

УДК 549.68

А. А. ЧЕРНИКОВ, д. чл. Г. А. СИДОРЕНКО, А. А. ВАЛУЕВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ УРАНИЛА ГРУППЫ
УРСИЛИТА—УИКСИТА**

Среди силикатов уранила описана большая группа минералов с отношением $U/Si < 1$: урсилит, кальцийурсилит, магнийурсилит, гастунит, ранкилит, парафан, хейвиит и уиксит. Хотя этим минералам посвящено значительное количество публикаций, свойства их изучены неполно, а по вопросу обоснованности выделения минеральных видов и наименований отдельных минералов существует значительный разнобой. Впервые урсилит описан в работе А. А. Черникова и соавторов (1957). Характеристика кальций- и магнийурсилита дана в Трудах Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Алексеева и др., 1959). Дополнительные данные о кальцийурсилите опубликованы в книге С. Г. Батулина и соавторов (1965). Х. Хаберланд и А. Шенер (Haberlandt, Schiener, 1951) выделили несколько разновидностей минерала под названием гастунит, для которого были определены только показатели преломления и некоторые физические свойства. Позже Р. Хонеа (Honea, 1959) привел для гастунита химический анализ, рентгенометрическую характеристику и более полные данные по оптическим и физическим свойствам. В том же году Т. Мак-Берней и Ю. Мюрдох (McBurney, Murdoch, 1959) описали хейвиит. В следующем году К. Валента (Walenta, 1960), изучавший образцы А. Хаберланда, пришел к выводу, что гастунит идентичен хейвииту. Напротив, В. Ф. Оутербридж с соавторами (Outerbridge и др., 1960), опубликовав данные об уиксите, отметили, что гастунит и уиксит, возможно, — один и тот же минерал. Дополнительные данные об уиксите привели Г. А. Тарханова и соавторы (1975). Г. А. Сидоренко (1960) опубликовала некоторые данные о парафане. Наконец, М. И. Абеledo с соавторами (Abeledo и др., 1960) описали ранкилит, который, как уже отмечалось (Батулин и др., 1965, с. 247), аналогичен кальцийурсилиту.

Разнобой в номенклатуре, как и слабая изученность минералов, объясняется тем, что многие из этих минералов встречаются в небольших количествах в виде тонких налетов мелких пластинок и иголок в тесной смеси с гипсом, кальцитом, глинистыми, урановыми и другими минералами.

Урсилит, кальцийурсилит и магнийурсилит образуются в конечные стадии развития зоны окисления урановых рудопроявлений. Наиболее широко из них распространен кальцийурсилит, который встречается в зоне окисления рудопроявлений, залегающих в гранитах, кварцевых порфирах и известняках от тундровых до пустынных современных климатических зон. Кальцийурсилит выделяется в виде радиальнолучистых агрегатов или корочек, состоящих из мелких (1—2 долей миллиметра) удлиненных пластинок, реже — иголок соломенно-желтого и бледно-желтого цвета. Пластинки уплощены по (100), хрупки; твердость около 3; совершенная спайность по (100). Блеск стеклянный. Минерал отлагается

по трещинам вмещающих пород на кальците, лимоните и окислах марганца. Реже его выделения отмечаются на уранофане, казолите, склодовските, а также на корочках гиалита и хризокоиллы. В аридных районах характерны такие взаимоотношения кальцийурсилита с кальцитом и гипсом: налеты кальцийурсилита отлагаются на корках или линзообразных выделениях гипергенного кальцита и в свою очередь перекрываются налетами и корками гипса, что, очевидно, свидетельствует об образовании кальцийурсилита в период смены гидрокарбонатной обстановки формирования зоны окисления на сульфатную как следствие климатических изменений в районе.

Урсилит встречается в зоне окисления только одного рудопроявления, залегающего в кварцевых порфирах. Этот минерал образует плотные и землистые линзообразные скопления по трещинам вмещающих пород, выполненным глинистым материалом. Размер мономинеральных скопленый урсилита, состоящих из мелких (доли миллиметра) пластинок, иногда достигает 1 см в поперечнике, но чаще не превышает 1—2 мм. Цвет минерала бледно-желтый, блеск шелковистый, пластинки уплощены по (100). Спайность по (100), твердость 2—3.

Магнийурсилит обнаружен также только в одном рудопроявлении, залегающем в кварцевых порфирах. Минерал развит лишь в местах распространения карбоната магния, который, очевидно, явился источником межслоевого катиона для образования магнийурсилита и склодовскита. По внешнему виду магнийурсилит неотличим от кальцийурсилита, образует радиальнолучистые агрегаты и налеты, состоящие из пластинок и иглочек бледно-желтого цвета. Пластинки также уплощены по (100), имеют совершенную спайность по (100), хрупки; твердость 2—3; блеск стеклянный. Минерал выделяется по трещинам в доломите, а также во вмещающих породах на лимоните, гиалите, кальците, глинистых минералах и на склодовските.

