

УДК 549.51:548.73 + 548.74

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КОКОНИНОИТЕ

© 1993 г. Л. Н. Белова, А. И. Горшков, О. А. Дойникова, А. В. Мохов,
Н. В. Трубкин, А. В. Сивцов

Представлено академиком Н.П. Лавровым 06.10.92 г.

Поступило 24.11.92 г.

В 1966 г. Э. Янг с соавторами [1] опубликовал данные о новом минерале – кокониноите $\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Это была также первая находка алюмофосфата уранила, если не считать типичной урановой слюдки сабугалита $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, открытой в 1951 г.

Кокониноит – принципиально иной уранил-фосфат, как это можно видеть из некоторых его свойств, приведенных в табл. 1. Каких-либо сведений в печати о повторных находках кокониноита до нашего времени не существует. Но спустя 10 лет начинается публикация знаменитой серии алюмофосфатов уранила М. Дельена (около 10 новых минералов) [2], появление которой связано с изучением на новом уровне аналитических возможностей образцов ураноносных пегматитов Кобокобо (Заир). Лишь одному из них – фурунгиту предшествовало открытие этого минерала в Китае в провинции Фурунг [3, 4]. Среди этой серии два алюмофосфата: моронит [5] и фурунгит очень близки по ряду свойств к кокониноиту (табл. 1), но ни в одном из них не зафиксирована сера.

В 1978 г. в Китае в зоне окисления пермских урановых месторождений установлен еще один минерал – сяньцзынит $(\text{Fe,Al})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, железо-алюмофосфат уранила, в составе которого присутствует сера. И хотя он не был утвержден КНМ ММА, тем не менее интересен своей явной родственностью к кокониноиту.

Минерал ромбический, псевдотетрагональный; $a_0 = b_0 = 7.17$, $c_0 = 22.22 \text{ \AA}$, $Z = 1$. Порошковатые микрокристаллические агрегаты. Цвет желтый, блеск шелковистый. Твердость 1 - 2, плотность 2.9 - 3.1. Не люминесцирует. $N_g = 1.593$, $N_m = 1.576$, $N_p = 1.558$. Химический состав (%): UO_3 56.24; Al_2O_3 0.90; Fe_2O_3 2.04; CaO 0.26; P_2O_5 8.15; SO_3 5.65; H_2O^+ 9.86; H_2O^- 10.70; SiO_2 (кварц) 4.42; FeO 0.15; As_2O_5 0.13; S 0.20; н.о. 0.46; сумма 99.16.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва

В середине 80-х годов авторами изучался вещественный состав урано-ванадиевых месторождений в черносланцевой формации Кызылкумов, зона окисления которых отличается многообразным проявлением различных минералов уранила и в первую очередь фосфатов и ванадатов. Среди фосфатов привлекли внимание мельчайшие сферолиты (max 0.2 мм в поперечнике), состоящие из пластинчатых кристалликов (рис. 1а) оливково-зеленого цвета, со стеклянным блеском. Крайне малые количества материала позволили провести лишь оптические и электронно-микроскопические исследования. $N_g = 1.590$, $N_m = 1.569$, $N_p = 1.548$. Микродифракционная картина четкая. Количественный энергодисперсионный анализ дал следующие результаты (%): Al_2O_3 9.48; Fe_2O_3 16.09; Cr_2O_3 1.86; UO_3 42.98; P_2O_5 23.68; SO_3 5.92. Общее соотношение элементов (Al, Fe, Cr) $_{3.11}$ (P, S) $_{3.14}\text{U}_{0.99}\text{O}_{15.75}$. Оптические константы и соотношение основных компонентов, если учесть суммарное содержание фосфора и серы, оказались близки к таковым моронита. Однако с учетом содержания в исследовавшемся минерале не только алюминия, но и железа, а также не только фосфора, но и серы, т.е. близость по составу к кокониноиту, одновременно был изучен минерал из этого же месторождения, лобезно переданный Л.И. Лизоркиной, диагностированный ею как кокониноит. Он образует плотные корочки и налеты зеленовато-желтого или кремового цвета. Крайне мелкие частицы не давали возможности для точных оптических исследований. $N = 1.549 - 1.556$. Электронно-микроскопическое исследование показало идентичность формы кристалликов и микродифракционных картин с ранее исследовавшимся минералом. Энергодисперсионный количественный анализ зеленовато-желтых корочек дал следующие результаты (%): Al_2O_3 18.0; Fe_2O_3 3.94; UO_3 45.23; P_2O_5 25.95; SO_3 6.48. Соотношение основных компонентов (Al, Fe) $_{2.97}$ (P, S) $_{3.13}\text{U}_{0.99}\text{O}_{15}$. Из более кремовых участков был отобран материал в количестве, достаточном для химического анализа. Химический анализ, выполненный Г.В. Любомиловой, дал следующие результаты (%): Al_2O_3 13.78; UO_3 38.73; P_2O_5 19.52; SO_3 4.96; H_2O 23.97;

