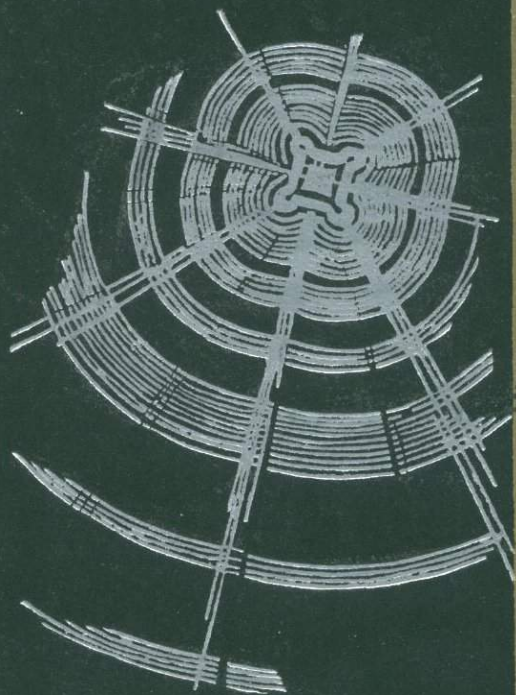


Ю·М·ДЫМКОВ

ПРИРОДА
УРАНОВОЙ
СМОЛЯНОЙ
РУДЫ



Ю.М. ДЫМКОВ

549.5

553.49

ПРИРОДА УРАНОВОЙ СМОЛЯНОЙ РУДЫ

ВОПРОСЫ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

803



МОСКВА АТОМИЗДАТ
1973



Дымков Ю. М. **Природа урановой смоляной руды.** Вопросы генетической минералогии. М., Атомиздат, 1973, 240 с.

Книга содержит обширный материал по минералогии урановой смоляной руды, включающей несколько минеральных видов и разновидностей (настуран, уранинит, коффинит и продукты его изменения). Особое внимание уделено настурану. Приведена детальная морфологическая характеристика центров зарождения сферокристаллов, сферолитов и сферолитовых агрегатов настурана, разобраны вопросы совместного роста сферокристаллов и их взаимоотношений с окружающими минералами. Изложены материалы по синтетическим окислам урана, полезные для понимания природы и генезиса настурана и уранинита. Охарактеризован эндогенный силикат урана — коффинит и рассмотрены вопросы генетических взаимоотношений между коффинитом и окислами урана. Обсуждаются вопросы онтогенезиса настурана (зарождение и рост, изменение и растворение), а также вопросы филогенезиса окислов урана, представляющие общий интерес. Рисунков 77, таблиц 25, библиография — 563 наименования.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Урановая смоляная руда, сокращенно называемая урановой смолкой или просто смолкой, — один из основных источников урана и радия. Недавно установлено, что урановая смолка, которую в специальной литературе обычно называют настураном, состоит не только из настурана — сложного по составу окисла урана, но содержит также ряд других минералов урана, т. е. представляет собой агрегат минералов. Детальное изучение минералов урановой смоляной руды показало, что и они неоднородны и часто также состоят из нескольких фаз. Все это меняет многие представления о генезисе урановой смоляной руды, которые сложились в основном без учета многофазности минералов.

Предлагаемая работа отражает попытку вскрыть природу урановой смоляной руды и определить генетические особенности составляющих ее минералов — прежде всего настурана и отчасти бесториевого уранинита и коффинита.

Генетическая минералогия рассматривает разные стороны происхождения минералов: источники и механизм или способ питания минералов во время их образования (трофогенезис минералов), связь образования минералов с определенными геологическими процессами (геогенезис минералов), процессы совместного образования минералов во

времени, т. е. эволюцию минералообразования (парагенезис минералов), механизм распределения минералов в пространстве, определяющий зональность, литологический контроль и т. п. (топогенезис минералов). Образование отдельного минерала также изучается с различных сторон. Выясняются процессы образования и разрушения, а также механизм преобразования минералов как индивидуализированных химических или кристаллохимических соединений (филогенезис минералов). Определяется генетическая история образования минеральных индивидов и агрегатов (онтогенезис минералов).

В приложении к урановой смоляной руде рассмотрены вопросы онтогенезиса и филогенезиса минералов и очень кратко затронуты вопросы парагенезиса. В процессе работы использовались два основных источника генетической информации: первый из них — форма и внутреннее строение индивидов минералов урана, а также структура минеральных агрегатов, изученные минераграфически и под электронным микроскопом, второй — данные об искусственных окислах урана, полученных путем синтеза либо путем термической обработки природных окислов. Выбор источников информации был продиктован исходной гипотезой, согласно которой настуран в отличие от уранинита отлагался первоначально в виде какого-то некубического метастабильного окисла урана, а затем перешел в уранинит. Гипотеза эта в ее первоначальном варианте не подтвердилась, но удалось установить способ образования сферолитов настурана путем расщепления кубических зародышей уранинита. Изменилось и представление о роли метастабильных фаз.

В книге приведены некоторые итоги изучения коллекционного материала, собранного автором или полученного из музеев и от коллег. Интересную коллекцию урановых смолков с различных месторождений передала автору А. Г. Тележко.

В последние годы совместно с оператором Е. Г. Павловым проведены электронномикроскопические наблюдения, в процессе которых выполнено более двух тысяч фотоснимков. При минераграфическом исследовании смолков просмотрены тысячи, сфотографированы и детально изучены сотни полированных шлифов. Ряд важных генетических наблюдений и необходимых минераграфических измерений был сделан Г. А. Дымковой. Большая техническая помощь в процессе работы оказана М. Н. Серяпиной, лаборантом Г. С. Ивановой, фотографом В. П. Герцевым.

Заметному улучшению книги способствовали замечания и советы А. В. Заварзина по рукописи в целом, а также В. Л. Барсукова и Г. Б. Наумова по содержанию четвертой части. Многие не названные здесь специалисты сделали полезные замечания при просмотре рукописи. Автор выражает свою глубокую признательность всем, кто содействовал проведению исследований и публикации книги или непосредственно помогал в работе.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
УРАНОВАЯ СМОЛЯНАЯ РУДА:
НАСТУРАН И КОФФИНИТ

Глава I

УРАНОВАЯ СМОЛЯНАЯ РУДА

Основные компоненты

Урановая смоляная руда или урановая смоляная обманка, урановая смолка, uranpekerz, smolines, pehblende, pitchblende и др. — современные и старинные горняцкие названия плотных черных урановых руд со смолистым блеском [1]. До открытия урана смоляные руды считались вредными примесями и выбрасывались в отвал.

С развитием минералогии и химии урана урановая смоляная руда стала рассматриваться как самостоятельный минерал или как разновидность уранинита. В 1853 г. Кобелл предложил называть урановую смоляную руду настураном (от греческого слова «настос» — плотный) [1, 2].

С появлением первых рентгеновских исследований урановую смолку стали отождествлять с уранинитом: кристаллические структуры их оказались сходными и под урановой смоляной рудой понимали группу разновидностей UO_2 . Позже установили, что в урановой смоляной руде наряду с известными окислами урана присутствуют трудно отличимый от них силикат урана — коф-

финит [3] и продукты изменения коффинита. Компактная менее радиоактивная разновидность урановой смолки Цуккерта [4] также оказалась коффинитом [5]. Кроме того, в урановой смоляной руде наряду с настураном и коффинитом установлены мельчайшие кубики уранинита [5—7]. В целом урановая смоляная руда оказалась не минералом, а «рудой» в другом, более обычном смысле этого слова — агрегатом минералов урана. В ней в переменных количественных соотношениях присутствуют основной рудный компонент настуран, «вездесущие» силикаты и гидроокислы урана — коффинит и продукты их изменения, а также тонкозернистый бесториевый уранинит.

В «черных рудах» совместно с окислами урана встречаются титанат урана браннерит, минералы тория, циркония и другие. В некоторых рудах появляется еще один черный минерал — ураноносный антраксолит и другие твердые битумы. Механические смеси твердых битумов с коффинитом, настураном и уранинитом известны как карбуран, тухолит, «легкая смолка».

Коффинит и продукты его распада, бесториевый уранинит, браннерит и другие черные минералы надежно диагностируются лишь при минераграфических исследованиях с применением рентгенографии, микрозонда и инфракрасной спектроскопии. Недаром коффинит, следы которого можно найти чуть ли не в любом образце, был открыт [8] лишь в 1955 г.

Особенно большие трудности возникают при полевой диагностике черных окислов и силикатов урана. В связи с этим для практической деятельности геолога необходимо сохранить название «урановая смоляная руда» (сокращенно «смолка») и применять его при полевой характеристике урановых руд, состоящих из плотных черных урановых минералов, образующихся в рудных жилах или метасоматических залежах. Вместе с тем использование этого группового названия в качестве синонима настурана и даже уранинита, что практикуется зарубежными геологами, приводит к путанице в литературе. Окислы урана, в агрегатах или зернах которых четко устанавливаются морфологические признаки принадлежности минерала к кубической сингонии, отнесены здесь к уранинитам. Окислы урана, обнаруживающие в агрегатах и зернах признаки сферокристаллического или сферолитового строения, а также кристалломорфологически некубические окислы отнесены к настуранам. Плотные окислы урана были названы «настураном» в свое время и В. И. Вернадским [9], а впоследствии в основных минералогических работах и справочниках [10—13], что, однако, встретило возражение [14, 15].

Предложение рассматривать урановую смоляную руду как группу минералов не ново. М. Н. Годлевский [10] определял урановую смоляную руду как минеральную группу, включающую два самостоятельных минеральных вида — уранинит идеального состава UO_2 и настуран идеального состава U_3O_8 .

В литературе часто упоминается как «минерал» и так называемая урановая чернь — черные, иногда темно-серые из-за примесей, сажистые урановые руды. Они рассматривались как продукты окисления и диспергирования настурана (остаточные урановые черни) и регенерации окислов урана в зоне цементации (регенерированные черни) [11—13]. Состав их постоянен. Так, по определению С. А. Брусиловского [16], «регенерированная чернь — это более или менее дегидратированная вследствие процесса старения, более или менее окисленная (восстановленная) гидроокись четырех (шести)-валентного урана или сложная гидроокись, содержащая уран различной валентности» (стр. 59).

В последнее время некоторые урановые черни были определены как коффинит [17]. Кроме того, были обнаружены уран-молибденовые черни [18] и антраколит-настурановые черни [19]. Целесообразно отнести урановые черни к той же категории понятий, что и урановая смоляная руда. От последней урановая чернь отличается текстурой, но минеральный состав черней тот же: настуран, коффинит, уранинит, «карбуран». Урановая чернь — разновидность урановой смоляной руды, характерная для зоны окисления и экзогенных месторождений.

Французские геологи [20] предлагают различать еще одну разновидность урановой смоляной руды — так называемую парасмолку, или «паранастуран». Паранастуран сходен с настураном III из месторождений Большого Медвежьего озера [21], с черным гуммитом [22] и гидронастураном [12]. Они выделяют также «мягкую смолку», по-видимому, соответствующую остаточной урановой черни.

Форма рудных скоплений

Урановая смоляная руда характерна для гидротермальных месторождений, но она встречается в месторождениях и других генетических типов [6, 23—28]. В жильных и метасоматических гидротермальных месторождениях можно встретить различные виды рудных скоплений, отличающихся формой, размером, внутренним строением (текстурой) и положением в пространстве [29].

Непрерывные почковидные корки смолки или серия соединяющихся между собой корок и прожилков в пределах четкого контура обычно рассматриваются минералогами как линзы смолки. Линзы могут быть простыми, состоящими из одной или двух симметрично (асимметрично) расположенных корок (рис. 1), или выполнены одной смолкой. Сложные линзы (рис. 2) включают серии тонких прожилков и могут переходить в микроштокверк.

Конкреции имеют четкий внешний или внутренний контур минерального агрегата и образуются метасоматически в пори-

стой твердой среде. Конкреции могут иметь не только округлые, но и угловатые формы (рис. 3). В отличие от конкреций рудные гнезда не имеют четкого контура — это сгущения микро- и макровкрапленников (рис. 4). Гнезда также бывают простыми, где в качестве вкрапленников присутствуют сферолиты или кристаллические зерна, и сложными. В сложных гнездах вкрапленники представлены мелкими гнездами одного или нескольких порядков или конкреционными образованиями. Между конкрецией и гнездом могут быть переходные формы.

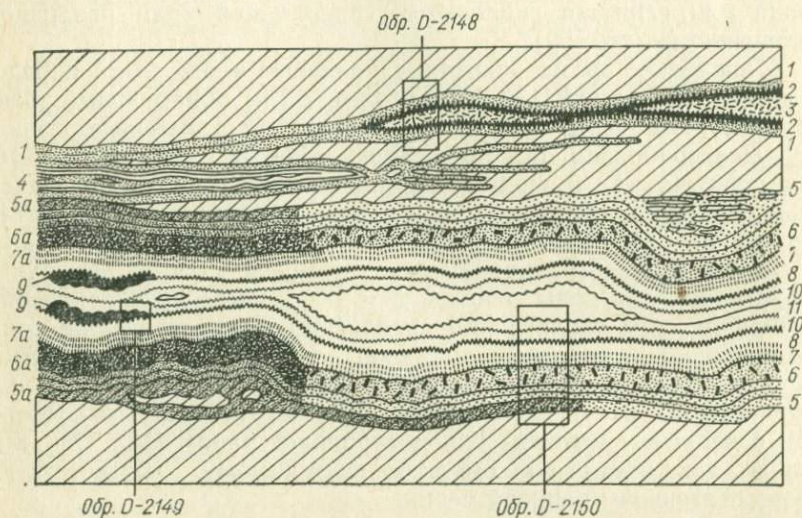


Рис. 1. Линза урановой смолки в кристификационной карбонатной жиле (зарисовка кровли выработки):

1 — сидерит; 2 — кварц; 3 — анкерит; 4—8 — предрудные кальциты; 5а—7а — гематитизированные кальциты; 9 — урановая смолка; 10—11 — послерудные кальциты.

В гидротермальных жилах урановая смоляная руда встречается в виде линз различной величины (от микроскопических до гигантов площадью в тысячи квадратных метров). Для метасоматических залежей характерны конкреции, гнезда, вкрапленники. Линзы и различные метасоматические образования можно рассматривать как самостоятельные геологические индивиды, имеющие более или менее четкие границы раздела.

В одних и тех же структурно-литологических условиях агрегаты геологических тел имеют практически ту же форму, что и слагающие их отдельные геологические индивиды, т. е. небольшие линзы, входящие в состав более крупных линз, будут иметь сходную форму и строение. Мелкие гнезда метасоматических руд в серицитизированных порфирах (см. рис. 4) мало

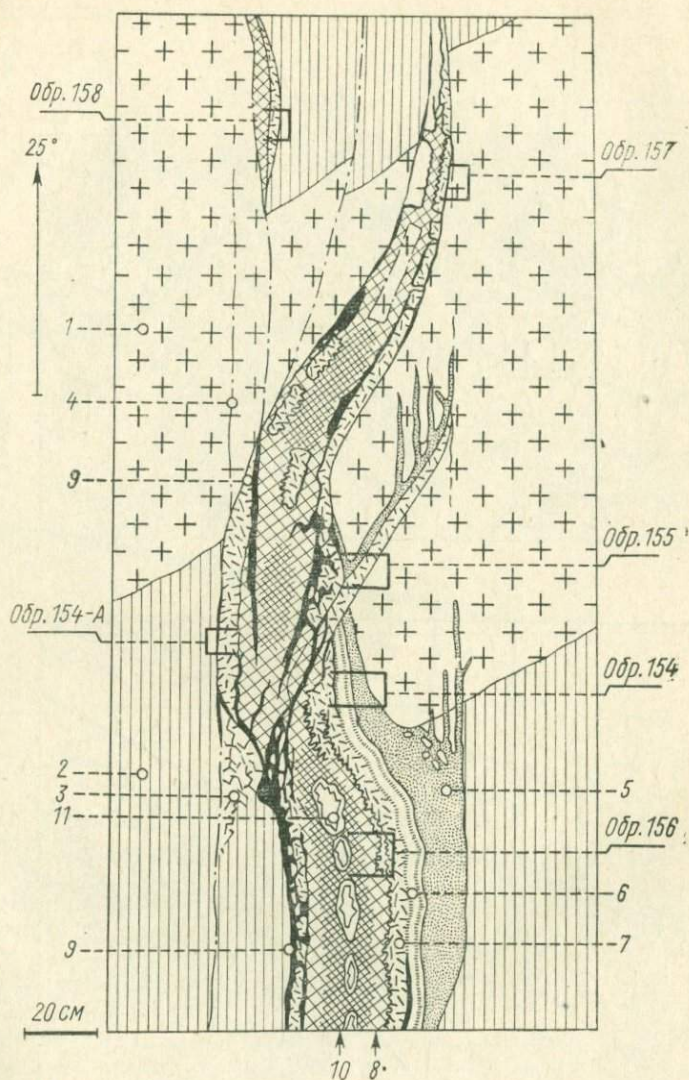


Рис. 2. Сложная линза урановой смолки в крустификационной карбонатной жиле (зарисовка кровли выработки):
 1 — жильный гранит; 2 — роговик; 3 — катаклазированный роговик;
 4 — зеркала скольжения; 5—8 — предрудные кальциты; 9 — урановая
 смолка; 10 — гематитизированный кальцит; 11 — друзовые полости с по-
 струдным кальцитом.

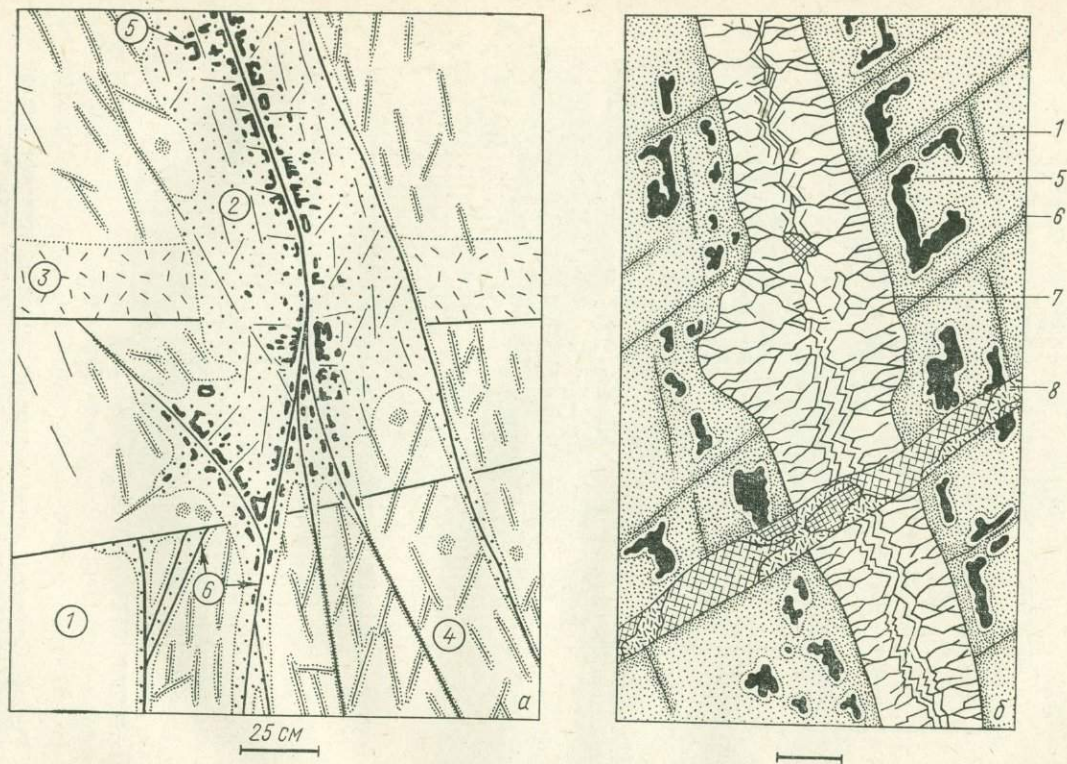


Рис. 3. Пятнистые руды, локализованные вблизи трещин в туфопесчаниках (а); б — деталь (за-
рисовки Н. И. Волкова):

1 — осветленный и доломитизированный туф; 2, 4 — участки гематитизации различной интенсивности; 3 — зона с гидрослюдами; 5 — конкреции урановой смолки, окруженные белой гидрослюдистой каймой; 6 — хлоритизированные швы; 7 — доломитовый прожилок; 8 — кальцитовый прожилок с сульфидами.

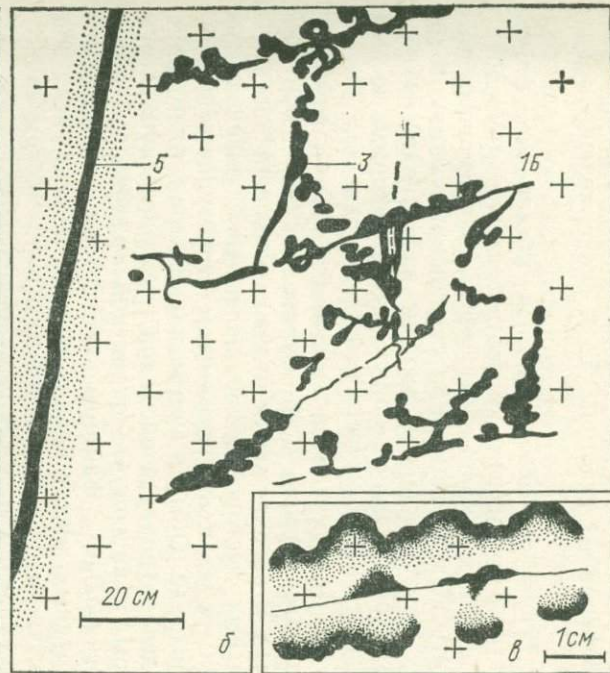
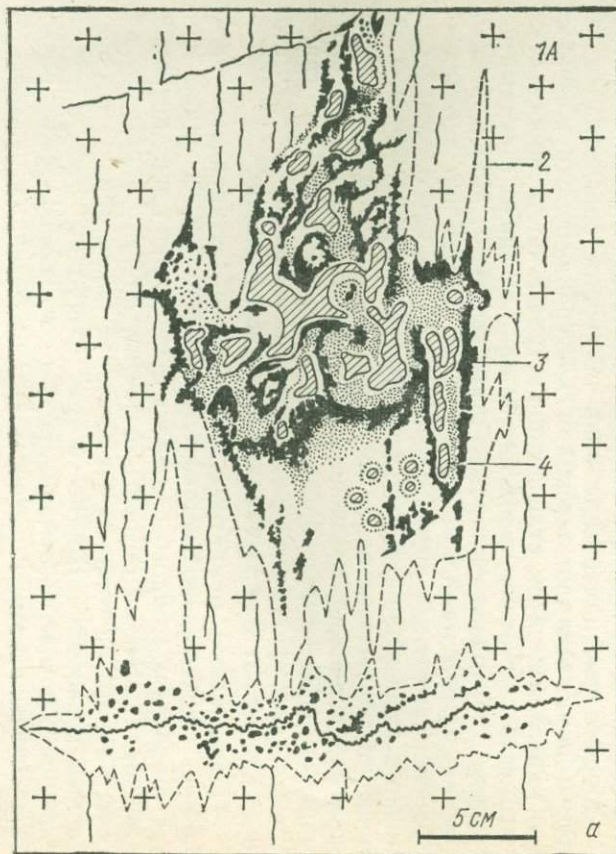


Рис. 4. Гнезда пятнистых руд в древних березитизированных (а) и в молодых (б, в) эффузивных породах. Полевые зарисовки (в — деталь зарисовки б): 1А — кварцевый порфир; 1Б — гранит-порфир; 2 — серицит; 3 — настурит; 4 — гематитизированные участки; 5 — трещина, выполненная настуритом, флюоритом и каолинитом.

отличаются по форме и строению от метасоматических рудных тел (см. рис. 8 в работе [30]). Крупные рудные тела (гнезда) или линзы отличаются от более мелких гнезд и линз только степенью усложнения их текстуры, т. е. все изменения имеют количественный характер.

В сложной структурно-литологической обстановке формы индивидов и агрегатов обычно не соответствуют друг другу. В крустификационных жилах образуются, например, рудные столбы (агрегаты разобщенных или соединенных линз), в метасоматических месторождениях залежи изометрических рудных гнезд и конкреций имеют линзовидную форму и т. д. Здесь можно видеть явные качественные различия.

Распределение линз урановой смоляной руды в гидротермальных жилах рассмотрено Д. Я. Суражским [25], Г. И. Петровым и др. [31]. В расположении рудных скоплений настурана в гидротермальных месторождениях подмечены определенные закономерности, вызванные проявлением структурного и литологического контроля. Обычно внутри пачки пород, благоприятных для осаждения урановой смоляной руды, действуют структурные факторы, а внутри благоприятной рудоносной структуры — литологические факторы контроля оруденения. Положение в рудных жилах мелких рудных линз и гнезд подчиняется более частным закономерностям и во многом зависит от внутреннего строения жил или штокверков [29].

Морфология и строение линз настурана определяются генетическими взаимоотношениями настурана с окружающими его минералами. При отложении настурана по трещинам в зависимости от степени дробления возникают линзы с рудами цементной, кокардовой и прожилковой текстуры. Мономинеральные линзы руд массивной текстуры возникают при заполнении урановой смоляной рудой открытых пустот или в результате полного замещения ею жильных минералов; при неполном замещении образуются вкрапленные текстуры. Пострудные тектонические подвижки вызывают катаклиз настурана и жильных минералов. Возникают брекчиевые текстуры. Процессы гидротермального разубоживания (внутрижильный метасоматоз и др.) приводят к образованию реликтовых текстур.

Прожилковые, цементные и массивные настурановые линзы обычно сложены «колломорфным» настураном. В одних линзах в пределах каждого прожилка выделяются две почковидные корки: одна со стороны лежачего, другая со стороны висячего бока. При соприкосновении двух корок образуются массивные прожилки. Другие линзы настурана имеют более сложное строение — заметная роль в них принадлежит почковидным дендритам и агрегатам обособленных сферолитов (шариков) настурана. Текстуры и структуры урановых смоляных руд требуют специального исследования и здесь рассмат-

риваются лишь в той мере, в какой они способствуют характеристике морфогенетических особенностей настурана.

Наибольшее развитие в настурановых рудах, по мнению П. В. Прибыткова [32], имеют вкрапленные, пятнистые (гнездовые), прожилково-вкрапленные, прожилковые и полосчатые текстуры; меньшее распространение получили массивные и дисперсно-вкрапленные текстуры.

Можно встретить самые неожиданные формы выделений настурана от фитоморфоз по растительным клеткам, где настуран замещает стенки клеток, выполненных коффином [33], до блестящих шаров и дендритовидных и гроздевидных форм в массе жильного материала. Всевозможные неправильные выделения, цементные текстуры, тончайшие на первый взгляд «бесструктурные» скопления — не редкость для настурана. Особенно широко развиты в классических жильных месторождениях почковидные корки, а также другие сферолитовые агрегаты и разнообразные псевдоморфозы по коффину.

В линзах урановой смоляной руды можно встретить три вида собственно настурановых мономинеральных агрегатов: почковидные («колломорфные», «натечные») корки, зернистые агрегаты разобценных или сросшихся шариков настурана, гроздевидные и дендритные формы. Различные виды сферолитовых агрегатов можно встретить в одной линзе (рис. 5)*. Пределом разрастания перечисленных агрегатов служат плотные или массивные агрегаты. Основной структурной единицей агрегатов настурана служит сферолит (точнее сферокристалл).