Уиксит и хейвиит нами встречены в очень ограниченных количествах на рудопроявлениях, залегающих в гранитах и кварцевых порфирах, а также в четвертичных рыхлых отложениях. В интрузивных породах нами обнаружен в основном уиксит в виде тонких налетов желтых пластинок в ассоциации с глинистыми минералами, лимонитом, кальцитом, гипсом и фосфоруранкальцилитом. Из других урановых минералов в местах распространения уиксита отмечаются прекингерит, болтвудит, уранофан и казолит. В единичных случаях встречался хейвиит. В рыхлых четвертичных суглинках уиксит и хейвиит в ассоциации с ближе не определенными карбонатами уранила выделяются по кровле карбонатных стяжений, залегающих в основании суглинков. Суглинки над карбонатными стяжениями интенсивно загипсованы. В загипсованных суглинках минералы уранила отсутствуют. Уиксит из Юты (США) развит в прожилках опала и в цементе туфогенного песчаника, а также в гальке карбонатного конгломерата в виде радиальнолучистых агрегатов тонкозернистого сложения желтого цвета. Кристаллы удлинены вдоль оси *c* и уплощены по (100) (Outerbridge и др., 1960). Хейвиит из Калифорнии (США) и Перус (Бразилия) обнаружен в виде сферолитовых агрегатов или единичных зерен, уплощенных по (100). Цвет минерала меняется от бледно-желтого до зеленовато-желтого, спайность совершенная по (100). Минерал выделяется на поверхности излома гранита и в пустотах озерных осадков (McBurney, Murdoch, 1959; Camargo, Svisero, 1969).

Гастунит нами не встречен. В штатах Аризона и Техас (США) этот минерал образует радиальнолучистые агрегаты на халцедоне и в пустотах туфолов, а также псевдоморфозы по настурану, находясь в тесных ассоциациях с вульфинитом, ванадинитом, купритом, лимонитом, уранофаном и склодовскитом. Цвет минерала изменяется от желтого до зеленовато-желтого и до соломенно-желтого в плотных агрегатах псевдоморфоз по настурану (Hopea, 1959).

Ранкилит, аналогичный одному из образцов кальцийурсилита (табл. 1, обр. 203а), встречен в Аргентине в ассоциации с кальцитом, гипсом и лимонитом (Adeledo и др., 1960).

Урсилит, кальцийурсилит (ранкилит) и магнийурсилит ярко люминесцируют зеленовато-желтым цветом в УФ лучах. Гастунит, по данным ряда исследователей (Haberlandt, Schiener, 1951; Walenta, 1960), тоже ярко люминесцирует. Минерал, изученный Р. Хонеа, не люминесцирует ни в коротких, ни в длинноволновых УФ лучах. Хейвиит очень слабо, а уиксит совсем не люминесцирует в УФ лучах, что свидетельствует об отсутствии уранил-аквакомплекса в структуре минерала.

В табл. 1 приведены два новых химических анализа урсилита (обр. 1ок и 2ок) в сравнении с опубликованными анализами минералов группы урсилита—уиксита. Некоторые результаты химических анализов пересчитаны заново, а замеченные опечатки в ранее опубликованных анализах исправлены. Данные табл. 1 показывают, что по химическому составу наблюдаются постепенные переходы от кальцийурсилита $\text{Ca}_4(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_5(\text{OH})_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и магнийурсилита $\text{Mg}_4(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_5(\text{OH})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ через урсилит $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_{5.5}(\text{OH})_5 \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ и гастунит $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Na}_2)_2(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_{5.5}(\text{OH}) \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ до хейвиита $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и уиксита $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При этом ранкилит $\text{Ca}_3(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_5(\text{OH})_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, как и обр. 203а кальцийурсилита, являются разновидностью кальцийурсилита обр. 203с и 203б с меньшим содержанием кальция в формуле. Нужно иметь в виду, однако, что приведенные анализы ранкилита, гастунита, уиксита и хейвиита выполнены на смесях исследуемых минералов со значительным количеством примесей, поэтому нет уверенности в том, что они правильно интерпретированы. Тем не менее наблюдается согласование между расчетами анализа ранкилита и обр. 203а кальцийурсилита (чисто отобранного), гастунита и урсилита (мономинеральные пробы). Это позволяет допустить, что интерпретация и других анализов, выполненных на загрязненных пробах, близка к истинной и их, очевидно, можно использовать для предварительного выявления некоторых особенностей состава минералов.

