

УДК 549.02:553.495

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФОСФОСИЛИКАТАХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА

О.А. Дойникова

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва, doa@igem.ru*

Г.А. Сидоренко

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва*

А.В. Мохов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва, avm@igem.ru*

А.В. Сивцов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва*

В рудах палеодолинного уранового месторождения Далматовское, Россия, найдена редкая разновидность Р-содержащего коффинита с идеализированной формулой  $(U,Ca)[(Si,P)(O,OH)_4]$ , в составе которого Р и Са, наравне с U и Si, играют роль минералообразующих элементов. Второстепенную роль выполняют Fe и S, которые могут изоморфно входить в состав  $(U,Ca,Fe)[(Si,P,S)(O,OH)_4]$ . Состав микронных кристаллов Р-содержащего коффинита изучен методами аналитической электронной микроскопии. Список уже известных минералов четырехвалентного урана дополняется новой разновидностью — фосфосиликатом  $U^{4+}$ . Изученная минеральная фаза, предположительно, может быть новым минералом, хотя микронный размер кристаллов и их агрегатов не позволяет в настоящее время провести необходимый комплекс исследований. Кристаллохимический анализ гипотетических преобразований кристаллических структур от  $U^{4+}$ -силиката коффинита к  $Ca-U^{4+}$ -фосфату нингиоиту приводит к выводу о возможном существовании целого ряда  $U^{4+}$ -минералов со смешанным анионным и, как следствие, смешанным катионным составом — фосфосиликатов и силикофосфатов четырехвалентного урана — с неизменным присутствием в кристаллической структуре кальция.

В статье 5 рисунков, список литературы из 22 названий.

Ключевые слова: электронная микроскопия, коффинит, нингиоит, структурный тип, изоморфизм.

В последние годы возрастает интерес к инфильтрационным месторождениям урана, оруденение которых локализовано в отложениях речных палеодолин и палеорусел, врезанных в породы фундамента. Это — так называемые базальные месторождения. Руды таких месторождений обычно небогатые, а рудные минералы представлены, как правило, высокодисперсными микронными образованиями, что крайне затрудняет их диагностику. Поскольку месторождения палеодолинного типа доступны для эксплуатации экономичным методом подземного выщелачивания, изучение рудного вещества представляет не только научный, но и практический интерес.

Руды палеодолинных месторождений обычно представлены минералами четырехвалентного урана: уранинитом, коффинитом и нингиоитом, реже в составе руд отмечена уранильная минерализация (Кисляков, Щеточкин, 2000; Халезов, 2009).

По результатам предыдущих исследований инфильтрационного палеодолинного месторождения Далматовское (Среднее Зауралье, Россия), минеральный состав руд был определен как настуран-коффинитовый с недиагностированными микронными уран-тита-

новыми новообразованиями (Халезов, 2003). Более позднее детальное изучение минерального состава этих руд методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (АСЭМ) выявило преобладание фосфосиликатной урановой минерализации. Были установлены две минеральные формы четырехвалентного урана: коффинитоподобный фосфосиликат урана и дисперсный оксид урана (настуран), отмечено также присутствие урансодержащих гидроксидов титана (псевдорутил) — продуктов изменения ильменита (Дойникова и др., 2009). Преобладающий в рудных образцах минерал был диагностирован как коффинитоподобный фосфосиликат. От известного ранее Р-содержащего коффинита (Белова и др., 1980) минерал отличается постоянным присутствием в составе обычно не свойственного коффиниту кальция (около 5 мас.% СаО), а также выдержанным соотношением Si/P. Для более точной диагностики основного минерала далматовских руд в настоящей работе получены его структурные характеристики, дополнительно изучен состав микрокристаллов.

Похожей формой микрокристаллов и сходным набором элементов обладает  $Ca-U^{4+}$ -фосфат нингиоит, отличающийся, од-

нако, преобладанием Са над U. В урановых палеорусловых/палеодолинных месторождениях Хаигдинского рудного поля, где преобладает нингиоитовый состав руд, широко представлена разновидность нингиоита, содержащая изоморфные примеси Fe, S (Дойникова и др., 2014<sub>2</sub>). Содержащий фосфор силикат урана, в составе которого есть кальций и сера, но отсутствует Fe, установлен в рудах одного из урановых месторождений базального типа в центральной Азии.

Названные рудные минералы четырехвалентного урана — силикат коффинит  $USiO_4$  и фосфат нингиоит  $(Ca,U)[PO_4] \cdot nH_2O$  — образуются в близких геологических условиях. Изученный нами в многочисленных образцах состав их природных разновидностей содержит одни и те же элементы:  $U^{4+}$ , Si, P, Ca, S, Fe. Эти обстоятельства подтолкнули авторов к сопоставлению структур коффинита и нингиоита с целью выяснения их кристаллохимического родства/сходства путем рассмотрения возможных взаимных преобразований их кристаллических структур (в полиэдрах). При рассмотрении принято широко известное в кристаллохимии положение о тетраэдрической структурной позиции Si, Al, P и S, а также известное в минералогии урана изоморфное вхождение в структуру Са и  $Fe^{2+}$  (Doynikova, Sidorenko, 2010).

