с. 951—961.
13. Герасимовский В. И. Минералы урана.—«Атомная энергия», 1956, т. 2, № 4, с. 118—122.
14. Герасимовский В. И. О минералогии урана. — «Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва», 1962, № 16, с. 343—358.
15. Гецева Р. В. Гидронастуран и ургит — новые минералы из группы водных окислов урана.—«Атомная энергия», 1956, т. 1, № 3, с. 135.
16. Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956.
17. Гольдшмидт В. М. Основные идеи геохимии. М., Госхимиздат, 1933.
18. Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И. Титанотанталониобаты. М., «Недра», 1974.
19. Горобец Б. С., Сидоренко Г. А. Люминесценция вторичных минералов урана при низкой температуре. — «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 1, с. 6—13.
20. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. М., «Наука», 1965. Авт.: Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапак, Н. Н. Курцева.
21. Дара А. Д., Сидоренко Г. А. Кристаллохимическое изучение синтетических урансодержащих повеллитов.—«Геохимия», 1968, № 5, с. 572—578.
22. Дара А. Д., Сидоренко Г. А. Рентгентермографическое изучение молибдатов урана.—«Атомная энергия», 1967, т. 23, вып. 2, с. 126—133.

23. Добролюбская Т. С. Люминесцентные методы определения урана. М., «Наука», 1968.
24. Дубинчук В. Т., Беляевская Н. Г. Электронно-микроскопическое изучение браннерита.—«Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва», 1975, № 29, вып. 4, с. 61—64.
25. Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М., Атомиздат, 1973.
26. Жабин А. Г., Воронков А. А., Халезова Е. Б. Новые данные об аксессорном дивидите из Вишневых гор на Урале и о так называемых уферите и ферутите.—«Труды ИМГРЭ АН СССР», 1963, вып. 15, с. 110—116.
27. Жильцова И. Г., Карпова Л. Н., Сидоренко Г. А. Образование метастабильной модификации иригинита при воздействии на повеллит уранодержащих растворов.—«Геохимия», 1970, № 8, с. 1019—1023.
28. Изучение кристаллического строения уранатов. I. Уранаты, содержащие тетрагональные слои (UO_2) O_2 .—«Журн. физ. химии», 1961, т. 35, № 3, с. 563—567. Авт.: Л. М. Ковба, В. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, В. И. Спицын.
29. Изучение кристаллического строения уранатов. II. Уранаты, содержащие уранилкислородные цепочки.—«Журн. физ. химии», 1961, т. 35, № 4, с. 719—722. Авт.: Л. М. Ковба, Г. П. Полунина, В. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, В. И. Спицын.
30. Кальциево-натриевые ураномильты.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1969, ч. 98, вып. 6, с. 679—688. Авт.: К. В. Скворцова, Е. В. Конченова, Г. А. Сидоренко, Н. Н. Кузнецова, А. Д. Дара, Л. И. Рыбакова.
31. Кальцураноит — новый гидроокисел урана.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1974, ч. 103, вып. 1, с. 108—109. Авт.: В. П. Рогова, Л. Н. Белова, Г. П. Кизярова, Н. Н. Кузнецова.
32. Карпова Л. Н., Жильцова И. Г., Сидоренко Г. А. Об условиях образования иригинита.—«Геохимия», 1968, № 2, с. 166—172.
33. Ковба Л. М. Некоторые закономерности в строении уранатов и их связь со свойствами уранатов.—«Химия и хим. технология. Изв. высш. учеб. завед. СССР», 1960, № 2, с. 219—222.
34. Ковба Л. М. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$.—«Журн. структурн. химии», 1972, № 27, с. 257—260.
35. Ковба Л. М., Трунов В. К. Исследование двойных окислов переходных металлов.—«Вестн. МГУ», 1964, № 6, с. 32—35.
36. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенографическое исследование двойных окислов в системе UO_2 — MoO_2 — MoO_3 .—«Радиохимия», 1965, № 3, с. 316—319.
37. Козицын Ю. В. Кристаллооптическое и рентгенографическое исследование иригинита.—«Матер. ВСЕГЕИ», 1961, вып. 45, с. 117—125.
38. Комков А. И. Усовершенствование существующих и разработка новой методики рентгенографической идентификации радиоактивных минералов (2-й этап): разработка рентгеновской методики идентификации уранодержащих титанов и силикатов. Отчет ВСЕГЕИ, 1970.
39. Конченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А. К изучению тонкодисперсных уран-титановых минералов из альбититов.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1970, № 1, с. 73—83.
40. Конченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А. Стадийность изменения тонкодисперсного настурита в альбититах.—«Новые данные о минералах», 1975, № 24, с. 68—78.
41. Конченова Е. В., Скворцова К. В. Натриевый ураноспинит.—«Докл. АН СССР», 1957, т. 114, № 3, с. 634—639.
42. Кривоконева Г. К. Новые данные о поведении метамиктного браннерита в процессе термообработки.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1972, ч. 101, № 5, с. 254—267.
43. Коченов А. В., Дубинчук В. Т., Гермогенова Е. В. Форма нахождения урана в фосфатных остатках ископаемых рыб.—«Сов. геология», 1973, № 3, с. 69—77.

