

Е. В. КОПЧЕНОВА и К. В. СКВОРЦОВА

НАТРИЕВЫЙ УРАНОСПИНИТ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 13 XII 1956)

В минералах из группы урановых слюдок при соответствующих физико-химических условиях легко протекают реакции ионного обмена, приводящие к образованию новых минеральных разновидностей. В результате экспериментальных исследований М. Мроз^(2, 3) был синтезирован ураноспинит — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ и его производные, в которых кальций замещен водородом, натрием или аммонийной группой. Однако природные минералы подобного состава никем еще не описаны. В последние годы из группы арсенатов урана выявлены два новых минерала—новачекит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ и абернатит— $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾.

При изучении зоны окисления настураново-сульфидного рудопроявления нами обнаружена новая разновидность минерала—натриевый ураноспинит, приближающийся по составу к синтетическому минералу М. Мроз.

Рудопоявление это приурочено к карбонатизированным девонским фельзит-порфирам и их туфобрекчиям. Первичная гидротермальная минерализация представлена преимущественно настураном и сульфидами, из которых наибольшим распространением пользуются арсенопирит, пирит, галенит. На начальных стадиях формирования зоны гипергенеза при недостаточном количестве кислорода в условиях высокой кислотности циркулировавших растворов арсенопирит разлагался с образованием реальгара и аурипигмента. В поверхностных частях зоны гипергенеза арсенопирит окислялся до AsO_4^{3-} и образовывался натриевый ураноспинит и комплекс разнообразных арсенатов: скородит, мансфилдит, метацейнерит, трегерит, арсеносидерит и др. Натриевый ураноспинит является наиболее распространенным вторичным урановым минералом зоны окисления.

Сингония тетрагональная. Размеры элементарной ячейки: $a = 7,12$; $c = 8,61$; $a:c = 1:1,2092$. Натриевый ураноспинит встречается в виде тонких корок по плоскостям трещиноватости фельзит-порфинов и их туфобрекчий или образует скопления кристаллов в пустотах выщелачивания вмещающих пород. Натриевый ураноспинит обычно образует вытянутые тонкотаблитчатые кристаллы, длина которых часто во много раз превышает ширину. Наиболее крупные кристаллы имеют в длину до 1,5—2 см. Иногда наблюдаются таблитчатые кристаллы квадратной формы, представляющие собой псевдоморфозы по метацейнериту. В центральных частях таких кристаллов часто сохраняется незамещенный метацейнерит, имеющий зеленую окраску и содержащий в своем составе медь. Часто удлинненные кристаллы натриевого ураноспинита собраны в плоские радиально-лучистые агрегаты или образуют решетчатые переплетения (рис. 1 и 2).

Грани кристаллов обычно корродированы, что не позволяет измерить их на гониометре.

Спайность по (001) совершенная, по (010) и (100) отчетливая. Твердость 2,5. Удельный вес по определению с помощью пикнометра 3,846 (выше, чем у ураноспинита). Цвет желто-зеленый до лимонно- и соломенно-



Рис. 1. Радиально-лучистые агрегаты кристаллов натриевого ураноспинита. 3 : 4



Рис. 2. Решетчатые переплетения удлиненных кристаллов натриевого ураноспинита. 8 X

желтого. Блеск стеклянный; по плоскостям спайности перламутровый. Оптически аномальный, двуосный, отрицательный, с очень малым углом оптических осей. $N_g = 1,612$; $N_p = 1,585$ (выше, чем для ураноспинита, что, видимо, связано с недостаточным количеством воды). Иногда слабо плеохроичен: N_p — бесцветный, N_m и N_g — желтый. Ярко люминесцирует в ультрафиолетовых лучах желтовато-зеленым цветом, как отенит.

Кривая нагревания натриевого ураноспинита приведена на рис. 3. Эндотермический эффект в интервале до 200° соответствует выделению кристаллизационной воды.

Рентгеноструктурный анализ выполнен по методу порошков на медном неотфильтрованном излучении. Межплоскостные расстояния приведены в табл. 1, где для сравнения даны межплоскостные расстояния для искусственных минералов М. Мроз.