Генезис крупных промышленных линз урановой смоляной руды, так же как и генезис мелких линз «минералогического» масштаба, во многом определяют одни и те же факторы. В связи с этим обособленная линза в пределах забоя, штуфа или даже аншлифа может стать своего рода моделью для решения отдельных генетических проблем формирования промышленных концентраций. В своей основе большинство линз урановой смоляной руды состоит из настурана и представляет собой прежде всего тот или иной агрегат сферолитов. Именно поэтому выяснение условий зарождения, роста и разрушения сферолитов настурана — одна из узловых и опорных точек проблемы генезиса эндогенных урановых руд.

Парагенезис настурана и коффинита

В согласии с определениями А. Брейтгаупта [34], П. П. Пилипенко [35], В. И. Вернадского [36] и др. парагенезис — это процесс сообразования минералов, определяющий их совместную локализацию (сонахождение) и последовательность появления. Парагенезис устанавливается на основе изучения сово-

* Все фотографии и микрофотографии минералов помещены на вклейке.

купности физических, химических и геологических взаимоотношений минеральных индивидов и агрегатов.

Парагенезис урановой смолки рассмотрен в общей форме Эверхартом и Райтом [37], А. И. Тишкиным и др. [38], Августитесом [39], Г. А. Тананаевой [40]. Известно большое число работ по парагенезису урановой смолки в отдельных месторождениях или формациях.

Опубликованные парагенетические данные о месторождениях не содержат сведений о коффините и неизвестно, что же из «урановых смолков» и «настуранов» относится собственно к настурану. До внесения соответствующих корректив делать какие-либо выводы о специфике парагенезиса настурана преждевременно, но парагенезис коффинита можно охарактеризовать более четко. Помимо коффинита с настураном ассоциируются изотропный браннерит и бесториевый уранинит: во многих жильных месторождениях обнаружены ураноносные битумы. В метасоматических или жильно-метасоматических уранинитовых и браннеритовых рудах настуран в количественном отношении отстает на задний план.

Настуран в виде «мономинеральных» прожилков сравнительно редок, но и в этом случае он сопровождается серицитом, полевыми шпатами и хлоритом. Обычные жильные парагенетические ассоциации — это кварц (коффинит)-настурановые и карбонат (коффинит)-настурановые; между ними — серия переходных. Во многих из них можно встретить также флюорит и барит, но чисто флюорит-настурановые, барит-настурановые и иные рудные ассоциации мало распространены.

Флюорит, барит, поздние карбонаты и кварц обычно замещают первичные жильные минералы, образовавшиеся одновременно с настураном. Особенно неустойчивы по отношению к пострудному метасоматозу первичные карбонат-настурановые парагенетические ассоциации: кальцит-настурановая и анкерит («паранкерит»)-настурановая. Типоморфные спутники кальцит-настурановых жил — гематит, хлорит, но местами можно встретить сингенетичные сульфиды свинца, цинка, меди и висмута. С паранкеритом в одних месторождениях совместно осаждаются арсениды и сульфоарсениды кобальта и никеля, в других — молибденит или иордезит, в третьих — сульфиды свинца и цинка.

Важная особенность парагенезиса урановой смолки — непостоянные возрастные соотношения в рудах между коффинитом и настураном. Коффинит, не полностью изотропизированный или замещенный другими минералами, сравнительно редок. Изотропизированный коффинит — обычный компонент урановой смоляной руды: псевдоморфозы по коффиниту присутствуют практически на всех гидротермальных месторождениях урана. Ниже кратко обсуждаются парагенетические координаты коффинита из месторождений нескольких возрастных

групп. В железо-урановом месторождении [41], первые стадии минерализации которого имеют возраст около 2 млрд. лет, силикаты и окислы урана, по данным В. И. Жуковой [42], появ-

Стадии минерализации	Силикатная ранняя (урановая I)		Карбонатно-уранинитовая (урановая II)		Силикатная поздняя (безурановая)		Сульфидно-настурановая (урановая III)		
Минеральные ассоциации	Малаконитово-апатитово-эгириново-сильпномелановая	Апатитомалаконитовая	Ненадквитово-амфиболитово-карбонатно-уранинитовая	Гранатпироксенамфиболитовая	Карбонатно-уранинитовая	Биотитталконовая	Амфиболэгириновая	Сульфидно-настурановая	Кальциткварцевая
Рибекит, рибекито-родусит									
Магнетит									
Альбит									
Родусит, крассито-родусит									
Эгирин									
Кальцит									
Зеленая слюда, гидробитит									
Сильпномелан									
Апатит									
Малакон									
Сфен									
Гематит, гидроокислы Fe									
Ненадквит									
Мартит									
Браннерит									
Хлорит									
Андрадит									
Пироксены, эпидот									
Актинолит, актинолит-родусит									
Fe-Mg-карбонаты									
Доломит									
Уранинит									
Крокоидолит									
Пирит									
Тальк									
Биотит									
Настуран									
Коффинит									
Мушкетовит									
Халькопирит									
Марказит, сфалерит									
Антраксолит									
Кварц									
Характер изменения пород									
Кварцево-биотитовые сланцы	Альбитизация							Хлоритизация	
Амфиболовые породы	Рибекитизация, родуситизация		Карбонатизация		Эгиринизация			Биотитизация	
Железистые роговики	Эгиринизация							Пиритизация	

Рис. 6. Схема последовательности образования минералов в месторождении Fe-U-формации [42] (уточнения В. И. Жуковой).

ляются дважды (рис. 6). Первая генерация коффинита (если полагать, что он нацело перешел впоследствии в ненадквит) появилась вслед за ураноносным апатитом и малаконом совместно с браннеритом и гематитом. В последующую стадию образовался уранинит, судя по содержанию свинца, не менее

Древний, чем ненадкевит. Таким образом, в ранних метасоматических рудах есть признаки последовательности силикат $U^{(IV?) VI}$ — окисел U^{IV} .

В позднюю стадию минерализации пара силикат — окисел уже проявилась более четко. Здесь коффинит, местами сохранивший (восстановивший?) свою структуру, сменяется сферолитовым настураном.

Вопрос о последовательности отложения минералов урана в глубокометаморфизованных месторождениях очень сложен, и многие данные противоречивы. На отмеченном месторождении [42] настуран, обрастающий коффинит, имеет такой же параметр кристаллической решетки, как и ранний уранинит ($a_0 = 5,48 \text{ \AA}$), и столь же высокое содержание свинца. Однако существует какая-то другая генерация настурана с $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ в сростании с коффинитом [43]. В процессе минералообразования ненадкевит предшествует ураниниту, хотя и образуется в разные стадии, в то время как коффинит предшествует настурану, но уже в пределах одной стадии минерализации. Более того, на рудопроявлениях того же типа уранинит с $a_0 = 5,48 \text{ \AA}$ и высоким содержанием свинца развивается по сферолитам настурана или коффинита [44, 45].

Положение урановой смолки, включающей коффинит, уранинит и настуран, в уран-молибденовом месторождении хорошо иллюстрируется парагенетической схемой (рис. 7) И. М. Баюшкина [46].

Для анализа схемы последовательности подчеркнем (пунктирная кривая — см. рис. 7) особенности непрерывного развития основной минерализации. Урановая смоляная руда (включая коффинит) тяготеет к «восстановительной» вершине опрокинутой волны. Как и на многих других месторождениях, урановая смолка образуется между ранними и поздними сульфидами и сопровождается минералами с переменным соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} . В образовании коффинита и окислов урана наблюдается некоторая ритмичность, коффинит не раз предшествует настурану и ураниниту.

В изученных смолках из другого уран-молибденового месторождения перед каждой из последних трех генераций настурана отлагался коффинит (изотропизирован; диагностирован по косвенным признакам). Коффинит частично заместил предыдущие генерации настурана или отлагался с минералами, заместившими настуран. Таким образом, на месторождении проявилось не только последовательное развитие отдельных порций ураноносных растворов по схеме силикат U^{IV} — окисел U^{IV} . Отдельные генерации коффинита здесь выступают как промежуточная фаза при регенерации настурана [47]. Возраст основной уран-молибденовой минерализации около 300 млн. лет.

В месторождениях U-Bi-Co-Ni-Ag- и U-Pb-Zn-формаций коффинит (преимущественно изотропизированный) — обычный

компонент урановой смоляной руды. Так, например, Августитесом [39] показаны кристаллы коффинита из Пришибрама (ЧССР), «колломорфный» коффинит из Корнуолла (Англия), разложившийся коффинит (эмульсия SiO_2 и UO_2 с предполагаемым «гель-коффинитом») из Шнееберга (ГДР), замеще-

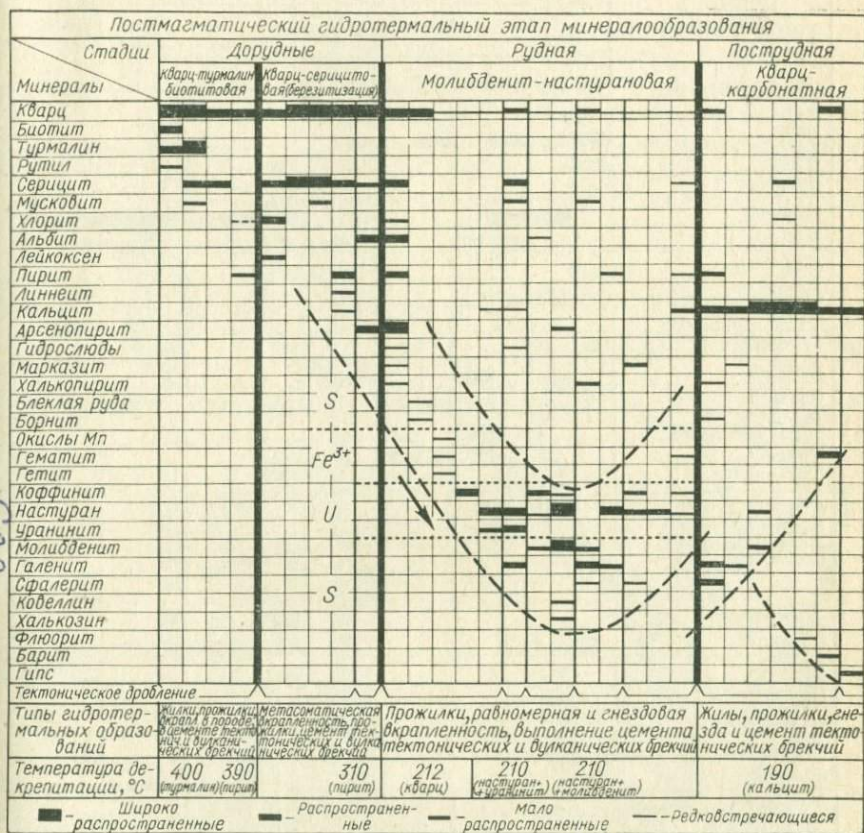


Рис. 7. Схема последовательности образования минералов в месторождении U-Мо-формации (по [46] с изменениями).

ние настурана поздним коффинитом из Ля Крузиль (Франция) и др.

На месторождениях Центральной Европы устанавливается по крайней мере два этапа урановой минерализации — первый около 300—200 млн. лет назад, второй — около 100—50 млн. лет. Карбонатная минерализация раннего этапа в начале рудной стадии приводит к образованию локальных сульфидных или арсенидно-сульфидных ассоциаций (рис. 8), предшествующих основному отложению настурана. В таких участках перед



отложением настурана, особенно в линзах и гнездах с сульфидами, в изобилии отлагался коффинит. Примером может служить также ассоциация коффинита с айкиннитом [48] и вис-

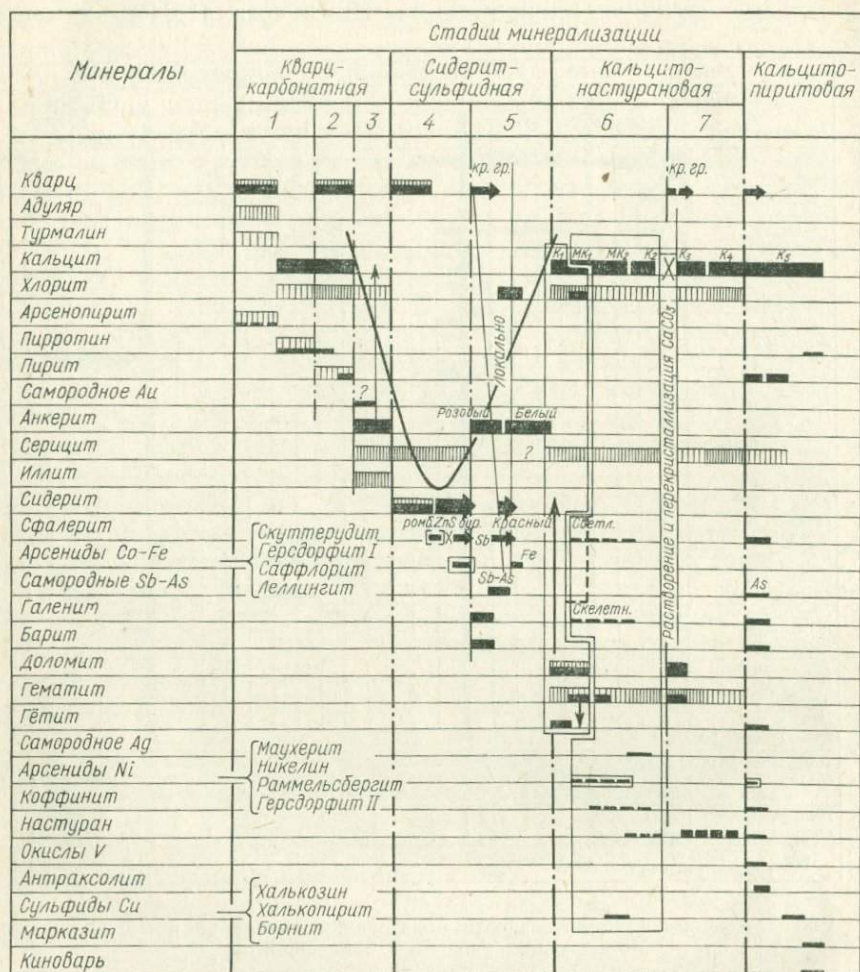


Рис. 8. Схема последовательности отложения минералов в открытых трещинах (черные полосы) и в измененных породах (заштрихованные полосы) месторождения U-Pb-Zn-формации.

мутином в Рудных горах [49]. Коффинит, как и настуран, может образовывать корки тонкостолбчатых кристаллов на гребенчатом и зернистом кварце (рис. 9).

В поздние этапы в одних месторождениях проявилась арсенидная минерализация, в других сульфидная, кварцевая, селенидная и т. д. Имеется большое число публикаций об открытии коффинита или псевдоморфоз по коффиниту в U-Vi-Co-Ni-Ag-рудах многих месторождений Европы. Столбчатые корки псевдоморфоз по коффиниту покрывают дендриты никелина (рис. 10), самородного висмута, скуттерудита, раммельсбергита и обычно предшествуют почковидным коркам наступана. Совместно с арсенидами отлагается уранинит.

В еще более поздних и относительно низкотемпературных третичных месторождениях коффинит, как правило,

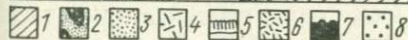
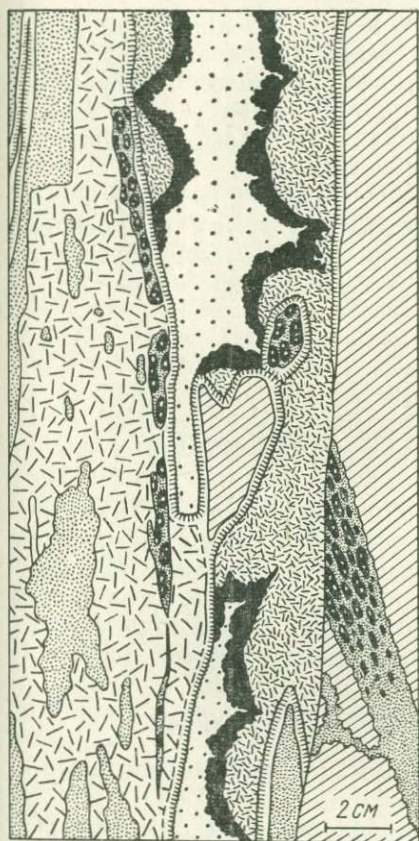


Рис. 9. Корка метамиктно распавшего коффинита (7) на зернистом (6) и гребенчатом (5) кварце (Рудные горы, зарисовка штуфа):

1 — сланец; 2 — кварцевая жила с арсениритом; 3, 4 — роговиковоподобный и зернистый кварц; 8 — кальцит.

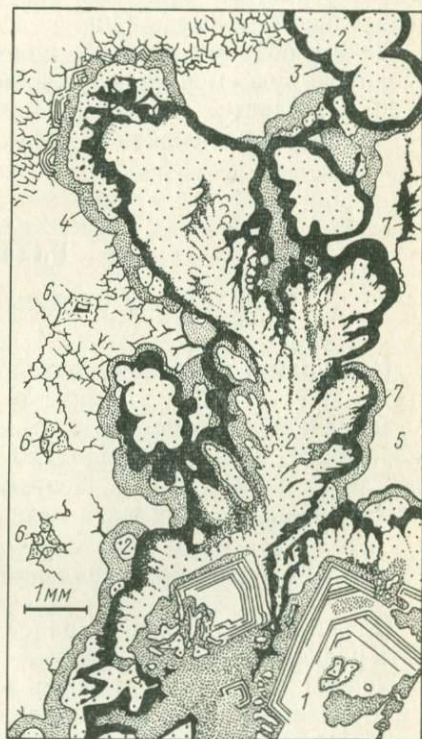


Рис. 10. Корка столбчатых псевдокристаллов изотропизированного коффинита (3) на никелине (2) (Рудные горы, деталь полированного штуфа): 1 — скуттерудит; 4 — раммельсбергит; 5 — доломит; 6 — кальцит; 7 — поздний коффинит.

сохранил свою кристаллическую структуру. На месторождениях Франции [20] колломорфный коффинит ассоциируется с мельникитом. На руднике Вудроу (Нью Мексика) [50] сферолитовый коффинит ассоциируется с окислами урана, дающими диффузные линии на рентгенограммах, с пиритом, марказитом, вюрцитом. Аналогичная минерализация в СССР отмечена в ряде работ [51—53]; парагенетическая схема приведена Г. А. Тананаевой [40]. Общими для всех месторождений являются более или менее одновременное образование коффинита с сульфидами железа, выделение коффинита в виде сферолитовых корок, сохранность коффинита.

В инфильтрационных осадочных месторождениях с эпигенетической уран-селен-молибденовой минерализацией коффинит сравнительно редок и встречается также совместно с сульфидами железа [54], но в основном он образуется за счет замещения углистого вещества [55], обладающего высокой восстановительной емкостью [56].

Таким образом, роль и положение коффинита в урановой смоляной руде меняется со временем, но повсюду, по крайней мере в жильных месторождениях, он тесно ассоциируется с окислами урана, особенно среди сульфидов и арсенидов.

Глава 2

ЭНДОГЕННЫЕ ОКИСЛЫ И СИЛИКАТЫ УРАНА

Настуран и уранинит детально охарактеризованы в работах [1, 2, 11—13, 57]. Данные о коффините, так же как об установленном примерно в то же время ненадкевите [58, 59], разрознены. Коффинит еще плохо изучен: в СССР он обнаружен лишь в 1958 г. [60]. Поэтому подход к изложению в этой главе данных об окислах и силикатах урана различен.

Развитие представлений о природе настурана

Представления о настуране как минеральном виде могут быть разделены на две группы.

Первая группа охватывает все представления о настуране как о разновидности уранинита — UO_2 , отличающейся прежде всего морфологически почковидными формами [2, 61, 62], размером и ориентировкой зерен [1, 63, 64], примесями, физико-химическими свойствами и генезисом [12, 65]. Подчеркивается [20] важность выделения этой разновидности для геологии урановых месторождений.

Роджерс [62] определил настуран как массивный минераллоид, кристаллическим эквивалентом которого он считает ура-

нинит. По мнению Фронделя [1], настуран отличается от уранинита примерно так же, как халцедон от кварца, однако французские исследователи считают такую параллель неуместной [20]. Коген [66] предложил отличать настуран от уранинита при помощи лауэграмм. Оба минерала рассматриваются как разновидности UO_2 , отличающиеся по размерам кристаллами размером менее 10^{-3} см в поперечнике. Лауэграммы уранинита точечные, лауэграммы настурана — в виде непрерывных или прерывистых линий, типичных для дебаэграмм. Непрерывные кольца на лауэграммах свидетельствуют о полной неупорядоченности кристаллитов в выделениях настурана, прерывистость — о частичной упорядоченности, свойственной сферолитам.

Изучение таких «упорядоченных» сферолитов настурана было проведено Крофтом [63]. По его мнению, настуран отличается от уранинита, образующего кубические кристаллы, тем, что октаэдрические грани его имеют наибольшее развитие, а размер кристаллитов не превышает 10^{-3} см.

Согласно другим представлениям настуран — самостоятельный минеральный вид. Поскольку в химических анализах настурана часто находили сравнимые количества UO_2 и UO_3 , а цвет черты нередко был темно-зеленый, настуран принимали за уранилуранаты с молекулярной формулой U_3O_8 , U_2O_5 , $(\text{UO}_2)_3(\text{UO}_3)_2$ и т. д. [1, 67].

В. И. Вернадский [68] предложил для настурана два типа соединений: уранаты уранила $p(\text{UO}_2) \cdot q(\text{UO}_3)$ и комплексные ангидриды $\text{U}_p^{\text{IV}}\text{U}_q^{\text{VI}}\text{O}_{2p+3q}$. Предполагалось, что UO_2 в кислородных соединениях урана играет двойную роль, с одной стороны, он может быть основанием, сложным радикалом и уранилом, а с другой — будучи аналогом кремния, титана и циркония* — ангидридом в сложных соединениях. Позднее В. И. Вернадский относил настуран к ангидридам [69].

В 1923 г. Гольдшмидт и Томассен [71], исследуя настуран из Яхимова, нашли, что в настуране присутствуют две фазы: аморфная (UO_3) и кристаллическая, находящаяся в сильно диспергированном состоянии (размеры кристаллитов 10^{-4} и 10^{-7} см). Кристаллическая фаза настурана имеет решетку UO_2 , но отличается меньшим по сравнению с чистой двуокисью урана параметром элементарной ячейки $a_0 = 5,42 \div 5,45$ Å. Допускается, что природные окислы могут содержать избыток кислорода по отношению к идеальной формуле UO_2 , однако уменьшение параметра решетки a_0 объясняется изоморфным замещением урана атомами меньших размеров. Показано также, что UO_2 , ThO_2 и CeO_2 изоморфны и имеют кубическую

* В последнее время Е. С. Макаров [70] вновь подчеркнул химическое родство урана с титаном и некоторыми другими элементами.

решетку типа флюорита; синтетический U_3O_8 определен как ромбический, а UO_3 — как аморфный окисел урана.

Как отмечает Дольтер [67], многие авторы согласны с тем, что настуран первоначально существовал в виде UO_2 с определенным содержанием добавочного кислорода, т. е. в виде UO_{2+x} , но впоследствии был в какой-то мере окислен. При классификации возникает вопрос, относить ли настуран на основании того, что он когда-то был двуокисью (UO_2), в группу окислов или же поставить его в класс уранатов, поскольку при нагревании настуран приобретает структуру U_3O_8 . Предполагается, что каждый настуран содержит две фазы — кристаллическое кубическое вещество и аморфное вещество в различных соотношениях — и является почти всегда псевдоморфозой радиоактивных превращений. Вместе с тем окислы не становятся метамиктными, так как существует равновесие между процессами разрушения и восстановления кристаллической решетки*. Позднее Конибири и Фергюсону [73] удалось найти признаки метамиктности и реставрировать кубическую структуру UO_2 , а также получить U_3O_8 .

Брукер и Нуффильд [65] не отрицают возможность существования метамиктных форм настурана, однако определение метамиктности по наличию слабых диффузных линий считают неубедительным. Ухудшение качества рентгенограмм обусловлено уменьшением размеров кристаллитов при окислении, появлением при окислении серии кубических окислов с различными параметрами ячейки (расширение линий), искажением структуры UO_2 в связи с внедрением кислорода.

Несмотря на то что для настурана была определена решетка UO_2 , многие исследователи продолжали относить его к закиси-окиси [10, 74—79]. О. М. Шубникова [77] считала формулу $U_3O_8 (-U_2O_5 \cdot UO_3)$ основной формулой настурана и допускала, что настуран мог кристаллизоваться в ромбической сингонии. По мнению Берга [80], близость настурана по химическому составу к U_3O_8 объясняется тем, что U_2O_5 (первичная структура настурана) частично поглощал кислород из раствора и отчасти удерживал кислород, образующийся при радиоактивных превращениях U_2O_5 в PbO .

Согласно А. Е. Ферсману [81], настуран — промежуточный окисел типа U_3O_8 , возникающий в окислительной обстановке кислых гидротермальных растворов. В щелочных пегматитах уранинит (UO_2) хорошо окристаллизован и не образует коллоидного осадка. Допускается, что в природе уран «проходит ряд стадий последовательного изменения: $UO_2-U_3O_8-UO_3$ ». В. М. Гольдшмидт [74] относит к UO_2 лишь неизменный уранинит, а к U_3O_8 — окисленный уранинит и все настураны.

* Новый краткий обзор представлений о природе метамиктности минералов дан И. М. Липовой [72].

Как отмечает Е. С. Макаров [82], существуют «два диаметрально противоположных толкования» связи изменения кристаллической структуры с изменением степени окисленности природных окислов урана. Одно из них, основанное на «принципе непрерывности» Н. С. Курнакова [83], рассматривает $UO_{2,0-2,5}$ как однородную фазу в любом интервале переменного состава от $UO_{2,0}$ до $UO_{2,50}$. При этом допускаются непрерывные изменения в числе и расположении атомов в решетке UO_{2+x} . Другое толкование допускает существование среди природных окислов дискретных фаз, отличающихся не только по составу, но и по структуре.

Двойственность представлений о природе окисленности настурана [82] так или иначе наложила отпечаток и на другие работы по минералогии природных окислов. Поэтому можно говорить о двух направлениях в изучении настурана.

К работам первого направления относятся статьи Брукера и Нуффильда [65], Г. А. Сидоренко [84], В. А. Леоновой [85], Е. С. Макарова [82] и В. А. Киркинського [86]. Настуран, отличающийся большим диапазоном колебаний свойств и состава, представлен как непрерывная серия разновидностей UO_{2+x} с определенной степенью окисления O/U. Уменьшение параметра решетки природных окислов урана с увеличением их окисленности рассматривается как результат образования ионов меньшего размера $U^{4+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{6+}$ в связи с вхождением кислорода в решетку UO_{2+x} [65, 84] или наоборот с выносом урана различными способами [85].

Второе направление, допускающее кристаллохимические различия между настураном и уранинитом и существование различных видов окислов урана в природе, имеет более длительную историю. Так, в середине прошлого века Раммельсберг относил настуран из Яхимова к U_2O_5 , а более поздний настуран из Иоганнсгеоргенштадта к U_3O_8 ($U_2O_5 \cdot UO_3$) [1, 77]. Вассерштейн [87] в целях уточнения определений абсолютного возраста разделил все природные окислы урана на три типа:

- 1) γ -ураниниты U_4O_7 ($\gamma-UO_2$), $a_0=5,488 \text{ \AA}$;
- 2) α -ураниниты UO_2 , $a_0=5,470 \text{ \AA}$;
- 3) β -ураниниты U_3O_7 ($UO_{2,32}$), $a_0=5,440 \text{ \AA}$.