44. Кристаллическое строение уранинитов и настуранов.— «Геохимия», 1960, № 3, с. 193—213. Авт.: Е. С. Макаров, И. М. Липова, И. Ф. Долманова, А. А. Меликян.
45. Кристаллохимия урановых слюдок.— «Геохимия», 1972, № 2, с. 210—223. Авт.: И. Х. Мороз, А. А. Валуева, Г. А. Сидоренко, И. Г. Жильцова, Л. Н. Карпова.
46. Леонова В. А. О влиянии примесей на параметр ячейки уранинита.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 126, № 6, с. 1342—1945.
47. Леонова В. А. К минералогии и кристаллохимии уранинитов.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1959, ч. 88, вып. 1, с. 21—25.
48. Липилина И. И. Уранил и его соединения. М., Изд-во АН СССР, 1959.
49. Макаров Е. С. Кристаллохимия минералов урана.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 27—45.
50. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973.
51. Макаров Е. С., Аникина Л. И. Кристаллическая структура умохонита $[U\text{MoO}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «Геохимия», 1963, № 1, с. 15—19.
52. Макаров Е. С., Табелко К. И. Кристаллическая структура метаотенита.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 3, с. 673—676.
53. Макаров Е. С., Табелко К. И. Кристаллическая структура метаторбернита.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 131, № 1, с. 87—89.
54. Мак-Кельви В. Уран в фосфатных породах.— В кн.: Материалы Междунар. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955. Т. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958, с. 577—581.
55. Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгосгеолтехиздат, 1957.
56. Минералы. Справочник. Под общ. ред. акад. АН СССР Ф. В. Чухрова. М., «Наука», 1967—1972.
57. Мокеева В. И. Кристаллическая структура склодовскита.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 3, с. 578—580.
58. Мокеева В. И. О структуре склодовскита.— «Кристаллография», 1964, т. 9, № 2, с. 277—278.
59. Мокеева В. И. О кристаллической структуре казолита.— «Кристаллография», 1964, т. 9, № 5, с. 738—740.
60. Мороз И. Х. О федоровской группе шестиводного ураноцирцита.— «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 2, с. 297—300.
61. Мороз И. Х., Сидоренко Г. А. О политипии и полиморфизме урановых слюдок.— «Рентгенография минерал. сырья», 1973, № 9, с. 79—85.
62. Мороз И. Х., Сидоренко Г. А. Кристаллохимические особенности структурного типа отенита-метаотенита.— «Рентгенография минерал. сырья», 1974, № 10, с. 37—55.
63. Моурит — новый гипергенный урано-молибденовый минерал.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1962, ч. 86, вып. 1, с. 67—71. Авт.: Е. В. Копченова, К. В. Скворцова, Н. И. Силантьева, Г. А. Сидоренко, Л. В. Михайлова.
64. Некрасова З. А. Водный фосфат уранила и аммония (урамфит).— В кн.: Вопросы геологии урана. М., Атомиздат, 1957, с. 67—71.
65. Новые данные по структуре и диагностике трегерита и водородного ураноспинита.— «Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 1, с. 178—181. Авт.: О. В. Щипанова, Л. Н. Белова, П. В. Прибытков, А. П. Катаргина.
66. Об условиях образования умохонита в урано-молибденовых месторождениях СССР.— «Геол. рудн. месторожд.», 1961, № 5, с. 53—63. Авт.: К. В. Скворцова, Е. В. Копченова, Н. И. Силантьева, Г. А. Сидоренко, А. Д. Дара.
67. Основные черты геохимии урана. Под общ. ред. акад. АН СССР А. П. Виноградова. М., Изд-во АН СССР, 1963.
68. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
69. Поваренных А. С., Беднарж М. К систематике урановых минералов.— «Геолог. журн. АН СССР», 1974, № 1, т. 34, с. 42—53.
70. Повилайтис М. М. По поводу новых минераллов — лодочникита, абсита

- и торутита.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1963, ч. 92, вып. 1, с. 118—123.
71. Поликарпова В. А. Ненадкевит — новый водный силикат урана.— «Атомная энергия», 1956, т. 1, № 3, с. 132—134.
 72. Ракович Ф. И. О титанатах урана сложного состава.— «Геолог. журн. АН СССР», 1968, т. 26, вып. 2, с. 115—117.
 73. Радиоактивные элементы в горных породах. Тезисы докладов Всесоюзного совещания (Новосибирск, 1972 г.). Новосибирск, изд. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1972.
 74. Радиоактивные элементы в геологических процессах. Тезисы докладов Второго Всесоюз. радиогеохимического совещания. Душанбе, изд. ВГФ Мин-ва геологии СССР, 1975.
 75. Редкоземельные силикаты. Под ред. А. И. Гинзбурга. Сер. «Геология месторождений редких элементов». Вып. 26. М., «Недра», 1966.
 76. Рогова В. П., Сидоренко Г. А., Кузнецова Н. Н. О находке Ва-франсиллита.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1966, т. 95, № 4, с. 448—450.
 77. Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах.— В кн.: Труды Второй междунар. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1958. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, с. 13—32. Авт.: Е. В. Рожкова, Е. Г. Разумная, М. Б. Серебрякова, О. В. Щербак.
 78. Рудницкая Л. С. Кальциевый молибдат урана.— В кн.: Материалы Второй междунар. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1958. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, с. 160, 161.
 79. Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., «Наука», 1963.
 80. Сергеева Н. С. Псевдоотенит — новый водный уранил-кальциевый фосфат.— «Минералогия и геохимия. Труды ЛГУ», 1964, вып. 1, с. 31—39.
 81. Сережкин В. Н. Рентгеноструктурные исследования некоторых кислородных соединений урана и молибдена. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1972 (МГУ).
 82. Сережкин В. Н., Ковба Л. М., Трунов В. К. О структуре UO_2MoO_4 .— «Радиохимия», 1971, т. 13, № 4, с. 659—662.
 83. Сережкин В. Н., Ковба Л. М., Трунов В. К. Структура молибдата уранила.— «Кристаллография», 1972, т. 17, вып. 6, с. 1127—1130.
 84. Сережкин В. Н., Ковба Л. М., Трунов В. К. О структуре высокотемпературной модификации $\alpha\text{-UMo}_2\text{O}_8$.— «Радиохимия», 1974, т. 16, вып. 2, с. 231—235.
 85. Сережкин В. Н., Ковба Л. М., Трунов В. К. Исследование системы UO_3 — MoO_3 — H_2O .— «Радиохимия», 1973, т. 15, вып. 2, с. 282—285.
 86. Сидоренко Г. А. Рентгенографическое изучение природных окислов урана.— «Геохимия», 1958, № 1, с. 22—38.
 87. Сидоренко Г. А., Дубинчук В. Т., Колченова Е. В. Механизм замещения уранинита вторичными минералами.— «Атомная энергия», 1975, т. 38, № 2, с. 105—107.
 88. Сидоренко Г. А., Мороз И. Х., Жильцова И. Г. О кристаллохимии силикатов уранила.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1975, ч. 104, вып. 5, с. 559—567.
 89. Синтез и кристаллохимическое изучение фосфорного аналога трегерита.— «Докл. АН СССР», 1975, т. 222, № 2, с. 444—447. Авт.: Г. А. Сидоренко, И. Г. Жильцова, И. Х. Мороз, А. А. Валуева.
 90. Скворцова К. В., Сидоренко Г. А. Седовит — новый гипергенный минерал урана и молибдена.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1965, ч. 97, № 5, с. 548—554.
 91. Смысловая И. Г. О таллиевой разновидности карнотита.— «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1972, ч. 101, вып. 1, с. 87—91.
 92. Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Справочник. М., Госгеолтехиздат, 1957.
 93. Стрелкинит — новый уранованадат.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1974, т. 103, № 5, с. 576—580. Авт.: М. А. Алексеева, А. А. Черников, Д. П. Шашкин, Е. А. Конакова, И. Н. Гаврилова.

