

Л. Н. БЕЛОВА

АРСЕНУРАНИЛИТ — МЫШЬЯКОВЫЙ АНАЛОГ ФОСФУРАНИЛИТА

За последние годы в трудах зарубежных минералогов наблюдается полное единство мнений в вопросе о минералогической сущности фосфуранилита. В появившейся в 1950 г. статье К. Фрондела (Frondel, 1950) впервые высказывается предположение о том, что минералу, исследованному Ф. Гентом в 1879 г. (Genth, 1879) и названному фосфуранилитом, формула $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была дана в результате недостаточно точного анализа. Обобщение данных многочисленных вновь выполненных анализов фосфуранилита позволило автору утверждать, что в состав минерала входит также кальций. Структурные исследования фосфуранилита показали его идентичность девиндтиту $\text{Pb}_3(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Однако полученные в результате анализов количества кальция были явно недостаточны для соотношения с девиндтитом, т. е. для формулы $\text{Ca}_3(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. На этой промежуточной стадии изучения фосфуранилиту приписывалась формула $\text{Ca}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшие работы К. Фрондела и Д. Хоггарта и Е. Наффилда (Frondel и др., 1954; Hogarth, Nuffield, 1954) по изучению фосфуранилита, девиндтита и ренардита установили их структурную идентичность при некотором отличии химического состава. По химическому составу фосфуранилит оказывается аналогом ренардита $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Почти в то же время К. Биньян, Ж. Гони и К. Гийемен (Bignand, Goni, Guillemin, 1954) также провели большую работу по изучению фосфуранилита, девиндтита и ренардита, в результате которой еще раз была подтверждена структурная аналогия минералов и выведена общая формула $A(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $A = \text{Pb}$ или Ca . Что касается девиндтита и ренардита, то авторы, исходя из полной аналогии оптических свойств и порошкограмм этих минералов, считают, что они, в сущности, представляют собой единый минерал. Различие в формулах, по-видимому, объясняется неточными анализами.

Во всех последующих зарубежных статьях и справочниках приведенная выше формула фосфуранилита принимается безоговорочно.

К сожалению, такого же четкого представления о фосфуранилите нельзя получить из отечественных справочников по минералогии урана, опубликованных в 1956 и 1957 гг. (Гецева, Савельева, 1956; Соболева, Пудовкина, 1957). Для обоих справочников характерно смешение под названием фосфуранилита двух совершенно различных минералов: фосфуранилита и урановой слюдки — фосфорного аналога трёгерита. Объяснение этой ошибки, по-видимому, следует искать в истории открытия фосфуранилита. Вся беда в том, что когда Ф. Гент (Genth, 1879) описывал фосфуранилит, то случайная близость анализа (если не учитывать содержание свинца) к формуле $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ внушила автору мысль, что он имеет дело с фосфорным аналогом установленного уже к этому времени трёгерита $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Weissbach, 1871).

Позднее многими исследователями, главным образом нашими отечественными, в ряде урановых месторождений были действительно обнаружены фосфорные аналоги трёгерита, т. е. слюдки, химический состав которых более или менее точно отвечает формуле $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из состава, эти слюдки искусственно подводились под название фосфуранилит, несмотря на то, что они резко отличаются от последнего хотя бы по своим оптическим свойствам.

По-видимому, все это и послужило причиной того, что даже в последних отечественных справочниках под названием «фосфуранилит» оказались объединенными 2 минерала: 1) фосфуранилит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ромбический, $a=15.85\text{Å}$; $c=17.42\text{Å}$; $c=13.76$; $N_g=1.698-1.730$; $N_m=1.696-1.720$, $N_p=1.658-1.695$; встречается в виде порошковатых или землистых масс желтоватого цвета, напоминающих лишайник; наиболее часто наблюдается в самых верхних частях зоны окисления, как продукт изменения отенита; 2) фосфорный аналог трёгерита («бескатионная слюдка») $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тетрагональный, $a_0=7.028\text{Å}$; $c_0=9.043\text{Å}$; $N_m=1.560-1.580$; $N_p=1.540-1.560$; типичная урановая слюдка со всеми вытекающими отсюда свойствами.