## Приборы и методы исследования

Для изучения вещественного состава рыхлых урановых руд с дисперсной урановой минерализацией использована аналитическая электронная микроскопия — сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ). Значения параметров микрокристаллов определены методом микродифракции электронов; состав изучен с помощью энергодисперсионных спектрометров (ЭДС).

Приборы: ПЭМ высокого разрешения — JEM-2100 + рентгеновский ЭДС IETEM INCA-250 и СЭМ — JSM-5610LV + INCA-450. Образцы для ПЭМ готовились по методу суспензий. Количественный анализ выполнялся с использованием встроенного пакета программ на основе метода Клиффа-Лоримера (Cliff, Lorimer, 1975). Поправочные коэффициенты для этого метода были рассчитаны, исходя из микрозондовых анализов эталонов близкого состава, предварительно отснятых в ПЭМ. В СЭМ изучались предварительно напыленные углеродом прозрачно-полированные шлифы и аншлифы. Количественный анализ на полированных образцах выполнялся без нормировки с ис-

пользованием предварительно снятых пользовательских эталонов.

## Полученные результаты

Основной урановый минерал далматовских руд образуется по измененным зернам кварца и алюмосиликатов, преимущественно полевых шпатов. Он представлен микронными кристаллами (рис. 1, 2) или дисперсными выделениями плотной нераскristализованной массы (рис. 3). По предварительным данным изучения состава, минерал (зерна 1–2 мкм) был диагностирован как фосфосиликат четырехвалентного урана (Дойникова и др., 2009). Он отличается от ранее известного Р-содержащего коффинита значительным количеством как фосфора (7–8 мас.%  $P_2O_5$ ), так и кальция (4–5.4 мас.% СаО), а также возможным присутствием в составе S и Fe.

Микродифракционное исследование микрокристаллов фосфосиликата позволило провести надежную диагностику и получить структурные характеристики минерала. Полученные точечные и кольцевые картины микродифракции (рис. 4) однозначно характеризуют изученный фосфосиликат урана как коффинит: симметрия тетрагональная, пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $a = 6.9$ ,  $c = 6.3\text{Å}$  ( $\pm 0.07$ ).

Изучение состава этого богатого фосфором и кальцием коффинита, выполненное по 70 точкам анализа, уточняет наши предыдущие данные (Дойникова и др., 2014<sub>1</sub>). Подтверждается устойчивое преобладание U над Са и Si над Р; фосфор замещает до 50% Si. В результатах анализа нередко присутствовал Al, обусловленный захватом алюмосиликатных компонентов образца, что превышало количество Si. В таких случаях при расчетах алюминий и часть кремния, приходящаяся на алюмосиликат (проанализированный отдельно), вычиталась из анализа. Расчеты формулы Р-Са-содержащего коффинита проведены по 10 наиболее достоверным анализам, в которых не зафиксирован алюминий, а также железо и сера.

Диапазон содержаний основных минералообразующих элементов коффинитоподобного фосфосиликата урана в полученных анализах (мас.%):  $SiO_2$  11.7–5.0;  $P_2O_5$  6.1–8.1; СаО 4.6–5.2;  $UO_2$  67.9–76.2; примесных элементов (в наиболее чистых выделениях): S 0.7–1.0; Fe 1.0–1.6 (рис. 2). Состав еще одного микрокристалла без примесей S и Fe, в дополнение к приведенному на рисунке 1, (мас.%):  $SiO_2$  11.72;  $P_2O_5$  6.86; СаО 5.2;  $UO_2$  76.22. В случаях, когда рудные выделения представлены минеральной массой, в анали-

Эл-т	вес.%	сигма	ат.%	комп-т	колич.%
Si	4.89	0.2	9.98	SiO <sub>2</sub>	10.45
P	2.67	0.17	4.94	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.11
Ca	3.31	0.17	4.74	CaO	4.64
U	59.9	0.88	14.4	UO <sub>2</sub>	67.95
O	18.39	0.45	65.9		
Сумма	89.16				

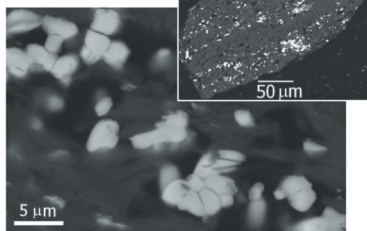
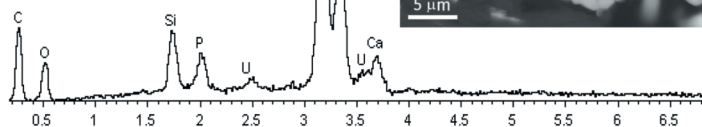


Рис. 1. Микрокристаллы беспримесного фосфосиликата урана (светлое) в зерне измененного алюмосиликата (темное, на врезке – серое); спектр состава и результат анализа.