94. Структура синтетического иргинита.—«Докл. АН СССР», 1973, т. 210, № 4, с. 873—876. Авт.: В. Н. Сережкин, В. Ф. Чуваев, Л. М. Ковба, В. К. Трунов.
95. Тарханова Г. А., Сидоренко Г. А. О минералах из группы простых гидроокислов урана зоны окисления урано-молибденового месторождения.—«Минералы и парагенезисы рудных месторождений», 1973, № 1, с. 101—107.
96. Тарханова Г. А., Сидоренко Г. А., Мороз И. Х. Первая в СССР находка минерала из группы виксита.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1975, ч. 104, вып. 5, с. 598—603.
97. Термическое исследование урановых и ураносодержащих минералов. М., Госатомиздат, 1961. Авт.: Ц. Л. Амбарцумян, Г. И. Басалова, С. А. Горжевская, Н. Г. Назаренко, Р. П. Ходжаева.
98. Трунов В. К., Розанова О. Н., Ковба Л. М. О двойном окисле урана и молибдена.—«Журн. неорган. химии», 1965, т. 10, вып. 11, с. 2576—2579.
99. Ураносодержащий вульфенит.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1960, ч. 89, вып. 2, с. 180—186. Авт.: А. А. Черников, Т. Л. Покровская и др.
100. Федоров О. В. Об умохоните.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1967, ч. 96, вып. 1, с. 95—98.
101. Ченцов И. Г. К вопросу о форме нахождения урана в фосфоритах.—«Атомная энергия», т. 2, № 5, 1956.
102. Черников А. А., Крутецкая О. В., Сидельникова В. Д. Урсилит — новый силикат урана.—В кн.: Вопросы геологии урана. М., Атомиздат, 1957, с. 76—82.
103. Черников А. А., Сидоренко Г. А. Новые данные о минералах группы урсилита-виксита.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1977, ч. 96, вып. 5, с. 553—564.
104. Черников А. А., Шашкин Д. П., Гаврилова И. Н. Натриевый болтвудит.—«Докл. АН СССР», 1975, т. 221, № 1, с. 195—197.
105. Черняев И. И. Комплексные соединения урана. М., «Наука», 1964.
106. Шашкин Д. П. Кристаллическая структура франсвиллита.—«Докл. АН СССР», 1975, т. 220, № 6, с. 1410—1413.
107. Шашкин Д. П., Сидоренко Г. А. Исследование кристаллической структуры фосфуранилита.—«Докл. АН СССР», 1975, т. 220, № 5, с. 1161—1164.
108. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования. М., Атомиздат, 1965. Авт.: С. Г. Батулин, Е. А. Головин, О. И. Зеленова, М. Ф. Каширцева, В. Д. Комарова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицын, А. И. Перельман, В. Д. Сидельникова, А. А. Черников, Е. М. Шмаринович.
109. Эпштейн Г. Ю. О молибдатах урана — молуранине и иргините.—«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1959, т. 88, вып. 5, с. 564—569.
110. Abeledo M. E. G., Galloni E. E., Benyacar M. A. R. Electron diffraction data for some members of the metatorbernite.—«Amer. Mineralogist», 1968, v. 53, N 5—6, p. 1028—1039.
111. Agrinier H., Geffray J., Hery B. Une nouvelle aspece minérale la metalo-devite arséniate hydrate d'uranium et de zinc.—«Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1972, v. 95, N 3, p. 360—364.
112. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part I. Ionic radii of the elements.—«Geochim. et cosmochim. acta», 1952, N 2, p. 168, 169.
113. Altschuler L. S., Clark R. S., Joung E. I. Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite.—«U. S. Geol. Surv. propap.», 1958, p. 314D.
114. Alver E., Selevall M. A. The crystal system and space group of meta-uranocircite.—«Norsk geol. tidsskr.», 1957, N 37, p. 438, 439.
115. Ames L. L. Some cation substitutions during the formation of phosphorite from calcite.—«Econ. Geol.», 1960, v. 55, N 2, p. 354—362.
116. Appleman D. E. Crystal structure of liebigite.—«Bull. Geol. Soc. Amer.», 1956, v. 67, p. 1666.
117. Appleman D. E. Crystal-chemical study of johanite.—Ibid., 1957, v. 68, p. 1696.

