

УДК 549.755.35:546.027

НАТРООТЕНИТ И МЕТАНАТРООТЕНИТ

© 1994 г. А. А. Черников, Н. И. Органиова

Представлено академиком Н.А. Шилов 09.12.93 г.

Поступило 10.12.93 г.

Название натроотенит впервые введено в минералогию А.Е. Ферсманом и О.М. Шубниковой в 1937 г. для синтетического материала [1]. Позже под этим названием описан природный минерал, имеющий формулу $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2, 3]. Рентгеновское исследование показало, что минерал является тетрагональным, пр. гр. $P4/nmm$, $a = 6.92$, $c = 8.63$ и $Z = 1$. Минерал оптически одноосен, отрицателен, $n_0 = 1.585$ и $n_e = 1.564$, плотность 3.584, относится к метаотенитовой группе.

Отенит имеет формулу $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times (10 - 12)\text{H}_2\text{O}$, тетрагональную симметрию, пр. гр. $P4/nmm$, $a = 6.872$, $c = 10.36$ [4 - 6]. Минералы, относимые к отенитовой группе, содержат столько же воды ((10 - 12) H_2O на формулу) и имеют аналогичный размер элементарной ячейки.

Метаотенит [1] имеет формулу $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times (6 - 8)\text{H}_2\text{O}$, тетрагональную симметрию с псевдопр. гр. $P4/nmm$, $a = 6.96$, $c = 8.4$ [4 - 6]. Все члены метаотенитовой группы содержат такое же количество межслоевой воды и имеют сходный размер элементарной ячейки. Им дается название с приставкой "мета" – метаторбернит, метасалеит и т.д. Минералы отенитовой группы легко дегидратируются и вновь гидратируются. Их переход в метаформы происходит произвольно в атмосферных условиях.

Приведенные данные для "натроотенита" в работах [2, 3, 7] относятся к натриевому аналогу метаотенита. Название метанатроотенит уже встречалось в литературе [8] и предложение (Nomenkl. Prop. 87-C) называть минерал с (6 - 8) H_2O метанатроотенитом вместо натроотенита и натрового отенита, употребляемого ранее [9, 10], одобрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (ММА) в 1987 г.

В природе существует и более гидратированная форма минерала, которая является натриевым аналогом отенита и, следовательно, должна называться натроотенитом. Во влажных горных выработках натроотенит имеет лимонно-желтый

или салатно-желтый цвет и стеклянный блеск. Как только минерал попадает на поверхность, цвет его меняется до светло-желтого, блеск тускнеет, он становится жирным или матовым. Кристаллы натроотенита, только что вынутые из влажных горных выработок, одноосны, оптически отрицательны; $n_0 = 1.567$, $n_e = 1.560$, плеохроизм – слабый; по n_0 – светло-желтый, по n_e – бледно-желтый. Чисто отобранный натроотенит, только что вынутый из влажных горных выработок, после хранения в лабораторных условиях в летнее время в Фергане теряет массу с 0.25 до 0.216 г. Показатели преломления таким образом выдержанного минерала возрастают: n_0 до 1.586 и n_e до 1.566, т.е. до значений, характерных для метанатроотенита. Полагая, что метанатроотенит содержит не менее 6 - 8 молекул H_2O на формулу [2, 3, 7], по разности в потере массы находим, что натроотенит при полном водном насыщении содержит не менее 14 - 16 молекул воды. По аналогии с отенитом можно допустить, что формула натроотенита имеет такой вид: $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10 - 16)\text{H}_2\text{O}$.

Порошкограммы натроотенита, выдержанного во влажных условиях в течение нескольких дней, и минерала, замороженного в морозилке, приведены в табл. 1. Размеры элементарных ячеек последних даны в табл. 2. Рассмотрение этих таблиц, в которых основные результаты настоящего рентгеновского исследования сравниваются с известными по литературным данным для метанатроотенита, отенита и метаотенита, показывает следующее. Наибольшее расстояние между уранил-фосфатными слоями наблюдается для насыщенного водой натроотенита ($c = 8.99$). Однако $\Delta d_{001} = 8.99 - 8.63 = 0.36 \text{ \AA}$ (I - III) значительно меньше этой величины для отенита и метаотенита $\Delta d_{001} = 10.36 - 8.40 = 1.96 \text{ \AA}$ (IV - V, табл. 2). По имеющимся данным различие в содержании воды в отенитах и метаотенитах $10 - 8 = 2$ или $10 - 6 = 4\text{H}_2\text{O}$, тогда как для натроотенита соответствующая разница больше, $14 - 6 = 8$ или $16 - 8 = 8\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, межслоевая толщина натроотенита, по-видимому, связанная с вхождением воды между уранил-фосфатными слоями, не достигла той, которую можно было бы ожидать. Для выявления причины такого явления, конечно, следовало бы наряду с рентгенографическими исследовани-