В большинстве приведенных анализов атомное отношение U/Si равно или близко к $2/5$, в хейвиите и уиксите оно достигает $2/6$, а в урсилите и гастуните имеет промежуточное значение — $2/5.5$. Катион, связывающий уранилсиликатные слои, в большинстве приведенных анализов представлен кальцием и калием либо кальцием и магнием; в некоторых анализах обнаружены, кроме того, натрий, барий и медь. По составу межслоевых катионов отмечаются практически конечные члены: кальциевые — кальцийурсилит (обр. 203с, 203а и ранкилит) и хейвиит, магниевый — магнийурсилит и калиевый — уиксит (обр. В. Ф. Оутербриджа). Урсилит и гастунит являются сложнокатионными. В урсилите в преобладающем количестве примерно в равных соотношениях находятся кальций и магний; кроме того, в значительных количествах примерно в равных соотношениях в состав минералов входят натрий и калий. В гастуните преобладает калий, но присутствуют, кроме того, кальций, медь и натрий. Наличие меди в минерале придает, очевидно, зеленоватую окраску гастуниту. Следует подчеркнуть, что для минералов рассматриваемой группы характерно наличие нескольких элементов в межслоевой катионной части.

В кальцийурсилите в анализированных образцах всегда присутствует в том или ином количестве магний, а в магнийурсилите — кальций. В уиксите помимо калия отмечаются натрий, кальций и барий. Предполагаем, что, если полнее проанализировать хейвиит и ранкилит, в них также будут обнаружены помимо кальция другие элементы. Отношение окислов CaO , MgO или K_2O либо суммы их $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ или $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CuO} + \text{BaO})$ к трехокиси урана (UO_3) изменяется в анализированных пробах от 2 : 2 в урсилите, кальцийурсилите, магнийурсилите

Химический состав минералов

Компо- ненты	Образцы урсилита, новые данные (проанализировано О. В. Крутец- кой)				Образцы кальцийурсилита (Черников и др., 1957)						Ран (Abele др.,	
	1ок		2ок		203с		203б		203а		вес. %	%
	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов		
UO ₃	49.59	1	49.56	1	49.80	1	50.40	1	50.57	1	46.8	
SiO ₂	28.20	2.72	28.40	2.74	26.67	2.56	26.92	2.53	26.90	2.53	25.7	
Na ₂ O	1.43	} 0.99	1.19	} 0.94	—	} 0.91	Не обн.	} 1	Не обн.	} 0.72	—	} 4.9
K ₂ O	1.70		1.73		—		—		—		—	
CuO	—		—		—		—		—		—	
MgO	2.75		2.54		1.55		2.49		0.75		—	
CaO	3.40		3.60		6.67		6.31		5.75		6.9	
BaO	—		—		—		—		—		—	
H ₂ O ⁺	4.20	} 4.04	3.89	} 4.04	5.83	} 4.52	14.7	} 4.7	6.90	} 4.9	19.6	
H ₂ O ⁻	8.40		8.80		8.33		8.83					
PbO	Не обн.		Не обн.		—		—		—		—	
MnO	—		—		—		—		—		—	
Al ₂ O ₃	Не обн.		Не обн.		—		—		0.24		—	
Fe ₂ O ₃	0.97		0.97		0.27		0.14		0.13		—	
MoO ₃	—		—		—		—		—		—	
CO ₂	Не обн.		Не обн.		—		—		—		—	
SO ₃	» »		—		—		—		—		—	
P ₂ O ₅	» »		Не обн.		—		—		—		—	
V ₂ O ₅	» »		» »		—		—		—		—	
Нерас- творимый остаток	—		—		—		—		—		—	
Сумма	100.61	—	100.59	—	99.12	—	100.96	—	100.13	—	99.0	

Ф о р м у л ы

урсилита, обр. 1ок и 2ок — $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4(UO_2)_4(Si_2O_5)_5.5(OH)_5 \cdot 13.5H_2O$
 кальцийурсилита
 обр. 203с — $Ca_4(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_6 \cdot 15H_2O$
 обр. 203б — $(Ca, Mg)_4(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_6 \cdot 16H_2O$
 обр. 203а — $Ca_3(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_4 \cdot 17.5H_2O$
 ранкилита (Abeledo и др., 1960) — $Ca_3(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_4 \cdot 17.5H_2O$

до 1 : 2 в гастуните, уиксите и хейвиите; в ранкилите и в обр. 203а кальцийурсилита оно имеет промежуточное значение — 1.5 : 2 (3 : 4).