118. Appleman D. E., Evans H. T. The crystal structures of synthetic anhydrous carnotite, $K_2(UO_2)_2 \cdot V_2O_8$, and its cesium analogue, $Cs_2(UO_2)_2 \cdot V_2O_8$.—«Amer. Mineralogist», 1965, v. 50, N 7—8, p. 825—842.
119. Bannister M. J., Taylor J. C. The crystal-structure and anisotropic thermal expansion of β -uranyl dihydroxide, $UO_2(OH)_2$.—«Acta crystallogr.», 1970, v. 26B, N 11, p. 1775—1781.
120. Bariand P., Bihon M. T. L. Etude cristallographique de la cuproskłodowskite.—«Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1967, v. 90, N 2, p. 259.
121. Barton R. B. Synthesis and properties of carnotite and its alkali analogues.—«Amer. Mineralogist», 1958, v. 43, N 9—10, p. 799—817.
122. Beck C. Differential thermal analyses carbonat minerals.—Ibid., 1950, v. 35, N 11—12, p. 985—1013.
123. Beintema J. On the composition and the crystallography et autunite and metaautunites.—«J. Rec. Trav. Chim.—Pase-Bas of Belgique», 1938, v. 57, p. 155—175.
124. Berman J. Unit cell dimensions of uraninite.—«Amer. Mineralogist», 1955, v. 40, N 9—10, p. 925—933.
125. Berman R. Studies of uranium minerals. XXIII: torbernite, zeunerite and uranospherite.—Ibid., 1957, v. 42, N 11—12, p. 905—908.
126. Berman R. The role of lead and excess oxygen in uraninite.—Ibid., 1957, v. 42, N 11—12, p. 705—731.
127. Bignard C., Goni J., Guillemin C. La phosphuranylite et relations avec la dewindtite et la renardite.—«Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1954, v. 77, N 10—12, p. 1299—1316.
128. Boréne J., Cesbron F. Structure cristalline de l'uranylvanadate de nickel tétrahydrate $Ni \cdot (UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 4H_2O$.—Ibid., 1970, v. 93, N 4, p. 426—432.
129. Boréne J., Cesbron F. Structure cristalline de la curiénite $Pb \cdot (UO_2)_2 \times (VO_4)_2 \cdot 5H_2O$.—Ibid., 1971, v. 94, N 1, p. 8—14.
130. Branche P. G., Chervet J., Guillemin C. Nouvelles espèces uranifères Françaises.—Ibid., 1951, v. 74, p. 457—488.
131. Bültmann H. W., Moh G. H. Bergenit, ein neues Mineral der Phosphuranyl-Gruppe.—«Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1959, H. 10, S. 232—233.
132. Butler J. R., Hall R. Chemical characteristics of davidite.—«Econ. Geol.», 1960, v. 55, N 7, p. 1541—1550.
133. Čejka J. To the chemistry of andersonite and thermal decomposition of dioxide-tricarbonatouranates.—«Coll. Czech. Chem. Com. Cz. Acad. Sci.», 1969, v. 34, p. 1635—1659.
134. Cesbron F. Nouvelles données sur la vanuralite. Existance de la métavanuraniite.—«Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1970, v. 93, N 2, p. 242—248.
135. Cesbron F. Etude cristallographique et comportement thermique des uranylvanadates de Ba, Pb, Sr, Mn, Co et Ni.—Ibid., 1970, v. 93, N 3, p. 320—327.
136. Cesbron F., Bachet B., Oosterbosch R. La demesmaekerite, selenite hydrate d'uranium, cuivre et plomb.—Ibid., 1965, v. 88, N 3, p. 422—425.
137. Cesbron F., Morin N. Une nouvelle espèce minérale: la curiénite. Etude de la série Francevillite-cuvienite.—Ibid., 1968, v. 91, p. 453—459.
138. Cesbron F., Oosterbosch R., Pierrot R. Une nouvelle espèce minérale: la marthozite, uranyl selenite de cuivre hydrate.—Ibid., 1969, v. 92, p. 278—283.
139. Cesbron F., Pierrot R., Verbeek Th. La roubaultite $Cu_2 \cdot (UO_2)_3 \cdot (OH)_2 \times 5H_2O$, une nouvelle espèce minérale.—Ibid., 1970, v. 93, N 5—6, p. 550—554.
140. Cesbron F., Pierrot R., Verbeek Th. La derriksite, $Cu_4UO_2 \cdot (SeO_3)_2 \cdot (OH)_6 \times H_2O$, une nouvelle espèce minérale.—Ibid., 1971, v. 94, N 5—6, p. 534.
141. Christ C. L., Clark J. R. Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates.—«Amer. Mineralogist», 1960, v. 45, N° 9—10, p. 1026—1061.
142. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Crystal structure of rutherfordite UO_2CO_3 .—«Science», 1955, v. 121, p. 472.

143. Colemann R. G., Appleman D. E. Umohoite from the Lucky Mc. Mine, Wyoming.—«Amer. Mineralogist», 1957, v. 42, N 9—10, p. 657—666.
 144. Colemann R. G., Ross D. R., Meyrowitz R. Zellerite and metazellerite, new uranyl carbonates.—Ibid., 1966, v. 51, N 11—12, p. 1567—1571.
 145. Conybeare C. E. B., Ferguson R. B. Metamict pitchblende from goldfields, Saskatchewan observations on some ignited pitchblendes.—Ibid., 1950, v. 35, N 5—6, p. 401—416.
 146. Cordfunke E. H. P., Debets P. C. Preparation and properties of a new monohydrate of uranium trioxide $\epsilon\text{-UO}_3\text{H}_2\text{O}$.—«Inorg. Nucl. Chem.», 1964, v. 26, p. 1672—1677.
 147. Debets P. C., Loopstra B. O. On the uranates of ammonium. II. X-ray investigation of the compounds in the system NH_3 — UO_3 — H_2O .—Ibid., 1953, v. 25, p. 945—953.
 148. Donnay G., Donnay J. D. H. Tyuyamunite, carnotite and sengierite.—«Amer. Mineralogist», 1954, v. 39, N 3—4, p. 323.
 149. Donnay G., Donnay J. D. H. Contribution to the crystallography of uranium minerals.—«U. S. Geol. Surv., Trace. elem., Investig. Report», 1955, N 507, p. 40—72.
 150. Douglass R. M. Tetrasodium uranyl tricarbonate, $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$.—«Analyst. Chem.», 1956, v. 28, N 10, p. 1635.
 151. Evans H. T. Studies of uranium minerals. VI: walpurgite.—«Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, p. 1021.
 152. Evans H. T. Uranyl ion coordination.—«Science», 1963, v. 141, p. 154—158.
 153. Evans H. T., Frondel C. Studies of uranium minerals. II: liebigite and uranothallite.—«Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, N 3—4, p. 251.
 154. Ficht L. H., Gebert E. X-ray studies of synthetic coffinitite, thorite and uranothorite.—«Amer. Mineralogist», 1958, v. 43, N 3—4, p. 243—248.
 155. Fischer R., Schlattl M., Zemann J. Des Strukturtyp von Cliffordit UTe_3O_8 .—«Aur. Östern. Akad. Wiss.—Methnaturwisse Kl.», 1970 (1969), Bd 106, N 1—4, S. 93, 94.
 156. Frondel C. Studies of uranium minerals. V: phosphuranylite.—«Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, N 9—10, p. 756.
 157. Frondel C. Studies of uranium minerals. IX: saleeite and novacekite.—Ibid., 1951, v. 36, N 9—10, p. 680—695.
 158. Frondel J. W. Studies of uranium minerals. VII: zeunerite.—Ibid., 1951, v. 36, N 3—4, p. 249—255.
 159. Frondel C. Studies of uranium minerals. VIII: sabugalite am aluminium-autunite.—Ibid., 1951, v. 36, N 7—8, p. 671—679.
 160. Frondel C. Studies of uranium minerals. X: uranopilite.—Ibid., 1952, v. 37, N 11—12, p. 950—959.
 161. Frondel C. Bassettite and uranospathite.—«Mineral. Mag.», 1954, v. 30, p. 343.
 162. Frondel C. Mineral composition of gummite.—«Amer. Mineralogist», 1956, v. 41, N 5—6, p. 539.
 163. Frondel C. Systematic mineralogy of uranium and thorium.—«Geol. Surv. Bull.», 1958, v. 1064, p. 3—370.
 164. Frondel C., Cuttitta F. Studies of uranium minerals. XIV: renardite.—«Amer. Mineralogist», 1954, v. 39, N 5—6, p. 448.
 165. Frondel C., Ito I. Boltwoodite, a new uranium silicate mineral.—«Science», 1956, v. 124, p. 931.
 166. Frondel C., Riska D., Frondel J. W. X-ray powder data for uranium and thorium minerals.—«U. S. Geol. Surv. Bull.», 1956, 1036G, p. 3—150.
 167. Gaines R. V. Moctezumite, a new lead uranyl tellurite.—«Amer. Mineralogist», 1965, v. 50, N 9, p. 1158—1163.
 168. Gaines R. V. Schmittenite, a new uranyl tellurite from Moctezume, Sonora.—Ibid., 1971, v. 56, N 3—4, p. 411—415.
 169. Gaines R. V. Cliffordite, a new tellurite mineral from Moctezume, Sonora, Mexico.—Ibid., 1969, v. 54, N 5—6, p. 697.