Эл-т	вес.%	сигма	ат.%	комп-т	колич.%
Si	4.86	0.21	9.65	SiO <sub>2</sub>	10.39
P	2.65	0.18	4.78	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.08
S	0.8	0.13	1.39	SO <sub>3</sub>	1.99
Ca	2.62	0.17	3.65	CaO	3.67
Fe	1.14	0.18	1.14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.63
U	54.92	0.95	12.9	UO <sub>2</sub>	62.3
O	19.07	0.52	66.5		
Сумма	86.06				

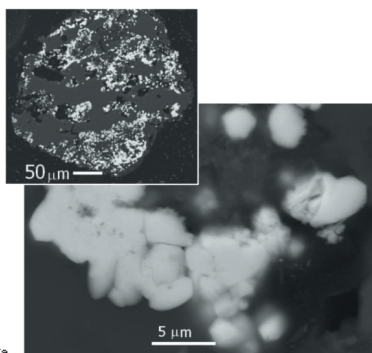
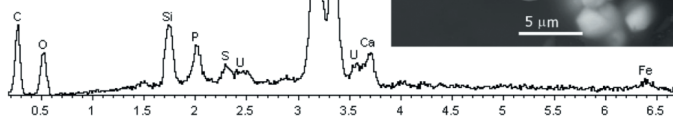


Рис. 2. Выделения фосфосиликата урана (светлое) замещающие полевоую шпат в окатанном зерне его сростка с кварцем (серое на врезке); спектр состава кристаллической массы и результат анализа.

Эл-т	вес.%	сигма	ат.%	комп-т	колич.%
Al	0.45	0.24	0.81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84
Si	4.7	0.25	8.23	SiO <sub>2</sub>	10.06
P	1.55	0.21	2.46	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.56
S	2.89	0.2	4.44	SO <sub>3</sub>	7.22
Ca	2.26	0.22	2.78	CaO	3.17
Fe	4.33	0.3	3.81	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.19
U	51.34	1.07	10.6	UO <sub>2</sub>	58.24
O	21.75	0.67	66.9		
Сумма	89.28				

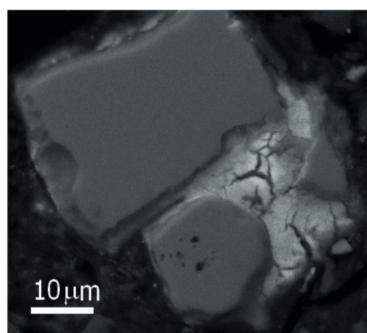
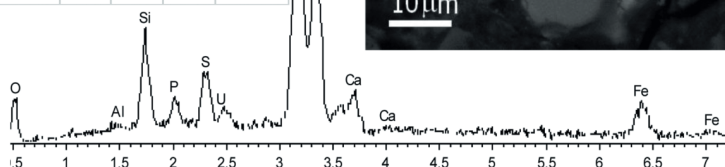


Рис. 3. Выделение фосфосиликата урана (светло-серое) между зернами кварца (темно-серое) в виде массы с трещинами усыхания; спектр состава и результат анализа.

зах отмечается повышенное содержание как серы, так и железа (S до 2.8, Fe до 4.0 мас.%), а также присутствие алюминия (рис. 3).

Максимальное присутствие обычно не свойственных коффериту элементов P и Ca в изученном урановом минерале выражается пропорциями U : Ca = 3 (среднее 2.97) : 1 и Si :

P = 2 (среднее 2.2) : 1. Результаты показывают выдержанное превышение количества катионов в катионной части формулы над их суммой в катионно-анионной ее части. Недостаток суммы анализов (86 – 88%) может быть обусловлен либо гидратированностью минерала, либо неоднородной плотностью частиц.

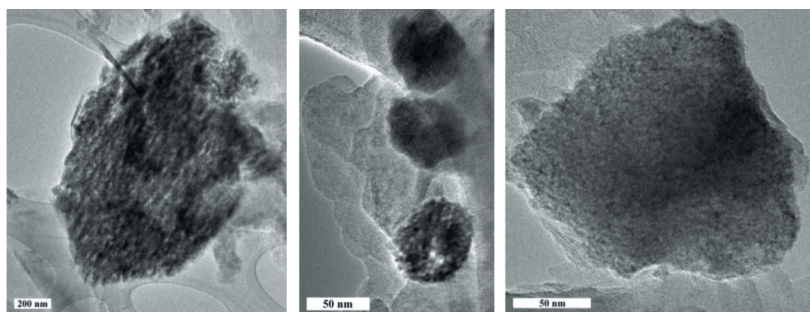


Рис. 4. Частицы фосфосиликата; его картины микродифракции (SAED), отвечающие коффиниту: точечные (различные плоскости обратной решетки) и кольцевая электронограммы; спектр состава (TEM, пики Cu, Cr — от прибора).