Каждый тип уранинита образует свою серию окислов с параметром решетки, уменьшающимся во времени в связи с вхождением в нее радиогенного Pb^{4+} . α -Уранинит — это собственно уранинит. Настуран содержит большое количество кислорода и отнесен к группе β -уранинита, т. е. к окислу U_3O_7 (однако параметр a_0 указан для U_4O_9). К γ -уранинитам относятся, например, все ториниты, но само существование соединения $UO_{1,75}$ (U_4O_7) сомнительно [88]. α -Уранинит при нагрева-

нии дезинтегрируется и дает решетку U_3O_8 , а γ -уранинит сохраняет решетку UO_2 . Августитес [39] сравнивает α - и γ -ураниниты Вассерштейна с клеветом и брэггеритом Гольдшмидта и Томассена.

Берман [89] допускает, что среди природных окислов какое-то время существовали не только сохранившийся до наших дней UO_{2+x} , но также U_4O_9 и U_3O_8 .

В. Г. Мелков [11] на основе физико-химического изучения системы UO_2-UO_3 (по-видимому, по [75]) и минералогических данных разделил подгруппу настурана на три разновидности: 1) устойчивые твердые растворы в UO_2 кислорода (от $UO_{2,17}$ до $U_{2,30}$); 2) смешанные кристаллы $U_3O_8-UO_2$ (от $UO_{2,30}$ до $UO_{2,60}$); 3) вещества с кристаллической решеткой U_3O_8 (от $UO_{2,62}$ до $UO_{2,70}$). Выделяется также подгруппа урановой черни $UO_{2,70-2,90} \cdot mPbO$, представляющей собой твердые растворы UO_3 в U_3O_8 .

М. В. Соболева и И. А. Пудовкина [13] уточнили классификацию* уранинитов и настуранов, отметив, что рентгеноструктурные анализы не подтвердили принадлежность настурана $UO_{2,6-2,7}$ к U_3O_8 : все настураны имеют кубическую сингонию. Плотные разновидности урановых черней состава $UO_{2,70}-UO_{2,92}$ отнесены к настурану. В целом среди настуранов выделяются четыре разновидности, отличающиеся степенью окисленности и закономерно изменяющимися твердостью (H) и отражением (R):

настуран I: $UO_{2,16}-UO_{2,33}$	$H = 600 \text{ кг/мм}^2$	$R = 16 \div 21\%$
настуран II: $UO_{2,35}-UO_{2,62}$	$H = 400 \div 600 \text{ кг/мм}^2$	$R = 13 \div 16\%$
настуран III: $UO_{2,62}-UO_{2,70}$	$H = 200 \div 400 \text{ кг/мм}^2$	$R = 11 \div 13\%$
настуран IV: $UO_{2,70}-UO_{2,92}$	$H = 200 \text{ кг/мм}^2$	$R = 11\%$

На основе экспериментальных данных [76, 91, 92] и находок настурана в виде тетрагональных «кристаллов» автор предположил [93], что настуран представляет собой псевдоморфозу или параморфозу уранинита и аморфной трехокиси по неопределенному окислу урана ромбической или тетрагональной сингонии. В качестве развития этого предположения допускалось, что существует несколько рядов моноклинических превращений, дающих в итоге минералы с различным соотношением UO_2/UO_3 . Предложенные ряды не имели достаточного экспериментального обоснования, а диаграммы состояния системы уран — кислород пока не подтвердили ни одного из них. Более того, часть данных, послуживших исходным моментом для поисков превращений в природных окислах, в результате проверки получила иное толкование.

* Критические замечания [90].

Оказалось, что различного рода тетрагональные «кристаллы» настурана [93—95] в большинстве своем представляют псевдоморфозы настурана по коффиниту либо продукты распада коффинита, содержащие UO_{2+x} , хотя многие из псевдокристаллов до конца не расшифрованы [5].

Отсутствие минералов с некубической структурой В. А. Киркинский [86] объясняет более высокой плотностью UO_2 по сравнению с U_3O_8 , UO_3 , поскольку формирование на больших глубинах способствует образованию более плотных окислов, гидротермальным генезисом, благоприятным для образования структуры флюоритового типа, стабилизацией структуры UO_2 изоморфными примесями ThO_2 , TR_2O_3 и свинца.

Основываясь на гомологической закономерности U_nO_{2n+2} (рис. 11, а), Е. С. Макаров относит уранинит и настуран состава $UO_{2,0-2,5}$ к высшим гомологам, полагая, что природные окислы урана состоят из серии дискретных, но трудно отличимых индивидуализированных соединений [96].

Примерно в то же время Марготин и Дуран [97] установили цепь последовательных превращений окислов урана при окислении UO_2 и восстановлении UO_3 , получив

UO_2 (куб.),	$a=5,468 \text{ \AA}$		
U_8O_{17} (куб.),	$a=5,456 \text{ \AA}^*$		
U_4O_9 (куб.),	$a=5,442 \text{ \AA}$		
U_3O_7 (тетр.),	$a=5,402 \text{ \AA}$		$c=5,535 \text{ \AA}$
U_2O_5 (ромб.),	$a=6,734 \text{ \AA}$,	$b=3,966 \text{ \AA}$,	$c=4,145 \text{ \AA}$
U_3O_8 (ромб.),	$a=6,720 \text{ \AA}$,	$b=3,985 \text{ \AA}$,	$c=4,145 \text{ \AA}$,

и вывели аналогичный ряд, отвечающий формуле U_nO_{2n+1} (рис. 11, б).

По мнению В. И. Спицына и др. [98а], существует не менее двух самостоятельных гомологических рядов: ряд (возможно, $U_{16}O_{36+m}$), включающий окислы урана со структурой $CaF_2(UO_2, U_4O_9, U_{16}O_{37}, U_8O_{19}, \alpha-U_2O_5)$, и ряд $U_{5n+1}O_{13n+3}$, в основе которого лежит гипотетическое соединение U_5O_{13} . Этот ряд объединяет окислы урана, структурно близкие к закиси-окиси.

В идее Е. С. Макарова о двойственности природы окислов урана произвольно нашла свое отражение история развития представлений о настуране, борьба химического и более молодого кристаллохимического направлений. В последующих главах обсуждаются и химическая и кристаллохимическая гипотезы. Проверка химической гипотезы заключалась в выяснении механизма перехода $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$ и поисков признаков такого восстановления в минералах. Основная задача проверки кри-

* Соединение U_8O_{17} недостаточно доказано [98].

сталлохимической гипотезы — поиск однозначных признаков перехода уранинит — настуран и механизма этого перехода.

В результате ревизии ранее полученных минералогических данных и представлений в связи с открытием коффинита высказано предположение [5] о том, что многие настурановые

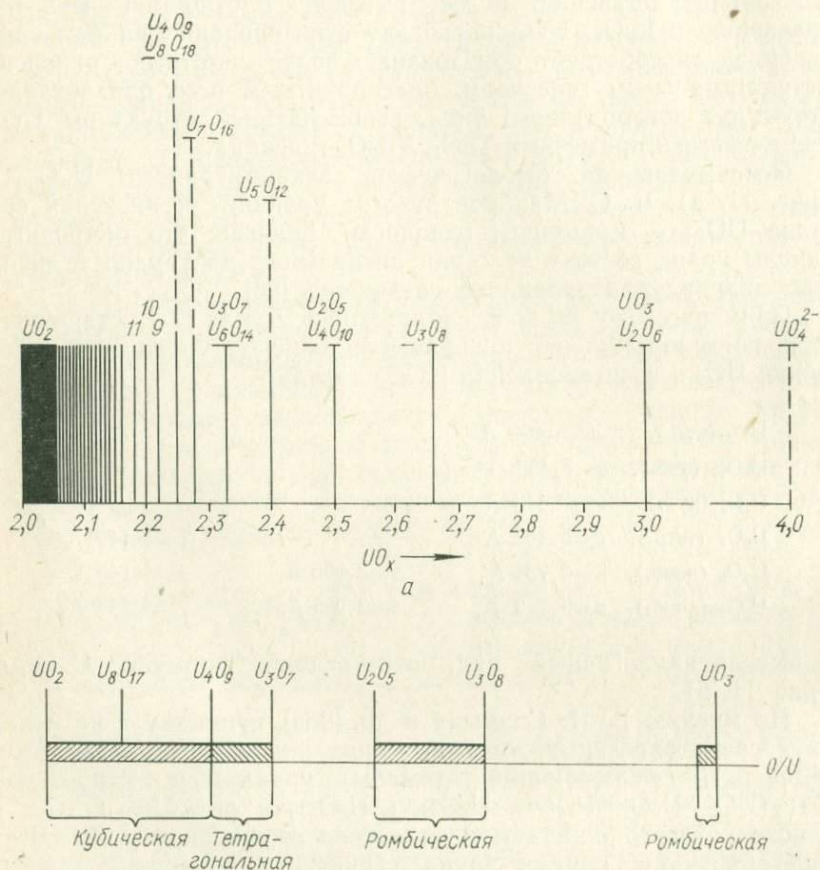


Рис. 11. Гомологические ряды окислов урана:

а — ряд $U_n O_{2n+2}$ [96]; б — ряд $U_n O_{2n+1}$ [97]. Заштрихованы области непрерывных изменений.

руды прошли силикатную стадию ($USiO_4 \rightarrow UO_{2+x} + SiO_2$), в то время как в образовании других руд допускается участие эндогенных гидратов U^{IV} и U^{VI} . При такой постановке вопроса признаки существования коффинита в урановой смоляной руде требуют повышенного внимания, особенно при генетических исследованиях.

Основные сведения о коффините *

Коффинит обычно рассматривают как урановый аналог циртолита. Первая формула коффинита — $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, установленная первооткрывателями [8], с небольшими вариациями существует до сих пор. Струнц и Селигер [99] предположили дырочный механизм появления группы OH^- и предложили формулу $U[(SiO_4)_x \square(OH)_4]_{1-x}$. В. Г. Мелков и А. М. Сергеева [52] нашли, что в структуру минерала входит не более 0,6—0,7 вес. % конституционной воды, и предложили формулу $[U_{1-y}^{4+} + (UO_2)_y^{2+}](SiO_4)_{1-0,5y-x}(OH)_{4x}$. На основе электронно-микроскопических и химических исследований Л. Н. Белова и др. [53] пришли к выводу, что группа OH^- входит в состав механической примеси (в изученном примере — монтмориллонита) или связана с процессами гидратации при метамиктном распаде коффинита. Формула коффинита дается в виде $(U^{4+} + U^{6+})SiO_4$, для синтетического коффинита [102] — $USiO_4$. Теоретически $USiO_4$ содержит 81,81% UO_2 и 18,19% SiO_2 . Практически наблюдается дефицит кремнезема. Новые частичные анализы коффинитов (табл. 1) несут элементы сходства

Таблица 1

Химический состав образцов коффинита

Компонент	Жилы U—Vl—Co—Ni— —Ag-формации, обр. 6298	Жилы с марказитом и вурцитом		
		К-1	1 [52]	3 [52]
UO_3	Нет	1,867	43,45	45,06
UO_2	57,1	35,233	19,95	25,14
SiO_2	5,2	10,10	16,67	16,25
H_2O	2,09	Не опр.	2,34	1,51—5,70
Навеска, мг	30	875	0,130	0,084—0,317
			—	120
Аналитик	Р. П. Ходжаева	Б. М. Еловев	Л. Е. Нороворова	Л. А. Кузнецова

с первыми анализами коффинита [8]. Образец 6298 охарактеризован в работе [5]. Он содержит редкие прожилки арсенидов и местами тонкую вкрапленность уранинита. Образец К-1 — буровато-черный губчатый коффинит с небольшой примесью уранофана. Коффинит имеет плотность 4,39 [51]; рассчитанная плотность для $USiO_4$ — 7,15 [101].

Инфракрасные спектры коффинита (образцы 6298, К-1) и ненадкевитов, полученные М. В. Ахмановой в 1960 г., расшиф-

* См. также сводку Л. Н. Беловой [100].

рованы по аналогии с цирконами [103]. В них обнаружены полосы, характерные для группы SiO_4^{4-} , H_2O , OH^- и U—O ($1020\text{—}1040\text{ см}^{-1}$). Стекловатый SiO_2 присутствует в коффинитах, но его нет в ненадежите. В образцах В. Л. Барсукова [49], по данным М. В. Ахмановой, группа OH^- отсутствует, для группы SiO_4^{4-} характерны максимумы $860, 950\text{—}960\text{ см}^{-1}$, присутствует $2\text{—}3\%$ H_2O (частоты $1630\text{—}1640$ и 3590 см^{-1}) и до 20% стекловатого SiO_2 (частоты $460\text{—}470, 790\text{—}810, 1100$ и

Таблица 2

Расчет рентгенограмм коффинита (аналитик Н. Г. Назаренко)

К-3А		Д-10/Я		К-1		С-002		6298		Эталон (Г. А. Сидоренко, 1960)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	d/n	nkI
6	4,63	6	4,63	6	4,67	6	4,66	8	4,63	4,67	0,01
1	3,80	—	—	1	3,87	—	—	1	3,84	3,86	—
6	3,47	8	3,45	6	3,49	6	3,47	10	3,48	3,51	200
1	3,11	1	3,09	2	3,08	—	—	—	—	—	—
1	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2,78	2	2,85	—	—	—	—	2	2,79	2,81	121
1	2,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	2,63	8	2,60	6	2,61	6	2,63	9	2,62	2,66	112
1	2,45	1	2,44	2	2,44	2	2,47	—	—	2,495	220
3	2,17	3	2,16	2	2,20	2	2,18	3	2,18	2,189	031
3	1,997	3	1,976	4	2,00	3	1,999	3	1,995	2,002	031
3	1,919	—	—	3	1,929	2	1,935	—	—	—	—
3	1,846	4	1,838	1	1,856	1	1,815	3	1,850	1,855	321
8	1,806	10	1,794	8	1,813	8	1,805	9	1,808	1,813	312
4	1,738	2	1,732	2	1,746	2	1,745	2	1,747	1,742	400
4	1,636	4	1,621	8	1,645	—	—	2	1,595	1,632	411
4	1,558	4	1,551	2	1,569	2	1,551	2	1,562	1,562	004
—	—	—	—	1	1,508	1	1,507	—	—	—	—
4	1,454	4	1,446	6	1,450	4	1,459	2	1,460	1,449	332
3	1,426	4	1,411	4	1,434	3	1,430	2	1,424	1,430	024
—	—	—	—	—	—	4	1,381	—	—	—	—
3	1,358	4	1,351	2	1,364	2	1,358	1	1,369	1,373	437
4	1,320	4	1,306	4	1,325	2	1,325	1	1,310	1,319	224
4	1,250	4	1,246	2	1,257	2	1,252	1	1,257	1,256	152
2	1,231	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,213	4	1,212	1	1,213	1	1,199	1	1,221	—	—
—	—	—	—	1	1,186	1	1,183	—	—	—	—
6	1,159	6	1,154	8	1,162	1	1,159	5	1,162	1,162	044
1	1,123	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,114	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,101	6	1,097	6	1,107	6	1,102	5	1,101	1,104	244
1	1,050	—	—	6	1,040	—	—	—	—	—	—
2	1,041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,022	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,955	—	—

1200 см^{-1}). Полосы поглощения группы OH^- не обнаружены и в ИК-спектрах синтетического коффинита [102]*. Рентгенограммы изученных образцов коффинита приведены в табл. 2.

Вхождение $\text{U}^{6+}(\text{UO}_2^{2+})$ и свинца в решетку коффинита, возможно, влияет на параметр (табл. 3), но причина колебаний

Таблица 3

Параметры кристаллической решетки коффинита, по данным различных авторов

$a_0, \text{Å}$	$c^0, \text{Å}$	Литература	$a_0, \text{Å}$	$c^0, \text{Å}$	Литература
6,917	6,247	[104]	6,96+0,02	6,25+0,02	[17]
6,92	6,29	[99]	6,980	6,22	[106]
6,94	6,31	[8]	6,991(синт.)	6,319	[105]
6,95	6,297	[105]	7,02	6,27	[5]

размеров элементарной ячейки не установлена. Не исключено вхождение в состав коффинита изоморфных примесей и образование промежуточных соединений в ряду коффинит — торит и др. Согласно П. А. Раудонису [107], есть признаки существования минерала, промежуточного в ряду циркон — коффинит. Допускается [108], что цирколиты из апатитов содержат не менее 10% урана. Есть предположение [110] о существовании серии минеральных видов в изоморфном ряду силикатов — титанатов урана.

При прокаливании на воздухе при 500°C коффинит переходит в U_3O_8 [5], в токе водорода до 800°C сохраняется решетка коффинита, но линии с 400°C становятся диффузными [43]. По другим данным [105], коффинит выше температуры 400°C разрушается до UO_2 и аморфного кремнезема, но бывает устойчив до 500°C . Синтетический коффинит устойчив при нагревании в вакууме в течение 25 ч при 1000°C ; при 1245°C за 2 ч становится коричневым и разрушается с образованием UO_2 и аморфного кремнезема [102].

Для коффинита характерны тетрагональные кристаллы игольчатого, короткопризматического или изометрического габитуса. Обычны призмы в комбинации с пинакоидом и слабо развитой бипирамидой (рис. 12, а). Е. С. Ильменев [104] на кристаллах коффинита установил пять простых форм: тетрагональные призмы {100} и {110}, пинакоид {001}, бипирамиды тетрагональную {103} и дитетрагональную {214} (рис. 12, б).

* Добавим, что и в метамиктных цирконах — цирколитах и др., т. е. в циркониевых аналогах коффинита, существование тетраэдров $(\text{OH})_4^{4-}$ крайне проблематично [72].

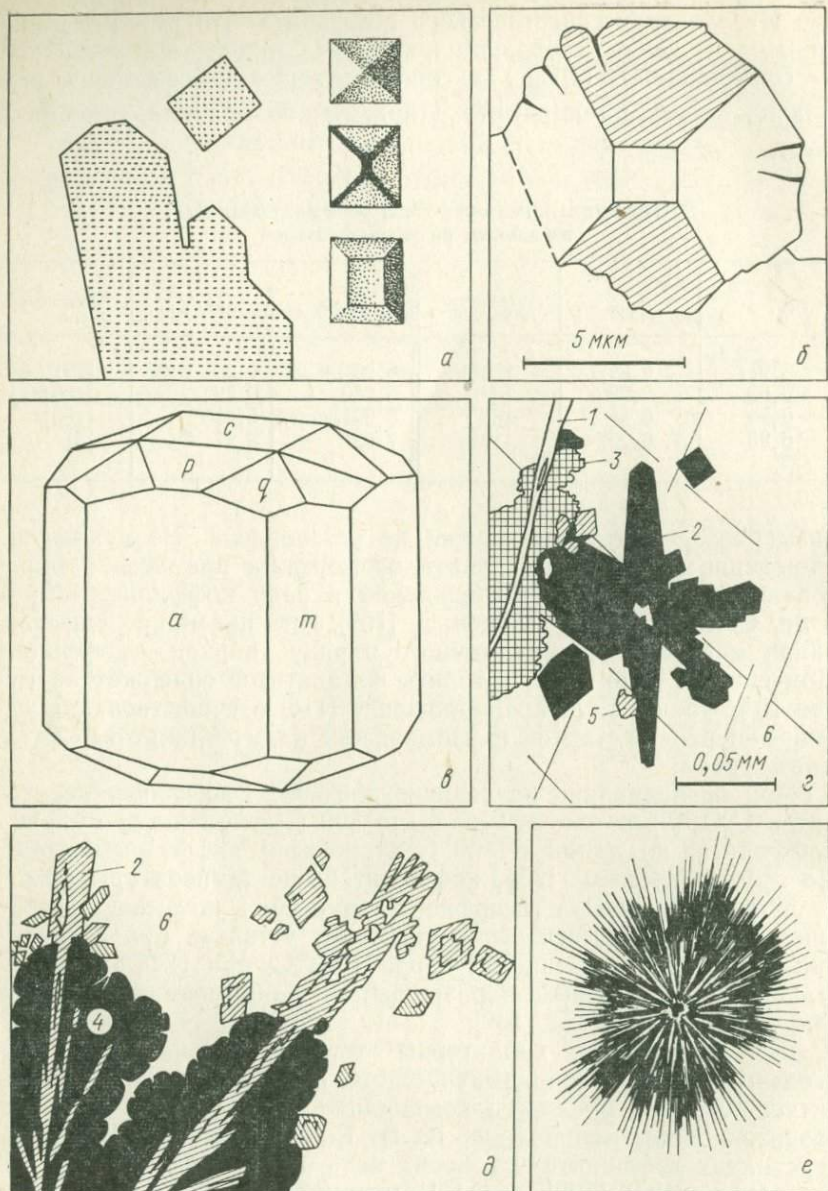


Рис. 12. Форма индивидов коффинита:

a — псевдоморфозы по коффиниту [93]; *б* — секториальное строение кристалла коффинита; *в* — кристалл коффинита по [104] (*a* — {100}, *m* — {110}, *p* — {103}, *q* — {214}, *c* — {001}); *г* — столбчатые кристаллы коффинита [49]; *д* — скипетровидные псевдоморфозы по коффиниту [109]; *е* — радиальнолучистый сросток кристаллов-псевдоморфоз; 1 — висмутин; 2 — коффинит или псевдоморфозы по коффиниту; 3 — галенит; 4 — настуран; 5 — кварц; 6 — кальцит.

Отдельные кристаллы в срезе имеют секториальное строение (рис. 12, в). Удлиненные кристаллы (рис. 12, г), скипетровидные формы (рис. 12, д), лучистые сростки или дендритные сферолиты* (рис. 12, е) характерны для карбонатных жил. Широко развиты различные формы расщепления, сферокристаллические и сферолитовые корки, а также пористые и дисперсные агрегаты.

В образце В. И. Жуковой (рис. 13 в работе [43]) под электронным микроскопом установлено, что сложные сферолиты, дающие на рентгенограммах линии коффинита и настурана с $a_0=5,42 \text{ \AA}$, состоят из одинаково ориентированных обособленных тетрагональных волокон с пирамидальными вершинами (сферокристалл), удлиненных по L_4 и L_2 и сцементированных окислом урана.

Менч [111] обнаружил цепочки зерен уранинита, вытянутые параллельно волокнам коффинита в сферолитах.

Внешне коффинит бывает черный (похож на настуран), буровато-черный, серовато-бурый; блеск от стеклянного до полуметаллического. В изотропизированном виде коффинит всегда черный, часто матовый и напоминает гагат; в тонких шлифах непрозрачен, просвечивает. Коффинит, сохранивший кристаллическую структуру, прозрачен, окрашен в коричнево-красные и зеленовато-бурые тона. Плеохроизм слабый, $N_g > N_p$, от бледно-желто-коричневого (параллельно волокнам) до коричневого. Удлинение непостоянное, обычно отрицательное, в единичных случаях — положительное [5]. Отчетливо анизотропен (прямое погасание) до изотропного (метамиктный). Показатели преломления: $N_g=1,731 \pm 0,002$, $N_p=1,725 \pm 0,002$ [51].

В прозрачных шлифах образца из Рудных гор [5] на стенках трещин, выполненных скуттерудитом, наблюдаются мелкие светлоокрашенные кристаллы коффинита, эпитаксиально выросшие на поверхность разлома зерен более раннего коффинита. Имеются признаки вторичного осветления коффинита. Кристаллические зерна разбиты на полигональные блоки тончайшими трещинами. Во многих зернах при больших увеличениях различимы мельчайшие обособленные кристаллы уранинита.

В аншлифах коффинит серый, менее трещиноватый по сравнению с настураном (рис. 13); показатель отражения низкий (табл. 4), и коффинит в светлом поле не заметен среди нерудных минералов. На фоне светлых карбонатов и минералов пород буро-черный или буро-серый коффинит четко выделяется при наблюдении в темном поле. Встречены также разновидности коффинита серо-синего цвета. Синий и сине-зеленый цвет коффинит приобретает при прокаливании в восстановительных

* Дендритный сферолит — радиальнолучистый сросток обособленных игл, каждую из которых можно рассматривать как одномерный дендрит (о сферокристаллах см. часть III).

Микротвердость и отражение коффинита и псевдоморфоз по коффиниту*

Минерал, пара- метр решетки	Микротвер- дость, кг/мм ²	Средние значения отражения (%) при длине волны (нм)										Примечания		
		400	430	460	490	520	550	580	610	640	670			
Коффинит (обр. 6298) [5] $a=7,01 \text{ \AA}$, $c=6,26 \text{ \AA}$	430	9,4	8,7	11,5	11,7	12,2	12,1	10,9	11,4	11,4	7,7	макс. 1 мин.	Два сечения, вы- тянутых по L_4 зе- рен столбчатой корки	
		9,4	7,8	9,65	10,5	12,0	11,7	10,8	10,3	10,0	7,7			
	(382—450)	9,4	9,6	10,1	11,9	12,0	11,4	11,0	10,7	11,0	8,3	макс. 2 мин.		
		9,4	9,6	10,1	10,6	11,0	11,2	11,0	9,5	10,0	7,7			
Коффинит (обр. Д-10)	350	6,73	7,9	6,9	6,1	6,2	6,2	6,4	6,9	8,5	7,5	макс. 1 мин.		Две точки зерни- стого агрегата, замещающего настуран
		6,73	7,9	5,87	5,95	5,0	5,7	5,6	5,6	5,7	5,6			
	(307—367)	6,73	7,9	6,92	6,93	6,2	6,0	6,1	6,97	7,47	7,5	макс. 2 мин.		
		6,70	7,9	5,87	5,95	5,63	5,13	5,6	5,37	5,66	5,0			
Коффинит [113]	410 (340—425)	9,4	10,2	11,4	9,6	9,95	11,7	11,0	10,3	10,0	8,3	макс. 1 мин.		
		9,4	10,2	10,2	8,9	9,4	9,0	9,5	9,25	9,05	7,7			
		9,4	9,9	8,1	10,5	11,1	10,8	10,5	10,3	10,0	7,7	макс. 1 мин.		
		9,4	8,6	8,1	9,3	10,2	9,3	9,3	9,3	10,0	7,7			
Псевдоморфоза (обр. Г-1)	390—412	9,5	10,4	8,13	8,0	7,5	7,8	7,9	6,9	8,5	8,35	Радiallyно-лучис- тые формы		
Псевдоморфоза (обр. К-5), $a_0=5,39 \text{ \AA}$	380—400	8,45	8,66	7,7	7,0	6,8	6,8	6,8	6,6	6,3	7,6	Кристаллы		
Псевдоморфозы, $a_0=5,38 \text{ \AA}$	307—360	5,4	5,05	4,3	4,7	4,7	4,3	4,4	4,4	4,5	4,3	Структура распада		
		5,7	5,8	5,7	5,5	5,3	5,3	5,2	5,1	5,1	5,0			

* Замерено Г. А. Дымковой (микротвердость на приборе ПМТ-3, нагрузка на индентор — 50Г, отражение—на приборе ПООС-1, эталон—кремний).

условиях (с битумами), а также при синтезе [105]. В светлом поле характерна своеобразная, равномерная в пределах зон или целых кристаллов искристость, создающая впечатление тонкозернистого строения. Эта искристость обусловлена отражением света от мельчайших изогнутых изолированных или соединяющихся между собой трещин. При травлении аншлифа следы таких трещин проявляются в виде характерных полукруглых или кольцевых каналов, местами соединяющихся между собой и создающих глобулярную или ячеистую структуру. Подобные фигуры (возможно, это сферокристаллы*) обнаружены под электронным микроскопом (рис. 14) на всех исследованных коффинитах и использовались при диагностике коффинита в репликах.