Значительно меняется содержание воды в минералах. В приведенных анализах количество молекул воды при $2(UO_2)^{2-}$ изменяется от 4 в уиксите до $12(OH + H_2O)$ в ранкилите. При этом, как показали наши опыты на урсилите и кальцийурсилите, в одном и том же образце содержание воды сильно колеблется в зависимости от состояния атмосферы. Минералы, выдержанные в сухой среде, теряют часть воды, а минералы, помещенные во влажную обстановку, поглощают ее снова. Удаление или поглощение воды сопровождается изменением некоторых оптических свойств минералов. Ранее (Батулин и др., 1965) уже отмечалось колебание показателей преломления кальцийурсилита в зависимости от условий содержания образцов минерала, хранящегося в запарафинированном бьюксе, насыщенном влагой, а также выдержанного при комнатной атмосфере и прогретого до температуры 30—40 и 50°.

Подобно фосфатам и арсенатам уранила, в минералах группы урсилита—уиксита с переходом в метаформу увеличиваются и показатели преломления, а также плотность (табл. 2). По оптическим свойствам ранки-

Таблица 1

группы урсилита—уиксита

килит до и 1960)	Магнийурсилит (Черников и др., 1957), обр. 103а		Гастунит (Нонеа, 1959)		Уиксит по различным данным					Хейвиит (McBurney, Murdoch, 1959)			
	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	Outerbridge и др., 1960		Тарханова и др., 1975			вес. %	отно- шение окис- лов	
						вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов	вес. %	отно- шение окис- лов
1	50.32	1	39.8	1	51.5	1	51.66	2	50.48	2	52.8	1	
2.5	26.80	2.55	23.1	2.77	33.6	3.1	34.43	6.2	33.49	6.3	33.1	3	
—	Не обн.	—	0.7	} 0.59	0.7	} 0.54	1.44	} 1	1.49	} 1	—	} 1	
—	—	—	3.4		5.5		4.91		4.43				
—	—	—	1.2		—		—		—				
—	6.72	} 1	—		—		—		—				
0.75	0.79		1.1	1.0	0.92	0.94	5.4	0.52					
—	—	—	—	—	1.4	} 2.03	—	} 4	—	} 5.8	} 8.7	} 2.59	
6	14.9	5.74	7.0	2.79	5.5		6.64		9.26				
—	—	—	11.4	—	1.1		—		—				
—	—	—	0.2	—	—		—		—				
—	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	0.3	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	7.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	1.7	—	—	—	
—	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	99.53	—	98.9	—	101.3	—	101.60	—	101.79	—	100.0	—	

магнийурсилита, обр. 103а — $Mg_4(UO_2)_4(Si_5O_{15})(OH)_6 \cdot 20H_2O$
 гастунита (Нонеа, 1959) — $(K_2Ca, CuNa_2)_2(UO_2)_4(Si_5O_{15})(OH) \cdot 10.5H_2O$
 уиксита

Оутербриджа и соавторов (Outer bridge и др., 1960) — $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$

Тархановой и др. (1975) — $(KNa)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4-5.8H_2O$

хейвиита (McBurney, Murdoch, 1959) — $Ca(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 5H_2O$

лит очень близок к кальцийурсилиту, а парафан ничем не отличается от кальцийурсилита (табл. 2).

На содержание воды в минерале влияет и состав межслоевого катиона. Калиевые виды менее гидратированы (табл. 2).

По химическому составу, оптическим и некоторым физическим свойствам (табл. 1, 2) среди рассматриваемых минералов выделяются две подгруппы: подгруппа урсилита — урсилит, кальцийурсилит (ранкилит), магнийурсилит и гастунит и подгруппа уиксита — уиксит и хейвиит. Минералы первой подгруппы по сравнению с членами второй характеризуются меньшим отношением U/Si, наличием гидроксильной группы (OH) в формулах, более низкими показателями преломления и плотностью, яркой люминесценцией почти для всех членов подгруппы. Только для гастунита, как отмечено выше, сведения о люминесценции противоречивы. Минералы второй подгруппы либо совсем не люминесцируют в УФ лучах (уиксит), либо обладают очень слабой люминесценцией (хейвиит).

Оптический знак уиксита и хейвиита отрицательный, а у минералов первой подгруппы положительный.