Следует отметить, что по методу, указанному в справочнике «Минералы урана» для получения фосфуранилита, может быть получена только урановая слюдка. Синтезировать фосфуранилит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гораздо сложнее (Bignand и др., 1954).

В 1954 г. на одном из отечественных месторождений автором был отмечен мышьяковый аналог фосфуранилита, названный арсенуранилитом. Находка последнего интересна в том отношении, что позволяет расширить представление о новой интересной группе минералов, состав которых может быть выражен теперь общей формулой: $\text{A}(\text{UO}_2)_4(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A}=\text{Pb}, \text{Ca}$; $\text{X}=\text{P}, \text{As}$.

Для зоны окисления этого месторождения характерно развитие мышьяковых минералов урана (метацейнерит, ураноспинит, новачекит), появление которых связано с тем, что в составе первичной минерализации значительную роль играют мышьяксодержащие сульфиды.

Арсенуранилит по внешнему виду крайне напоминает лишайникоподобное выделение фосфуранилита и отличается от последнего более оранжевым оттенком. Он находится в теснейшей ассоциации с мышьяковыми слюдками и параскушитом. Минерал обычно замещает слюдки, либо ураноспинит, либо (чаще) метацейнерит. В последнем случае, наряду с арсенуранилитом, прослеживаются тончайшие корочки кальцита. Так же, как фосфуранилит, арсенуранилит замещаются параскушитом и скушитом.

Полуколичественным спектральным анализом в минерале в количестве целых процентов были обнаружены только $\text{Ca}, \text{U}, \text{As}$.

Результат химического анализа (аналитики Л. Е. Новоросова и В. И. Литенкова) приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты	Данные анализа (в %)	В пересчете на 100%	Молекуляр- ные коли- чества	Отношение молекулярных количеств	
UO_3	68.64	70.06	0.245	3.89	4
CaO	3.48	3.56	0.063	1	1
As_2O_5	16.68	17.03	0.074	1.17	1
H_2O	9.15	9.35	0.519	8.10	8
Сумма	97.95	100.00	—	—	—