Отмечается резкое снижение отражения в иммерсии [3, 46]. Твердость (см. табл. 4) колеблется в более широких пределах: 68—131 кг/мм^2 [60], 236—333 кг/мм^2 [112], 300—370, 400—470 кг/мм^2 [5], 380—420 кг/мм^2 [113], 440—672 кг/мм^2 [42].

Последние значения более свойственны браннериту. Предполагается [106], что твердость повышается за счет включений (с 150—230 до 470 кг/мм^2). Действительно, электронная микроскопия показывает, что некоторые участки коффинита «армированы» мирмекитами (по-видимому, SiO_2 — рис. 15); включения UO_{2+x} иногда равномерно рассеяны в коффините и различимы в иммерсии. Твердость коффинита понижается с увеличением метамиктности минерала. По окраске в темном поле и по участкам угасания при скрещенных николях в отдельных образцах отчетливо заметно секториальное строение кристаллов и мозаичное строение отдельных пирамид нарастания.

Коффинит неоднократно синтезирован в гидротермальных условиях [102, 105, 114]. Первоначально коффинит был получен путем длительного нагревания зеленого геля силиката U^{4+} , образовавшегося при смешении тетрахлорида урана с метасиликатом натрия в дистиллированной воде. Нагревание геля в 0,5 М растворе бикарбоната натрия ($\text{pH}=8\div 11$) в условиях, исключающих окисление, приводило к образованию кристаллического коффинита за 24 ч при 250°C и за 120 ч при 200°C при давлении паров воды 40 и 15 атм соответственно. Коффинит был получен также при взаимодействии уранилсодержащих растворов с самородным мышьяком [114]. Гидротермальный синтез серни силикатов с четырехвалентным и шестивалентным ураном, образовавшихся совместно с $\text{Na}_2\text{USi}_4\text{O}_{11}$, Na-уранофаном, UO_{2+x} или с кубической $\delta\text{-UO}_3$, осуществлен Ю. П. Диковым [115].

В полировках кристаллы свежего коффинита не несут заметных изменений после травления в течение 1 мин концентри-

* Г. А. Дымковой и др. установлено сферокристаллическое строение аналогичных ячеек в метамиктных слабо раскристаллизованных цирконах.

рованной азотной кислотой, однако степень травления (растворения) зависит от многих других факторов — величины зерна, метамиктности, состава окружающих минералов. Для структурного травления можно использовать кислоты и FeCl_3 .

Псевдоморфозы по коффиниту

Коффинит в период формирования ураноносных жил образовывался неоднократно, но впоследствии разрушался или замещался иными урановыми минералами. Коффинит, сохранивший свою структуру, характерен для сравнительно молодых месторождений; в варисских же и в более древних месторождениях он, как правило, полностью изотропизирован (превращен в труднодиагностируемые продукты) или замещен настураном [3].

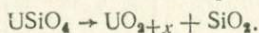
В связи с исключительно широким развитием псевдоморфоз по коффиниту в гидротермальных месторождениях можно думать, что многие настурановые руды прошли силикатную или гидроокисно-силикатную промежуточную форму [5, 115].

Известны псевдоморфозы кварца по коффиниту, широко развиты псевдоморфозы кальцита, реже — сульфидов. Особенно широко распространены агрегатные псевдоморфозы по коффиниту продуктов разложения силикатов урана — аморфного кремнезема, реже кварца и окислов урана.

Продукты разложения можно встретить даже в анизотропном коффините: мirmekиты кремнезема (?) в коффините весьма напоминают структуру сплава UO_2 и 40 об. % SiO_2 (рис. 4, в в работе [116]). Разложение обычно связывается с метамиктным распадом. Однако изотропизация может быть вызвана и иными причинами. Так, в колломорфном коффините из Рудных гор по эффектам анизотропии выявляется сферокристаллическое строение почковидных корок. В сферокристаллах коффинита встречены мелкие кубики уранинита, при этом заметного изменения анизотропии коффинита даже в α -ореолах не наблюдалось. Поблизости, на контакте с раммельсбергитом, корродирующим коффинит, участки сферокристаллических корок полностью изотропизированы, а в других местах перекристаллизованы в агрегат анизотропных зерен.

В генетическом плане наибольший интерес представляют две разновидности псевдоморфоз окислов урана по коффиниту. Первая разновидность близка по своим свойствам к гидронастурану, но представляет собой агрегат нескольких минералов. Окислы урана здесь отличаются низким значением параметра решетки: $a_0 = 5,38 - 5,40$ А. Для агрегата характерны небольшая твердость (200—300 кг/мм^2) и слабое отражение (около 10%). Отношение кислорода к урану близко к 2,6 ($\text{UO}_{2,6}$). При увеличениях порядка 1000 раз в псевдоморфозах можно видеть две самостоятельные фазы: одна из них — стек-

ловатый материал с низким отражением, с темно-зелеными или красно-бурыми рефлексами, по-видимому, изотропный гидросиликат; другая фаза — UO_{2+x} — образует мельчайшие точечные выделения в первой. Иногда в таких псевдоморфозах можно видеть кубические кристаллы уранинита, а также третью, более темную фазу (аморфный кремнезем?). Под электронным микроскопом различимы и зародышевые кристаллы, вокруг которых образуются сферокристаллы. Характерно, что трещины, свойственные метамиктно распавшимся ортосиликатам, встречаются и в изотропизированном и в сохранившем свою структуру коффините. Образование отмеченного типа псевдоморфоз по коффиниту связано с метамиктным распадом коффинита:



При метамиктном распаде в массе коффинита возникают зародышевые ядра двуокиси урана. Эти ядра очень малы (см. гл. 5) и, поскольку существует зависимость окисленности частиц окислов урана от дисперсности их выделений, принадлежат максимально окисленному окислу UO_{2+x} с низким параметром a_0 [117].

В реликтах можно видеть зародышевые кристаллы (десятые доли микрометра), по форме близкие к кристаллам циркона или коффинита (рис. 16). Призматические зародыши имеют в целом общую ориентировку. Подобные участки обнаружены и среди «свежего» коффинита (образец 6298), поэтому встает вопрос: не образуются ли анизотропные коффиниты в результате разрастания зародышей в момент образования арсенидов. Если при метамиктном распаде сохраняются какие-то микроскопические реликтовые центры, то при регенерации они будут вести себя как центры кристаллизации, содержащие «память» о первичной ориентировке кристаллов. При восстановлении кристаллы регенерируются. Конечно, возникают искажения за счет смещения таких зародышей при объемных изменениях.

Псевдоморфозы изотропизированного коффинита отличаются от настурана отсутствием специфических трещин усадки (см. рис. 13). Для них характерны тонкие извилистые трещины, типичные для многих изотропных материалов. Результаты рентгенографического изучения псевдоморфоз приведены в табл. 5. Микротвердость псевдоморфоз — одна из наиболее устойчивых констант — колеблется в пределах $390 \div 260$ $кГ/мм^2$ (см. табл. 5). Такая микротвердость не соответствует микротвердости настурана с $a_0 = 5,38$ Å.

По микротвердости вещество псевдоморфоз близко к коффиниту [112] и «гидронастурану» [12] ($H = 263 \div 87$ $кГ/мм^2$). «Гидронастуран» и по другим свойствам близок к изотропизированному коффиниту [60]. Сходство усугубляется тем, что отдельные разновидности «гидронастурана» химически мало отличаются от коффинита, так как содержат большое коли-

Физические свойства псевдоморфоз окислов урана

Морфология выделений	Щетка кристаллов, покрытая настураном		Кристаллы с никельным		Кристаллы		Щетка кристаллов, покрытая настураном		Кристаллы	
	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
Твердость, $кг/мм^2$	350—348		Не опр.		380—280		440—370 300—225		380—260	
$a_0, \text{Å}$	5,38		5,38		5,38		5,38		5,38	
hkl	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
111	—	—	3,10	10	3,10	8 ш.	3,12	4	3,10	8 ш.
200	—	—	2,68	6	2,69	6 ш.	2,70	2	2,69	6 ш.
220	1,899	6 ш.	1,900	9	1,904	8 ш.	1,908	4	1,904	8 ш.
311	1,618	6 ш.	1,619	9	1,620	8 ш.	1,624	4	1,621	8 ш.
400	—	—	1,343	2	—	—	1,357	2	—	—
331	—	—	1,232	6	1,235	4 ш.	1,235	2	1,237	6 ш.
420	1,200	6	1,201	6	1,203	4 ш.	1,203	2	1,206	6 ш.
422	1,100	4 о. ш.	1,096	6 ш.	1,099	6 о. ш.	1,100	2	1,101	5 о. ш.
333	1,035	4 о. ш.	1,033	7 ш.	1,035	6 о. ш.	1,036	2	1,035	5 о. ш.
Примечание	Почковидный настуран, $H=803 \div 722$ $кг/мм^2$		—		Под кварцем, покрытым настураном с $a=5,42 \text{ Å}$, $H=820 \div 680$ $кг/мм^2$		Настуран, $a=5,42 \text{ Å}$		—	

чество SiO_2 (до 8,6%). При рентгенографическом изучении часть гипогенного гидронастурана (паранастурана) и урановых черней, ассоциирующихся [20] с настураном, показала структуру коффинита.

По-видимому, к этому же типу псевдоморфоз по коффиниту принадлежит «настуран» из Яхимова с $a_0=5,418 \text{ Å}$, изученный Берманом [89]. Он сохранил параметры ячейки при нагревании в течение 20 ч при $550^\circ C$. Предполагается, что в нем нет «промежуточных» ионов кислорода и практически отсутствует шестивалентный уран. Его состав (вес.%): 70,2 UO_2 ; меньше 0,1 UO_3 ; 0,08 ThO_2 ; 2,17 TR; 3,91 PbO ; 4,28 CaO ; 2,40 Fe_2O_3 ; 4,17 SiO_2 . Судя по составу, это изотропизированный коффинит с ничтожной примесью настурана. «Настуран» из Шинарупе с 4,35% SiO_2 , 42,49% UO_2 , 20,58% UO_3 и 1,48% PbO также можно отнести к псевдоморфозам по коффиниту. Нагревание при

Таблица 5

по коффиниту (Рудные горы) [5]

Игольчатые кристаллы	Зернистый между почками настурана		Щетки кристаллов вокруг дендритов самородного висмута		Почковидная корка		Щетка кристаллов, покрытая настураном		Цемент брекчия настурана		
	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	
Не опр.	322—274		390—350		356—304		348—330		330—287		
5,38	5,38		5,39		5,39		5,40		5,40		
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	3,11	10	3,11	8	3,10	6	3,11	6	3,11	4
—	—	2,69	6 ш.	2,70	6	2,69	4	2,70	4	2,70	2
1,899	8	1,905	6 ш.	1,912	7	1,913	7	1,912	6	1,915	2
1,619	9	1,623	8	1,629	8	1,630	7	1,634	6	1,633	3
1,340	2	—	—	—	—	—	—	1,352	2	—	—
1,232	7	1,230	2 ш.	1,240	4	1,238	4	1,239	4	1,233	1 ш.
1,203	7	1,203	2 ш.	1,206	4	1,208	4	1,209	4	1,209	1 ш.
1,097	8	1,097	4 ш.	1,100	6 ш.	1,105	4 ш.	1,102	4 ш.	1,101	1 ш.
1,035	8	1,035	4 ш.	—	6 о. ш.	1,041	4 ш.	1,037	4 ш.	—	1 о. ш.
Сферолитовая структура псевдоморфоз	Замещает настуран с $H=634$ $кг/мм^2$		—		6,4% SiO_2		Настуран, $a=5,41 \text{ Å}$, $H=681 \div 634$ $кг/мм^2$		Обломки настурана, $H=772 \div 657$ $кг/мм^2$		

$540^\circ C$ привело к очень слабому изменению его параметра a_0 с 5,399 до 5,391 Å [89].

Вторая разновидность — обычный настуран с параметром $a_0=5,42 \div 5,44 \text{ Å}$ — развивается часто по отдельным зонам кристаллов и сферолитов коффинита. В таких псевдоморфозах можно обнаружить реликты изотропизированного коффинита.

Образуя с карбонатом или кварцем сложные, агрегатные псевдоморфозы по коффиниту, настуран в них подчеркивает внутреннее строение ранее существовавших кристаллов и друз, сферолитов и почковидных корок. В агрегатных псевдоморфозах по сферолитам коффинита иногда сохраняются не только структуры роста, но и характерные трещины.

Псевдоморфозы замещения не всегда удается однозначно расшифровать. Тонкие детали нередко показывают, что коффинит «реликтов» псевдоморфоз агрессивен по отношению к настурану.

рану. В таких случаях могут быть два решения. Первое — образование минералов в последовательности коффинит I — окислы урана — коффинит II. Второе — замещение коффинитом реликтов уранинита или какого-то другого первичного минерала, который перед этим частично был замещен окислами урана.

Измененный коффинит содержит тонкую вкрапленность галенита, в то время как в неизмененном коффините галенит обычно отсутствует*. Можно думать, что свинец в коффините, как и в окислах урана [118], входит в кристаллическую решетку (проявляется «принудительный» изоморфизм). Галенит образуется при разрушении кристаллической решетки коффинита в процессе метамиктного распада или гидротермального воздействия. Появление тонких прожилков и «пятен» кварца в псевдоморфозах по коффиниту, в том числе в виде оболочек вокруг псевдоморфоз, может быть вызвано обилием зародышевых центров, стимулирующих образование зерен кварца. Однако полные псевдоморфозы кварца по коффиниту очень редки. При замещении реликты коффинита меняют свои свойства. В тех случаях, когда они теряют включения сульфидов, они становятся более прозрачными. Сообщается [119], что при замещении коффинита кальцитом реликты коффинита становятся стекловатыми, желто-зелеными, с показателем преломления 1,617.

Как отмечалось, продукты изменения коффинита несут многочисленные черты сходства с гидронастураном или черным гуммитом. В этом плане интересен ненадкевит.

Ненадкевит — метамиктный ортосиликат уранила [58, 59]. Существуют две разновидности этого минерала: желто-зеленый ненадкевит, меняющий свою окраску на оранжевую и бурую в связи с включениями окислов железа, и черный. Цветные разновидности, как и в гуммитах, развиваются по черной разновидности. Появление четырехвалентного урана в ненадкевите связано с примесью окислов урана [42, 43].

Ненадкевит, как и коффинит, встречается в виде массивных прожилков и агрегатов тетрагональных кристаллов, поэтому неоднократно высказывались предположения [6, 122] о том, что ненадкевит является аналогом или измененной разновидностью коффинита. По мнению В. А. Поликарповой [59], уран в гидросиликате первоначально был четырехвалентным и ненадкевит (как и коффинит) является крайним урановым членом в ряду торит — ураноторит — ненадкевит.

Не исключено, что ненадкевит — продукт метамиктного изменения очень древнего (около 2 млрд. лет) коффинита, происходившего в обстановке, исключающей образование UO_{2+x} в процессе распада. Возможно, что свинец в ненадкевите (целиком радиогенный) находится в виде уранатов. В этом плане

* Галенит ассоциируется с неизмененным коффинитом в местах замещения ими раннего уранинита.

интересны линии (d/n) 3,20 Å у непрокаленного и яркие линии 3,20 Å и 2,70 Å у прокаленного ненадквита, свойственные кубическому уранату свинца $PbUO_{4-x}$.

Интересно, что рентгенографически охарактеризованные [12] разновидности ненадквита нашли своих аналогов (в том числе не содержащих кремнезем) среди гуммитов, образующихся в результате гидротермального изменения уранинита [121].

Подобно переходу настурана в гуммиты, в специфических условиях может произойти переход коффинита в ненадквит. При этом, как и в гуммитах, сначала образуется черный ненадквит (аналог гидронастуранов), а затем желтый. Правда, черный цвет здесь может быть вызван и дисперсным магнетитом. Кашпар [120] также относит ненадквит к гуммитам, определяя его как минерал, близкий к казолиту и имеющий формулу $(Pb, Ca, Mg)[UO_2SiO_4] \cdot nH_2O$. Высокое содержание тория, редкоземельных элементов и U^{4+} в темных разновидностях он объясняет тем, что ненадквит представляет собой псевдоморфозу по какому-то первичному минералу, например по ураниниту (с этим невозможно согласиться — иная форма кристаллов) или по ураноториту (более вероятно).

По мнению Г. А. Сидоренко [17], ненадквит — член моноклинного ряда ненадквит — хеттонит — монацит с параметрами $a=6,77$ Å, $b=6,97$ Å, $c=6,45$ Å, $\beta=104^\circ 43'$. Е. Г. Павлов* методом электронной микродифракции получил для ненадквита сходные данные: $a=6,77$ Å, $b=6,98$ Å, $c=6,41$ Å, $\beta=106^\circ 44'$. Объем элементарной ячейки ненадквита примерно на 5% меньше, чем у коффинита.

Может быть в связи с этим микротвердость ненадквита значительно выше, чем у коффинита (578—635 $\kappa\Gamma/мм^2$), хотя отражение ненадквита (10—13% при $\lambda=520$ мкм) и показатель преломления (от $1,741 \pm 0,002$ в изотропном сечении до $1,775 \pm 0,002$ в слабоизотропном) различаются мало [42].

При окислении силиката U^{4+} образование минерала с меньшим объемом ячейки может оказаться более выгодным, особенно при высоких давлениях. Нельзя исключить и возможность первичного образования в таких условиях моноклинного силиката U^{VI} . По мнению В. И. Жуковой [42, 43], для ненадквита характерна ассоциация минералов, образовавшихся в первично окислительной щелочной обстановке (гематит, силикат Fe^{3+}), в то время как коффинит встречается с минералами, образующимися в более восстановительной обстановке (настуран, сульфиды, мушкетовит). Ненадквит — минерал шестивалентного урана; появление в нем U^{4+} связано с механической примесью более позднего уранинита.

Так или иначе ненадквит — гипогенный силикат, независимо от того, образовался он как первичный минерал U^{VI} или заместил силикат U^{IV} .

* Устное сообщение (МГРИ, апрель 1972 г.).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В СИНТЕТИЧЕСКИХ
И ПРИРОДНЫХ ОКИСЛАХ
УРАНА

Развитие представлений о природе и генезисе настурана тесно связано с исследованиями синтетических окислов урана, получаемых преимущественно путем пиросинтеза, реже из растворов и расплавов солей. Сведения о пиросинтезе, естественно, нельзя непосредственно использовать для решения вопросов генезиса в гидротермальных условиях [123], но они служат ценным и подчас единственным источником информации о свойствах отдельных фаз и механизмах фазовых превращений.

Данные о синтетических окислах урана, в основном об UO_2 , UO_3 и U_3O_8 , можно найти в работах по металлургии [124, 125], технологии и химии урана [76, 126—128], в специальных сводках и исследованиях [127, 129—136]; фазовые диаграммы — в [134—136]. Многие сведения противоречивы и отрывочны. В геологической литературе краткий обзор фазовых превращений дан автором [117, 137], сводная фазовая диаграмма составлена В. А. Киркинским [86]. Для сравнения с природными соединениями интересны прежде всего сведения о составе и фазовых превращениях соединений в ряду UO_3 — UO_2 , особенно таких, как U_2O_5 и U_3O_7 , возможно, образующихся в природе.

Имеется большое число работ по металлографии UO_2 и несколько metallo-

Таблица 6

Микротвердость и отражение искусственных окислов урана*

Состав (O/U), формула	Форма выделения (условия синтеза)	Микротвердость, кг/мм ²	Отражение (%) при различной длине волны (нм)									
			400	430	460	490	520	550	580	610	640	670
δ-UO ₃	Кубы (гидротермальный синтез, 300° C)	616—645 (100)	16,9	16,9	17,8	17,1	16,0	16,2	16,8	16,7	14,8	14,5
		588—615 (111) 588—626 (110)	16,9	16,1	16,9	17,1	16,2	16,2	16,8	16,7	14,8	14,5
2,67, U ₂ O ₃ U ₄ O ₂₁	Зернистый агрегат Призматические кристаллы (пирросинтез, 1000° C)	470—500 —	17,0 19,0	17,3 17,3	16,5 18,0	16,4 17,8	16,0 17,8	15,8 16,3	15,8 16,7	14,7 16,7	13,8 15,4	13,8 14,8
		510—650 —	15,0 15,5	15,3 17,9	20,2 21,4	20,2 20,2	18,5 19,5	18,0 19,5	18,0 19,2	18,0 19,0	17,7 18,7	16,7 18,2
2,64, U ₃ O ₂₁	Зернистый агрегат U ₂ O ₃ Призмы U ₃ O ₂₁ (пирросинтез, 1200° C)	320—479 —	Не определялось									
		500—660 —	20,6 20,6	18,6 18,6	18,3 21,0	19,2 21,5	19,3 21,7	20,7 21,7	18,5 21,0	17,9 20,0	16,0 19,0	16,0 18,9
2,25, U ₄ O ₉	Зернистый агрегат, a ₀ =5,4338 Å (пирросинтез, 1100° C)	975—1200 —	20,3	20,0	20,0	20,1	20,2	20,2	20,2	19,9	18,8	18,8
2,24, U ₄ O ₉	Зернистый агрегат, a ₀ =5,4380 Å (пирросинтез, 1000° C)	1075—1200 —	20,3	20,0	19,5	20,5	20,8	20,2	20,2	19,9	18,8	18,8
2,00, UO ₂	Агрегат шестиугольных зерен, a ₀ =5,4714 Å (пирросинтез, 2000° C)	780—900 —	18,5	18,6	18,0	17,5	17,5	16,5	16,3	16,2	15,8	15,4

* Данные по синтезу, составу, параметрам получены Н. Г. Назаренко, по микротвердости и отражению — Г. А. Дымковой на приборах ПМТ-3 и ПООС-1 (эталон — кремний).

графических исследований U_4O_9 и U_3O_8 . Для сопоставления с минераграфическими константами природных окислов Г. А. Дымковой изучены компактные образцы U_3O_8 с $U_3O_{8-y}(U_8O_{21})$, U_4O_9 и UO_2 , полученные и проверенные весовым и рентгенографическим способами Н. Г. Назаренко, и $\delta-UO_3$, синтезированная Ю. П. Диковым (табл. 6).

Глава 3

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОКИСЛЫ УРАНА

Трехокись урана UO_3

Известно несколько полиморфных модификаций трехокиси урана (табл. 7). Большинство из них окрашено в желтые и красные тона; отмечена также темно-коричневая с зеленым оттенком $\alpha-UO_3$ [140]. Трехокись темнеет и становится черной по мере перехода в U_3O_8 . Отдельные модификации UO_3 различимы по ИК-спектрам [141].

Диссоциация UO_3 в высокотемпературной камере рентгенографически изучена А. Ф. Бессоновым [142]: аморфная UO_3 , $\gamma-UO_3$ и $\alpha-UO_3$ через промежуточные полиморфные модификации и твердый раствор на основе UO_3 и U_3O_8 переходят при $1050^\circ C$ в U_3O_{8-x} .

Условия синтеза различных модификаций UO_3 приведены в табл. 7. Кубическая $\delta-UO_3$ в виде фиолетово-черных кубических кристаллов и двойников с ребром до 1 мм образуется при $300^\circ C$ в процессе длительного взаимодействия раствора ацетата уранила с 25% $NaOH$ и аморфным кремнеземом [115]. В шлифах (см. табл. 6) видны фиолетовые рефлексy; травление HCl быстро выявляет полисинтетические двойники.

Термодинамические расчеты (ΔZ°) показали [143], что трехокись урана может быть восстановлена до низших окислов — U_3O_8 , U_2O_5 и UO_2 — в водных растворах четырехвалентным ураном. Для трехокиси известно много устойчивых гидратов [76, 126, 139].

Существование UO_3 в природе допускается многими исследователями, но каких-либо доказательств этому не приводится.

Закись-окись урана U_3O_8

Закись-окись урана — соединение пятивалентного и шестивалентного урана состава $U_2O_5 \cdot UO_3$ или $U_2^{5+}U^{6+}O_8$ [76, 144]. Диапазон однородности при комнатной температуре колеблется в пределах $UO_{2,62} - UO_{2,667}$ [145]. При повышении температуры со 140 до $650^\circ C$ состав U_3O_{8-x} изменяется от $UO_{2,64}$ до $UO_{2,52}$ [92]. Известно несколько модификаций U_3O_8 (табл. 8), некоторые из них отличаются по составу от $UO_{2,67}$ [149]. Параметры решетки меняются в зависимости от температуры и состава

Свойства и способ получения трехоксида урана (по данным [138] с дополнениями)

Тип	Цвет	Плотность, $\frac{\text{г/см}^3}{\left(\frac{\text{эксперимент}}{\text{расчет}}\right)}$	Структура	Условия приготовления
UO ₃	Оранжевый	$\frac{6,80}{-}$	«Аморфная»	Прокаливание UO ₄ ·2H ₂ O, UO ₃ ·2H ₂ O, UO ₂ C ₂ O ₄ ·3H ₂ O и др. на воздухе при 400°С
α-UO ₃	Оранжево-коричневый	$\frac{7,04}{8,34}$	Гексагональная, $a=3,971 \text{ \AA}$, $c=4,17 \text{ \AA}$	U ₃ O ₈ , нагревание при 40 атм O ₂ и 470—500°С
β-UO ₃	Оранжево-красный	$\frac{8,25}{-}$	Ромбическая, $c=14,3 \text{ \AA}$	U ₃ O ₈ , нагревание при 40 атм O ₂ и 500—550°С
γ-UO ₃	Желтый	$\frac{7,75}{7,27}$	Ромбическая, $a=13,01 \text{ \AA}$, $b=10,72 \text{ \AA}$, $c=7,50 \text{ \AA}$; моноклинная, $a=13,08 \text{ \AA}$, $b=15,48 \text{ \AA}$, $c=6,91 \text{ \AA}$, $\beta=89^\circ 38'$	Прокаливание UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O при 400—600°С; нагревание α-, β-, δ-, ε- и аморфной UO ₃ при 40 атм O ₂ и 650°С

Тип	Цвет	Плотность, $\frac{г/см^3}{\left(\frac{\text{эксперимент}}{\text{расчет}}\right)}$	Структура	Условия приготовления
$\delta\text{-UO}_3$	Темно-красный	$\frac{6,99}{6,67}$	Кубическая, $a=4,16 \text{ \AA}$	Прокаливание $\beta\text{-UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 375°C (более 24 ч)
$\varepsilon\text{-UO}_3$	Красный	$\frac{8,54}{8,73}$	Триклинная*, $a=4,002 \text{ \AA}$, $b=3,841 \text{ \AA}$, $c=4,165 \text{ \AA}$, $\alpha=98^\circ 17'$, $\beta=90^\circ 33'$, $\gamma=120^\circ 28'$	Нагревание U_3O_8 в NO_3 при $250\text{--}375^\circ \text{C}$
$\nu\text{-UO}_3$ ($\text{UO}_2,95$)	Красно-оранжевый	$\frac{7,22}{7,37}$	Гексагональная, $a=10,180 \text{ \AA}$, $c=17,287 \text{ \AA}$, $c/a=1,698$, $v=1551 \text{ \AA}$, $z=24$	Взаимодействие UO_3 с водой при 320 и 420°C^{**}
$\text{UO}_{2,9}$	Оливково-зеленый	$\frac{7,72}{8,41}$	Ромбическая, $a=6,91 \text{ \AA}$, $b=3,92 \text{ \AA}$, $c=4,16 \text{ \AA}$	Промежуточная фаза при разложении аморфной UO_3 ($520\text{--}610^\circ \text{C}$)

* Расчетная плотность, сингония и параметры по работе [133].