Таблица 1. Порошкограммы натроотенита и метанатроотенита

I			II				III	
<i>I</i>	$d_{\text{эк}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>I</i>	$d_{\text{эк}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{эк}}$
10	9.00	9.00	10	8.69	8.64	001	5	8.57
7	5.51	5.51	8	5.47	5.44	101	8	5.38
6	4.99	4.99	7	4.99	4.95	110	—	—
1	4.49	4.50	—	—	—	002	—	—
4	4.37	4.32	7	4.31	4.29	111	5	4.32
—	—	—	—	—	—	—	2	4.03
10	3.77	3.78	8	3.68	3.68	102	10	3.67
8	3.476	3.488	8	3.48	3.50	200	5	3.49
9	3.257	3.252	10	3.25	3.24	201	7	3.23
5	2.941	2.948	7	2.94	2.94	121	5	2.94
7	2.759	2.755	3	2.67	2.66	103	8	2.675
2	2.558	2.563	4	2.54	2.53	122	4	2.54
3	2.474	2.466	4	2.48	2.47	220	3	2.46
4	2.379	2.379	5	2.38	2.38	221	4	2.36
5	2.246	2.249	2	2.27	2.25	004, 301	—	—
8	2.210	2.206	4	2.21	2.21	310	3	2.20
4	2.163	2.143	5	2.13	2.14	311	6	2.12
2	2.077	2.066	4	2.05	2.06	104	5ш	2.05
1	2.046	2.046	1	1.985	1.980	114	5	1.984
2	1.895	1.892	3	1.892	1.893	231	2	1.889
—	—	—	1	1.845	1.839	204	3	1.845
3	1.838	1.837	2	1.818	1.813	303	4	1.816
2	1.776	1.777	—	—	—	313	—	—
—	—	—	3	1.771	1.778	124	3	1.768
1	1.750	1.744	2	1.748	1.749	400	3	1.746
3	1.715	1.712	3	1.714	1.714	401	3	1.711
4	1.687	1.690	—	—	—	115	—	—
—	—	—	1	1.658	1.649	330	—	—
—	—	—	3ш	—	1.620	331	7	1.639
—	—	—	—	1.608	1.609	233	4	1.614
2	1.602	1.599	—	—	—	205	—	—
2	1.583	1.584	2	1.582	1.579	142	2	1.576
3	1.565	1.560	2	1.565	1.564	240	8ш	1.566
1	1.542	1.537	4	1.539	1.539	241	—	1.540
—	—	—	2	1.466	1.462	143	3	1.461
—	—	—	1	1.443	1.443	234	3	1.449
1	1.450	1.453	1	1.416	1.416	225	4	1.420
6	1.399	1.394	—	—	—	135	—	—
3	1.378	1.368	1ш	1.378	1.372	150	2	1.386
—	—	—	2	1.359	1.355	151	7	1.364
—	—	—	4	1.330	1.331	341	4	1.322
—	—	—	2	1.299	1.308	152	3	1.298

Примечание. I - III - см. табл. 2.

Таблица 2. Размеры элементарной ячейки натроотенита, отенита и метанатроотенита

№ образца	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
I	6.976(4)	8.99(1)	437.5
II	6.996(2)	8.64(1)	422.9
III	6.92	8.63	413.2
IV	6.872	10.36	489.2
V	6.96	8.4	406.9

Примечание. I – образец натроотенита, выдержанный в воде в течение нескольких суток. Условия съемки: Fe-излучение, $2R = 114.6$, образец – столбик с $d = 0.3$ мм, запаянный с двух сторон цепоном-лаком. Внутренний стандарт – Si. II – образец метанатроотенита, выдержанный в морозилке в течение нескольких суток. Условия съемки: Fe-излучение $2R = 57.3$. Образец – шарик с резиновым клеем, $d = 0.5$ мм. III – данные для метанатроотенита по [2, 3], $2R = 57.9$, столбик с диаметром 0.6 мм. IV – отенит [4]. V – метаотенит [4]. Для I и II уточнения проводились по программе Мильнера [12] по 32 линиям для I и по 33 – для II.

ями провести изучение химического состава или, по крайней мере, термического анализа, что мы сделать не смогли ввиду ограниченности наличного материала. Тем не менее по аналогии со слоистыми силикатами [11] следует ожидать меньшего разбухания при вхождении воды в межслоевое пространство натроотенита в сравнении с отенитом, так как Ca в отените и в слоистых силикатах окружает себя водой по октаэдру, а натрий – в одной плоскости.