С кристаллохимической точки зрения, рассматриваемые минералы также можно объединить в одну группу. Основанием для такого объедине-

Оптические свойства силикатов уранила с отношением U/Si < 1

Свойства	Урсилит, обр. 10к и 20к	Метаурсилит, обр. 10к и 20к	Кальций урсилит, обр. 203с и 203а	Метакальций-урсилит, обр. 203с	Парафан, метапарафан (данные авторов)	Ранкилит (кальций урсилит)	Метаранкилит (кальций урсилит)	Гастунит (Haberlandt, Schiener, 1951; Honea, 1959)	Метагастунит (Honea, 1959)	Магний урсилит, обр. 103а	Метамагнийурсилит, обр. 103а	Хейвнит (McBurney, Murdoch, 1959; Walenta, 1960)	Метахейвнит (McBurney, Murdoch, 1959)	Уиксит (Outerbridge и др., 1960; Тарханова и др., 1975)	Метауиксит (Outerbridge и др., 1960)
Основная Оптическая характеристика	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-
	1.572	1.576-1.578	1.548-1.552	1.558-1.569	1.550-1.570	-	-	1.596	1.604	1.540	1.547-1.550	1.560	1.611	1.596-1.573	1.600
<i>N_m</i>	1.585	-	1.552-1.554	1.570-1.576	-	1.564	1.580	1.605	1.610	1.545	1.554	1.575-1.580	1.620	1.603-1.575	1.615
<i>N_g</i>	1.584-1.587	1.558-1.590	1.556-1.562	1.571-1.582	1.556-1.582	-	-	1.620	1.622	1.550	1.560	1.578-1.582	1.645	1.606-1.582	1.620
2 <i>V</i> , град.	Большой шой	-	Средний	-	Средний	-	-	Большой шой	-	Средний	-	16-20	-	~ 60	-
Погрешность Удельный вес Пленочные хромизмы	Прямое	-	Прямое	-	Прямое	-	-	Прямое	-	Прямое	Прямое	-	-	3.35-3.42	4.1
<i>N_g</i>	3.18	3.30	3.034	3.234	3.034-3.234	2.89-3.32	3.96	3.054	3.054	3.254	3.35	-	-	3.35-3.42	4.1
Флуоресценция	Очень бледно-желтый	Бесцветный	Бесцветный	-	Прямое	-	Очень бледно-желтый	Бесцветный	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Ослабевает	Отсутствует	Бесцветный	Бледно-зеленый	Желто-зеленый
	Люминесцирует ярким зеленоватым-желтым цветом														

ния служит родство как по химическому составу, так и по строению минералов. Этот вывод подтверждается величиной атомных отношений U/Si, как правило определяющих строение минералов уранила. В составе минералов рассматриваемой группы это отношение хотя и переменное, как уже отмечалось выше, но всегда значительно меньше единицы. Родство строения изучаемых минералов подтверждается фактом структурных аналогий при низшей степени гидратации, впервые замеченным Р. М. Хонеа (Honea, 1959).

Наиболее широко представлены в группе кальциевые виды и разновидности — кальцийурсилит, ранкилит, хейвиит и парафан. Однако индивидуальность некоторых из них, на что уже указывалось выше, вызывает серьезные сомнения. Набор межплоскостных расстояний у всех кальциевых видов и разновидностей очень близок, а у парафана и кальцийурсилита практически аналогичен, хотя определенные параметры элементарных ячеек и симметрия кальцийурсилита и хейвиита различны: моноклиновая для хейвиита и ромбическая для кальцийурсилита. Однако моноклиновость хейвиита выявлена методом микродифракции на электронном микроскопе, процесс анализа на котором приводит к обезвоживанию минералов, что вызывает полиморфные и политипные превращения, установленные, например, на урановых слюдках и характерные, очевидно, для силикатов рассматриваемой группы. Т. С. Мак-Берней и И. Мюрдох (McBurney, Murdoch, 1959) обнаружили у хейвиита метаформу с меньшими межслоевыми расстояниями, а Р. М. Хонеа (Honea, 1959) отметил, что обезвоживание хейвиита ведет к формированию структуры уиксита. И хотя кристаллическая структура ни одного минерала группы урсилита—уиксита еще не решена, приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что все минералы этой группы слоисты, а степень их гидратированности определяет характер кладки слоев в структуре. Возможна либо моноклиновая, либо ортогональная кладка. Вместе с тем в литературе приведены различные параметры ортогональных ячеек уиксита — $14.26 \times 35.88 \times 14.20$ (Outerbridge и др., 1960) и кальцийурсилита—хейвиита — $18.2 \times 17.9 \times 14.18$ (Walenta, 1960; Батулин и др., 1965) при межслоевом параметре 17.9 или 35.88. Следует отметить кратность этого параметра. С чем связано изменение метрики слоя? Новые находки и исследование некоторых минералов данной группы урсилита (обр. 1ок. и 2ок), кальцийурсилита (обр. 202 и 203а), магнийурсилита (обр. 103а) и уиксита (обр. 47а) показали (табл. 3), что эти минералы по характеру элементарной ячейки разделяются на две подгруппы: первая — урсилит и уиксит, вторая — кальцийурсилит и магнийурсилит. В пределах каждой подгруппы параметры элементарной ячейки минералов имеют определенные колебания (табл. 3 и 4).