170. **Galy J., Meunier G.** A propos de la clifordite UTe_3O_8 . La systeme $\text{UO}_3\text{-TeO}_2$, a 700° C. Structure cristalline de UTe_3O_8 .—«Acta crystallogr.», 1971, v. 27-B, N 3, p. 608—616.
171. **Gallagher M. J., Atkin D.** Meta-ankoleite, hydrated potassium uranyl phosphate.—«Bull. Geol. Surv. Gr. Brit.», 1966, N 25, p. 49—54.
172. **Garavelli C. L.** Esame diffrattometrico di alcune pechblende sedimentarie italiane.—Rend. del. Soc. miner. italiana», 1959, N 15, p. 355—357.
173. **Garavelli C. L., Rinaldi F.** Nuovi ritrovamenti di miche di uranio in localita' italiane.—«Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.», 1958 (1959), s. A, v. 65, F. 1, p. 147—164.
174. **Goldschmidt V. M., Thomassen L.** Crystal structure of natural and synthetic oxides of uranium, Th, Ce.—«Skr. Norske vidensk.-akad. Oslo Ikl.», 1923, N 2.
175. **Gonzales Garcia F., Diaz Romero.** Constitucion y propiedades fisicoquimicas de algunas fosfates dobles de uranilo y sustancias analogas. I—IV.—«Anal. Real. Soc. esp. fis. quim.», 1959, ser. B, v. 55, p. 383—428.
176. **Gorman D. H.** Studies of radioactive compounds: V: soddyite.—«Amer. Mineralogist», 1952, v. 37, N 5—6, p. 386.
177. **Gracer M. M., Protas J.** Etude de la structure cristalline de la compreignacite.—«Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr.», 1965, v. 88, N 2, p. 211—213.
178. **Guillemin C.** Contribution a la mineralogie des arseniates, phosphates et vanadates de cuivre.—Ibid., 1956, v. 79, N 1—3, p. 7—95.
- 178a. **Guillemin C., Protas J.** Janthinite et wyartite.—Ibid., 1959, v. 82, p. 80—86.
179. **Hayton J. D.** The constitution of davydite.—«Ecón. Geol.», 1960, v. 55, N 5, p. 1030—1038.
180. **Haberland H., Schiener A.** Die Mineral- und Elementvergesell-Schaftung des Zentralgneisgebietes van Bodgastein (Hohe Tauern).—«Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt.», 1951, Bd 2, N 3, S. 307—317.
181. **Hamilton P. K., Kerr P. F.** Umohoite from Comeran, Arizona.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, N 11—12, p. 1248.
182. **Handbuch Mineralogie.** 1967, Bd III, N 4, S. 445.
183. **Hanic F.** Crystal structure of metazeunerite.—«Czech. J. Phys.», 1960, v. 10B, N 3, p. 169—179.
184. **Heinrichite** and metaheinrichite, hydrated barium uranyl arsenat mineral.—«Amer. Mineralogist», 1958, v. 43, N 11—12, p. 1134—1142. Auth.: E. B. Gross, A. S. Corey, R. S. Mitchell, K. Walenta.
185. **Hogarth D. D., Nuffield E. W.** Studies of radioactive compounds. VII: Phosphuraniite and dewindtite.—Ibid., 1954, v. 39, N 5—6, p. 444—447.
186. **Honea R. M.** New date on boltwoodite, am alkali uranyl silicate.—Ibid., 1961, v. 46, N 1, p. 12—25.
187. **Honea R. M.** New date on gastunite, on alkali uranyl silicate.—Ibid., 1959, v. 44, N 9—10, p. 1047.
188. **Huynen A. M., Meerssche M.** Confirmation de la structure de la sklodowski-te.—«Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique», 1962, v. 48, p. 742.
189. **Huynen A. M., Piret-Meunier J., Meerssche M.** Structure de la kasolite.—Ibid., 1963, ser. 5-e, v. 49, p. 192—201.
190. **Hurlbut C. S.** Studies of uranium minerals. IV: johannite.—«Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, N 7—8, p. 531.
191. **Index** to the powder diffraction. JCPDS (XRDS ASTM). USA, 1941—1971.
192. **Joung E. J., Weeks A. D., Meyrowitz R.** Coconinoite, a new uranium mineral from Utah and Arizona.—«Amer. Mineralogist», 1966, v. 51, N. 5—6, p. 651.
193. **Kaiman S.** Synthesis of brannerite.—«Canad. Mineralogist» 1960, v. 6, N 3, p. 389.
194. **Kamhi S. R.** X-ray study of umohoite.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, N 9—10, p. 92.
195. **Karkhanavale M. D.** X-ray and electron diffraction study of brannerite from Rajasthan.—«J. Scient. and Industr. Res.», 1959, v. 18B, N 1, p. 7—10.