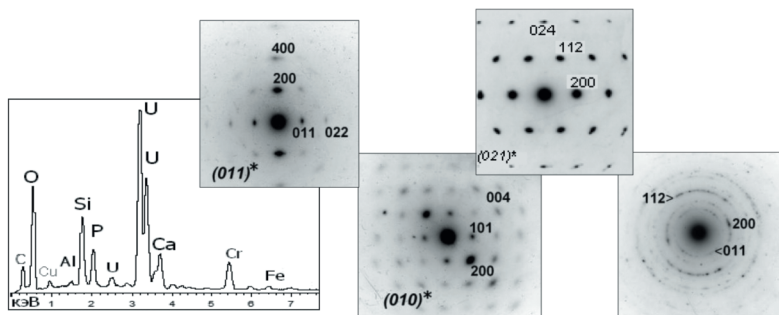
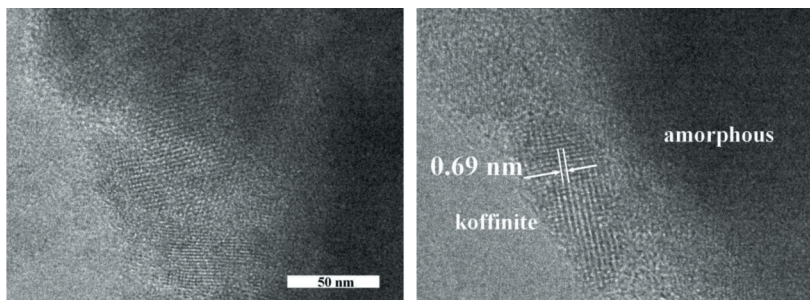


Рис. 5. Кристаллические кластеры с видимым чередованием узловых плоскостей разной ориентировки рядом с аморфизированными участками на изображениях высокого разрешения (HRTEM) зерен фосфосиликата урана.



Расчет выполнен для идеализированной формулы  $(U,Ca)[(Si,P)(O,OH)] \cdot nH_2O$ . Предполагается, что  $n \leq 1-2$ .

Состав минерала, содержащего только основные элементы U, Ca, Si, P, рассчитан на сумму катионов  $(U + Ca) = 1$ ; гидроксильные группы OH добавлены в формулу для сохранения электронейтральности при изоморфной замене Si на P в анионном радикале. Усредненная по 10 анализам формула фосфосиликата:  $(U_{0.75}Ca_{0.25})[(Si_{0.69}P_{0.26})(O_{3.56}OH_{0.44})] \cdot nH_2O$ . Расчет анализов с присутствием в составе железа и серы приводит к формуле  $(U,Ca,Fe)[(Si,P,S)(O,OH)_4]$ ; количества атомов Fe и S в формуле не более 0.08. Редкоземельные элементы были зафиксированы в составе фосфосиликата в единичном случае (мас.%): Ce 0.4, Y 0.5.

Микронные (от 0.01 до 1–2 мкм) кристаллы уранового минерала или обломки того же состава характеризуются точечными карти-

нами микродифракции (рис. 4). Изучение строения микрокристаллов фосфосиликата из далматовских руд с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ЭМ) продемонстрировало неоднородную плотность кристаллической матрицы минерала. Как в предыдущих исследованиях коффинита методом микродифракции электронов (Белова и др., 1980), так и в настоящей работе отмечена интересная особенность: частицы минерала с монокристалльными картинками дифракции, часто не являются монолитными в объеме дифрагирующей частицы. Точечный, монокристалльный характер дифракции сохраняется в случае визуально наблюдаемых на просвет очевидных признаков микроблочности, когда частицы коффинита как бы «изъедены» растворением. Изображения высокого разрешения демонстрируют присутствие в дифрагирующих кристаллах коффинита аморфизированных участков рядом с



кристаллическими кластерами, в которых наблюдается четкое чередование узловых (структурных) плоскостей (рис. 5).

## Обсуждение

Содержание фосфора в далматовском коффините близко к максимальным значениям, описанным ранее (Deditius *et al.*, 2009). Как в данной работе, так и у нас в составе Р-содержащего коффинита встречены редкоземельные элементы, однако нет тория. В наших исследованиях не прослеживается возрастание фосфора при вхождении в состав S (при изоморфной замене кремния в анионной группе).

В ряде публикаций (Janeczek, Ewing, 1996; Utsunomiya *et al.*, 2008, Deditius *et al.*, 2009) фиксируется присутствие фосфора и кальция в составе коффинитов. В одной из упомянутых работ (Janeczek, Ewing, 1996) в анализе коффинита отмечено максимальное содержание  $P_2O_5$  до 7.9 вес.%. Высокая концентрация фосфора в коффините (P замещал до 47% Si) объясняется механизмом парной замены Ca и P на U и Si. Предлагаются две возможные реакции такой замены:  $2Ca^{2+} + 0.8P^{5+} + 0.2\Box = U^{4+} + Si^{4+} + 2Ca^{2+} + P^{5+} + (OH)^- = U^{4+} + Si^{4+}$ . В первой подразумевается присутствие вакансий в тетраэдрических позициях, во второй — гидроксильная структура. Присутствие фосфора объяснено авторами как существование твердого раствора между коффинитом и нингиоитом. Отмечено, что составы коффинита могут широко изменяться по причине замещения как U, так и Si. По нашему мнению, проявляются оба указанных варианта изоморфизма.