** Установлена Л. М. Кузнецовым и В. И. Букиным [139].

Параметры решеток окислов урана с отношением O/U от 2,5 до 2,67,
по данным различных авторов [147]

Фаза	Отношение O/U	Структура	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
U ₂ O ₅	2,5	Ромбическая	6,72	3,96	4,14
		Гексагональная	6,72	3,96×8	4,14×2
			3,89	(3,89)	4,08
U ₃ O _{8-x}	2,58—2,63	Ромбическая	6,76	3,96	4,15
			6,76	3,96×8	4,14×2
			6,76	3,96×3	4,15
α-U ₃ O _{8(-x)}	—	Псевдогексагональ- ная	6,80	—	4,13
α-U ₂ O _{8(-x)}	—	Гексагональная	6,73	—	4,11×6
α-U ₃ O ₈	2,67	»	3,94	—	4,15
			3,87	—	4,15
α-U ₃ O ₈	—	Ромбическая	6,72	3,98	4,14
			6,72	3,98×3	4,14
			6,72	3,89×3	4,14×2
p-U ₃ O ₈	2,67	»*	6,72	3,98×3	4,14×8
β-U ₃ O ₈	2,66	»	7,05	11,42	8,92
	2,62				
δ-U ₃ O ₈	2,67	»**	6,70	4,14	8,53
γ-U ₃ O ₈	—	Гексагональная***	8,78	—	9,14
U ₃ O ₈	—	Кубическая	5,4	—	—
U ₃ O ₈	—	Аморфная	—	—	—

* Указывается [132], что сведения о существовании p-U₃O₈ ошибочны.

** По данным работы [148], δ-U₃O₈ — это β-U₃O₈ с небольшой примесью α-U₃O₈.

*** Фаза γ-U₃O₈, по [132], моноклинная; образуется из α-U₃O₈ при высоком давлении.

Параметры моноклинной базоцентрированной субъединицы; a=5,669 Å; b=5,071 Å; c=3,610 Å, β=122°04'.

[124, 145, 150, 151]. Структура U_3O_8 , по Захариасену и Андресену [144], показана на рис. 17. По мнению Мильна и др. [152, 65], ромбическая ячейка U_3O_8 состоит из двух гексагональных ячеек с равной c -осью и несколько отличающимися b -осями. Одна из них отнесена к U_3O_{8-x} , другая — к U_3O_{8+x} . Эти представления не подтвердились [145, 149, 153]. По данным Ходура и Малы [153], ромбическая ячейка $U_{12}O_{32}$ может деформироваться в моноклинную с $\gamma=89^\circ$ и $\gamma=91^\circ$, что является

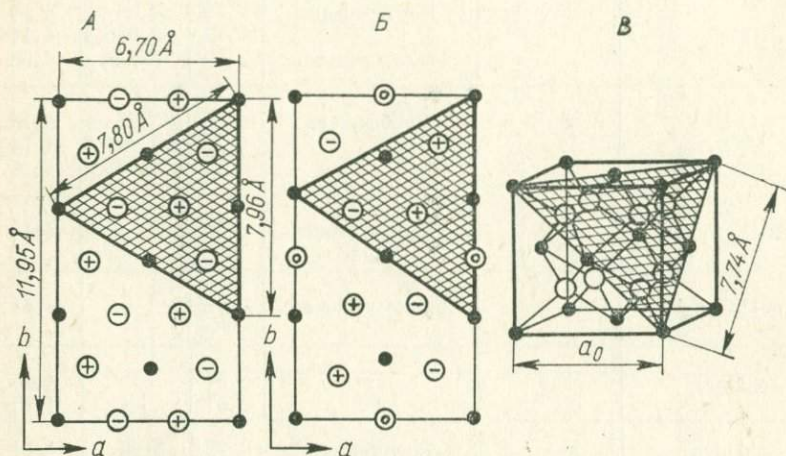


Рис. 17. Структура U_3O_8 [проекция ячейки на (001)] (А, Б) и UO_2 (В). Штриховкой выделены элементы ориентированного и размерного соответствия урановых плоских сеток. В проекции ячеек U_3O_8 не показаны атомы кислорода, расположенные над (и под) каждым атомом урана $\pm 0,5 c$; другие атомы кислорода находятся в положении $\pm 0,17 c$ [по Захариасену (А)] и $\pm 0,08 c$ [по Андресену (Б)] [144].

причиной образования характерных двойников. По мнению Н. И. Блиновой и др. [154], представления о «двухфазности» ячейки U_3O_8 [152, 153] не обоснованы.

Для U_3O_8 типичны псевдогексагональные пластинчатые, игольчатые, ромбовидные и изометрические кристаллы. Двойники по (110) и (130) в кристаллах состава $UO_{2,60} - UO_{2,67}$ вызваны переходом от гексагональной к ромбической решетке при температуре около $400^\circ C$. Спайность по (120), (100); скольжение по (100) [155].

Закись-окись — полупроводник. ИК-спектр поглощения характеризуется слабыми максимумами 2,8 и 3,4 μm [76]. По данным работы [146], для U_3O_8 характерны следующие частоты в ИК-спектрах поглощения: 745, 550—535, 500, 455—430 cm^{-1} . Цвет ее — от оливково-зеленого до почти черного, зависит от условий приготовления; черта — зеленая [75]. В отраженном

свете анизотропна, видны двойники и линии спайности. При травлении в течение 30 мин 40%-ным раствором NaOH закись-окись вначале желтеет, буреет, затем становится фиолетовой или голубой. Срезы бластокристаллов U_3O_{8-x} вдоль призмы ($\parallel Z$) окрашены в синие или бурые тона, гексагональные и ромбические сечения ($\perp Z$) — светло-желтые. Концентрированная HCl снимает окрашенную пленку. При повышении температуры проковки с 1000 до 1200°C NaOH вызывает лишь слабое побурение

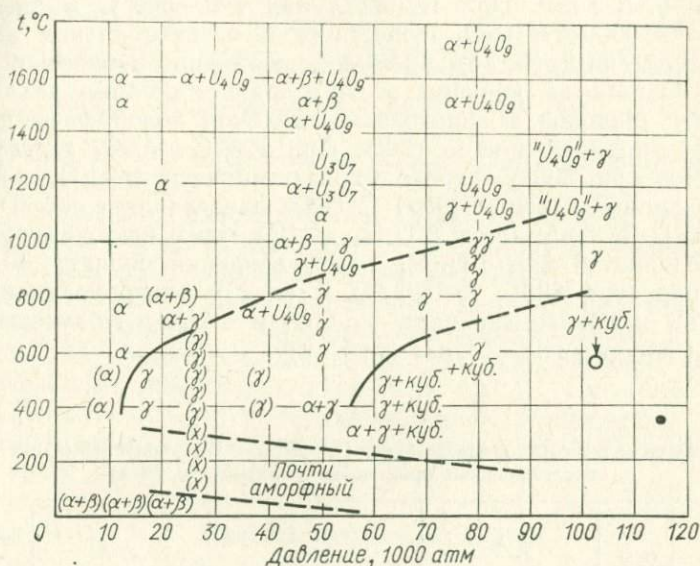
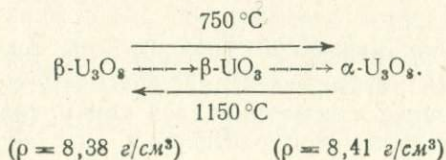


Рис. 18. Поведение окислов урана при высоком давлении [149].

отдельных срезов бластокристаллов U_3O_{8-x} , что может быть связано с уменьшением отношения O/U. Установлено [156], что при увеличении температуры проковки с 850 до 1400°C отношение O/U в U_3O_{8-x} снижается соответственно с 2,66 до 2,60 (образуется U_5O_{13}).

Закись-окись при температуре выше 1160°C диспропорционирует на UO_2 и UO_3 [76]; в вакууме диссоциирует до UO_2 или UO_3 [157]. В интервале 25—400°C меняются параметры ромбической β -фазы; выше 400°C происходит переход в гексагональную (тригональную) α -фазу, затем снова в ромбическую; $\beta \rightarrow \alpha$ -переход осуществляется через трехокись:



По данным работы [159], $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращение обратимо в интервале 150—200°С. При 500°С закись-окись можно окислить в γ - UO_3 через промежуточные окислы β - UO_3 или $UO_{2,9}$; окисление $U_3O_8 \rightarrow \varepsilon$ - UO_3 происходит с дезинтеграцией монокристаллов [138].

При давлении до 4000 атм и 700°С из α - U_3O_8 образуется кубическая U_3O_8 [141, 158]. При давлении выше 16 000 атм и при температуре 400°С появляется γ - U_3O_8 с расчетной плотностью 9,15 г/см³. При температурах 200—300°С и давлении 20 000—90 000 атм U_3O_8 существует в метастабильном аморфном состоянии (рис. 18); возможно появление кубической U_3O_8 [149]. Обработка порошка α - U_3O_8 односторонним давлением 500 атм приводит к образованию волокон новой фазы ρ - U_3O_8 за счет упорядочения по (00l). При 100°С ρ - U_3O_8 теряет кислород, а при 200°С переходит в ромбическую U_3O_{8-x} [147].

По данным работы [98a], ρ - U_3O_8 представляет собой смесь фазы α - U_3O_8 с примесью β - U_3O_8 ; γ - U_3O_8 близка по составу U_2O_5 и определяется как α - U_2O_{5+x} . При давлении порядка 30 кбар и температуре 600°С α - U_2O_{5+x} ($x \approx 0,33$) диспропорционирует на фазы высокого давления — η - UO_3 и α - U_2O_5 . Получены кристаллы новой фазы α'' - U_3O_8 (табл. 9).

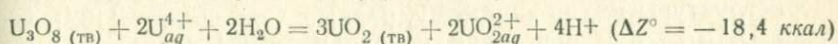
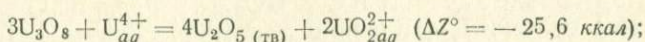
Таблица 9

Параметры решеток окислов урана ($\beta=99^{\circ}12' \pm 6'$), полученных путем восстановления кристаллов закиси-окиси [98 а]

Окисел	O/U	a, Å	b, Å	c, Å	Федоровские группы
U_8O_{19}	2,375	$2 \times 3,819 \pm 0,001$	$5,568 \pm 0,001$	$2 \times 3,800 \pm 0,001$	<i>Rnat</i> , <i>Pna 2_1</i>
δ - U_2O_5	2,500	$6,844 \pm 0,003$	$8 \times 3,954 \pm 0,002$	$2 \times 4,135 \pm 0,002$	
α - U_2O_5	2,500	$12,40 \pm 0,01$	$5,07 \pm 0,005$	$5,675 \pm 0,005$	<i>Cc</i> <i>Стст</i> , <i>Стс 2_1</i> , <i>C2ст</i>
$U_{13}O_{34}$	2,615	$6,740 \pm 0,002$	$13 \times 3,964 \pm 0,002$	$2 \times 4,143 \pm 0,002$	
U_8O_{21}	2,625	$6,796 \pm 0,002$	$8 \times 3,958 \pm 0,001$	$2 \times 4,145 \pm 0,001$	<i>Rnat</i> , <i>Pna 2_1</i>
$U_{11}O_{29}$	2,635	$6,765 \pm 0,001$	$11 \times 3,956 \pm 0,003$	$2 \times 4,140 \pm 0,001$	
α'' - U_3O_8	2,670	$3 \times 6,729 \pm 0,003$	$3 \times 3,981 \pm 0,002$	$2 \times 4,152 \pm 0,001$	<i>Iват</i> , <i>Iва 2</i>

Закись-окись не реагирует с водой при 185°С в течение 11 суток, но с кислотами дает смесь солей уранила и U^{IV} и в связи с этим ранее рассматривалась как уранат урана [76]. Поведение закиси-окиси при растворении изучено Ю. М. Тол-

мачевым с сотр. [143, 160—162]. В раствор из U_3O_8 переходит преимущественно U^{VI} , что доказывает неравноценность атомов урана в структуре: в осадке остается U_2O_5 [160]. В отличие от взаимодействия с серной кислотой, где происходит диспропорционирование U_3O_8 [162], $U_3O_8 + 2H^+ = U_2O_5(тв) + UO_{2aq}^{2+} + H_2O$, при взаимодействии с раствором сульфата U^{IV} обнаружено влияние иона U^{4+} . Значения изобарно-изотермического потенциала ΔZ° для взаимодействия иона U^{4+} в качестве восстановителя [143]



показывает, что такое восстановление U_3O_8 до UO_2 термодинамически выгодно.

Известны следующие гидраты закиси-окиси [76]: коричнево-фиолетовый гидрат $U_3O_8 \cdot xH_2O$ в виде хлопьев, желтый моногидрат $U_3O_8 \cdot H_2O$, черный дигидрат $U_3O_8 \cdot 2H_2O$.

Закись-окись в промышленности получают прокаливанием диураната аммония, пиролизом UO_2F_2 [126] и другим путем; она образуется при взаимодействии раствора уранила с минералами при температуре выше $120^\circ C$ [114, 163]. В природе закись-окись не установлена, однако существуют предположения, допускающие первичное образование U_3O_8 в урановых смоляных рудах.

Оксиды урана типа U_5O_{13}

При исследовании U_3O_8 на дериватографе установлено, что при $870^\circ C$ происходит эндотермическое разложение U_3O_8 в U_8O_{21} ; охлаждение приводит к окислению новой фазы, и снова образуется закись-окись [164]. Оксид U_8O_{21} ранее рассматривался как фаза $UO_{2,6}^*$ или U_5O_{13} . Соединение U_5O_{13} изучено недостаточно, но допускается, что это однородное вещество [158]. Согласно В. В. Рачеву и др. [98], состав $U_5O_{13 \pm x}$ при $20-1000^\circ C$ — $UO_{2,56-2,62}$, параметры решетки — $a=6,733 \text{ \AA}$, $b=3,665 \text{ \AA}$, $c=4,142 \text{ \AA}$. Установлено [97], что «ромбическая U_2O_5 » с параметрами решетки $a=6,734 \text{ \AA}$, $b=3,966 \text{ \AA}$, $c=4,145 \text{ \AA}$ образуется при окислении желто-оранжевой двуокиси.

В оксид U_5O_{13} переходит $\beta-U_3O_8$ при $130^\circ C$ и выше [165]. Окисление $U_2O_5 \rightarrow U_5O_{13}$ при комнатной температуре завершается через 50 ч [166].

К оксиду типа U_5O_{13} , по-видимому, относится и «пятиокись» Рандла и др. Структура ее ромбическая, действительные размеры элементарной ячейки: $a=8,27 \text{ \AA}$, $b=31,65 \text{ \AA}$, $c=6,72 \text{ \AA}$.

* По Грёнвальду [145], соединение состава $UO_{2,6}$ — твердый раствор на основе U_3O_8 .

Псевдоячейка имеет следующие параметры: $a=4,135 \text{ \AA}$, $b=3,956 \text{ \AA}$, $c=6,72 \text{ \AA}$. В ячейке содержится 16 молекул U_2O_5 [167]. Эта фаза рассматривается как нижний предел однофазной области U_3O_{8-x} . В зависимости от температуры ее состав меняется от $UO_{2,64}$ при 100°C до $UO_{2,52}$ при 600°C [92].

В последнее время фаза $UO_{2,6+x}$ рассматривается Л. М. Ковбой [131, 133] как стабильное соединение $U_8O_{21\pm x}(UO_{2,625\pm y})$. Верхняя граница гомогенности $U_8O_{21+x} - UO_{2,660}$ — снижается при температуре выше 400°C ; нижняя граница U_8O_{21-x} постоянная в интервале $20-1100^\circ\text{C} - UO_{2,615}$. Фаза $U_8O_{21\pm x}$ имеет параметры субъячейки, близкие к ромбической $\alpha-U_3O_8$, однако сверхструктуры их, по-видимому, разные. Сообщается [132], что фаза $U_8O_{21\pm x}$ при окислении переходит в $\beta-U_3O_8$. Параметры U_8O_{21-x} , образовавшейся совместно с $\delta-U_3O_7$ при 250°C , следующие: $a=6,744 \text{ \AA}$, $b=3,972 \text{ \AA}$, $c=4,147 \text{ \AA}$, $a:b=1,698$.

При восстановлении монокристалла закиси-окиси урана получены окислы (см. табл. 9) в интервале $(O/U)=2,670 \div 2,500$, по-видимому, относящиеся к гомологическому ряду с общей формулой $U_{5n+1}O_{13n+3} : U_{11}O_{29}(UO_{2,635})$, $U_8O_{21}(UO_{2,625})$, $U_{13}O_{34}(UO_{2,615})$, $\delta-U_2O_5(UO_{2,500})$, а также окисел $U_8O_{19}(UO_{2,375})$, близкий по составу тетрагональным фазам.

Пятиокись (полупятиокись) урана U_2O_5

Для фазы U_2O_5 , полученной при низких температурах (90°C), установлены [168] иные пределы состава: $UO_{2,50} - UO_{2,64}$. По данным Н. И. Блиновой и др. [154], эта фаза гексагональная (табл. 10). Предполагается [150], что расположение атомов кислорода в решетке гексагональной фазы $UO_{2,5\pm x}$ иное по сравнению с U_3O_{8-x} . Как и в U_3O_8 [145], в U_2O_5 вдоль оси Z

Т а б л и ц а 10

Параметры гексагональной решетки U_2O_5 (в сравнении с U_3O_8 и UO_3), по данным различных авторов

Фаза	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	Литература
U_2O_5	3,885	4,082	[154]
	3,948	4,133	[165]
	3,955	4,131	[150]
	6,834	4,130	[168]
	3,996	4,117	[166]
U_3O_8 (гекс) $\alpha-UO_3$	3,87	4,15	[152]
	3,974	4,17	[150]
$UO_{2,93}$	3,954	4,161	[150]

расположены бесконечные цепочки $—U—O—U—O—$, расстояние между атомами в которых равно 2,065 Å [168], в то время как в U_3O_8 2,073 Å. В ИК-спектрах поглощения полоса 916 см^{-1} характерна для решетки U_2O_5 [169]. На основе сравнения с $CaUO_{3,5}$ — соединением пятивалентного урана — структура пятиокиси рассматривается [166] как дефектная $—[(UO_2)^+O_{2,5}^-]_{0,5}$, чем объясняется слабая устойчивость пятиокиси.

Форма выделений пятиокиси — игольчатые кристаллы и порошки черного и фиолетового цвета. Вычисленная плотность — $8,33\text{ г/см}^3$. В. М. Солнцев и др. [168] установили, что пятиокись устойчива до 145°C . При $800—1000^\circ\text{C}$ она диспропорционирует по схеме $U_2O_5 \rightarrow \text{гекс.}U_3O_{8-y} + U_4O_9$, а при $145—170^\circ\text{C}$ — по схеме $U_2O_5 \rightarrow \text{гекс.}U_3O_{8-y} + \text{куб.}UO_{2+x}$. По данным работы [166], в интервале $120—165^\circ\text{C}$ U_2O_5 переходит в U_5O_{13} , который при $300—400^\circ\text{C}$ окисляется в закись-окись. В вакууме при 250°C U_2O_5 распадается на две фазы — U_3O_8 и U_4O_9 . Хотя область составов $U_2O_5—U_3O_8$ считается гомогенной, при растворении U_2O_5 в концентрированной H_2SO_4 в растворе появляется U^{IV} , в то время как в осадке образуется U_3O_8 [171].

Сведения [167, 170] о способах получения «пятиокиси», по-видимому, относятся к фазе $UO_{2,6}$. Фиолетовая пятиокись была получена Лерой и Тридо [166] в процессе обработки U_3O_8 сероводородом при постоянной температуре около 140°C . При восстановлении $\alpha-UO_3$ при 80°C вначале появляется аморфное зеленое вещество (возможно, U_3O_8), а затем пятиокись. В состав пятиокиси входит сера, содержание которой зависит от времени и температуры воздействия H_2S . Эта адсорбированная сера легко удаляется сероуглеродом.

В природе пятиокись урана не установлена. Существуют лишь предположения о первичном выпадении настурана в виде U_2O_5 [117, 172].

Тетрагональные окислы типа U_3O_7

Первый тетрагональный окисел урана U_3O_7 установлен Жюлибуа [173]. Грэнвольд и Гаральдсен [174] обнаружили тетрагональную дельта-фазу состава $UO_{2,43}$. Сравнение вычисленных плотностей для различных вариантов структуры ($UO_{2,43}$ — $11,46\text{ г/см}^3$; $U_{0,88}O_{2,12}$ — $10,04\text{ г/см}^3$; $U_{0,82}O_2$ — $9,44\text{ г/см}^3$) с измеренной ($10,00\text{ г/см}^3$) показывает, что окисел имеет состав $U_{0,88}O_{2,12}$. Его параметры: $a=5,38\text{ Å}$, $c=5,55\text{ Å}$, $c/a=1,03$.

Альберман и Андерсон [170] установили зависимость изменения c/a от состава окисла (рис. 19, а). Выше 250°C многие тетрагональные окислы разлагаются. Новая фаза с $c/a=1,01$ (табл. 11) была получена Перно [175] в смеси с U_4O_9 . Андерсон [176] предположил, что состав тетрагональных окислов, поскольку они получены из U_4O_9 , подчиняется закономерности

Фаза	Параметры ячеек* [175]			Состав
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	
γ_1 (β)	5,364 (5,38)	5,531 (5,55)	1,031 (1,031)	$\text{UO}_{2,40}$
γ_2 (α)	5,436 (5,46)	5,389 (5,40)	0,991 1,016 (0,989)	$\text{UO}_{2,33}$
γ_3	5,39 (5,41)	5,44 (5,49)	1,010 (1,015)	$\text{UO}_{<2,33}$ $\text{UO}_{2,3}$

* В скобках приведены величины, полученные в работе [180].

$(\text{U}_4\text{O}_9)_n\text{O}_m$, причем их ячейки содержат 16 атомов урана. По мнению Перно [91], для тетрагональных окислов следует допустить составную решетку с $a'=2a$ и $c'=2c$, состоящую из 8 элементарных ячеек U_4O_9 . Тогда можно получить формулу $(\text{U}_4\text{O}_9)_8\text{O}_m$, при $m=1$ образуется кубическое соединение. Е. С. Макаров [96] на основе гомологического ряда $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$ предложил иную формулу для окисла γ_3 .

Образование тетрагональной ячейки за счет кубической происходит при наличии в решетке UO_{2+x} более 25% избыточного кислорода, который стремится занять позиции $(\frac{1}{2}, 00)$. Тетрагональная структура достигает «насыщения», когда заполняется 40% промежуточных положений [170, 177]. В процессе окисления длительное время сохраняется некоторая унаследованность параметра a тетрагональной фазы за счет влияния кубической решетки (рис. 19, б): при низких температурах (100—200°С) a_0 U_3O_7 ближе к a_0 исходной решетки, чем при более высокой температуре [178]. Данные работы [179] также иллюстрируют влияние кубической фазы на параметр a тетрагональной. Но приведенные сведения интересны и с других позиций: при обратном переходе a тетрагонального окисла может оказать влияние на параметр a_0 кубической фазы UO_{2+x} . В процессе окисления U_4O_9 также образуется тетрагональная фаза [180], однако отчетливого влияния решетки U_4O_9 на a_0 U_3O_7 нет.

Температура получения, °С	Предполагаемые формулы		
	Андерсон [176] $(\text{U}_4\text{O}_9)_n\text{O}_m$	Перно [91] $(\text{U}_4\text{O}_9)_8\text{O}_m$	Макаров [96] $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$
180—400	$m=3; \text{UO}_{2,437}$ $\text{U}_{16}\text{O}_{39}$	$m=4; \text{UO}_{2,375}$ $\text{U}_{15}\text{O}_{36}$	$n=5; \text{UO}_{2,40}$ U_5O_{12}
420—460	$m=2; \text{UO}_{2,375}$ $\text{U}_{16}\text{O}_{38}$	$m=3; \text{UO}_{2,345}$ $\text{U}_{15}\text{O}_{35}$	$n=6; \text{UO}_{2,33}$ U_3O_7
460—520	$m=1; \text{UO}_{2,313}$ $\text{U}_{16}\text{O}_{37}$	$m=2; \text{UO}_{2,314}$ $[\text{U}_{15}\text{O}_{36}]_2$	$n=7; \text{UO}_{2,285}$ U_7O_{16}
		$m=1; \text{куб. } \text{UO}_{2+x}$ $a=5,41 \text{ Å}$	

Хукстра, Зигель и Черпин [181] при давлении 30—40 кбар в интервале 500—1400°С из смеси UO_2 и U_3O_8 синтезировали моноклинную фазу $\text{UO}_{2,37\pm 0,02}$ с параметрами ячейки $a=5,378 \text{ Å}$, $b=5,559 \text{ Å}$, $c=5,378 \text{ Å}$ и $\beta=90^\circ 29'$; плотность 11,34 г/см³. Эта фаза, возможно, идентична низкотемпературной $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$.

По данным Л. М. Ковбы [132, 133], окисел $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ ($c/a < 1$) представляет собой смесь $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ и UO_2 . Существование окислов $\gamma\text{-U}_3\text{O}_7$ ($c/a=1,027 \div 1,032$) и $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ ($c/a=1,013 \div 1,020$) подтверждается. Кроме них установлена новая фаза — $\delta\text{-U}_3\text{O}_7$ — состава $\text{UO}_{2,35-2,39}$, структурно близкая тетрагональным окислам, но имеющая ромбическую субъячейку с параметрами $a=3,810 \text{ Å}$, $b=3,783 \text{ Å}$, $c=5,549 \text{ Å}$. Отмечено [98а], что окисел $\delta\text{-U}_3\text{O}_7$ идентичен окислу U_8O_{19} ($\text{UO}_{2,375}$); параметр этой фазы дан в табл. 9.

Окислы типа U_3O_7 стабильны при высоком давлении и могут быть обнаружены в таких условиях даже в продуктах термического разложения закиси-окиси. При распаде $\gamma\text{-U}_3\text{O}_7$ около 700°К образуется $\text{U}_8\text{O}_{21-2}$ и $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$, но не U_4O_9 . При взаимодействии UO_2 и U_3O_8 при 300—400°С тетрагональные фазы* не возникают — образуются U_4O_9 и U_8O_{21} [132]. Известны и другие превращения для тетрагональных окислов, например,

* Обозначения тетрагональных окислов Л. М. Ковбы отличаются от приведенных в табл. 11 (идентификация по c/a).

в запаянной трубке $\text{UO}_{2,40} \xrightleftharpoons[300^\circ]{470^\circ} \text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ [170]; $\gamma_1 \xrightarrow{420^\circ} \gamma_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ [176]; $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow \gamma_3$ [91] при $420\text{--}460^\circ\text{C}$.