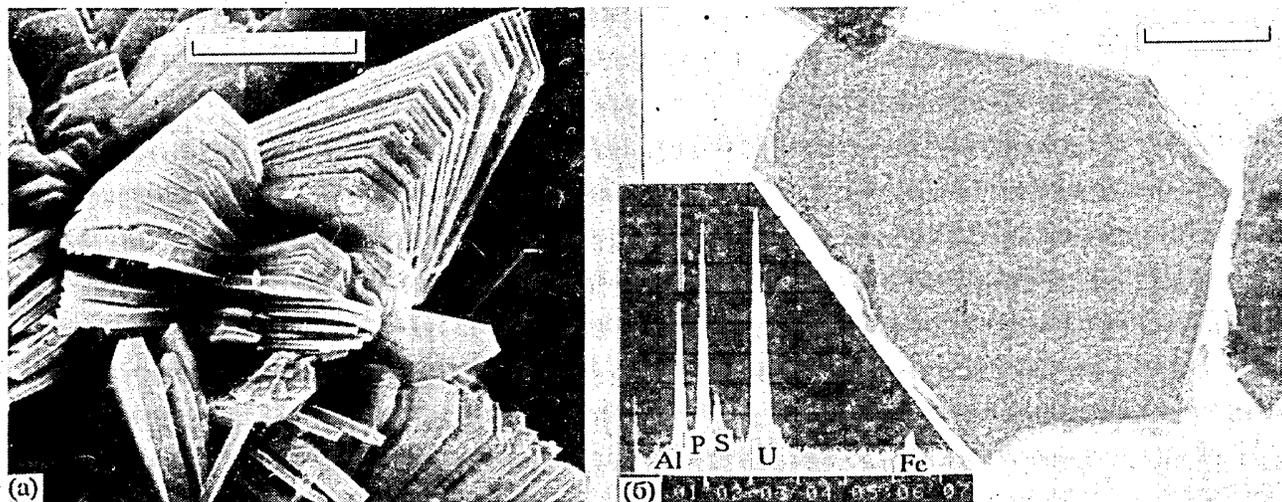


Рис. 1. Изображение кристаллов кокониноита в электронном микроскопе: а – в режиме сканирования, б – в суспензионном препарате; на врезке – энергодисперсионный спектр состава.

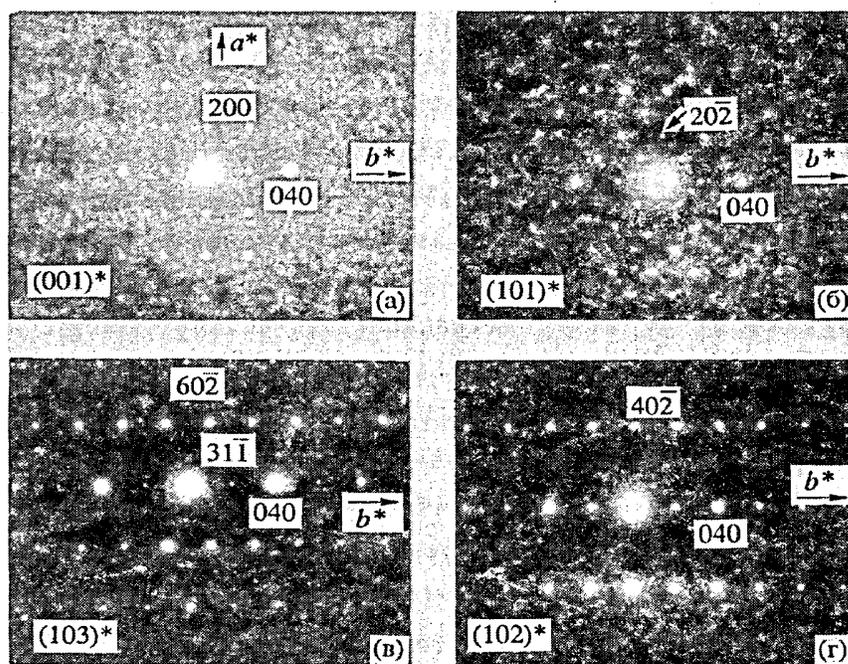


Рис. 2. Серия электронограмм кокониноита, отвечающих соответственно сечениям обратной решетки (001)*, (101)*, (103)* и (102)*.