Отмечены находки обогащенного фосфором коффинита,  $U(Si,P)O_4 \cdot H_2O$  и Si-содержащего нингиоита в природном ядерном реакторе Бангомбе (Bangombé), Габон (Utsunomiya *et al.*, 2008). В формулах этих минералов количества Si и P очень близки. Содержание  $P_2O_5$  достигает 9.3 мас.%. Однако эти данные трактуются авторами как совокупность силикатных и фосфатных (равномерно распределенных) наноразмерных вростков, слагающих минералы.

При изучении руд стратиформного уранового месторождения Центральной Азии, связанного с отложениями мощного конуса выноса (Гречухин и др., в печати), рудный минерал по составу отвечал Р-содержащему коффиниту, при этом данные локальной лазерной люминесцентной спектроскопии показали уранильный характер минерала. Его разновидность, не содержащая примесей,

включает: 9–11 мас.%  $P_2O_5$  и около 5 мас.% CaO. В разновидностях, содержащих примеси, отмечено присутствие (мас.%):  $SO_3$  ~5–6% и  $Al_2O_3$  до 6%. В составе этого минерала отсутствует железо, часто встречающееся в изоморфных разновидностях нингиоита, реже — коффинита. Независимо от валентной формы главного минералообразующего рудного элемента сам факт присутствия в силикате урана фосфора (наряду с кремнием), а также серы и алюминия, демонстрирует проявление изоморфизма.

Экспериментально установленное нами сосуществование Si и P в единой структуре минерала объясняется анионным изоморфизмом  $SiO_4 \leftrightarrow PO_4$ . Более ранние находки Р-содержащего коффинита трактовались как псевдоморфное образование коффинита по нингиоиту (Белова и др., 1980). Изоморфизм групп  $SiO_4$ ,  $PO_4$  и  $SO_4$ , а также катионов Ca и  $Fe^{2+}$  кристаллохимически допустим. Совокупность известных данных об элементном составе Р-содержащих коффинитов позволяет говорить об изоморфном положении Si, P и, реже, S в тетраэдрических позициях структуры. Эти данные позволяют нам включать S и Fe, фиксируемые в спектрах, в состав изучаемого минерала, что приводит к идеализированной формуле  $(U,Ca,Fe)[(Si,P,S)(O,OH)_4]$ .

Установленный нами факт превышения количества катионов в катионной части формулы хорошо согласуется с данными структурных исследований кальциевых силикофосфатов системы  $Ca_2SiO_4 - Ca_3(PO_4)_2$ , говорящими о наличии катионных вакансий только в смешанной анион-катионной подрешетке (Лазорьяк и др., 1988). При изучении фаз этого ряда была установлена взаимная стабилизация структур силикатов и фосфатов кальция, неустойчивых в нормальных условиях, тетраэдрами  $PO_4$  или  $SiO_4$ .

Коффинит далматовских руд интересен не только смешанным анионным составом, но и высоким содержанием Ca, который наряду с ураном становится минералообразующим элементом. Следует отметить, что  $U^{4+}$ -минералы часто содержат Ca. Кальций, как минералообразующий элемент, наравне с ураном входит в состав  $U^{4+}$ -фосфата нингиоита  $CaU(PO_4)_2$ . Довольно распространенное явление — присутствие иона кальция в уранините и, особенно, в его коллоидной морфологической разновидности, настуране. Однако изоморфное замещение  $U^{4+}$  на  $Ca^{2+}$  при равенстве их ионных радиусов всегда вызывало сомнение в силу кристаллохимической индивидуальности каждого. Вопрос об их изоморфном замещении остается открытым,

и до настоящего времени ведется спор о месте кальция в минералах урана.

Для понимания роли  $\text{Ca}^{2+}$  и его размещения в структуре обогащенного фосфором коффинита были проанализированы возможности преобразования структурных построений четырехвалентного урана  $\text{U}^{4+}$  в полиэдрических моделях по Н.В. Белову (1976). Это позволяет обсуждать потенциальные и реализованные возможности изоморфизма среди основных структурных типов  $\text{U}^{4+}$ -минералов.

При вхождении Са и Р в состав силиката урана в тех количествах, которые установлены в наших образцах, не изменяется структурный тип коффинита и его параметры (в пределах точности метода). Нам представляется интересным проследить далее взаимосвязь кристаллических структур коффинита и нингиюита, проанализировать, к чему может привести их кристаллохимическое родство при более значимых масштабах изоморфных преобразований в этих структурах.

Коффинитам, содержащим кальций и значительные количества фосфора, по элементному составу близки как коффинит  $\text{USiO}_4$  с тетрагональной структурой типа циркона (Сидоренко, 1978), так и нингиюит  $(\text{Ca}, \text{U})[\text{PO}_4] \cdot 1 - 2\text{H}_2\text{O}$  гексагональной сингонии (Белова и др., 1985) со структурой типа рабдофана.