196. Kerr P. F. Naturel black uranium powder.—«Science», 1951, N 114, p. 91.
197. Kerr P. F., Holland H. D. Differential thermal analysis of davidite.—«Amer. Mineralogist», 1951, v. 36, N 7—8, p. 563.
198. Küttner W. Zur Kenntnis des Torbernite.—«Hamburger Beiträge zur Augew. Min. Krist. Petr.», 1959, N 2, S. 116—135.
199. La vanuralite, nouveau minéral uranifère.—«Compt. rend. Acad. sci.», 1963, v. 256, N 25, p. 5374—5380. Auth.: P. G. Branche, P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget, A. Rimsky.
200. Legros J. P., Jeannin I. Coordination de l'uranium par l'ion germanate. I Structure d'un uranyl germanate de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{UO}_2\text{HGeO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.—«Acta crystallogr.», 1975, B31, N 4, p. 1133—1139.
201. Legros J. P., Jeannin I. Coordination de l'uranium par l'ion germanate. II. Structure de germanate d'uranyle dihydrate $(\text{UO}_2)_2\text{GeO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.—Ibid., 1975, B31, N 4, p. 1140—1143.
202. Legros J. P., Legros M. R., Masdupuy E. Sur un silicate d'uranyle isomorphe de germanate d'uranyle, et sur les solutions solides correspondantes. Application à l'étude structurale du germanate d'uranyle.—«Bull. Soc. chim. France», 1972, N 8, p. 3051—3060.
203. Leo G. W. Autunite from mt. Spokane, Washington.—«Amer. Mineralogist», 1960, v. 45, N 1—2, p. 99—112.
204. Leroy J. M., Tridot G. Sur les hydrates et la décomposition thermique du sulfate uranique.—«Compt. rend. Acad. sci.», 1965, v. 261, N 8, p. 5505—5508.
205. Leroy J. M., Tudo J., Tridot G. Sur les hydrates du sulfate d'uranyle.—«Compt. rend. Fr.», 1965, v. 260, N31, p. 5802—5805.
206. Marysvale, Utah, uranium area.—«Geol. Soc. Amer.», Special Paper, 1957. Auth.: P. F. Kerr, G. P. Brophy, H. M. Dahi, J. Green, L. E. Woolard.
207. Mazzi F., Garavelli C. L., Rinaldi F. Dati ed osservazioni sulla cristallografia della parsonsita.—«Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.», (1959), 1958, s. A, v. 15, p. 135—146.
208. Mazzi F., Rinaldi F. La struttura cristallina del $\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2) \cdot (\text{CO}_3)_3$.—«Period. di mineral.», 1961, v. 30, N 1, p. 1—21.
209. Mazzi F., Rinaldi F. Structural studies on $\text{Me}_{0-4}^+ \text{Me}_{2-0}^{++} \cdot \text{UO}_2 \cdot (\text{CO}_3)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ compounds. I. The crystal structure of $\text{NaK}_3\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$.—«Acta crystallogr.», 1960, v. 13, N 12, p. 965—1164.
210. McBurney T. C., Murdach J. Heiweite, a new uranium mineral from California.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, N 7—8, p. 839—843.
211. Meixner H. Fluoreszenzanalytische, optische und chemische Beobachtungen an Uranmineralien.—«Chem. Erde», 1940, Bd 12, S. 433—450.
212. Mrose M. Studies of uranium minerals. III: saleite from Schneeberg, Saxon.—«Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, p. 525—530.
213. Mrose M. Studies of uranium minerals. III: synthetic uranospinites.—Ibid., 1953, v. 38, N 11—12, p. 1159—1168.
214. Mügge O. Über isotrop gewordene Cristall.—«Cbl. Min.», 1922, N 1, S. 22.
215. Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, N 5—6, p. 633. Auth.: Tadashi Muto, R. Meyrowitz, A. Pommer, Toru Mirano.
216. Nuffield E. W., Milne J. H. Studies of radioactive compounds. VI: Meturanocircite.—Ibid., 1953, v. 38, N 11—12, p. 476—488.
217. Orcel J. Letat métamictie radioactifs et son étude expérimentale.—«Bull. Soc. belge géol., paléontol. et hydrol.», 1956, v. 65, p. 165—194.
218. Outerbridge W. F., Staats M. H., Meyrowitz R. Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Jnab County, Utah.—Amer. Mineralogist», 1960, v. 45, N 1—2, p. 39.
219. Pabst A. X-ray examination of uranothorite.—Ibid., 1951, v. 36, p. 551—562.
220. Pabst A. The metamict state.—Ibid., 1952, v. 37, N 3—4, p. 137—157.
221. Pabst A. Brannerite from California.—Ibid., 1954, v. 39, N 1—2, p. 109—115.