умма 100.96. Результаты анализа приводят к формуле $Al_4(UO_2)_2(PO_4)_4SO_4(OH)_2 \cdot 18H_2O$, которая почти идеально отвечает кокониноиту, в котором катионная часть представлена только алюминием.

Полная идентичность микродифракционных картин проанализированного минерала и двух ранее исследованных позволяет считать их кокониноитами и рассматривать кокониноиты как ряд минералов с широкопроявленным изоморфизмом алюминия и железа, менее хрома. При-

чем уже установлены крайний алюминиевый член этого ряда и минералы с соотношением $Al : Fe = 4 : 1$ и $(Al + Cr) : Fe = 1 : 1$.

Таким образом, кокониноит можно рассматривать как центральную фигуру в группе алюможелезофосфатов уранила, позволяющую предвидеть возможные находки новых минералов в группе алюмофосфатов, связанную с заменой части, а возможно, и всего алюминия железом, а также с присутствием или отсутствием в составе минерала сульфатных группировок.

Таблица 1. Свойства алюмофосфатов уранила

Свойства	Кокониноит	Фуронгит Фуронг	Фуронгит Кобокобо	Мороит
Формула	$\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4\text{SO}_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH}) \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_3(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Форма кристаллов	Пластинчатые	Пластинчатые	Пластинчатые	Пластинчатые
Оптические константы				
N_g	1.590	1.570	1.566	1.558
N_m	1.585	1.564	1.558	1.552
N_p	1.550	1.543	1.538	1.540
$2V^0$	40	65 - 80	64	70
Цвет	Желтовато-кремовый	Бледно-желтый	Желтый	Зеленовато-желтый
Плотность	2.70	2.82	3	2.64
Сингония	Предположительно моноклинный	Триклинный	Триклинный	Моноклинный

Таблица 2. Данные рентгеновской дифрактометрии кокониноита

I	$d, \text{Å}$	hkl	I	$d, \text{Å}$	hkl
10	11.02	002	<1	3.78	$\bar{3}10$
0.5	8.94	$\bar{1}11$	1	3.72	$\bar{1}33$
0.5	8.75	110	1.5	3.687	006
-	7.85	$\bar{1}12$	0.5ш	3.58	311
<1ш	7.55	111	<0.5	3.44	$\bar{2}23$
-	6.50	020	1	3.368	315
<0.5	6.26	112	2.3	3.336	312
<0.5	6.16	0 $\bar{2}1$	1.4дв	3.251	040
<1	5.96	202	1	3.14	$\bar{2}24$
1	5.86	200	0.5ш	3.07	$\bar{4}01$
3.5	5.512	004	1	3.010	404
1	4.935	023		2.996	400
<0.5	4.82	204	<1	2.977	043
1.1	4.521	221	<0.5ш	2.91	405
<1	4.41	220	<1	2.842	240
1.1	4.256	114	1	2.806	422
<0.5	4.12	$\bar{2}21$	<1	2.769	044
0.5ш	4.06	$\bar{1}31$	<1	2.758	008
1ш	3.994	312	<0.5	2.72	420
1дв	3.93	132	0.5ш	2.642	242
1	3.86	224			

Изучение кокониноита методами аналитической просвечивающей микроскопии (микродифракция и элементный анализ отдельных частиц) позволило установить моноклинную сингонию минерала, рассчитать параметры элементарной ячейки и определить его состав.