Обратимся к кристаллической структуре коффинита и возможностям его структурного преобразования при изоморфных замещениях. По структуре коффинит входит в кристаллохимическую группу циркона, объединяющую широкий спектр тетрагональных минералов со структурой типа циркона: циркон  $\text{ZrSiO}_4$  — торит  $\text{ThSiO}_4$  — ксенотим  $\text{YPO}_4$  — коффинит  $\text{USiO}_4$  — фрейалит  $\text{CeSiO}_4$ . Структурное родство открывает возможности для катионных изоморфных замещений в этом ряду. Эти возможности расширяются также существованием полиморфов. Полиморфные фазы установлены и для коффинита, и для циркона:  $\text{ZrSiO}_4$  (минерал рейдит), как и высокобарический  $\text{USiO}_4$ , имеют тетрагональную кристаллическую структуру шеелита. Полиморфной модификацией торита является хаттонит, входящий в ряд моноклинные минералы со структурой типа монацита: хаттонит  $\text{ThSiO}_4$  — монацит  $\text{TR}(\text{Ce})\text{PO}_4$  — чералит  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ . В этот же ряд, предположительно, попадут и моноклинные Са- $\text{U}^{4+}$ -фосфаты группы лермонтовита.

Рассматривая гексагональную рабдофаноподобную структуру нингиюита как произ-

водную от моноклиной монацитовой, попробуем проследить гипотетический структурный переход от коффинита к нингиюиту. Для этого обратимся к анализу кристаллических структур в ряду: коффинитоподобный циркон  $\text{ZrSiO}_4$  (тетрагональный) — шеелит  $\text{CaWO}_4$  (тетрагональный) — ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (ромбический). Эти структуры Н.В. Белов (1976) рассматривает как родственные, моделируя их кристаллические построения из стандартных полиэдрических блоков.

Основа всех трех структур — вертикальные слои из восьмивершинников для катионов и тетраэдров для анионных групп. Эти слои «смещены друг относительно друга по-разному в цирконе и ангидрите. Такие восьмивершинники устойчивы и сохраняются при переходе от одного химического соединения к другому, и даже при гидратации, например, от ангидрита  $\text{CaSO}_4$  к гипсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » (Белов, 1976, с. 208). В шеелите также присутствует квадратный мотив, но несколько усложненный. Как результат — меняется пространственная группа симметрии, но сохраняется тетрагональность структуры.

Основные структурные блоки — слои из восьмивершинников и тетраэдров — при переходе от тетрагональной к моноклиной структурной модели должны сжаться в плоскости слоя относительно друг друга, обеспечивая полиморфное превращение. Переход от структуры тетрагонального торита к моноклиной монацитовой структуре хорошо просматривается при сравнении параметров элементарной ячейки торита ( $a = 6.94$ ,  $c = 6.31 \text{ \AA}$ ) и хаттонита ( $a = 6.80$ ,  $b = 6.96$ ,  $c = 6.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104^\circ 55'$ ) и демонстрирует характер их родства.

Рассмотрение в совокупности схем модификации кристаллических построений от цирконовой к шеелитовой и монацитовой выявляет родство рассматриваемых структур, что свидетельствует о допустимом изоморфизме при модификации структур на единой базе.

Возможность и реализованность изоморфизма на основе структурного сходства *силиката* типа циркона (торита) и *фосфата* типа монацита (хаттонита) хорошо просматривается на примере минералов тория. Так, помимо торита и хаттонита, известны моноклинные чералит ( $\text{Th}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{PO}_4$ ), церхаттонит ( $\text{CeThPSiO}_8$ ), он же цералит [ $\text{CeTh}(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)$ ], а также силикофосфат тория жинингит (Семенов, 1963; 2001). Фосфосиликат цералит рассматривается как «промежуточный член серии от монацита до хаттонита; про-

стые стехиометрические соотношения компонентов указывают на существование явления упорядоченности». Е.И. Семенов (1963, с. 134) отмечает, что содержание редких земель в цирконе достигает 18 мас.%, в этом случае в минерале обычно присутствует фосфор (до 6.7 мас.%  $P_2O_5$ ), благодаря изоморфизму  $Y\text{P} \leftrightarrow \text{ZrSi}$ .

Из сказанного выше следует, что изоморфизм распространен не только в катионной, но и в анионной составляющей рассматриваемых структур минералов тория, вплоть до  $\text{Th}^{4+}$ -силико-фосфатов. Весьма вероятно, что существуют и соответствующие изоморфные ряды. В отношении минералов тория это уже очевидно. Учитывая близкое родство  $\text{Th}$  и  $\text{U}^{4+}$ , мы допускаем возможность существования аналогичных структурных модификаций для  $\text{U}^{4+}$ -минералов.