Таблица 2

Межплоскостные расстояния арсенуранилита, фосфуранилита и ренардита

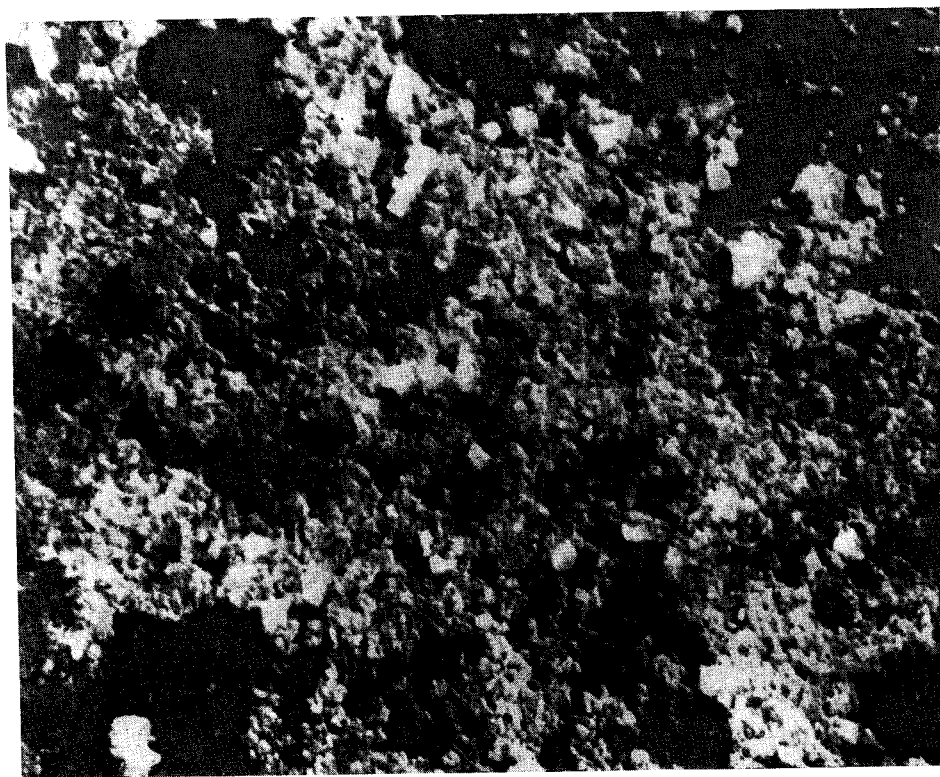
№ линии	Арсенуранилит ¹		Фосфуранилит по Frondel		Фосфуранилит по Bignang, 1954			Ренардит по Frondel, 1954	
	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	1	10.24	1	10.16	3	10.34	101	4	10.5
2	8	8.41	—	—	—	—	—	—	—
3	10	7.72	10	7.83	10	7.91	200	10	7.91
4	—	—	1	6.33	—	—	—	3	6.37
5	2	5.80	8	5.83	5	5.83	220	8	5.83
6	—	—	1/2	5.37	—	—	—	—	—
7	—	—	1	4.96	1/2	4.92	{ 301 212	4	4.98
8	—	—	2	4.72	2	4.73	311	4	4.80
9	—	—	3	4.33	1	4.30	321	7	4.37
10	10	3.85	9	3.97	9	3.96	400	9	3.99
11	3	3.53	1	3.53	3	3.81	240	5	3.52
12	7	3.42	1	3.44	2	3.44	{ 004 402	7	3.38
13	—	—	2	3.36	1	3.37	{ 014 412	—	—
14	8	3.13	6	3.12	6	3.15	204	8	3.13
15	—	—	4	3.07	6	3.10	{ 052 214 143 501 440	8	3.09
16	5	2.97	2	2.94	1	2.93	060	—	—
17	5	2.86	6	2.86	6	2.88	—	—	—
18	1	2.70	1	2.71	—	—	—	1 ш	2.70
19	6	2.57	1	2.59	—	—	—	2	2.59
20	—	—	—	—	—	—	—	2	2.54
21	3	2.48	1	2.46	—	—	—	3	2.45
22	3	2.40	2	2.43	—	—	—	—	—
23	—	—	1/2	2.24	—	—	—	3	2.27
24	1	2.21	1	2.21	—	—	—	3	2.22
25	3 ДВ	2.18	1	2.16	—	—	—	3	2.17
26	—	—	1/2	2.10	—	—	—	1 ш	2.11
27	—	—	2	2.08	—	—	—	4 ш	2.09
28	—	—	1	2.04	—	—	—	4	2.05
29	3	2.00	3	2.00	—	—	—	4	2.01
30	3	1.970	—	—	—	—	—	1 ш	1.95
31	3	1.928	5	1.895	—	—	—	6 ш	1.90
32	6	1.883	10	1.852	—	—	—	3	1.85
33	1/2	1.828	2	1.838	—	—	—	2	1.82
34	7	1.778	1	1.771	—	—	—	3	1.78
35	7	1.729	8	1.719	—	—	—	4	1.72
36	—	—	—	—	—	—	—	2	1.70
37	5	1.669	1/2	1.672	—	—	—	2	1.68
38	7	1.612	1	1.656	—	—	—	4	1.66
39	4	1.574	2	1.585	—	—	—	5 ш	1.55
40	1	1.542	3	1.537	—	—	—	—	—
41	7	1.512	9	1.506	—	—	—	3 ш	15.14
42	3	1.467	—	—	—	—	—	2 ш	1.471
43	2	1.435	1	1.433	—	—	—	3 ш	1.439
44	—	—	1	1.375	—	—	—	4 ш	1.377
45	—	—	2	1.358	—	—	—	4 ш	1.356
46	—	—	6	1.304	—	—	—	3 ш	1.302

¹ Fe-излучение, $D = 57.9$, $d = 0.6$.