Тетрагональные окислы обнаружены Гаравелли [182] в рудах. Среди изученных на дифрактометре 12 проб настурана из альпийских месторождений часть показала колебания пара-

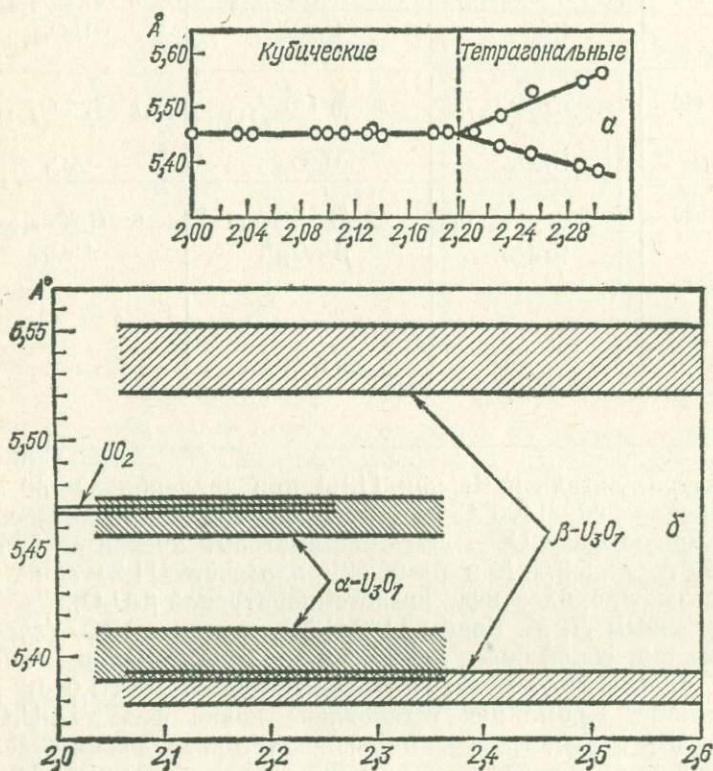


Рис. 19. Изменение параметров тетрагональных окислов урана в процессе нагревания (окисление UO_2). Верхняя схема по [170], нижняя — по [180].

метра кубической решетки от 5,437 Å ($\text{O/U}=2,24$), до 5,471 Å ($\text{O/U}=2,00$). Две пробы обнаружили тетрагональную симметрию: в одном случае $a_0=5,437$ Å, $c_0=5,475$ Å; в другом — $a_0=5,428$ Å, $c_0=5,485$ Å. В других пробах наблюдается постепенный переход от кубической фазы к тетрагональной.

При нагревании в герметических условиях до 1000°C появляется фаза с кубической решеткой, параметр которой меняется в зависимости от степени окисления руды. При наличии тетра-

гональной фазы возникает U_3O_8 в количестве, возрастающем по мере увеличения c/a ; кроме того, появилось значительное количество UO_{2+x} с $a_0=5,44$ Å. Высказано предположение, что подобные настураны образовались в процессе диагенеза из металлоорганических комплексов.

β-Фаза — окисел урана U_4O_9

В 1949 г. Альберман и Андерсон [170] установили, что окисел состава $UO_{2,20}$ при нагревании диспропорционирует на стехиометрическую UO_2 и окисел, близкий по составу к $UO_{2,2}$ ($\beta-UO_{2,2}$). Геринг и Перо [92] подтвердили предположение о метастабильности UO_{2+x} и определили β-фазу как соединение $\beta-UO_{2,25}(U_4O_9)$.

Область гомогенности U_4O_{9-y} колеблется в пределах $(O/U)=2,235\div 2,245$ при комнатной температуре с изменением параметра a_0 от 5,443 до 5,440 Å и от 2,235 до 2,240 при 1100°С [183]. Верхняя граница области гомогенности U_4O_{9+x} при 700°С — 2,257 Å, при 1000°С — 2,260 Å [132]. Параметр решетки по мере нагревания изменяется с 5,4411 Å при 20°С до 5,4397 Å при 86°С, а затем линейно увеличивается до 5,492 Å при 900°С (состав $UO_{2,24}$) [145].

Согласно Б. Бельбох и др. [184, 185], параметр решетки U_4O_9 должен быть учетверен: $a=4\times a_0=21,772$ Å, пространственная группа $I43d$. Ячейка содержит 256 атомов урана, 512 атомов нормального кислорода и 64 дополнительных атома кислорода, распределенных в 256 возможных промежуточных положениях элементарной ячейки. Получены [186, 187] данные о существовании U_4O_9 в виде двух полиморфных модификаций: при 65°С ромбоэдрическая ячейка ($a=n\times a_0=n\times 5,4438$ Å, $\alpha=90,0780$) переходит в кубическую; высказано предположение о существовании переходов порядок — беспорядок: $U_4O_9\rightarrow UO_{2,24}$. Отражения от сверхячейки U_4O_9 найдены и другими исследователями [188, 189]; ее параметр до 120°С $a=5,43\times 8=43,44$ Å.

Способы упорядоченности кислорода в U_4O_9 неоднократно обсуждались*, но окончательно не установлены. Не исключено, что внедренный кислород изменил валентность части атомов урана. Обнаружены [190] признаки присутствия U^{5+} (помимо U^{4+}).

Металлографическое изучение [191] компактных окислов урана, нагретых до высокой температуры и закаленных, показало, что гомогенная фаза U_4O_{9-y} существует при комнатной температуре до состава $UO_{2,22}$. Ниже этого состава (до $UO_{2,006}$) в шлифах можно видеть смесь двух фаз — U_4O_9 и UO_2 . Картина срастаний фаз показывает все стадии распада и замещения UO_{2+x} . Вначале появляются пластинки U_4O_9 , ориентиро-

* Этот вопрос подробно изложен Е. А. Войтеховой [134].

ванные в зернах UO_{2+x} по (111), затем пластинки разрастаются и срстаются друг с другом, образуя последовательно решетчатые, прожилковые, «раскрошенные» и реликтовые структуры. На границе фаз возникают поры за счет увеличения плотности. Когерентные зародыши и дендритные иглы U_4O_9 в UO_2 изучены также под электронным микроскопом [192, 193].

Отличительная черта U_4O_9 — высокая плотность, превышающая плотность двуокиси: измеренная — $11,3 \pm 0,2$ г/см³ [175], теоретическая — $11,05$ г/см³; по другим данным [145] соответственно $11,159$ и $11,297$ г/см³.

Крупные кристаллы получают при электролизе в расплаве солей. Обособленные ромбы «псевдокубической» U_4O_9 [89, 194], по-видимому, являются псевдоморфозами по U_3O_8 .

В природе кубические окислы урана с $a_0 = 5,43 \div 5,44$ Å широко распространены и, возможно, некоторые из них содержали кислород в первоначально упорядоченном состоянии [89]. Окислы с $a_0 = 5,44$ Å находят в битумах [196], они также были получены [197] при взаимодействии раствора уранила с битуминозной породой в гидротермальных условиях. Уранинит ($a_0 = 5,48$ Å) и настуран ($a_0 = 5,47$ Å) в процессе нагревания (6 ч) в автоклаве при $600^\circ C$ и 1000 атм в 10%-ном растворе Na_2CO_3 и $NaCl$ изменили свой параметр на $a_0 = 5,44$ Å за счет выхода свинца из решетки [198]. Фаза UO_{2+x} с параметром $a_0 = 5,43$ Å наиболее устойчива при растворении смолки, имеет высокую твердость и рассматривается [199] как возможный природный аналог U_4O_9 .

Кубические окислы $UO_{2\pm x}$

Эта группа окислов урана включает двуокись UO_2 , твердые растворы кислорода в двуокиси UO_{2+x} и окислы с избытком урана $UO_{2-x}(U_{1+x}O_2)$. Двуокись урана — один из видов ядерного горючего — изучена довольно подробно [129]. Сведения об UO_{2-x} противоречивы.

Двуокись урана имеет структуру флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Ионы урана лежат в центре кубической ячейки (см. рис. 17, B) с параметром $a_0 = 5,47$ Å ($5,4690 \pm \pm 0,0001$) и идеальным составом 4 (UO_2). Радиус иона O^{2-} в ячейке $1,37$ Å, в то время как радиус иона U^{4+} равен 1 Å, поэтому в решетке осуществляется контакт между анионами. Предполагается [200], что связь между атомами кислорода и урана в UO_2 на 63% ионная; в нестехиометрической UO_{2+x} ковалентность возрастает* с увеличением значения x .

Двуокись почти всегда содержит избыточный кислород, и ее обычная формула UO_{2+x} ($x > 0,01$). По мере увеличения количе-

* По данным работы [195], радиус иона O^{2-} составляет $1,40$ Å, U^{4+} — $1,01$ Å в восьмерной координации, U^{6+} — $0,80$ Å, U^{5+} — $0,87$ Å; на долю ионной связи для окисла U^{6+} приходится 67,6, для окисла U^{5+} — 61,6%.

ства избыточного кислорода в решетке окисла ячейка сжимается, согласно Перно, до $a_x = 5,4690 - 0,12x$. Количество кислорода в решетке возрастает с повышением температуры. При 150°C получен окисел $\text{UO}_{2,34}$ плотностью $11,05 \text{ г/см}^3$ с параметром $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ [174], но считают, что обычно состав твердого раствора не превышает $\text{UO}_{2,20}$. Предположение о том, что фаза $\text{UO}_{2,12}$ соответствует стехиометрическому окислу U_8O_{11} с $a_0 = 5,456 \text{ \AA}$ [97], вызвало возражения [98].

Среди нестехиометрической UO_{2+x} с кубической гранцентрированной решеткой особое место занимает фаза с $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$. Она образуется при окислении тетрагональной фазы совместно с U_3O_8 при температуре около 850°C [201], в процессе обработки уранилкарбонатных растворов водородом при $100-150^\circ\text{C}$ [202], при восстановлении сероводородом растворов сульфата уранила и аммоний-уранилкарбоната [150] и т. д. Судя по параметру решетки, окисел должен иметь состав $\text{UO}_{2,6\pm x}$, т. е. он является кубическим аналогом U_5O_{13} или U_8O_{21} .

Двуокись имеет расчетную плотность $10,96 \text{ г/см}^3$ и экспериментальную $10,0-11,0$. Цвет UO_2 зависит при прочих равных условиях от размера частиц (в мкм) [129]:

черный	— 0,05;	темно-коричневый	— 0,8;
светло-коричневый	— 0,1;	красно-коричневый	— 1,0;
коричневый	— 0,3;	крово-красный	— 10,0.

Получена [97] желтая двуокись. Черный цвет обычно связывается с окислением. Двуокись изотропна; показатель преломления $n = 2,35$ (литиевый свет). ИК-спектр поглощения в интервале $2-16 \text{ мкм}$ показывает лишь следы воды.

Форма индивидов UO_2 : изометрические кристаллы с гранями (в порядке уменьшения важности форм) $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$, $\{331\}$ [203], двойники, шары, иглы, пластинки, зерна. Агрегаты: губчатые массы, рыхлые осадки, сферолитовые агрегаты и друзы кристаллов. Кристаллы до 12 мм с блестящими округлыми гранями получены из пара при температуре выше 1000°C [204]. Размер зерен зависит не столько от способа получения, сколько от температуры. При 350°C кристаллиты имеют 200 \AA в поперечнике, при 800°C — более 1000 \AA [205]. Псевдоморфозы по игольчатым кристаллам U_3O_8 [202], по кристаллам $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [206].

Кристаллы UO_2 имеют отчетливую спайность по (111) [210], микротвердость $610-810 \text{ кг/мм}^2$ [141]. Примесные ионы или большие посторонние включения в UO_{2+x} приводят к дефектам Френкеля в кислородной ячейке, что может служить причиной линейных дислокаций [200, 211]. Линейные дислокации в плоскостях (001) UO_2 могут быть двух видов: 1) избыточный полуслой заканчивается ионом урана (ион А на рис. 20, а); 2) ион А отсутствует и избыточный полуслой заканчивается двумя ионами кислорода (рис. 20, в). Первый характерен для

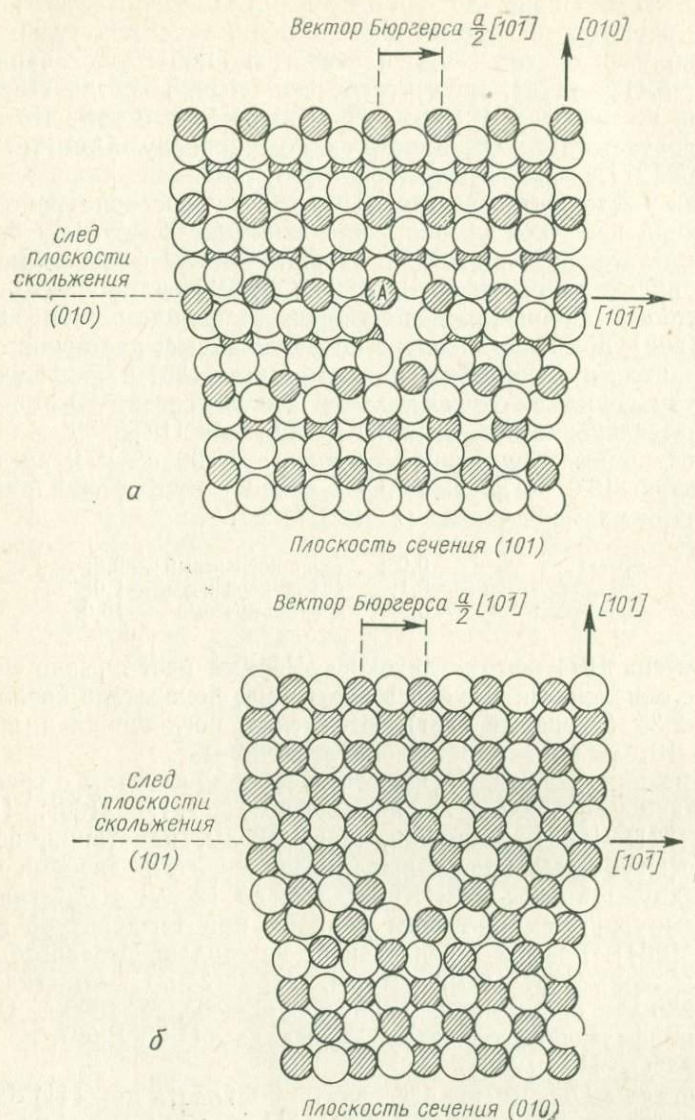


Рис. 20. Дислокации в решетке UO_2 [200]. Сечение (на уровне $a/2$) линейных дислокаций, имеющих направление $\langle 110 \rangle$ и лежащих в плоскости (110)—а и (100)—б решетки UO_2 . Дислокационная линия расположена вдоль [010]—а и [101]—б. Светлыми кружками обозначены ионы кислорода, заштрихованными — ионы урана.

Смещение последовательности: а — ABCB в [010] и б — ABAВ в [101].

отношения O/U, рост зерен UO_{2+x} может происходить при более низких температурах, чем UO_2 . В образце состава $UO_{2.15}$ при облучении зафиксированы интенсивный рост зерен с образованием трещин и в 100—200 раз большее количество выделившихся газообразных продуктов деления, чем для UO_2 [212].

О достехиометрических фазах UO_{2-x} сообщается мало. Индивидуализированное соединение U_4O_7 ($UO_{1.75}$) практически не изучено. Известно [76], что оно имеет гранецентрированную кубическую решетку и может сосуществовать с обычной UO_2 . Параметр решетки UO_{2-x} при нагревании смеси урана и UO_2 до $2000^\circ C$ достигает 5,481 Å за счет внедрения урана в поры кислородного каркаса UO_2 [167]. По новым данным [134], в системе U— UO_2 единственная промежуточная фаза при $2470^\circ C$ имеет состав, близкий $UO_{1.6}$; она представляет собой твердый раствор урана в UO_2 .

Обычный способ получения UO_2 — высокотемпературное восстановление U_3O_8 , UO_3 и ее гидратов или солей уранила при более низкой температуре. Крупные кристаллы получают при электролизе [203] и при гидротермальном синтезе [114]. Кубические фазы UO_{2+x} — основные окислы урана в природе [84]. Предположение [87] о существовании U_4O_7 в природе не подтверждено, но можно допустить образование соединения, близкого $(U, Pb)_4O_7$, за счет радиоактивного распада урана древних уранинитов.

Глава 4

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ УРАНА

Высшие окислы урана UO_3 и U_3O_8 под воздействием водорода, окиси углерода, аммиака и метана при повышенной температуре восстанавливаются до UO_2 и иных промежуточных окислов. При этом выявляются ступенчатость восстановления, образование псевдоморфоз UO_2 по U_3O_{8-y} и некоторые другие явления, данные о которых содействуют пониманию механизма природных процессов. Основу главы составляют работы, связанные с решением минералогических вопросов [117, 137, 213, 214]. Обширные сведения о термодинамике и кинетике восстановления окислов урана приведены в работах [124—128, 215].

Ступенчатость восстановления окислов урана

В процессе газового восстановления окислов выделяются [216] три последовательные стадии: адсорбция на поверхности окисла газа-восстановителя; соединение с кислородом кристаллической решетки адсорбированных молекул и кристаллохимические превращения, десорбция продуктов реакции. Для восста-

новления характерны ступенчатый во времени и зональный в пространстве механизмы. Отдельные зоны соответствуют ступеням процесса восстановления и могут быть выявлены микроскопически и рентгенографически. Процесс восстановления происходит на границе раздела фаз, где могут сосуществовать более окисленная фаза с минимальным количеством кислорода и образующаяся менее окисленная фаза с максимальным количеством кислорода. Продвижение границы новой фазы идет от внешнего слоя в глубь кристаллического зерна [217].

При восстановлении могут образовываться сосуществующие фазы, не взаимодействующие ни между собой, ни с исходным материалом [218].

Установлено [215], что диссоциация окислов урана не оказывает * заметного влияния на восстановление газами, поскольку процесс восстановления идет с достаточной полнотой и скоростью при температуре, которая на 80—250° ниже температуры начала диссоциации в вакууме. До 500° С установлены следующие ступени восстановления UO_3 [219—225].

1. Восстановление $UO_3 \rightarrow UO_{2,92}$ происходит без образования новой фазы; при составе $UO_{2,67}$ возникает фаза U_3O_8 . Кристаллохимическое превращение UO_3 в U_3O_8 развивается автокаталитически за счет расширения поверхности раздела фаз в результате образования новых зародышей [221] и разницы в электронной проводимости UO_3 и U_3O_8 [219].

2. Восстановление $U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-y}$ ($UO_{2,6\pm x}$, т. е. U_5O_{13} или U_8O_{21}) протекает с затухающей скоростью, так как число активных центров, достигнув определенного значения, уже не возрастает [223]. Методом электронной дифракции установлено [227], что при восстановлении $U_3O_8 \rightarrow U_3O_{8-y}$ происходит нарушение в порядке расположения плотноупакованных плоскостей **. Для U_3O_8 в чередовании урановых плоских сеток U^{6+} и U^{5+} (или U^{4+}) обнаружена ритмичность: $\dots - U^{6+} - U^{5+} - U^{5+} - U^{6+} - U^{5+} - U^{5+} - \dots$. При восстановлении эта ритмичность нарушается: появляются дополнительные слои U^{5+} (U^{4+}) вместо слоев U^{6+} ; возникает новая ритмичность: $\dots - U^{6+} - U^{5+} - U^{5+} - U^{5+} - U^{6+} - \dots$.

3. Образование U_3O_7 ($UO_{2,6\pm x} \rightarrow UO_{2,36\pm x}$) [220]. U_3O_7 получен Муратом и др. (цит. по [136]) при восстановлении U_3O_8 водородом. Вместе с тем утверждается [134], что тетрагональные окислы никогда не образуются при восстановлении.

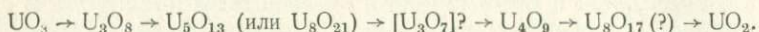
4. Восстановление $UO_{2,6-x_{\max}} \rightarrow UO_{2,25}$ развивается с постоянной скоростью, прямо пропорциональной давлению восстановителя [221].

* Восстановление может начинаться с быстрого разложения трехоксида урана, сопровождающегося выделением кислорода [226].

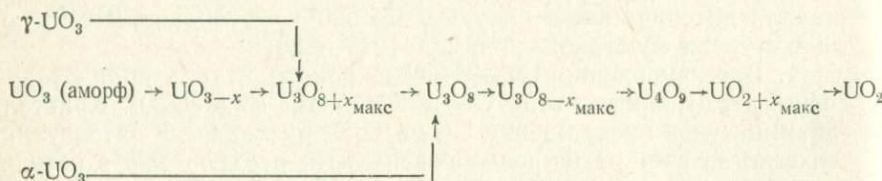
** По мнению Робинса [155], полученная Сато [227] картина электронной дифракции объясняется не нарушением порядка в расположении плоских сеток, а процессами двойникования.

5. Восстановление $U_4O_9 \rightarrow UO_{2+x}$ проходит в диффузионном режиме [223]. Трансформация U_4O_9 в UO_{2+x} происходит на поверхности раздела фаз [228].

Сводная схема фазовых превращений при восстановлении аморфной UO_3 с учетом результатов работ [97, 133]:



В зависимости от условий восстановления и модификаций UO_3 этот ряд сокращается. Образование U_2O_5 при сухом восстановлении U_3O_8 водородом маловероятно, так как восстановление начинается при $360^\circ C$, т. е. выше верхней границы устойчивости пятиоксида [166]. Тетрагональная U_3O_7 метастабильна и не фиксируется при восстановлении. Вместе с тем экспериментально установлены промежуточные соединения, характеризующие последовательную потерю кислорода [215]:



Устойчивость к восстановлению газами окислов урана возрастает от UO_3 к UO_2 , причем схема восстановления не зависит от природы газа-восстановителя.

На скорость восстановления оказывают влияние примеси. Это проявляется, например, при восстановлении уранатов [229]. Установлено [219], что при восстановлении UO_3 небольшие добавки ZnO и TiO_2 (полупроводников с электронной проводимостью) ускоряют, а $UO_{2,04}$ (полупроводник с дырочной проводимостью, поглотитель свободных электронов) замедляет процесс восстановления. Присутствие небольших количеств HF в водороде также замедляет реакцию восстановления UO_3 . Механизм этого торможения не ясен [126]: может быть, HF играет роль замедлителя реакции подобно H_2O и CO_2 [216]. Ионы фтора оказывают тормозящее действие и на восстановление в гидротермальных условиях. При восстановлении солей уранила сероводородом в карбонатном растворе добавка NaF (так же как $NaCl$) улучшает кристаллизацию UO_2 [230].

Восстановление компактной U_3O_8

По данным Сато [231], при восстановлении U_3O_8 водородом зародыши UO_2 образуются на поверхности частиц. Металлографическое изучение продуктов восстановления [214] подтвердило данные [133] о существовании промежуточных фаз. Идентифи-

кация фаз под микроскопом проводилась путем сравнения с эталонами (см. табл. 6).

Компактные таблетки U_3O_8 прокаливали на воздухе при $1000^\circ C$ в течение 2 ч, затем все таблетки серии прокаливали в токе водорода при $500^\circ C$ в течение 4 ч. После этого первую таблетку (Д-2) охлаждали для исследования под микроскопом, в то время как другие продолжали прокалывать (табл. 12).

Исходная U_3O_8 сложена плотным тонкозернистым (1—3 мкм) агрегатом, разбитым на блоки сетью прожилков, насыщенных иглами U_3O_{8-y} (рис. 22, а) *, пространство между которыми местами выполнено сильно анизотропной желтой фазой. В зернистой U_3O_8 различимы участки с общей ориентировкой игл U_3O_{8-y} . Такие участки U_3O_8 в момент образования в них зародышей U_3O_{8-y} были монокристаллами, но перешли при охлаждении в зернистый агрегат, возможно, в связи с известными [233] (α — β)-переходами. Общая ориентировка игл U_3O_{8-y} в пределах контуров докристаллизованных кристаллов U_3O_8 показывает, что зародыши новой фазы возникали эндотаксиально. Желтая фаза не диагностирована рентгенографически. Допуская диспропорционирование U_3O_8 , например, по схеме $2 U_3O_8 \rightarrow U_5O_{13} + UO_3$, можно думать, что она принадлежит к UO_3 .

Восстановление U_3O_8 в токе водорода ведет к резкому увеличению числа бластокристаллов U_3O_{8-y} . По параметрам решетки фаза U_3O_{8-y} идентична окислу $U_8O_{21\pm x}$. Это согласуется с данными Л. М. Ковбы [133], согласно которым при восстановлении U_3O_8 водородом неизменно проявляется последовательность



Начиная с состава $UO_{2,59}$ в таблетках появляются зернистые скопления псевдоморфоз оранжево-желтой кубической фазы UO_{2+x} по U_8O_{21} . По мере восстановления ее параметр a_0 изменяется от 5,4662 до 5,4698 Å (см. табл. 12). Встречаются кристаллы и частично восстановленной U_8O_{21-y} . В них вначале появляются тончайшие слои новых фаз, менее, но с различной интенсивностью травящихся азотной кислотой. Это объясняется тем, что в одном кристалле одновременно присутствует несколько фаз типа U_5O_{13} (см. табл. 9). Слои толщиной в тысячи ангстрем ориентированы в призматических кристаллах U_8O_{21-y} параллельно (001) (рис. 23). При более интенсивном развитии новой фазы в кристаллах U_8O_{21} появляются редкие тончайшие трещинки усадки параллельно (001), которые резко расширяются при восстановлении до UO_2 . Ориентировка слоев новой фазы

* Образование фазы U_3O_{8-y} связано здесь с потерей кислорода при прокаливании, заметной уже при 450 — $500^\circ C$ [232].

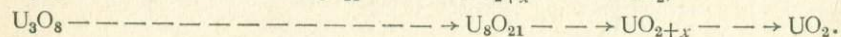
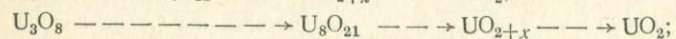
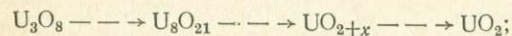
Фазовый состав продуктов восстановления

Номер опыта	Номер образца	O/U	Фазовый состав, по данным рентгенометрического анализа
	Исходный	2,67	U ₃ O ₈
1	Д-2	2,59	U ₃ O _{8-y}
	Д-4 {	2,50	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
		2,45	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
	Д-6	2,39	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
	Д-8	2,26	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
Д-10	2,00	UO ₂	
2	Д-3	2,50	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
	Д-7	2,26	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
	Д-9	2,07	U ₃ O _{8-y} ; UO _{2+x}
	Д-11	2,00	UO ₂

подтверждает представление [227] о механизме восстановления U₃O₈ путем увеличения плоских сеток из U⁵⁺(U⁴⁺) за счет сеток U⁶⁺.

Кубическая UO_{2+x} образуется в ограниченных участках таблеток U₃O₈, но развивается только по кристаллам U₈O₂₁. Местами такие участки имеют форму сфер равномернозернистого агрегата псевдоморфоз UO_{2+x} по U₈O₂₁, сцементированных «желтой фазой» (см. рис. 22, б). Для всех псевдоморфоз характерны грубые трещины усадки параллельно (001) (см. рис. 23, б), составляющие, судя по замерам площади микрофотографий весовым методом, 24—25%.