При изучении фосфатов  $\text{U}^{4+}$  методами современной ЭМ обнаруживается, что уран и кальций выступают на паритетных началах как два минералообразующих элемента. Складывается впечатление, что при вариации соотношений атомных количеств  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  каждый элемент имеет в структуре свои позиции, не замещая друг друга. Именно самостоятельность структурных позиций будет способствовать гипотетической перестройке структуры от тетрагональной к моноклинной (и гексагональной?).

Факт обнаружения P-содержащих коффинитов в различных рудопроявлениях служит подтверждением реальной возможности существования изоморфного ряда: коффинит  $\text{USiO}_4$  – богатый фосфором коффинит  $\text{U,Ca}[(\text{Si,P})\text{O}_4]$  – кремнийсодержащий нингиоит  $\text{Ca,U}[(\text{P,Si})\text{O}_4]$  – нингиоит  $(\text{Ca,U})[\text{PO}_4]$  или  $\text{CaU}[\text{PO}_4]_2$ .

Предполагать упорядоченность расселения  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Ca}$  по структурным позициям катионов позволяет достаточно выдержанное соотношение урана и кальция как в идеализированном составе нингиоита, так и в составе изученного фосфосиликата из далматовских руд. Для нингиоита  $(\text{CaU})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  идеализованное соотношение  $\text{U}/\text{Ca} = 1/1$ , а для найденной богатой фосфором разновидности P-содержащего коффинита  $(\text{U,Ca})[(\text{Si,P})\text{O}_4]$  соотношение  $\text{U}/\text{Ca} = 3/1$ . Вероятно, при упорядоченном расселении  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  по структурным позициям в минералах четырехвалентного урана будет устанавливаться индивидуальная кристаллическая структура, что, возможно, имеет место в структуре нингиоита. Другим примером, предположительно, будет структура богатого фосфором коффинита.

Проследим гипотетическое изменение идеализированного химического состава (без учета воды) от коффинита  $\text{USiO}_4$  к нингиоиту  $(\text{Ca,U})\text{PO}_4$ . С кристаллохимической точки зрения полная замена  $\text{Si}$  на  $\text{P}$ , сопровождается появлением в катионной части кальция. Кристаллическая структура кардинально меняется от тетрагональной (коффинит) до гексагональной (нингиоит). Мы предполагаем, что здесь имеет место не изоморфизм  $\text{U}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}$ , а формирование катионной части состава из двух элементов. Характерное для нингиоита некоторое преобладание  $\text{Ca}$  над  $\text{U}$  (переменная величина), можно рассматривать как один из вариантов расселения  $\text{Ca}$  в структуре. Однако в целом сохраняется общая закономерность состава нингиоитов, где  $\text{U}:\text{Ca} = 1:1$  (Дойникова, 2012).

Рассмотрим теперь изменение состава от коффинита  $\text{USiO}_4$  к P-содержащего коффиниту  $(\text{U,Ca})[(\text{Si,P})\text{O}_4]$ . В катионной части последнего соотношение  $\text{U}:\text{Ca}$  достигает значения 3:1. Относительное превышение  $\text{U}$  над  $\text{Ca}$ , по сравнению с нингиоитом, сопровождается проявлением изоморфизма  $\text{Si} \leftrightarrow \text{P}$  также и в анионной части состава. Таким образом, можно сказать, что сочетание силикатных  $\text{SiO}_4$  и фосфатных  $\text{PO}_4$  группировок в структуре  $\text{U}^{4+}$ -минерала приводит к появлению здесь иона  $\text{Ca}$ . В составе фосфосиликата баланс валентностей достигается равнозначным изменением состава: замена  $\text{U}$  на  $\text{Ca}$ , а  $\text{Si}$  (с вакансиями) на  $\text{P}$ .

Таким образом, при появлении в семействе фосфатов четырехвалентного урана фосфосиликатных минеральных видов преобразование анионной части состава сопровождается изменением и катионной составляющей, где  $\text{U}^{4+}$  всегда «привязан» к  $\text{Ca}$ . По имеющимся к настоящему времени данным, более вероятной представляется преимущественно индивидуальная структурная позиция  $\text{Ca}$  в минералах четырехвалентного урана.

По опыту предыдущих исследований, в рудных участках месторождений, где прослеживается четкая положительная корреляция урана и фосфора, фиксируется P-содержащий коффинит, по форме похожий на нингиоит. Такие частицы коффинита иногда демонстрируют следы частичного растворения в виде «изъеденной» середины микрокристаллов (Дойникова и др., 2003). Это явление рассматривается нами как одна из трех форм структурных примесей, классифицированных В.А. Франк-Каменецким (1964, стр. 7) как «аномальные смешанные кристаллы», куда относится и так называемый блочный изоморфизм. На наш взгляд, этот термин хорошо

согласуется с изображением неоднородных микрокристаллов/частиц коффинита. Наблюдаемое нарушение сплошности минерального вещества, его микроблочность, очевидно, указывает на протекавший в природных условиях процесс переработки рудного вещества — так называемое природное выщелачивание.