222. Pabst A. X-ray crystallography of davidite.—*Ibid.*, 1961, v. 46, N 5—6, p. 700—718.
223. Patchett J. E., Nuffield-E. W. Studies of radioactive compounds. X: the synthesis and crystallography of brannerite.—«*Canad. Mineralogist*», 1960, v. 6, N 4, p. 483.
224. Peacock M. A. On jahannite from Joachimsthal and Colorado.—«*Z. Krist.*», 1935, Bd 90, S. 112—119.
225. Pierrot R., Toussaint J., Verbeek T. La quilleminit, une nouvelle espèce minérale.—«*Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.*», 1965, v. 88, N 1, p. 132—135.
226. Piret-Meunier J., Leonard A., Van-Meersche M. Structure de la dumontite.—«*Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique*», 1962, 5-s., v. 48, p. 751.
227. Piret-Meunier J., Van-Meersche M. Structure de la jachimovite $\text{CuH}_2(\text{UO}_2)_X \times (\text{SiO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.—*Ibid.*, 1963, 5-s., v. 49, N 2, p. 181—191.
228. Protas J. Recherches sur la structure cristalline de la curite.—«*Compt. rend.*», 1963, v. 257, N 13, p. 1919—1922.
229. Protas J., Rérat C. Étude sur les structures de la billietite et de la becquerelite.—*Ibid.*, 1962, v. 255, N 16, p. 1959—1961.
230. Rameauite and agrinierite, two new hydrated complex uranyl oxides from Margnae, France.—«*Mineral. Mag.*», 1972, v. 38, N 299, p. 781—790. Auth.: F. Cesbron, W. Z. Brown, P. Berland, J. Goffroy.
231. Robinson S. C., Sabina A. P. Uraninite and thorianite from Ontario and Quabec.—«*Amer. Mineralogist*», 1955, v. 40, N 7—8, p. 624—633.
232. Rocha N. S., Baptista A. X-ray powder date of synthetic iriginitie.—«*Anal. Acad. brasili. ciênc.*», 1959, v. 31, N 3, p. 413.
233. Rocha N. S., Baptista A. The symmetry and chemical formula of synthetic iriginitie.—*Ibid.*, 1960, v. 32, N 3—4, p. 345—347.
234. Ross M. The crystallography of meta-autunite. I.—«*Amer. Mineralogist*», 1963, v. 48, N 11—12, p. 1012—1027.
235. Ross M., Evans H. T. The crystal structure cesium biuranyl trisulphate, $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{SO}_4)_3$.—«*J. Inorg. and Nucl. Chem.*», 1960, v. 15, N 3—4, p. 350.
236. Ross M., Evans H. T. Studies of the torbernite minerals (I): the crystal structure of abernathyite and the structurally related compounds $\text{NH}_4(\text{UO}_2\text{AsO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.—«*Amer. Mineralogist*», 1964, v. 49, N 11—12, p. 1578—1602.
237. Ross M., Evans H. T., Appelman D. E. Studies of the torbernite minerals (II): the crystal structure of meta-torbernite.—*Ibid.*, 1964, v. 42, N 11—12, p. 1603—1621.
238. Ross M., Evans H. T. Studies of the torbernite minerals (III): role of the interlayer oxonium, potassium and ammonium ions and water molecules.—*Ibid.*, 1965, v. 50, N 1—2, p. 1—23.
239. Ross V. Studies of uranium minerals. XXI: synthetic hydrogenautunite.—*Ibid.*, 1955, v. 40, p. 917—929.
240. Ross V. Studies of uranium minerals. XXII: synthetic calcium and lead uranyl phosphate minerals.—*Ibid.*, 1956, v. 41, N 11—12, p. 915—927.
241. Ruch R., Wadsroy A. D. The crystal structure of ThTi_2O_6 (Brannerite).—«*Acta crystallogr.*», 1966, N 21, p. 6.
242. Santoma L. Estabilidad mineralógica de los fosfatos de uranilo.—«*Bol. geol. y minero.*», 1972, v. 83, N 3, p. 73—76.
243. Schoep A. H. Sur la dewindtite nouveau minéral radioactif.—«*Comp. rend. Acad. sci.*», 1922, v. 174, p. 6—23.
244. Schoep A. H. La dumontite, nouveau minéral radioactif.—*Ibid.*, 1923, v. 176, p. 171—175.
245. Schoep A. H. Nouvelles recherches sur la dewindtite.—«*Soc. Fr. min. Bull.*», 1925, v. 48, p. 77—85.
246. Schulte K. Zur kenntnis der Uranglimmer.—«*Neues Jahrb. Mineral. Stuttgart*», 1965, Bd 8, S. 242—246.

247. Seemann R., Kalbskopf R. Vorläufige Mitteilung über Uranglimmer aus dem Semmering-Wechselgebiet, NE-Steiermark.—«Ann. Naturhistor. Mus. Wien», 1972, Bd. 76, S. 609—617.
248. Sherwood A. M., Stieff L. R., Stern T. W. Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral.—«Amer. Mineralogist», 1956, v. 41, N 9—10, p. 675.
249. Siegel S., Hoekstra H. R., Gebert E. The structure of γ -uranyl dihydroxide $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.—«Acta crystallogr.», 1972, v. 28B, N 12, p. 3469—3473.
250. Smith D. K. An X-ray crystallographic study of schroeckingerite and its dehydration product.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, N 9—10, p. 1020.
251. Smith D. K., Gruner J. W., Lipscomb W. N. The crystal structure of uranophane $\text{Ca}(\text{H}_3\text{O})_2 \cdot (\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{SiO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.—Ibid., 1957, v. 42, N 9—10, p. 594.
252. Smith M. L., Marinenko J., Weeks A. D. Comparison of mourite from Karnes County, Texas, with mourite from the USSR.—Ibid., 1971, v. 56, N 1—2, p. 163—173.
- 252a. Smith D. K., Stohl F. V. Crystal structure of β -uranophane.—«Geol. Soc. Amer. Memoir.», 1972, v. 135, p. 281—288.
253. Sobry R. Water and interlayer oxonium in hydrated uranates.—Ibid., 1971, v. 56, N 5—6, p. 1065—1076.
254. Some aspects of the system uranium trioxide—water.—«J. Chem. Soc.», 1956, N 9, p. 3531—3540. Auth.: J. K. Dawson, E. Wait, K. Alcock, D. R. Chilton.
255. Staritzky E., Cromer D. T. Hendecahydrogen diuranyl pentaphosphate, $\text{H}_{11}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_5$.—«Analyst. Chem.», 1956, v. 28, p. 1354—1355.
256. Stern T. W., Anell C. S. A second locality of novacekite.—«Amer. Mineralogist», 1954, v. 39, N 7—8, p. 675—678.
257. Takano Jukio. X-ray study of autunite.—Ibid., 1961, v. 46, N 7—8, p. 812—822.
258. Taylor J. C. The structure of the α -form of uranyl hydroxide.—«Acta crystallogr.», 1971, v. 27B, p. 1088—1091.
259. The uranium minerals from the Hillside mine, Vanapai Country, Arizona.—«Amer. Mineralogist», 1951, v. 36, N 1—2, p. 1—22. Auth.: J. M. Axelrod, F. S. Grimaldi, C. Milton, K. J. Murata.
260. Thompson M., Ingram B., Grass E. B. Abernathite, a new uranium mineral of the metatorbernite group.—Ibid., 1956, v. 41, N 1—2, p. 82—86.
261. Thompson M., Weeks A. D., Sherwood A. M. Rabbittite, a new uranyl carbonate from Uhan.—Ibid., 1955, v. 40, N 3—4, p. 201.
262. Traill R. J. Synthesis and X-ray study of uranium sulphate minerals.—Ibid., 1952, v. 37, N 5—6, p. 394—406.
263. Vaes J. F. Cousinite, een nieuw uraanmineral.—«Geol. Mynbouw. Lieden», 1958, N 12, p. 449.
264. Van Wembeke. Contribution à l'étude de la mineralisation radioactive de la pegmatite de Kobokobo et description d'une nouvelle espèce minérale radioactive de la série phosphuranylite-renardite: kivuite.—«Amer. Mineralogist», 1959, v. 44, p. 1326.
265. Volborth A. Strontian meta-autunite from the Daybrean Mine, Mt. Spokane, Washington.—Ibid., 1959, v. 44, N 7—8, p. 702—711.
266. Wait E. A cubic form of uranium trioxide.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1955, N 1, p. 309—312.
267. Walenta K. Die sekundären Uranminerale des Schwarzwaldes.—«Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1958, v. 81, N 1—3, p. 67—68.
268. Walenta K. Haiweite (gastunxit) von Badgastein.—«Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1960, Bd 2, S. 37—47.
269. Walenta K. Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes.—«Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt.», 1964, Bd 9, N. 1—2, S. 111—174.
270. Walenta K. Die Uranglimmergruppe.—«Chem. Erde», 1965, Bd 24, N 2—4, S. 254—278.