Таким образом, замещению закиси-окиси урана двуокисью в токе водорода при 500—600°С предшествуют эндотаксиальное образование зародышей и рост новой фазы U₈O₂₁. Ее образование в новых участках происходит одновременно с превращением ранее возникшей промежуточной фазы в UO_{2+x}:

U₃O₈ в атмосфере водорода [214]

Параметры, Å			Условия прокаливания в атмосфере водорода		
a ₀	b ₀	c ₀	температура, °С	время нагрева, ч	
				при данной температуре	общее
6,72	3,99	4,14	—	—	—
6,74	3,96	4,14	500	4	4
5,4662	—	—	550	1	5
5,4670	—	—	550	2	6
5,4660	—	—	600	1,5	7,5
5,4674	—	—	600	3,5	9,5
5,4698	—	—	600	6,5	12,5
5,4662	—	—	550	1	2
He опр.	—	—	600	1,2	3,2
5,4680	—	—	600	2,5	4,5
He опр.	—	—	600	4,5	6,5

Эндотаксия превращений U₃O₈ ⇌ UO_{2+x}

Псевдоморфозы UO₂ по U₈O₂₁ (см. рис. 23) с трещинами усадки, параллельными (001), показывают на возможность проявления эндотаксии при переходах U₃O₈ → U₈O₂₁ → UO₂. При восстановлении в растворах по плоскогранным игольчатым кристаллам U₃O₈ образуются псевдоморфозы U₄O₉, а затем UO_{2+x}, имеющие зазубренные очертания [234]. Закономерное расположение зубцов, возможно, показывает на существование эпитаксии*. Электронная микроскопия показала [236], что включения кубической фазы в блостокристаллах U₃O₈ прокаленного настурана имеют регулярную ориентировку. Эндотаксия проявляется и в обратных переходах: UO_{2+x} → U₃O₈ (см. гл. 6).

К дополнительным доводам в пользу эндотаксии переходов U₃O₈ ⇌ UO₂ относятся факты унаследованности величины частиц

* Эпитаксия — ориентированное нарастание кристаллических веществ; эндотаксия — ориентированное выделение в объеме, внутри кристаллических тел в результате фазовых превращений и пр. [238].

и плотности закиси-окиси образующейся по ней двуокисью [125, 235].

Эндотаксиальное превращение U_3O_8 в U_4O_9 или UO_2 возможно при ориентационном и размерном соответствии их решеток [237]. Такое соответствие достигается, когда плоскость (111) кубической решетки образующихся зародышей UO_2 будет ориентирована в ромбической решетке U_3O_8 параллельно (001). В плоскости (111) кубической решетки атомы урана расположены в вершинах и в центре сторон равностороннего треугольника, стороны которого для ячейки UO_2 с $a_0 = 5,47 \text{ \AA}$ равны $7,74 \text{ \AA}$. Аналогичное расположение имеют атомы урана (6 из 12 в ячейке $U_{12}O_{32}$) в плоскости (001) решетки U_3O_8 , где основание равнобедренного треугольника равно $2/3 b$ ($b = 11,90 \text{ \AA}$ [144]), т. е. $7,96 \text{ \AA}$ (см. рис. 17), а при температуре $200\text{--}250^\circ \text{C}$, что соответствует температуре гидротермального образования настурана, равно $7,90 \text{ \AA}$ [145]. Стороны треугольника равны $7,81 \text{ \AA}$, а при $205^\circ\text{--}7,84 \text{ \AA}$. Наибольшие различия в размерах «урановых» треугольников при 205°C не превышают $0,16 \text{ \AA}$.

Атомы урана элементарной ячейки U_3O_8 ($U_{12}O_{32}$) образуют в плоскости (001) две сетки с координатами $z = 1/4$ и $z = 3/4$ [153], следовательно, расстояние между плоскими сетками урана $1/2 z = 2,07 \text{ \AA}$. Расстояние между плоскими сетками урана в элементарной ячейке UO_2 в плоскости (111) равно $3,13 \text{ \AA}$. Таким образом, при переходе $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$ в качестве основы используется одна из двух «урановых» плоскостей U_3O_8 , а зародыши UO_{2+x} будут двумерными.

Эндотаксия должна проявляться и при переходе $U_3O_8 \rightarrow U_4O_9$, так как атомы урана в U_4O_9 и UO_2 расположены аналогично, а стороны «уранового» треугольника ячейки с $a_0 = 5,44 \text{ \AA}$ равны $7,69 \text{ \AA}$. Эндотаксия возможна и при проявлении промежуточной метастабильной тетрагональной фазы типа U_3O_7 . При переходе, например, $U_3O_8 \rightarrow \alpha\text{-}U_3O_7$ с параметрами $\alpha\text{-}U_3O_7$ (при 210°C), $a_0 = 5,47 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,407 \text{ \AA}$ [180] образуется равнобедренный урановый треугольник со сторонами $7,69 \text{ \AA}$ и основанием $7,74 \text{ \AA}$.

При образовании U_4O_9 или UO_{2+x} по U_3O_8 призматический кристалл с ромбической решеткой в итоге превращается в кристалл с кубической решеткой, удлиненный перпендикулярно (111). Представление об эндотаксии замещения $U_3O_8\text{--}UO_2$ привлекалось для объяснения генезиса сферолитов настурана [213]. Лауэграммы упорядоченных сферолитов настурана показали, что волокон UO_{2+x} вытянуты перпендикулярно (111) [63]. На основе обратной зависимости между габитусом кристаллов и формой элементарных ячеек [240, 239] по размерам элементарной ячейки U_3O_8 [см. табл. 8] можно говорить о вытянутости волокон U_3O_8 перпендикулярно [001]. В сферолитах с радиусом обычно совпадает наименьший параметр элементарной ячейки [241]. С изложенных позиций, ориентировка волокон

UO_{2+x} в настуранах может быть вызвана первичной ориентировкой волокон U_3O_8 .

Первичное образование волокон, вытянутых перпендикулярно (001), согласуется с законами строения и роста сферолитов, если исходить из представлений А. В. Шубникова [242], по мнению которого образование сферолитов происходит путем расщепления растущих кристаллов по плоскости наилучшей спайности. У кристаллов U_3O_8 спайность по (120) и (100), т. е. образование сферолитов путем расщепления волокон, ориентированных перпендикулярно (001), реально.

Предположение об эндотаксиальных превращениях $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ в настуранах стимулировало поиск первичных фаз при микроскопическом изучении. До сих пор, однако, существование среди них U_3O_8 подтвердить однозначно не удалось.

Глава 5

ОКИСЛЕНИЕ ОКИСЛОВ УРАНА

Диффузия кислорода в решетку UO_2

Окисление двуокиси урана на воздухе или в атмосфере кислорода [176, 178] начинается с адсорбции кислорода на поверхности зерен. Кислород, который входит в решетку UO_2 , в результате диффузии занимает промежуточные участки на ребрах $\left(\frac{1}{2}00\right)$ и в центре $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ элементарной ячейки. При заполнении всех этих промежутков элементарная ячейка может дойти до состава UO_3 , но фактически при сравнительно низких температурах предел насыщения не превышает $UO_{2,30}$ [170]. При дальнейшем заполнении промежутков образуется тетрагональная фаза.

Предполагается [85, 174], что вхождение ионов кислорода в решетку UO_2 , сопровождающееся сжатием решетки, возможно лишь при окислении $U^{4+} \rightarrow U^{6+}(U^{5+})$, т. е. в результате уменьшения радиусов ионов урана (см. сноску к стр. 56).

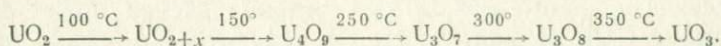
По данным электронной дифракции монокристаллических пленок двуокиси с избыточным кислородом ($UO_{2,19}$), этот кислород образует группы из трех близко расположенных атомов, не лежащих точно в положении $\left(\frac{1}{2}00\right)$ [188]. Е. С. Макаров и др. [243] установили, что шестивалентный уран в природной $UO_{2,33}$, имеющей примитивную кубическую решетку, находится в виде уранильных групп UO_2^{2+} . Количество избыточных атомов кислорода должно соответствовать числу уранильных групп ($UO_3 = UO_2^{2+} \cdot O^{2-}$). Скопления трех атомов кислорода приуроче-

ны к U^{6+} , причем два из них входят в уранильную группу, а один находится в октаэдрических пустотах между атомами урана.

Считается, что изменение на основе флюоритовой решетки UO_2 имеет лишь количественный характер. Однако данные Бельбох (для U_4O_9) и Е. С. Макарова (для $UO_{2,33}$) показали, что рост количества избыточного кислорода в решетке UO_{2+x} сопровождается качественными изменениями. В кубической гранцентрированной решетке при определенных условиях возникает надструктура (U_4O_9), а в природных окислах образуется примитивная разупорядоченная решетка.

Второй путь окисления характеризуется образованием серии промежуточных фаз. Уже при комнатной температуре кристаллы двуоксида урана покрыты пленкой UO_3 [180]. При высокотемпературном окислении вокруг зерен UO_2 образуются пленки U_4O_9 , U_3O_7 или зародыши U_3O_8 . Толщина таких пленок рассчитана: например, если куб UO_2 с длиной ребра 1500 Å покрыт пленкой U_3O_7 , ее толщина на двухфазной $UO_{2,07}$ (суммарный состав) равна 80 Å, а для $UO_{2,20}$ — 210 Å.

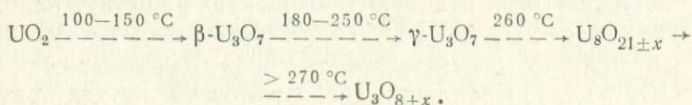
Образование того или иного окисла в качестве поверхностной пленки на UO_2 зависит от температуры окисления и давления кислорода. Конечным продуктом окисления до 175°С будет U_4O_9 [245]. Тетрагональный U_3O_7 возникает за счет окисления UO_2 при 200—250°С [173]. Рост ромбической фазы U_3O_{8-x} происходит при более высокой температуре (260—300°С) [170]. Существует полная смесимость $U_3O_8-UO_3$ [246], и закись-окись урана может быть окислена до трехоксида. Полный ряд последовательного возникновения промежуточных фаз при высокотемпературном окислении имеет вид:



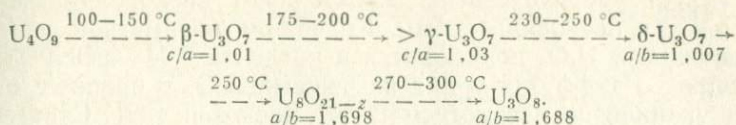
Поскольку зерна U_4O_9 в аншлифах травятся значительно слабее UO_2 [191], удастся установить все стадии перехода $UO_2 \rightarrow U_4O_9$ (см. гл. 3). Вростки U_4O_9 в плоскости (111) зерна UO_2 практически не протравливаются, в то время как вростки U_4O_9 в плоскости (100) слабо темнеют. Это показывает, что замещение β -фазой двуоксида происходит эндотаксиально, т. е. вростки U_4O_9 сохраняют ориентировку зерен UO_2 .

В некоторых экспериментах U_4O_9 не устанавливается, и единственной промежуточной фазой при окислении UO_2 в U_3O_8 (160—350°С) служит тетрагональный окисел $UO_{2,34 \pm 0,03}$ [212].

При окислении UO_2 не обнаружены также UO_{2+x} и $\alpha=U_3O_7$ [133]:



Среди продуктов окисления U_4O_9 устанавливается [130] ромбическая фаза — $\delta-U_3O_7$:



Образование тетрагональной фазы при окислении не сопровождается изменением параметра решетки исходной двуокиси [180]. Тетрагональный окисел U_3O_7 появляется на двуокиси в качестве промежуточной пленки даже при комнатной температуре [247], поэтому участие его в составе природных окислов вероятно. Имеются данные, показывающие, что окисел урана $U_yTh_{1-y}O_{2+x}$ сохраняет структуру UO_2 до состава, при котором должна существовать тетрагональная фаза. Возможно, в связи с трудностями образования U_3O_7 в торийсодержащих уранинитах из пегматитов [89] известный предел окисления уранинитов — $UO_{2,33}$.

Окисление UO_2 в интервале $230-275^\circ C$, начиная с состава $U_{2,25}$, приводит к образованию тетрагональной фазы с параметрами $a_0=5,41 \div 5,38 \text{ \AA}$ и $c_0=5,50 \div 5,55 \text{ \AA}$ [179]. По данным работы [180], окисление начинается с появления $\alpha-U_3O_7$ (деформация по оси c), а затем уже образуется $\beta-U_3O_7$, у которого a_0 близко по величине к c_0 $\alpha-U_3O_7$ (см. рис. 19). При эндотаксиальном образовании ядер разупорядоченной фазы путем трансформации тетрагональной ячейки в кубическую параметр кубического эквивалента, по-видимому, будет близок к $a_0=5,41 \div 5,38 \text{ \AA}$. Кубическая $UO_{2,34}$ имеет параметр $a_0=5,42 \text{ \AA}$. Возникают искажения контактирующих решеток; в тонком слое U_3O_7 понижается отношение c/a , и тетрагональная решетка приближается к кубической [178]. В таком виде ее очень трудно обнаружить среди природных окислов.

Поведение урана при окислении

По мнению Андерсона и др. [248], диффузионный вынос урана при окислении UO_2 не происходит, но диффузия кислорода внутрь решетки имеет место. В противоположность этому предполагается [91, 167] «статистическое» удаление атомов урана при окислении UO_2 (до образования тетрагонального слоя), что подтверждается снижением в процессе окисления при $120^\circ C$ плотности окислов до $10,5-10,7 \text{ г/см}^3$.

Увеличение плотности окислов урана до состава $UO_{2,25}$ (рис. 24) согласуется с предположением о внедрении в решетку UO_2 атомов кислорода. Далее плотность понижается и для состава $UO_{2,40}$ более всего соответствует соединению $U_{0,88}O_{2,12}$, где вакансии урана заняты атомами кислорода. Синтетические окислы, как это следует из графиков, начиная с состава $UO_{2,25}$

вплоть до $UO_{2,67}$, по-видимому, могут быть обозначены как $U_{4-y}O_{9+y}$ с упорядоченным избыточным кислородом и как $U_{1-y}O_{2,25+y}$ с неупорядоченным. Колебания параметров решетки окисляющейся U_4O_9 допускаются в пределах 5,44—5,42 Å [149].

Вопрос о диффузии урана из решетки UO_2 в процессе окисления уранинитов рассмотрен В. А. Леоновой [85]. Считается, что вхождение кислорода в решетку UO_2 маловероятно, поскольку

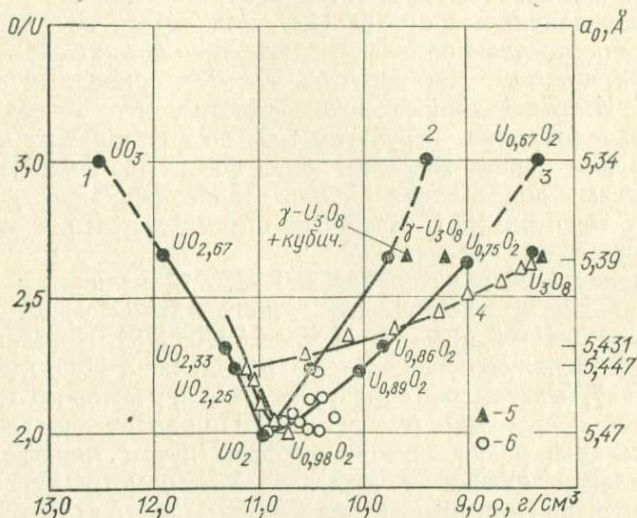


Рис. 24. Расчетная и экспериментальная плотность окислов урана в ряду UO_2-UO_3 , сопоставленная с дефектами решетки [149].

Расчетная плотность: 1 — внедрение кислорода; 2 — урановые вакансии, содержащие кислород; 3 — урановые вакансии. Экспериментальные плотности: 4—6 — по данным различных авторов.

ку такое вхождение сопровождается снижением устойчивости решетки уранинита, увеличением плотности и т. д. Но снижение устойчивости решетки, которое отражается в уменьшении твердости, например, фиксируется в уранинитах и настуранах [13]. Существуют и признаки увеличения плотности.

При анализе данных о плотности природных окислов урана предпочтительно использовать максимальные значения, так как они должны принадлежать наиболее чистым и наименее пористым образцам. На рис. 25 перенесены расчетные кривые и точки замеров с рис. 3 [85] и измеренные плотности синтетических окислов с рис. 1 [249]. Если соединить точки высших значений плотности природных окислов, полагая, что более низкие значения не что иное, как результат замещения урана элементами с более низким атомным весом, то получится кривая, сходная

с экспериментальной. Эта кривая может служить прямым указанием на внедрение атомов кислорода в ураниниты до состава $UO_{2,25}$ (дополнительное подтверждение существования U_4O_9 в природе).

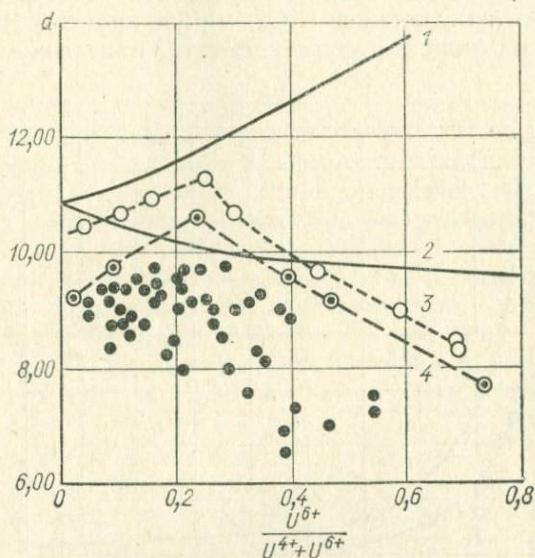


Рис. 25. Зависимость значений плотности природных и синтетических окислов урана [117]:

1 — плотность, рассчитанная с учетом вхождения добавочных атомов кислорода в решетку UO_{2+x} [85]; 2 — плотность, рассчитанная с учетом частичного выноса урана при постоянном содержании атомов кислорода — $U_{1-y}O_2$ [85]; 3 — плотность синтетических окислов урана [249]; 4 — максимальная плотность уранинита.

Окисление и размеры частиц

Тончайшая (50 Å) поверхностная пленка UO_3 предохраняет частицы UO_2 при низкой температуре от дальнейшего окисления [245]. Отсюда следует, однако, что при доступе воздуха к минералам зерна уранинита радиусом 50 Å окислятся и разрушатся. По-видимому, в каждом месторождении существует свой критический размер кристаллитов, ниже которого окислы урана станут неустойчивыми в рудных телах и будут окисляться на воздухе по мере их отработки. Заметное окисление двуокиси на воздухе при комнатной температуре начинается при уменьшении размера частиц ниже 0,1 мкм (рис. 26).

Температура окисления также зависит от размера частиц: крупные частицы UO_2 окисляются лишь при 120—250° С, мел-

кие частицы легко переходят в U_3O_7 при более низкой температуре [170, 206]. Термогравиметрия подтвердила эту закономерность: порошки с удельной поверхностью более $1 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют двухступенчатое окисление (до 340°C образуется U_3O_7 , при повышении температуры — U_3O_8); двуокись с удельной поверхностью $0,05 \text{ м}^2/\text{г}$ окисляется в U_3O_8 , минуя промежуточную фазу [250]. С другой стороны, двухступенчатое окисление само вызы-

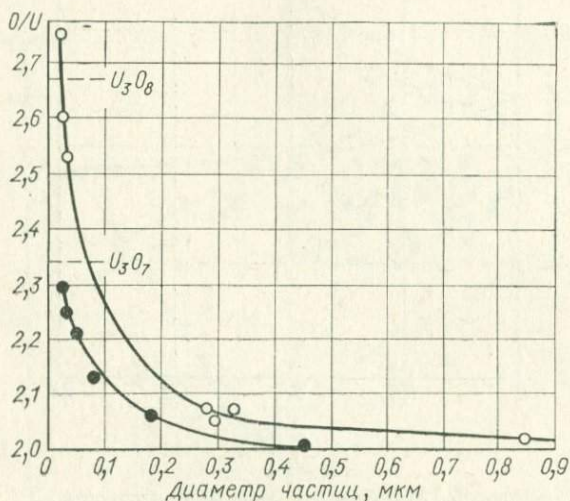


Рис. 26. Зависимость отношения O/U от величины частиц окислов урана (на воздухе), по данным различных авторов [129].

вает уменьшение кристаллитов и увеличение удельной поверхности за счет разламывания частиц в связи с резким уменьшением плотности [91, 179].

Для природных окислов Г. А. Сидоренко [84] установила, что диффузность дифракционных линий обусловлена в основном высокой степенью дисперсности кристаллитов, возрастающей с увеличением окисленности настурана. Величина кристаллитов настурана и черней с $(O/U)=2,5$ колеблется в пределах $150\text{—}300 \text{ \AA}$. Одновременно с уменьшением размеров кристаллитов уменьшается размер элементарной ячейки оксида: диффузные линии характерны для настуранов с параметром $a_0=5,38 \div 5,39 \text{ \AA}$. С увеличением степени окисленности и соответственно с уменьшением размеров кристаллитов снижается температура перехода UO_{2+x} настурана в U_3O_8 при прокаливании. Предполагается [73], что настураны более окислены, чем ураниниты, именно потому, что они тонкозернисты,

Механизм превращений

В общем случае противопоставление диффузии кислорода в решетку выносу урана из решетки при процессах окисления не оправдано. Внедрение кислорода в решетку окисла усиливает дефектность решетки и приводит к появлению дополнительных катионных вакансий, способствующих диффузии и выносу урана из окисла.

Прерывистость изменений связана с образованием стехиометрических метастабильных фаз. Метастабильные фазы в ряду U_4O_9 — U_3O_8 рассматриваются как полупроводники с избытком металла, обладающие электронной проводимостью [177]. Но в отмеченных соединениях электронная проводимость может существовать и без избытка урана в них. Как и для U_3O_8 , для промежуточных метастабильных фаз можно допустить существование урана с различной валентностью, что, с одной стороны, предопределяет их неустойчивость, а с другой — характерную для них электронную проводимость в связи с легкостью перехода электронов между разнозаряженными ионами урана [251].

Полагая, что U^{4+} , U^{5+} , U^{6+} или U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} в стехиометрических соединениях индивидуализированы, на первый план при объяснении причин прерывистости и непрерывности превращений в процессах окисления — восстановления следует поставить степень электронной упорядоченности решетки, или, иными словами, степень соотношения между непрерывной и дискретной валентностями [252]. В UO_{2+x} с неупорядоченной дефектной решеткой и со статистической валентностью урана n (где $4 < n < 6$) при окислении или восстановлении происходят в основном количественные изменения, в стехиометрических окислах урана с более высокой степенью упорядоченности решетки — ступенчатые превращения. Так, причиной известного распада U_3O_7 на U_3O_8 и U_4O_9 , возможно, служит пентавалентный уран.

Настуран имеет неупорядоченную дефектную структуру и, казалось бы, должен отличаться постепенным изменением свойств при окислительно-восстановительных превращениях. Однако ни минерографические, ни рентгенографические данные не подтверждают непрерывный характер процессов: настуран в таких случаях представляет собой многофазное образование.

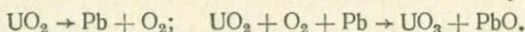
Устойчивость нестехиометрических фаз определяется энергией взаимодействия дефектов решетки. Если концентрация дефектов превышает некоторую предельную величину, фаза распадается на двухфазную систему. Границы полей устойчивости определяются предельными значениями концентраций вакантных мест атомов, занимающих промежуточное положение [246].

Одна из причин непрерывных изменений настурана и уранинита, вызывающих рост дефектов, — окисление, связанное с радиоактивным распадом.

Окисление и радиоактивный распад (автоокисление)

Возраст природных окислов в отличие от синтетических исчисляется миллионами и миллиардами лет. Фактор времени играет важную роль в окислении соединений, непрерывно подвергающихся внутреннему радиоактивному облучению.

Сведения о работах в этой области сообщались неоднократно [85, 253, 254]. Ранкама приводит данные Холмса, позволяющие рассчитывать количество UO_3 , связанной с автоокислением, по содержанию уранового свинца (^{206}Pb): $Pb = \frac{206}{286} UO_3 = 0,72 UO_3$, полагая, что распад одного атома в UO_2 приводит к образованию атома свинца и свободного кислорода:



Распад урана в UO_3 освобождает уже 1,5 молекулы O_2 , который может участвовать в окислении UO_2 [253].

Для процессов, связанных с радиоактивностью, включая и автоокисление, характерна неоднородность, поэтому четкую зависимость между ними и абсолютным возрастом уранинита установить невозможно [255]. Ориентировочно можно определить первичную «окисленность» настуронов и уранинитов, сделав поправку на возраст. Отношение O/U определяется как $2 + \frac{U^{6+}}{U^{4+} + U^{6+}}$

(или $3 - \frac{U^{4+}}{U^{4+} + U^{6+}}$). В таком случае первичное O/U будет равно

$$2 + \frac{U^{6+} - U_{Pb}^{6+}}{U^{4+} + U^{6+}}, \quad \text{где } U_{Pb}^{6+} \text{ — количество образовавшегося при}$$

распаде шестивалентного урана, приблизительно определяемое по ^{206}Pb .

Самоокисление играет важную роль в древних уранинитах [85]. Известно, что в кристаллах уранинита во внешних зонах увеличивается отношение Pb/U , свидетельствующее о выносе урана [2]. По мнению В. М. Лебедева [254], окисление при ядерном распаде по-разному протекает в центральных и внешних частях кристаллов и сферолитов. В тонкой внешней зоне будет происходить в основном вынос урана и более интенсивное окисление. Может быть это и так, но у настурана чаще можно встретить более восстановленные внешние зоны, а не окисленные.

Для сравнения укажем, что радиоактивное облучение синтетических окислов урана [129, 256] вызывает прежде всего повреждения в решетке окисла, облегчающие доступ кислорода и способствующие окислению урана. Облучение UO_2 потоком нейтронов деформирует решетку. Расширение решетки UO_2 при дозе облучения $5 \cdot 10^{15}$ деление/ $см^3$ достигает 0,015 Å, а для монокристалла UO_2 при дозе облучения $1,9 \times 10^{16}$ деление/ $см^3$ —

0,004 Å. Это увеличение параметра решетки исчезает в процессе отжига при 200° С. Облучение U_4O_9 нейтронами заметных изменений не вызывает, в то время как структура U_3O_8 полностью разрушается.

Наблюдаемую гетерогенность настуранов — сосуществование в них нескольких кубических фаз, отличающихся величиной отношения O/U , можно было бы увязать с различной устойчивостью к облучению метастабильных окислов (и коффинита). Однако и в пределах одной фазы возникают неоднородные изменения при облучении. Несмотря на то что продукты деления равномерно внедряются в решетку облученной UO_2 , не меняя размеров ячейки, они могут местами концентрироваться. В результате происходит потеря кристалличности (аморфизация) крупных кристаллитов без постепенного и равномерного ухудшения решетки [256] *. При облучении в UO_2 и U_4O_9 появляются треки (скопления точечных дефектов). Треки от осколков деления в U_4O_9 в электронном микроскопе имеют вид темных стержней диаметром 100—150 Å; в UO_2 возникают полигональные (200 Å в поперечнике) или округлые (более 1500 Å) дислокационные петли [193].

Увеличение параметра решетки при облучении объясняется потерей кислорода и появлением точечных дефектов. При прокаливании дефекты исчезают и параметр восстанавливается [257]. Известны также факты уменьшения параметра UO_2 до $a_0 = 5,41$ Å после облучения ее в реакторе. Предполагается, что уменьшение связано с образованием дефектов решетки за счет ухода атомов урана [258].

Автоокисление уранинита и настурана — одна из причин и следствий метамиктного распада минералов — явления частичного или полного перехода минералов в иное фазовое состояние — стекло. Появление радиогенного свинца в решетке UO_{2+x} — причина существенных отличий фазовых превращений природных окислов урана от синтетических при высокотемпературном окислении и восстановлении.

Глава 6

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ ОКИСЛАХ

Природные окислы урана также претерпевают фазовые превращения, если их прокалить на воздухе или в водороде. Прокаливание широко применяется для «восстановления» первичной структуры радиоактивных минералов, для ориентировочного оп-

* Установлено [175], что вначале окисление не оказывает заметного влияния на параметр UO_2 , но размер кристаллитов, определяемый шириной линий, быстро уменьшается, и, начиная с состава $UO_{2,07}$, появляется дополнительная фаза U_3O_7 .