Наблюдаемая способность коффинита дифрагировать подобно монокристаллу (точечная картина микродифракции) при нарушении сплошности в микрочастицах также позволяет привлечь для объяснения характера изоморфизма концепцию В.А. Франк-Каменецкого (1964), развивающего идеи Н.В. Белова о блочном изоморфизме минералов. Кластерную неоднородность коффинитоподобного фосфосиликата урана мы рассматриваем как признак подобного явления.

## Заключение

В результате проведенных дифракционных исследований к уже известным минералам четырехвалентного урана можно добавить кальциевый фосфосиликат со структурой коффинита. Эта природная фаза имеет состав, близкий к коффиниту и нингиоиту, близкую им морфологию и микронную размерность кристаллов. Сам факт обнаружения Са-фосфосиликата  $U^{4+}$ , а также кристаллохимический анализ вероятных переходных форм между структурами фосфата и силиката четырехвалентного урана дает возможность предположить, что существуют минеральные ряды, где катионы — Ca,  $U^{4+}$ , (Fe), а в анионном радикале — Si, P, (S). Соотношения компонентов в катионной и анионной частях согласованно изменчивы. В пользу такого предположения говорит широкое распространение в природе Р-содержащих коффинитов со значительной минералообразующей ролью кальция в составе. Таким образом, можно прогнозировать расширение семейства  $U^{4+}$ -фосфатов за счет появления ветви фосфосиликатов — силикофосфатов.

Вышеизложенное, с учетом данных по  $U^{4+}$ -фосфатам, позволяет сделать предположение о возможном существовании в природе фосфосиликатов и силикофосфатов как самостоятельных минералов четырехвалентного урана.

Исследование выполнено по госбюджетной теме НИР № 0136-2014-0012 при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-05-99578).

## Литература

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра. **1976**. 344 с.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. О природе так называемого Р-содержащего коффинита // Докл. АН СССР. **1980**. Т. 255. № 2. С. 428 — 430.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Нингиоит в свете новых экспериментальных данных // Изв. АН СССР. **1985**. Сер. геол. № 3. С. 101 — 109.
- Гречухин М.Н., Дойникова О.А., Игнатов П.А., Рассулов В.А. Условия локализации и вещественный состав руд гидрогенного уранового месторождения Ульзит, Монголия // Геол. рудн. месторожд. **2016** (в печати).
- Дойникова О.А. Минералогия урана восстановительной зоны гипергенеза. М.: Физматлит. **2012**. 215 с.
- Дойникова О.А., Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Урановая чернь: вопросы генезиса и минерального состава // Геол. рудн. месторожд. **2003**. Т. 45. № 6. С. 514 — 530.
- Дойникова О.А., Сигоренко Г.А., Сивцов А.В. Фосфосиликаты четырехвалентного урана // Докл. РАН. **2014**, Т. 456. № 6. С. 703 — 706.
- Дойникова О.А., Сологов И.Н., Черток М.Б. Вещественный состав урановых руд месторождения Далматовское // Геол. рудн. месторожд. **2009**. Т. 51. № 6. С. 540 — 549.
- Дойникова О.А., Тарасов Н.Н., Мохов А.В. Новый фосфатный тип урановых руд в России // Докл. РАН. **2014**, Т. 457. № 4. С. 434 — 438.
- Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк. **2000**. 608 с.
- Лазорьяк Б.И., Голубев В.Н., Азиев Р.Г. Строевые силикофосфаты  $Ca^{(3+x)(1-x)}(PO_4)_2(SiO_4)_x$  // Кристаллография. **1988**. Т. 33. Вып. 5. С. 1113 — 1121.
- Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М.: АН СССР. **1963**. 412 с.
- Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана. М.: ГЕОС. **2001**. 306 с.
- Сигоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат. **1978**. 216 с.
- Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Л.: Наука. **1964**. С. 263.
- Халезов А.Б. Далматовское месторождение урана. М.: ВИМС. **2003**. 109 с.
- Халезов А.Б. Месторождения урана в речных палеодолинах. М.: РИС ВИМС. **2009**. 145 с.



- Cliff G., Lorimer G.W.* The quantitative analysis of thin specimen // *J. Microscopy*. **1975**. V. 103. Is. 2. P. 203–207.
- Deditius A.P., Utsunomiya S., Wall M.A. et al.* Crystal chemistry and radiation-induced amorphization of P-coffinite from the natural fission reactor at Bangombé, Gabon // *Amer. Miner.* **2009**. V. 94. № 5–6. P. 827–837.
- Doynikova O.A., Sidorenko G.A.* To mineralogy of tetravalent uranium // *New data on minerals*. **2010**. V. 45. P. 76–90.
- Janeczek J., Ewing R.* Phosphatian coffinite with rare earth elements and Ce-rich françoisite-(Nd) from sandstone beneath a natural fission reactor at Bangombé, Gabon // *Mineral. Mag.* **1996**. V. 60. № 104. P. 665–669.
- Utsunomiya S., Deditius A.P., Pointeau V., Ewing R.C.* Coffinite and ningyoite from the natural nuclear reactor at Bangombé, Gabon // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2008**. V. 72. № 12S. P. A968.