Т а б л и ц а 3

Размеры элементарной ячейки минералов группы урсилита—уиксита

Параметры	Образцы урсилита		Образцы уиксита		Образцы кальцийурсилита		Магнийурсилит, обр. 103а	Парафан, обр. 5а
	1ок	2ок	47а	К-3	202	203		
a	14.05	14.125	14.12	14.15	14.15	14.03	14.28	14.07
b	35.74	35.84	35.57	35.54	17.86	17.88	17.93	17.85
c	14.26	14.25	14.28	14.18	18.24	18.24	18.26	18.30

Прежде всего изменяется межслоевой параметр, величина которого связана как с радиусом межслоевого катиона, так и со степенью гидратированности минерала. При этом насыщение водой урсилита не меняет его межслоевого расстояния, в то время как для кальцийурсилита после насыщения водой появляется новая форма с межслоевым параметром 19.40 Å, существующая

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Урсилит								Кальцийурсилит							
полноводный		метаформа		прокаленный, °C				полноводный		метаформа		прокаленный, °C			
				350		800						350		800	
$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I
1.58	5	—	—	1.58	1	—	—	—	—	—	—	1.58	2		
1.56	5	—	—	1.56	4	—	—								
				1.55	1										
1.45	2	—	—	1.46	1	—	—	1.482	5						
1.42	1	—	—	1.43	2										
1.40	1	—	—	1.40	2										
1.38	1	—	—	1.35	2										
1.35	2	—	—	1.35	2										
1.32	5	—	—	1.32	2	—	—	1.32	1						
1.30	4														

с формой, имеющей межслоевой параметр 17.7 А. Параметры слоя при этом сохраняются.

Дегидратация изученных образцов (рис. 1) характеризуется следующими особенностями: смешанный состав межслоевых катионов в урсилите стимулирует плавную потерю воды и самую низкую из изученных образцов темпера-

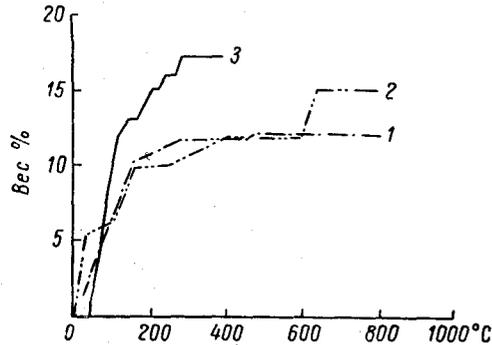


Рис. 1. Кривая потери веса при прокаливании минералов группы урсилита. 1 — урсилит, обр. 1 ок; 2 — кальцийурсилит, обр. 203; 3 — уиксит, обр. Г. А. Тархановой.

туру полного обезвоживания. Для кальцийурсилита и уиксита характерны ступенчатые потери воды, т. е. то же, что и для дегидратации фосфатов уранила с различной упорядоченностью воды, когда нарушение порядка стимулируется смешанным составом межслоевых катионов. Однако обезвоживание не разрушает структуры минерала.

Различны поведение кристаллической структуры и устойчивость минералов при прокаливании: кристаллическая структура урсилита постепенно разрушается до аморфизации при температуре 800° С, а затем при 1000° образуется U_3O_8 ; кальцийурсилит при температуре 350° приобретает кристаллическую структуру типа урсилита—уиксита, которая при дальнейшем повышении температуры до 800° переходит в структуру ураната (табл. 4).

ИК спектры кальцийурсилита и урсилита получены на спектрофотометре UR-20 (К. Цейсс, ГДР) в области 400—4000 cm^{-1} . Исследовали порошок в виде эмульсии в вазелиновом масле на пластинке КВг. Сравнение полученных спектров (рис. 2) со спектрами других силикатов уранила показывает, что в отличие, например, от уранофана, в структуре которого установлены изолированные кремнекислородные тетраэдры, в кальцийурсилите и урсилите кремнекислородные полиэдры имеют более сложный состав и, возможно, представляют собой диортогруппы. Об этом свидетельствуют количество полос поглощения, обусловленных колеба-

ниями Si—O связей, и смещение их максимумов в сторону больших частот. Положение и конфигурация полос, связанных с симметричным и асимметричным валентными колебаниями U—O уранильной группировки, также иное и вызвано, вероятно, изменением расстояния U—O в неравноплечной группировке UO_2^{2+} .