271. **Walenta K.** Beitrage zur Kenntnis seltener Arsenatmineralien unter besonderer Berücksichtigung von Verkommen des Schwarzwaldes. 2. Folge.—«Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt.», 1965, Bd 9, N 3, S. 252—281.
272. **Walenta K.** Hallimondite, a new uranium mineral from the Michael Mine near Reichenbach (Black Forest, Germany).—«Amer. Mineralogist», 1965, v. 50, N 9, p. 1143—1157.
273. **Walenta K.** Grimselit, ein neues Kalium-Natrium-Uranylkarbonat aus dem Grimselgebiet (Oberhasli, Kt. Bern, Schweiz).—«Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.», 1972, Bd 52, N 1, S. 93—108.
274. **Wasserstein B.** Ages of uraninite by a new method.—«Nature», 1954, N 174, p. 1004—1005.
275. **Wasserstein B.** Ages of pitchblendes by X-ray diffraction.—«Ibid.», 1955, v. 176, N 4473, p. 159.
276. **Weiss A., Hartl K., Hofmann H.** Zur kenntnis von Monohydrogenuranylphosphat $\text{H}\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Monohydrogen-uranylarsenat $\text{H}\text{UO}_2\text{AsO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$.—«Z. Naturforsch.», 1957, Bd 12b, S. 669—671.
277. **Wheeler V. J., Dell R. M., Wait E.** Uranium trioxide and the UO_3 hydrates.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1964, N 26, p. 1829.
278. **Zachariasen W. H.** Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. III. A study of the disorder in the crystal structure of anhydrous uranyl fluoride. IV. The crystal structure of $\text{Ca}(\text{UO}_2) \cdot \text{O}_2$ and $\text{Sr}(\text{UO}_2) \cdot \text{O}_2$. V. The crystal structure of uranium hexachloride.—«Acta crystallogr.», 1948, N 1, p. 277—287.
279. **Zachariasen W. H.** Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXI. The crystal structure of magnesium orthouranate.—«Ibid.», 1954, N 7, p. 788—791.
280. **Zachariasen W. H.** Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and related compounds of transuranic elements.—«Ibid.», 1954, N 7, p. 795—801.
281. **Zachariasen W. H.** Crystal chemical studies of the 5f-series elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate.—«Ibid.», 1959, N 12, p. 526—503.
282. **Zur Kenntnis des Uranominerals Trögerit.**—«Z. Naturforsch.», 1957, Bd 12b, N 6, S. 356—358. Auth.: A. Weiss, F. Taborzky, K. Haitl, E. Tröger.

Введение	3:
Глава 1. Уран в кристаллической структуре природных соединений	11
Глава 2. Минералы четырехвалентного урана	21
1. Простые окислы	21
2. Сложные окислы урана и молибдена (ураномолибдаты)	29
3. Сложные окислы урана и титана (уранотитанаты)	34
4. Силикаты	42
5. Фосфаты	50
Глава 3. Минералы шестивалентного урана (уранила)	52
1. Гидроокислы и уранаты	52
2. Силикаты уранила	71
Кристаллохимическая группа уранофана-казолита	74
Кристаллохимическая группа соддинита	83
Кристаллохимическая группа виксита	85
3. Фосфаты уранила	89
Кристаллохимическая группа отенита-метаотенита (фосфатные урановые слюдки)	90
Кристаллохимическая группа фосфоранилита	106
Фосфорный аналог трёгерита	113
Кристаллохимическая группа парсонсита	115
4. Арсенаты уранила	117
Кристаллохимическая группа урано спинита-метаурано спинита (мышиковые урановые слюдки)	117
Кристаллохимическая группа арсенуранилита	125
Кристаллохимическая группа хелимондита	127
5. Ванадаты уранила	129
Кристаллохимическая группа тюямуни та-карнотита	132
6. Карбонаты уранила	141
Кристаллохимическая группа резерфордина	144
Кристаллохимическая группа виартита	145
Кристаллохимическая группа целлерита	145
Кристаллохимическая группа бейлиита	145
Кристаллохимическая группа андерсонита	146
7. Сульфаты уранила	151
8. Молибдаты уранила	156
Кристаллохимическая группа умохонта	158
Кристаллохимическая группа иригинита	161
Кристаллохимическая группа калькурмолита	163
9. Селениты уранила	167
10. Теллуриты уранила	169
11. Минералы уранила смешанного анионного состава	172

Глава 4. Урансодержащие минералы	173
1. Уран как изоморфная примесь	173
2. Уран как механическая примесь	177
3. Уран в органическом веществе	182
Глава 5. Общие закономерности кристаллохимии минералов урана	186
Список литературы	206

ИБ № 330

Галина Александровна Сидоренко

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА

Редактор Г. М. Пчелинцева

Художественный редактор А. Т. Кириянов

Переплет художника Н. А. Игнатьева

Технический редактор И. Н. Подшебякин

Корректор С. В. Малышева

Сдано в набор 25/VIII 1977 г. Подписано к печати 14/XII 1977 г. Т-20945. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 14,48. Тираж 1050 экз.
Цена 2 р. 40 к. Зак. изд. 74390. Зак. тип. 784.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