В пользу неслучайного (не связанного, например, с несколько иным составом) увеличения d_{001} свидетельствует и то, что в ненасыщенных водой образцах, а их рентгенограммы снимались по несколько раз в разных камерах, наблюдались слабые линии с меньшими d_{001} , равными 8.5 - 8.6 Å. На многих снимках возникали широкие малоугловые отражения с различными значениями d от 19 до 24 Å для разных снятых объектов. Их появление не поддается однозначному объяснению. Подобный эффект может быть следствием смешанослойного образования на основе слюдяных слоев (возможно нерегулярное чередование насыщенных и ненасыщенных водой уранил-фосфатных слоев). Другая возможная причина – возникновение под воздействием воды гидроксидов и уранатов, дифракционные картины которых также могут содержать широкие малоугловые рефлексии.

Очевидно, существуют и менее гидратированные натроотениты. По аналогии с отенитом можно допустить содержание 10 - 12 и меньше H_2O в натроотените.

В первых публикациях [2, 3, 8, 13] отмечалось, что натроотенит обнаружен в одном гранодиоритовом массиве СССР. Теперь представляется возможность конкретизировать места обнаружения минералов. Впервые натроотенит и метанатроотенит были найдены в 1953 г. в западной части массива верхнепалеозойских (Кураминских) гранодиоритов, в рудопроявлении Курук, в предгорной части Кураминского хребта (южный склон Карамазарских гор на границе с Самгарской степью) Ленинадской (Худженской) области Таджикистана. Позже минералы были встречены в крупных количествах в карьере № 1 уранового месторождения Учкудук, пустыня Кызылкумы, в Узбекистане. Здесь минералы развиваются по трещинам в джерантуйских глинах, перекрывающих урановые ролловые руды в учкудукском горизонте (меловой период). Реже минералы образуют скопления в зоне пластового окисления в лимонитизированных песках на границе с черниевыми урановыми рудами учкудукского горизонта. В незначительных количествах натроотенит встречен в гранитах Карамазара. Характеристика распределения натроотенита и метанатроотенита в джерантуйских глинах и окисленных песках учкудукского горизонта приводилась в работах [7, 8, с. 145 - 147]; в гранитах и гранодиоритах – в работах [8, 13].

Натроотенит и метанатроотенит имеют молодой абсолютный возраст, который колеблется для разных образцов от 4.5 до 100 тыс. лет. Определение абсолютного возраста произведено по 8 образцам минерала, отобраным из джерантуйских глин, окисленных песков учкудукского горизонта, гранодиоритов и гранитов. Возраст натроотенита по отношению $^{234}U/^{238}U$ и $^{106}U/^{238}U$ в окисленных песках колеблется от 4.5 до 25 тыс. лет; в джерантуйских глинах – от 95 до 190 тыс. лет; натроотенита из гранитов Карамазара – 145 - 190 и из гранодиоритов – 87 - 100 тыс. лет.

В местах развития натроотенита и метанатроотенита подземные воды имеют повышенную минерализацию, не менее 576 мг/л сухого остатка, слабощелочную до слабощелочной реакцию (рН от 6.5 до 8.5), значительное преобладание натрия над кальцием и другими катионами. Следовательно, минералы формируются в местах засоления подземных вод.

Авторы выражают благодарность Е.Х. Никелю – вице-президенту ММА, за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Embrey P.G., Fuller I.P. A Manuel of New Mineral Names 1982 - 1978. L.: British Museum, 1980. P. 248.
2. Черников А.А., Крутецкая О.В., Органова Н.И. // Атом. энергия. 1957. Т. 3. С. 135 - 140.
3. Алексеева М.А., Черников А.А. и др. Новые данные о минералах урана СССР. Тр. II междунар.

- конф. по мирному использованию атомной энергии. М., 1959. Т. 3. С. 166 - 199.
4. Сидоренко Г.А. Рентгеновский определитель минералов урана. М.: Энергоиздат, 1981. 192 с.
 5. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
 6. Мороз И.Х., Сидоренко Г.А. В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1974. В. 10. С. 37 - 55.
 7. Ершова К.С., Каширцева М.Ф. и др. В сб.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1969. В. 19. С. 12 - 20.
 8. Черников А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 206 с.
 9. Fleisher M. Glossary of Mineral Spacis. Mineralogical Record. Tucson, 1983. 151 p.
 10. Fairchild I.G. // Amer. Miner. 1929. V. 14. № 7. P. 265 - 275.
 11. Cristal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification / Brindley G.M., Brown G. eds. L., 1980. 495 p.
 12. Мильнер А.А. В сб.: Математическое обеспечение задач обработки геологической информации. М., 1978. С. 144.
 13. Черников А.А. В кн.: Вопросы геологии урана. Прил. № 6 к журн. "Атомная энергия" за 1957 г. С. 78 - 82.