Сопоставление ИК спектров урсилитов различных катионных составов, показывает что урсилит отличается от кальцийурсилита характером ассоциации кремнекислородных полиэдров и степенью деформации иона уранила. Судя по ИК спектрам, в урсилите, кальцийурсилите и уиксите

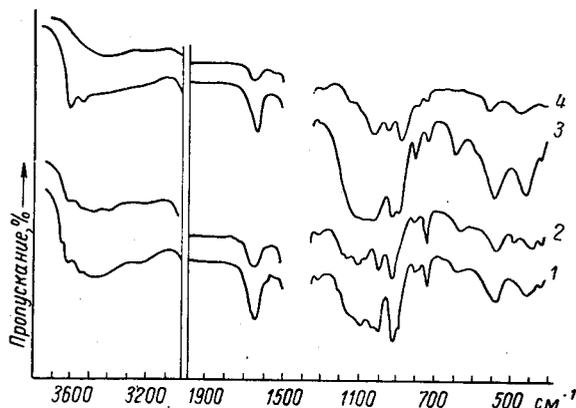


Рис. 2. ИК спектры силикатов уранила.

1 — урсилит, обр. 1 ок; 2 — кальцийурсилит, обр. 203;
3 — уиксит, обр. 476/1; 4 — уранофан, обр. 223Д.

строение Si=O полиэдров и связь между ними определяются катионами. Область валентных колебаний Si—O и U—O указывает на индивидуальность кристаллохимической постройки для каждого соединения, что, вероятно, обусловлено различным соотношением в них урана и кремния, вытекающим из их химического состава.

Молекулярная кристаллизационная вода занимает различные позиции в урсилите и кальцийурсилите, причем четкие максимумы полос поглощения указывают на более строгую ориентировку ее в урсилите.

Для определения характера воды проведено постепенное нагревание образцов от комнатной температуры до 220° непосредственно в кювете спектрофотометра с фиксацией температуры через каждые 50°. Для урсилита до 220° в целом резких изменений в структуре не зафиксировано. Однако выше 100° параллельно с удалением воды наблюдается некоторое преобразование в U—Si слое, что выражается в незначительном изменении соотношения интенсивностей полос поглощения связей Si—O и в меньшей степени — U—O уранильной группировки. При 220° в структуре минерала еще сохраняется небольшое количество воды. Примерно так же ведет себя в аналогичном режиме нагревания уиксит, но он несколько более устойчив. Охлаждение на воздухе прогретых образцов приводит через 10 ч к полной регидратации и восстановлению исходной структуры. Это явление указывает на цеолитный характер воды в веществе и подтверждается быстрой регидратацией соединения на воздухе после нагревания в обычной муфельной печи до 800°. Лишь после 1000° по ИК спектрам фиксируется разрушение структуры минерала. К сожалению, из-за отсутствия достаточного количества материала подобного исследования на образцах кальцийурсилита провести не удалось.

Таким образом, кристаллохимическая группа силикатов уранила, которую можно назвать группой урсилита—уиксита, включает минералы,

состав которых прежде всего характеризуется отношением $U/Si < 1$, чем они отличаются от силикатов уранила типа уранофана $Ca(H_3O)_2(UO_2)(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$ с отношением $U/Si=1$. Группа урсилита—уиксита является совокупностью как изоструктурных, так и гомеотипных или структуроподобных минералов. Изоструктурными являются минералы чисто кальциевого состава; с ними гомеотипны и связаны взаимными структурными переходами калиевый, магниевый и калиево-натриево-кальциево-магниевый виды. Именно состав межслоевого катиона определяет формирование той или иной модификации кристаллической структуры, склонность к гидратации и характер превращений (или устойчивости) структуры.

Сравнение кристаллохимических формул рассматриваемых минералов обнаруживает некоторые вариации как в отношении U/Si , так и в содержании межслоевого катиона: для кальциевых и магниевых видов наиболее характерно отношение $U/Si=2:5$, для калиево-натриево-кальциево-магниевых видов это соотношение равно $2:5.5$, для калиевого — $2:6$. Содержание межслоевого катиона также не остается постоянным: на $2(UO_2)^{2+}$ приходится от 1 до 2 двухвалентных или от 2 до 4 одновалентных катионов. Причины такого непостоянства состава могут быть объяснены только после решения кристаллической структуры хотя бы одного члена рассматриваемой кристаллохимической группы минералов. Тогда же, вероятно, будут получены более веские основания для выделения в качестве самостоятельных минеральных видов некоторых кальциевых силикатов, в частности ранкилита. Сопоставление межплоскостных расстояний и элементарных ячеек рассматриваемых минералов, как уже отмечалось, выявляет значительное сходство между всеми кальциевыми силикатами уранила урсилитовой группы, хотя и имеются определенные различия в деталях. По химическому составу и некоторым оптическим и физическим свойствам различия между кальциевыми силикатами, особенно между кальций—урсилитом и хейвиитом, проявляются более отчетливо, хотя для окончательного решения этого вопроса в будущем необходимо провести более полный химический анализ мономинеральной пробы хейвиита, как и уиксита. Что касается парафана, то по всем свойствам устанавливается полная аналогия его с кальцийурсилитом.