Рис. 3. Кривая нагревания натриевого ураноспинита

Таблица 1
Межплоскостные расстояния ураноспинита

Натриевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит природный		Кальциевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз		Натриевый ураноспинит природный		Кальциевый ураноспинит, синтезированный М. Мроз	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	10,66	2	—	—	1,408	5	1,423	3	1,414	0,5
—	—	9,41	4	—	—	—	3	1,386	1	1,384	0,5
8,42	10	8,48	10	8,85	10	1,370	—	1,370	5	—	—
—	—	6,76	1	—	—	—	—	1,352	3	1,361	0,5
—	—	6,01	3	—	—	—	—	1,329	2	—	—
5,44	7	5,45	7	5,57	6	—	—	1,312	2	—	—
5,01	6	5,04	3	5,10	7	—	—	1,277	3	—	—
—	—	4,78	1	—	—	—	—	1,260	1	—	—
—	—	4,31	5	—	—	—	—	1,255	1	—	—
4,27	5	4,27	4	4,40	2	—	—	1,215	3	—	—
4,93	0,5	3,95	2	—	—	—	—	1,204	3	—	—
3,63	9	3,68	10	3,74	5	—	—	1,187	1	—	—
3,55	7	3,558	6	3,59	9	—	—	1,174	3	—	—
3,27	8	3,292	9	3,34	8	—	—	1,164	1	—	—
2,97	6	2,984	6	3,02	4	—	—	1,157	2	—	—
2,74	2	2,752	2	—	—	—	—	1,135	3	—	—
2,64	6	2,673	7	2,68	1	—	—	1,118	1	—	—
2,56	4	2,567	5	—	—	—	—	1,111	1	—	—
2,52	4	2,513	5	2,55	5	—	—	1,095	1	—	—
2,48	5	2,419	6	2,44	4	—	—	1,086	3	—	—
2,29	4	2,297	4	2,29	3	—	—	1,064	2	—	—
2,27	4	2,253	4	—	—	—	—	1,046	1	—	—
2,18	4	2,195	2	2,20	2	—	—	1,032	1	—	—
2,14	5	2,139	5	2,16	2	—	—	0,997	2	—	—
2,08	5	2,082	5	2,10	2	—	—	0,9869	1	—	—
1,977	6	1,987	8	1,945	1	—	—	0,9796	1	—	—
1,926	3	1,931	4	—	—	—	—	0,9732	1	—	—
1,834	4	1,837	9	—	—	—	—	0,9508	1	—	—
1,797	4	1,800	3	1,805	5	—	—	0,9301	1	—	—
1,781	4	1,781	3	—	—	—	—	0,9239	1	—	—
—	—	1,747	2	1,755	1	—	—	0,9105	2	—	—
—	—	1,732	2	—	—	—	—	0,8892	2	—	—
—	—	1,196	1	1,704	1	—	—	0,8755	1	—	—
—	—	1,683	1	—	—	—	—	0,877	2	—	—
1,626	7	1,634	8	1,624	3	—	—	0,8020	1	—	—
1,598	4	1,596	3	1,608	3	—	—	0,8556	2	—	—
1,561	6	1,561	6	1,575	3	—	—	0,8421	1	—	—
—	—	1,519	1	—	—	—	—	0,8196	2	—	—
—	—	1,496	1	—	—	—	—	0,8080	1	—	—
—	—	1,481	2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,451	2	—	—	—	—	—	—	—	—

Сопоставление межплоскостных расстояний показывает, что при замещении в ураноспините иона кальция ионом натрия, имеющим меньший ионный радиус ($R_iCa^{2+} = 1,01$; $R_iNa^{+} = 0,98$), происходит сокращение размера элементарной ячейки структуры кристалла. В природном натриевом

ураноспините основные межплоскостные расстояния занимают промежуточное положение между таковыми для синтетических чисто натриевого и чисто кальциевого соединений.

При микрохимическом анализе минерала получены следующие результаты (табл. 2).

Формула минерала $(0,6 \text{ Na}_2\text{O} + 0,3 \text{ CaO}) \cdot (0,9 \text{ As}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{ P}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$ или $(\text{Na,Ca})\text{O} \cdot (\text{UO}_2)_2 [(\text{As,P})\text{O}_4]_2 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$. Минерал

представляет собой ураноспинит, в котором $\frac{2}{3}$ общего содержания СаО замещено Na_2O , а часть As_2O_5 замещена P_2O_5 при значительном недостатке воды: $5,2 \text{ H}_2\text{O}$ вместо $8 \text{ H}_2\text{O}$. При спектральном анализе в натриевом ураноспините отмечаются незначительные примеси Pb, Zn, Mo, Cu, Zr, Mn.

Природный натриевый ураноспинит легко растворяется в разбавленных кислотах и в растворах соды.

Образование натриевого ураноспинита протекало в поверхностных частях зоны окисления, где циркулировали слабо щелочные гидрокарбонатные

натриево-кальциевые растворы. Источником натрия в поверхностных растворах служили вмещающие породы—фельзит-порфиры и их туфобрекчии, в которых при химическом анализе обнаружено до 7% Na_2O . Кислотность и состав поверхностных растворов в различных участках зоны окисления со временем могли изменяться, что приводило к разрушению натриевого ураноспинита с образованием арсеносидерита, образующего псевдоморфозы по урановой слюдке. Наблюдалось также замещение натриевого ураноспинита тонкоигольчатым уранофаном.

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Frondel, Am. Miner., 36, № 9—10, 671 (1951). ² M. Grose, Am. Miner., 36, № 3—4, 322 (1951). ³ M. Grose, Am. Miner., 38, № 11—12, 1157 (1953). ⁴ M. Thompson, B. Ingram, E. B. Gross, Am. Miner., 41, № 1—2, 82 (1956).

Таблица 2

Оксиды	Вес. %	Мол. коллч.	Мол. отн.
UO_3	58,29	0,204	2
P_2O_5	1,65	0,011	
As_2O_5	20,84	0,091	1
SiO_2	2,39	0,040	
Al_2O_3	0,91	0,009	1
Fe_2O_3	0,57	0,004	
CaO	1,87	0,034	1
MgO	сл.		
Na_2O	3,91	0,063	5,2
K_2O	0,00	0,194	
+ H_2O	3,49	0,333	0,527
- H_2O	6,00		
Сумма	99,92		