Таблица 2 (продолжение)

№ линии	Арсенуранилит		Фосфуранилит по Frondel		Фосфуранилит по Bignand, 1954			Ренардит по Frondel, 1954	
	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
47	4	1.285	4	1.282	—	—	—	3 ш	1.290
48	2	1.269	2	1.252	—	—	—	4 ш	1.266
49	—	—	6	1.236	—	—	—	—	—
50	3	1.208	1	1.209	—	—	—	—	—
51	—	—	1	1.197	—	—	—	—	—
52	2	1.140	1	1.179	—	—	—	—	—
53	4	1.127	—	—	—	—	—	—	—
54	4	1.090	—	—	—	—	—	—	—
55	3	1.059	—	—	—	—	—	—	—

По данным химического анализа получается формула примерно следующего состава $\text{CaO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, по результатам анализа арсенуранилит хорошо



Арсенуранилит под электронным микроскопом. (Увел. 26 000).

подходит под общую формулу группы фосфуранилита—ренардита, отличаясь лишь несколько повышенным содержанием воды. Однако колебания в содержании воды отмечаются и в других минералах этой группы.

Порошкограммы арсенуранилита хорошо сопоставляются с порошкограммами фосфуранилита и ренардита (табл. 2).

Сопоставление порошкограммы с индцированной порошкограммой фосфуранилита (Bignang и др., 1954) позволило Н. И. Органовой вычислить

Таблица 3

Оси	Арсенуранилит	Фосфуранилит	Ренардит
<i>a</i>	15.40	15.85	16.01
<i>b</i>	17.40	17.42	17.5
<i>c</i>	13.768	13.76	13.7

константы элементарной ячейки мышьякового фосфуранилита: $a=15.40 \text{ \AA}$, $b=17.40 \text{ \AA}$, $c=13.768 \text{ \AA}$.

Для сравнения приводится таблица размеров элементарной ячейки арсенуранилита, фосфуранилита и ренардита в \AA (табл. 3).

Под микроскопом арсенуранилит имеет вид тонких желтых чешуек без существенного плеохроизма, $N_g'=1.766$,

$N_p'=1.737$. Крайне мелкая величина частиц не позволила провести более подробные оптические исследования.

Под электронным микроскопом для фосфуранилита и арсенуранилита устанавливается совершенно одинаковая форма частиц (см. рисунок).

Для минерала предлагается название «арсенуранилит», отражающее состав минерала и его родственность фосфуранилиту.

Литература

Гецева Р. В., К. Т. Савельева. (1956). Руководство по определению урановых минералов. Госгеолтехиздат.

Соболева М. В., И. А. Пудовкина. (1957). Минералы урана. Госгеолтехиздат.

Bignand C., J. Goni, C. Guillemin. (1954). La phosphuranylite: ses relations avec la dewindtite et la renardite. Bull. Soc. Franc. min. et cristallogr., 77, 10.

Fron del C. (1950). Phosphuranylite. Amer. Min., v. 35, № 2.

Fron del C., F. Cuttita. (1954). Renardite. Amer. Min., v. 39, № 5.

Genth F. A. (1879). Examination of the North Carolina uranium minerals. Amer. Chem. Journ., 1.

Hogarth D. D., E. W. Nuffield. (1954). Phosphuranylite and dewindtite. Amer. Min., v. 39, № 5.

Weissbach A. N. (1871). Über trögerit. N. Jb. Min., стр. 870.