Гастунит, очевидно, является существенно калиевым аналогом урсилита с меньшим содержанием межслоевого катиона. Помимо калия гастунит содержит кальций, натрий и медь, что также отличает его от уиксита наряду с различиями по величине отношения U/Si . Возможно, что медь, обнаруженная в образцах Р. М. Хонеа, гасит люминесценцию минерала и этим объясняется противоречие по поводу люминесценции гастунита.

Все данные, приведенные выше, позволяют считать наиболее достоверно установленными следующие минеральные виды группы урсилита—уиксита: кальцийурсилит $Ca_4(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_6 \cdot 15-22H_2O$, магниурсилит $Mg_4(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_6 \cdot 20H_2O$, урсилит $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4 \cdot (UO_2)_4(Si_2O_5)_{5.5}(OH)_5 \cdot 13.5H_2O$, гастунит $(K_2, Ca, Cu, Na_2)_2 (UO_2)_4 \cdot (Si_2O_5)_{5.5} \cdot (OH) \cdot 10.5H_2O$, уиксит $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, хейвиит $Ca(UO_2)_2 \cdot (Si_2O_5)_3 \cdot 5H_2O$ и их метаформы.

На основании анализа взаимоотношений минералов группы урсилита—уиксита с другими урановыми минералами, а также с кальцитом и гипсом можно прийти к заключению, что изученные силикаты уранила образовались в конечные стадии развития зоны окисления урановых рудопроявлений. Они формировались, вероятно, в период смены гидрокарбонатной слабощелочной или нейтральной обстановки в зоне окисления на более щелочную сульфатную или сульфатно-хлоридную среду, вызванную, очевидно, изменением климатических условий района рудопроявлений: от влажных умеренных и холодных до сухих жарких, пустынных и полупустынных.

Литература

- Алексеева М. А., Амбарцумян Ц. Л., Белова Л. Н., Копченкова Е. В., Конькова З. К., Крутецкая Е. В., Сидельникова В. Д., Некрасова З. А., Поликарпова В. А., Разумная Е. Г., Рудницкая Л. С., Черников А. А. (1959). Кальцийурсилит и магнийурсилит. Новые данные о минералах урана СССР. В кн.: Тр. Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Докл. сов. ученых, т. 3. Атомиздат.
- Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И., Каширцева М. Ф., Комарова Г. В., Кондратьева И. А., Лисицын А. К., Перельман А. И., Сидельникова Г. Г., Черников А. А., Шмаривич Е. М. (1965). Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Атомиздат.
- Сидоренко Г. А. (1960). Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. Госгеолтехиздат.
- Тархадова Г. А., Сидоренко Г. А., Мороз И. X. (1975). Первая в СССР находка минерала группы вииксита. ЗВМО, вып. 5.
- Черников А. А., Крутецкая О. В., Сидельникова В. Д. (1957). Урсилит — новый силикат урана. В кн.: Вопросы геологии урана. Атомиздат.
- Abeledo M. I., Venуасar M. R., Galloni E. E. (1960). Ranquilite, a calcium uranyl silicate. Amer. Miner., v. 45, N 9—10.
- Samargo W. G. R., Svisero D. P. (1969). Haiweeite, a new occurrence in Brazil. Amer. Miner., v. 54, N 5—6.
- Haberlandl H., Schiener A. (1951). Die Mineral- und Elementvegesellschaftung des Zentralgneisgebites von Badgastein (Hohe Tauern). Tscherm. Miner. Petrogr. Mitt., Bd 2, N 3.
- Honea R. M. (1959). New data on gastunite, an alkali uranyl silicate. Amer. Miner., v. 44, N 9—10.
- McBurney T. C., Murdoch I. (1959). Haiweet, a new uranium mineral from California. Amer. Miner., v. 44, N 7—8.
- Outerbridge W. F., Staatz M. H., Meyrowitz R., Rommer A. M. (1960). Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Yuab Country, Utah. Amer. Miner., v. 45, N 1—2.
- Walent K. (1960). Heiweite (gastunite) von Badgastein. Ns Jb. Miner., N 2. Stuttgart.

Поступило в редакцию
24 марта 1977 г.