В суспензионном препарате изучаемый минерал представлен тонкими пластинчатыми частицами (рис. 16), демонстрирующими совершенную спайность кокониноита по (001). Серия электронограмм, полученная при повороте микромонокристалла вокруг оси b^* (рис. 2), позволила определить параметры ячейки кокониноита в вакууме электронного микроскопа: $a = 12.45 \pm 0.06 \text{ Å}$, $b = 12.96 \pm 0.03 \text{ Å}$, $c = 17.22 \pm 0.05 \text{ Å}$, $\beta = 105.7^\circ$. (Уточнение МНК по 19 рефлексам, $R_f = 0.6$.) Пространственная группа $C2/c, Cc$. Полученное от загиба частиц базальное расстояние $d_{002} = 8.34 \text{ Å}$ уменьшено по сравнению с данными рентгеновской дифракции $d_{002} = 11.02 \text{ Å}$, что свидетельствует о его сжатии в вакууме, вероятнее всего, в результате частичного обезвоживания.

С учетом ярко выраженной в совершенной спайности слоистости структуры и многоводности состава минерала расчет параметров неизменного (полноводного) кокониноита был проведен по аналогии со слоистыми силикатами, т.е. в предположении, что при обезвоживании в вакууме изменение структуры выражается лишь в сжатии межслоевых промежутков, а базисные параметры a и b остаются неизменными в плоскости слоя. Для определения базальных расстояний кокониноита в естественном полноводном состоянии была проведена съемка ориентированного препарата на рентгеновском дифрактометре (со специальным уточнением в малоугловом диапазоне). Получено 4 порядка базальных отражений

($d(\text{Å})$; hkl ; I): 11.02(002)(10), 5.512(004)(3.5), 3.678(006)(1), 2.76(008)(0.5). Индексирование рефлексов рентгеновских порошковых исследований кокониноита проведено на основе этих базальных расстояний и базисных параметров, полученных методом микродифракции электронов (табл. 2).

Наиболее интенсивные линии рентгенограммы: 11.02(100), 8.56(13), 5.51(35), 4.52(11), 3.99(10), 3.687(15), 3.336(23), 3.25(14), 2.806(10).

Параметры моноклинной элементарной ячейки кокониноита (при уточнении МНК по 50 рефлексам, $R = 0.85$): $a = 12.50$, $b = 12.97$, $c = 23.00 \pm 0.03 \text{ Å}$, $\beta = 106.6^\circ$. Пр. гр. $C2/c$, Cc .

На основе полученных нами данных проведено индексирование набора межплоскостных расстояний, приведенных первооткрывателями кокониноита [1]. Рассчитанные параметры моноклинной элементарной ячейки кокониноита из Аризоны: $a = 12.47$, $b = 12.96$, $c = 23.08 \text{ Å}$, $\beta = 106.76^\circ$ (МНК по 29 рефлексам, $R = 1.1$).

При сравнении рентгеновских характеристик изучаемого кокониноита с опубликованными данными для сяньцзянита и фурунгита нельзя не отметить близость значений межплоскостных расстояний для серий наиболее сильных рефлексов, характеризующих эти минералы, и расположение самого сильного рефлекса в малоугловой области. С учетом такого сходства дифракцион-

ных характеристик, а также высказанного предположения о ключевой позиции кокониноита среди возможных изоморфных минеральных рядов были рассчитаны параметры фурунгита и сяньцзянита в предположении, что они являются изоморфными разновидностями кокониноита.

Приведенные в литературе межплоскостные расстояния, к сожалению, ограниченные набором лишь наиболее интенсивных отражений, были проиндексированы на базе установленной моноклинной ячейки кокониноита. Для моноклинной ячейки сяньцзянита: $a = 12.54$, $b = 12.98$, $c = 23.56 \text{ Å}$, $\beta = 108.6^\circ$ (МНК по 9 рефлексам, $R = 1.6$); для моноклинной ячейки фурунгита: $a = 12.50$, $b = 12.80$, $c = 22.86 \text{ Å}$, $\beta = 104.9^\circ$ (МНК по 11 рефлексам, $R = 4.8$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young E., Weeks A., Meerowitz R. // Amer. Miner. 1966. V. 51. N. 5/6. P. 651 - 663.
2. Deliens M., Piret P. // Bull. Soc. Belg. Geol. 1977. V. 86. N. 3/4. P. 183 - 190.
3. Hunan Team // Acta Geol. Sinica. 1976. V. 2. P. 203 - 204.
4. Deliens M., Piret P. // Ann. Soc. Geol. Belg. 1985. V. 108. P. 365 - 368.
5. Deliens M., Piret P. // Bull. Miner. 1985. V. 108. N. 1. P. 9 - 13.