ределения степени окисленности и т. д. и дополняет представление о современном состоянии минерала. Но прокаливание не восстанавливает структуру: радиоактивность вызывает необратимое изменение — метамиктность, связанную с появлением нового элемента — свинца за счет радиоактивного распада урана. Прокаливание приводит к образованию новых окисленных или восстановленных фаз — синтетических окислов урана (U_3O_8 , U_3O_7 , куб. $UO_{2,6}$, U_4O_9) и соединений свинца.

Метамиктность и разупорядоченность

Настуран рассматривается [259] как продукт метамиктного распада или двойного — радиогенного и химического — окисления уранинита. Представления о метамиктном распаде настурана связывались с реставрацией кубической структуры UO_2 при прокаливании.

Отсутствие метамиктного состояния в настуранах объясняется [67, 260] непрерывным восстановлением структуры UO_2 в участках, где решетка была разрушена облучением.

Первые же работы показали, что при прокаливании некоторые настураны частично переходят в U_3O_8 [71]. Конибир и Фергюсон [73] на основе сопоставления продуктов прокаливания выделили несколько групп настуранов (перечислены здесь в ином плане):

1. Настуран, сохранивший кристаллическую структуру (яркие дебаеграммы UO_2 до прокалики):

А — неокисленный, после прокаливании структура UO_2 ;

Б — сильно окисленный, после прокалики яркая картина U_3O_8 и слабая UO_2 .

2. Метамиктный настуран (до прокалики слабая картина UO_2):

А — неокисленный, после прокаливании* яркая картина UO_2 ;

Б — частично окисленный, после прокалики умеренно сильные линии UO_2 и U_3O_8 ;

В — сильно окисленный, после прокаливании отчетливая картина структуры U_3O_8 и слабая UO_2 .

Интенсивность линий возрастает по мере уменьшения окисленности настурана, что было использовано [65, 84] для ориентировочного определения O/U .

Представления о механизме метамиктного распада минералов [261] охватывают все виды изменения кристаллического вещества при радиоактивном облучении. Основные нарушения структуры минералов вызваны атомами отдачи и α -частицами.

* Появление ярких линий UO_2 после прокаливании может быть связано с восстановлением окисленной UO_{2+x} при прокаливании за счет углеродистого вещества в образцах [65].

Эти нарушения проявляются в смещении и ионизации атомов, а также в интенсивном нагревании вещества вдоль треков, возможно, с расплавлением и образованием новых фаз [261, 262].

Смещение атомов и образование дефектов решетки создают своего рода центры возбуждения, затухающего по мере нарушения близлежащих участков решетки [263]. В результате часть атомов покидает узлы кристаллической структуры, занимая промежуточные положения; появляется разупорядоченность атомов в кристаллической решетке.

По мнению Крофта [63], диффузионные дифракционные максимумы, наблюдаемые в одиночных кристаллах уранинита, служат признаком разупорядоченности структуры. Кристаллы синтетической UO_2 , полученные при разной температуре, но в сходных условиях, не несут признаков разупорядоченности, хотя размеры кристаллитов выше у более высокотемпературного образца. Возможно, что в уранинитах с широкими линиями разупорядоченность вызвана образованием ячеек различных параметров. В настуранах часть расширенных линий связывается с разупорядочением и лишь в некоторых образцах обусловлена малой величиной кристаллитов.

Явления разупорядочения в природных окислах урана изучены Берманом [89]. Упорядочение кислорода в природных окислах урана происходит при нагревании их в инертной атмосфере в течение 24 ч при $550^\circ C$. Линии на рентгенограммах окислов становятся более четкими, а размер элементарной ячейки уменьшается на $0,04 \text{ \AA}$. В более окисленных пробах появляются линии U_3O_8 или $UO_{2,6}$.

Большая часть пегматитовых уранинитов кристаллизуется в пределах стабильности искусственного UO_{2+x} (до $UO_{2,33}$) и переходит при отжиге из окисла с беспорядочно расположенным промежуточным кислородом в U_4O_9 . Предполагается, что в уранинитах, имеющих до отжига размеры ячеек, промежуточные между UO_2 и U_4O_9 , а после прокалики — размер ячейки U_4O_9 , кислород был частично упорядочен.

Настуран в отличие от уранинита не содержит ThO_2 , но характеризуется несколько повышенным количеством CaO . Из 32 анализов настурана состава UO_{2+x} 21 дал значение $x < 0,50$, один анализ — $x = 0,52$ и семь проб — $x = 0,60 \div 0,70$, т. е. состав, приближающийся к составу U_3O_8 [89].

Учитывая факты перехода U_3O_8 в аморфное состояние при интенсивном облучении в атомном реакторе, сильно окисленные настураны $UO_{2,6-2,7}$, не дающие дифракционной картины, отнесены к метамиктной U_3O_8 [264]. Практически такого же мнения придерживается Ластман [256], подчеркивающий определенную связь между потерей кристалличности выветрелых уранинитов и полным разрушением структуры U_3O_8 при облучении.

При отжиге решетка у настурана ($a_0 = 5,425 \text{ \AA}$) сжимается, подобно уранинитам, на $0,035 \text{ \AA}$, и a_0 достигает $5,39$ или $5,40 \text{ \AA}$.

Жильный настуран рассматривается как окисел урана с беспорядочными или почти беспорядочными промежуточными ионами кислорода [89, 265]. Осадочный настуран с плато Колорадо имеет до отжига $a_0=5,40 \text{ \AA}$, а при нагревании параметр сокращается незначительно — на $0,01 \text{ \AA}$. Считается, что это указывает на полную или частичную упорядоченность настурана [89], но позже было установлено [266], что уменьшение параметра элементарной ячейки при прокаливании связано в основном с уходом свинца из решетки UO_2 . Молодые настураны с плато Колорадо практически не содержат свинец в решетке и при прокаливании их параметр не уменьшается.

Отсутствие или слабое проявление метамиктности у настурана и уранинита В. А. Киркинский [86] объясняет особенностями их структуры. При радиоактивном самооблучении в кристаллической решетке перемещаются лишь атомы кислорода, в то время как тяжелые атомы урана остаются на своих местах. В результате атомы кислорода находятся в решетке в разупорядоченном состоянии, а отражения от более устойчивых урановых плоских сеток дают картину сохранившейся структуры на дебаграммах. О разупорядочении кислорода в уранинитах за счет самооблучения высказывался также Фрондель [265]. Берман считает, что α -частицы могут разупорядочить промежуточные ионы кислорода, но структурные ионы кислорода остаются на своих местах [89].

Определение упорядоченности при прокаливании затрудняется тем, что нельзя измерить степень метамиктности однофазного материала и нет способов разделения фаз с различной степенью метамиктности в пределах одного образца. В. А. Киркинский [86] назвал стационарным такое состояние минерала, при котором существует «...динамическое равновесие между процессами разрушения под действием энергии радиоактивного распада и рекристаллизации решетки...». Степень метамиктности определяется нарушением такого равновесия. Наблюдения показывают, что нарушения равновесия и выход из стационарного состояния окислов урана не связаны с природой самого минерала, а зависят от условий, в которых находится минерал.

Существуют прямые признаки стационарного состояния настурана и уранинита. Под электронным микроскопом можно видеть участки первичной структуры или гидротермальной перекристаллизации, в которых сохранились детали размером менее $100\text{--}200 \text{ \AA}$. Процессы регенерации компенсируют здесь тепловые и механические повреждения решетки.

Разупорядоченность — начальная стадия разрушения решетки. Считается, что полное разрушение — расплавление — происходит в треках. Е. С. Макаров [267] объясняет отсутствие метамиктности у уранинитов конгруэнтным характером плавления и когерентным самозалечиванием (регенерацией) участков расплава в пределах треков. Но регенерация структуры будет

происходить лишь в тех участках, где сохранились ее реликты.

Физическое состояние окислов урана имеет большое значение для дальнейшего поведения минерала. При радиоактивном распаде микронарушения служат ловушками для атомов отдачи изотопов, образующихся при α -распаде. При размере кристаллитов 150—300 Å любой атом отдачи может выйти в межкристаллитную область, приводя к образованию участков интенсивного разупорядочения решетки UO_2 . В сильно окисленных образцах, насыщенных микронарушениями, самоотжиг минерала практически невозможен, поэтому в них накапливаются, например, атомы отдачи ^{234}Th , дающие в результате β -распада ^{234}U [268].

Минераграфические наблюдения показывают, что структурные изменения связаны с гидратацией минерала. Ориентировочно гидронастуран и гуммиты можно рассматривать как диспергированные окислы и стекла, образовавшиеся в процессе одновременно протекающих химических и радиоактивных изменений. Не исключено [269], что автоокисление и распад связаны с радиоллизом воды, постепенно проникающей в минерал. Гидратация в аншлифах определяется по снижению отражательной способности и твердости минерала и появлению в таких участках характерных трещин дегидратации, а также по ИКС*.

Разупорядоченность кислорода за счет облучения относится скорее всего к явлениям стационарного состояния и в этом случае отжиг в вакууме, по-видимому, имеет смысл. Собственно метамиктное состояние — потеря кристаллического строения — вызвано нарушением стационарного состояния, связанного с гидратацией или с первичным содержанием группы ОН в минерале. В первом приближении можно принимать степень гидратации как показатель интенсивности метамиктного распада. Отжиг в вакууме метамиктных минералов прежде всего вызывает дегидратацию и связанные с нею фазовые превращения. «Упорядоченные» таким путем фазы не характеризуют первичное состояние минерала.

Радиационная устойчивость минералов снижается с увеличением степени ковалентности [270]. Предполагается [263], что это связано с увеличением энергии активации, необходимой для регенерации структуры.

Поскольку ковалентность в фазе UO_{2+x} растет по мере увеличения О/У [200], вероятность перехода окислов урана в метамиктное состояние для окисленных, а также для первично менее восстановленных образцов увеличивается. Свинец, образующийся в решетке UO_{2+x} , понижает статистическую валентность катионов, так как окисляется до Pb^{2+} и служит стабилиза-

* ИК-спектры (ИКС) поглощения, полученные О. В. Щипановой на приборе UR-10, показывают на присутствие воды во многих настуранах; ряд гидронастуранов по ИКС близок к коффинитам. Спектры изучены в интервале 400—4000 cm^{-1} , т. е. примерно до 2,5 μm . Для определения формы нахождения урана в изотропных минералах требуется другой интервал.

тором решетки. Выделение свинца из решетки в связи с образованием метакристаллов галенита приводит к более быстрому окислению и метамиктному распаду «очищенного» настурана.

Выход свинца из решетки окислов урана открывает путь к метамиктному распаду минералов, который можно рассматривать как процесс накопления и эволюции дефектов кристаллической решетки. По мере накопления дефектов и постепенного диспергирования кристаллитов вплоть до перехода в стекло растет содержание воды и не связанного решеткой свинца. Гидратация и ранее рассматривалась [271] как следствие метамиктности. Но вода сама способствует автоокислению в связи с радиолизом. Галенит же, как известно минерологам, — обычный спутник гидратированных настуранов и разложившегося коффинита.

С позиций Ю. А. Пятенко [272], возможность метамиктного превращения в настуранах растет по мере накопления в решетке атомов с резко отличающейся валентностью Pb^{2+} и U^{6+} (распад твердого раствора $[U^{4+}, U^{6+}, Pb^{2+}]O_{2+x}$). В этом отношении появление самостоятельных соединений радиогенного свинца само по себе служит признаком метамиктности.

Берман показал, что ураниниты состоят из мозаичных кристаллитов, разделенных по кубу промежуточными мономолекулярными (сплюснутыми по оси b ячейки) слоями ромбической PbO . Размеры ячейки: $a_0=5,476 \text{ \AA}$, $b_0=4,743 \text{ \AA}$, $c_0=5,376 \text{ \AA}$, т. е. она отличается от ячейки UO_{2+x} только осью b . Наблюдаются также элементы структурного соответствия, допускающие возможность эндотаксиального прорастания PbO и UO_2 , при котором атомы свинца, расположенные в плоскости (010) PbO , занимают вакантные места урана на кубической поверхности UO_2 [89].

В настуране (образец 9) Г. А. Дымкова установила участки, существенно обогащенные негаленитным свинцом, предположительно глетом или массикотом [236]. Допуская, что радиогенный свинец входит в решетку настурана и уранинита, появление его окисных соединений или самородного свинца в окислах урана можно рассматривать как следствие частичного метамиктного распада $(U, Pb)O_{2+x} \rightarrow UO_{2+x_2} + PbO$. Выделение окислов свинца из решетки, как и образование галенита, облегчает метамиктный распад и окисление фазы UO_{2+x_2} .

Термография настурана и уранинита

Термические исследования уранинитов и настуранов проводились Г. А. Сидоренко [84], Ц. Л. Амбарцумян и др. [273], В. А. Киркинским [274, 275] и др. Для расшифровки термограмм известное значение имеют данные по искусственным окислам. Классические термограммы UO_2 приведены в работах [126, 206]. На кривых ДТА четко выделяются два экзотермиче-

ских пика: первый — около 150°C (окисление $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7$ *) и второй — около 350°C ($\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$). При окислении желто-оранжевой двуокиси выявлен дополнительный экзотермический максимум около 60°C , соответствующий переходу $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_8\text{O}_{17}$; при этом двуокись приобретает коричневый оттенок.

Термограммы можно использовать для ориентировочной оценки количества UO_{2+x} в не полностью окисленных образцах. В смесях UO_2 и U_3O_8 наиболее высокие экзотермические пики переходов $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7$ и $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ соответствуют максимальному содержанию UO_2 . Для чистой U_3O_8 экзотермические пики отсутствуют и термограмма представлена прямой линией. Для промежуточных окислов слабый экзотермический пик между 200 и 300°C появляется лишь для $\text{UO}_{2,31}$ и отсутствует у $\text{UO}_{2,46}$ [276].

Определение степени окисленности природных минералов по величине экзотермического эффекта на термограммах вызывает возражения, поскольку нет стандартных требований к навеске [274].

Дериватограммы ранее изученных [236] и химически анализированных** настуранов (табл. 13) показали, что для многих образцов характерна потеря веса в связи с уходом воды. Эндотермические погружения при 140 и 200°C свойственны гидронастуранам [273]. Экзотермические эффекты около 300°C возможно, связаны с превращением в U_3O_7 . Начиная с 500 — 600°C отмечаются увеличение массы (окисление) и экзотермический эффект, свидетельствующий об образовании U_3O_8 (табл. 14).

Продукты прокаливания уранинита и настурана рентгенографически изучались неоднократно [65, 71, 73, 84, 89, 236, 273, 274, 275]. Среди продуктов прокаливания выявлено несколько фаз (окислы урана, фаза x , фаза y [73, 84]), расшифрованных в последние годы:

1) кубический уранат свинца PbUO_{4-x} ($\text{Pb}(\text{UO}_2)\text{O}_2$ с параметром $a_0 = 5,600 \text{ \AA}$ [277]) обнаружен в прокаленных уранинитах, содержащих 9—13% Pb [275];

2) ромбический уранат свинца PbUO_4 (пластинчатые кристаллы с совершенной спайностью по (100); параметры ячейки $a = 5,52 \text{ \AA}$, $b = 3,97 \text{ \AA}$, $c = 4,10 \text{ \AA}$ [278]) установлен в настуранах при прокаливании в кусках [236]. Линии ромбического ураната

* Чтобы исключить шум фазовых превращений при декрепитации, нагревание природных окислов урана надо проводить в атмосфере инертного газа.

** Выполненные в разное время анализы настурана из больших (200 мг при повторном определении элемента) и малых (20 мг) навесок, как это следует из табл. 13, в пяти из восьми проб дали сходные результаты. В трех пробах из восьми намечается увеличение содержания шестивалентного урана при анализе микронавесок, но причины расхождений не установлены. При микроанализе мог попасть кислород (воздух) в анализируемый раствор; возможно, что микропробы были более перетерты.

Химический состав уранинита (обр. 02) и настуранов, вес. %

Номер образца	$a_0, \text{Å}$	Состав UO_{2+x}				Pb		ΣTR	Примеси		Потери при прокаливании			Номер анализа на рис. 28
		UO_3	U_3O_8	UO_2	O/U	химический анализ	полярографический анализ		SiO_2	Fe_2O_3	110° C	200° C	300° C	
02	5,467	{ 32,335 —	{ — —	{ 32,852 —	{ 2,47 —	{ 13,34	{ 12,00	{ 6,0	{ 3,758	{ —	{ 0,1	{ Не обн.	{ 0,89	{ 18
25	5,433	{ 16,77 —	{ — 42,47	{ 63,85 20,06	{ 2,20 2,52	{ 6,31	{ 6,4	{ 0,06	{ 0,704	{ 2,4	{ 1,2	{ 0,14	{ Не обн.	{ 19
9	5,430	{ 32,04 —	{ — 48,48	{ 43,85 28,50	{ 2,41 2,39	{ 9,855	{ 10,7	{ 0,065	{ Не обн.	{ Не обн.	{ 0,16	{ 0,045	{ »	{ 20
202	(5,43) 5,40	{ 31,65 —	{ — 48,96	{ 40,41 27,36	{ 2,42 2,42	{ 3,516	{ 4,0	{ 0,15	{ 7,27	{ 0,8	{ 0,5	{ 0,68	{ »	{ 21
100	5,427	{ 27,195 —	{ — 54,12	{ 47,83 18,94	{ 2,42 2,63	{ 3,052	{ 3,08	{ 0,7	{ 3,371	{ 3,2	{ 0,24	{ 0,36	{ 0,24	{ 22
8	5,41	{ 49,61 —	{ — 73,39	{ 23,15 7,79	{ 2,66 2,88	{ 3,22	{ 3,31	{ 0,14	{ 2,355	{ 0,84	{ 3,0	{ Не обн.	{ 1,6	{ 23
10	5,41	{ 50,484 —	{ — 60,6	{ 15,78 13,11	{ 2,74 2,77	{ 1,25	{ 1,75	{ 0,15	{ 4,638	{ 0,1	{ 1,6	{ 1,0	{ 1,4	{ 24
407	5,405	{ 48,12 —	{ 48,12 —	{ 21,77 —	{ 2,77 —	{ 3,12	{ 3,22	{ 0,13	{ —	{ 1,0	{ 0,6	{ 0,7	{ Не обн.	{ 25
12	5,40	{ 24,95 —	{ — 43,68	{ 39,33 25,99	{ 2,37 2,37	{ 4,163	{ 4,00	{ 0,34	{ 9,44	{ 1,07	{ Не обн.	{ Не обн.	{ 1,6	{ 26
11	5,37	{ 13,278 —	{ — 53,77	{ 48,756 39,95	{ 2,20 2,23	{ 1,47	{ 1,37	{ 0,15	{ 3,19	{ 1,3	{ »	{ »	{ 1,2	{ 27

Примечание. UO_3 , UO_2 , Pb, SiO_2 определены из макронавески Б. М. Еловым, Pb (полярографически)—Л. А. Комаровой [236], остальные (UO_2 и U_3O_8 и др.) — из микронавески Р. П. Ходжаевой.

(3,24 и 2,79 Å) можно видеть на рентгенограмме прокаленного уранинита (см. табл. 2 в работе [279]);

3) закись-окись урана с параметрами $a=11,96$ Å, $b=6,87$ Å, $c=4,17$ Å [279] и с $a=11,96$ Å, $b=6,68$ Å, $c=8,27$ Å, возможно, содержащая изоморфную примесь свинца [275];

4) кубический окисел урана UO_{2+x} , изменивший параметр a_0 в сторону уменьшения [89, 279 и др.].

Продукты прокаливания (см. табл. 14) химически проанализированных (см. табл. 13) природных окислов урана изучены Г. А. Дымковой, Н. Г. Назаренко и др. [236].

Уранинит после прокаливания при 800°C приобретает пятнистую окраску: на черном фоне выделяются красновато- и зеленовато-бурые участки, свойственные закиси-окиси. Отдельные зерна окружаются оторочкой желтых кристаллов (по-видимому, уранатов свинца). В буроватых участках устанавливаются две фазы: основная — реликты измененного уранинита с $a_0=5,37$ Å и микротвердостью $H_{50}=607\div 717$ кг/мм² и диффузионные прожилки фазы с более высоким отражением, но с более низкой микротвердостью (357—436 кг/мм²). Эта фаза — с заметными в иммерсии желтыми рефлексами, изотропна и рентгенографически определена как кубический уранат свинца с параметром $a_0=5,61$ Å, идентичный синтезированному $PbUO_{4-x}$ [280].

После прокаливания настурана при 800°C (образец 9) более четко обозначились индукционные границы между параболоидами — сферокристаллическими пучками, а радиальное строение сферокристаллов стало более грубым (рис. 27, а), что связано с объединением кристаллических волокон в группы, разделенные серией образовавшихся при перекристаллизации пор. Отдельные волокна перекристаллизованы в агрегат микронных кристаллических зерен кубической фазы UO_{2+x} , сцементированных ромбическим уранатом и «бурой фазой». Поскольку свинец из кристаллической решетки окислов урана вышел, состав фазы UO_{2+x} может быть определен по параметру решетки $a_0=5,39$ Å. Это окисел состава $UO_{2,6\pm x}$.

Слабоудлиненные, небольшие (до 0,1 мм) зональные в срезе гексагональные призмы U_3O_8 в пределах одного перекристаллизованного сферокристаллического пучка имеют общую ориентировку, что указывает на эндотаксиальное развитие зародышей U_3O_8 в $UO_{2,6\pm x}$. В отраженном свете бластокристаллы U_3O_8 отличаются более высоким отражением (табл. 15) по сравнению со спеченной закисью-окисью (см. табл. 6) и сравнимы с U_3O_{8-y} (окисел типа U_5O_{13}). Бластокристаллы U_3O_8 анизотропны, в темном поле темно-коричневые, почти черные; в ядрах бластокристаллов обнаружена сыпь скелетных кристаллов кубических окислов урана.

Внешняя зона бластокристаллов U_3O_8 эндотаксиально замещена «бурой фазой», имеющей несколько пониженное отражение

Продукты прокаливания уранинита и настурана на воздухе, по данным рентгенографического анализа*
(аналитик Н. Г. Назаренко) из работ [5, 44, 236, 273]

Номер образца	Минералы	Температура нагрева**, °C										Литература		
		20	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200		1300	
—	Уранинит	UO ₂ , 5,49	UO ₂ , 5,49	Уранат Pb							—	—	—	[44]
—	»	UO ₂ , 5,47	UO ₂ , 5,47	—	UO ₂ , U ₃ O ₈ , (д)	UO ₂ , U ₃ O ₈ , (с)	U ₃ O ₈ , UO ₂ , (с)	U ₃ O ₈ , UO _{2+x} , 5,35		—	—	—	[273]	
01	»	UO ₂ , 5,467	UO ₂ , 5,46		UO _{2+x} , 5,44	UO _{2+x} , PbUO _{4-x} , (д)		UO _{2+x} , 5,38 PbUO _{4-x}		UO _{2+x} , 5,38		[236]		
02	»	UO ₂ , 5,46	UO ₂ , 5,46			UO _{2+x}		UO _{2+x} , 5,37 PbUO _{4-x}		UO _{2+x} , 5,37		[236]		
25	Настуран	UO _{2+x} , 5,43	UO _{2+x} , 5,41	UO _{2+x} , (д)	U ₃ O ₈							[236]		
9	»	UO _{2+x} , 5,43	UO _{2+x} , 5,41	UO _{2+x} , [U ₃ O ₈], PbUO ₄ , PbUO _{4-x}									[236]	
—	»	UO _{2+x} , 5,42	UO _{2+x} , 5,40			UO _{2+x} , 5,39 U ₃ O ₈ (с)	U ₃ O ₈		—	—	—	[273]		
100	Настуран	UO _{2+x} , 5,42	UO _{2+x} , 5,41	UO _{2+x} , 5,40	U ₃ O ₈						U ₃ O ₈ , UO _{2+x} , 5,377	[236]		
10	»	UO _{2+x} , 5,41	UO _{2+x} , 5,40			U ₃ O ₈				U ₃ O ₈ , UO _{2+x} , 5,377		[236]		
—	Псевдоморфоза по коффиниту	UO _{2+x} , 5,41	UO _{2+x} , 5,41		U ₃ O ₈ , (д)	U ₃ O ₈				—	—	—	[5]	
8	Настуран	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , (д), 5,40	U ₃ O ₈					U ₃ O ₈ , UO _{2+x} , 5,37		[236]		
202	»	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,39	UO _{2+x} , U ₃ O ₈ , PbUO ₄ , PbUO _{4-x}							[236]		

Номер образца	Минералы	Температура нагрева ^{**} , °C											Литература
		20	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	
12	Настуран	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,39	U ₃ O ₈				U ₃ O ₈ UO _{2+x} , 5,37			[236]	
407	»	UO _{2+x} , 5,40	UO _{2+x} , 5,39		UO _{2+x} , PbUO ₄ , PbUO _{4-x}						[236]		
—	Гидро- настуран	UO _{2+x} , 5,39	UO _{2+x} , 5,39		U ₃ O ₈ , (д), (н)	Уранат Pb, (н)			—	—	—	[5]	
—	Псевдо- морфо- за по коф- финиту	UO _{2+x} , (д), 5,38	UO _{2+x} , (д), 5,38		UO _{2+x} , 5,41, U ₃ O ₈	UO _{2+x} , (с) U ₃ O ₈	U ₃ O ₈			—	—	—	[5]
11	Настуран	UO _{2+x} , 5,37	UO _{2+x} , 5,36		U ₃ O ₈	U ₃ O ₈ , UO _{2+x} , PbUO ₄ , PbUO _{4-x}			U ₃ O ₈ , UO _{2+x}		[236]		

* Для UO_{2+x} приведены значения параметра a₀, Å; с — слабые линии, д — диффузные, н — неопределенные.

** Выдержка при фиксируемой температуре в течение 2 ч.

Микротвердость и отражение* продуктов прокаливания настурана
(обр. 9, 800°С, 2 ч)

Фаза	Микротвердость, кг/мм ²	Средние значения отражения (%)** при различной длине волны (нм)										Примечание
		Число замеров***										
		400	430	460	490	520	550	580	610	640	670	
Настуран до прокаливания, $a_0 = 5,429 \text{ \AA}$	880—960	16,0	17,9	17,6	17,5	17,6	17,6	17,6	17,2	15,8	15,7	⊥ волоконным волоконным
	20	16,0	17,9	17,7	18,0	17,5	17,1	17,6	16,8	16,4	15,7	
Кубические окислы урана, 800°С, $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$	—	18,9	17,9	17,7	18,1	17,9	18,0	17,2	17,2	16,4	15,7	Зернистый агрегат
Призматические кристаллы U_3O_8	540 (z)	20,0	20,3	19,3	18,9	17,9	18,0	17,9	16,8	15,8	15,7	—
	$\frac{633}{10}$ (⊥z)	20,0	23,1	22,2	21,2	19,7	19,2	18,8	18,8	17,8	17,7	—
«Бурая фаза» — оторочки вокруг U_3O_8	—	15,8	16,9	17,1	16,9	16,2	15,6	14,5	14,3	14,3	13,7	— —
		15,8	19,3	18,0	17,3	17,0	16,2	15,7	14,9	14,3	14,2	
Ромбические уранаты свинца	331—375	6,7	6,8	7,0	7,2	7,4	7,9	8,9	7,5	8,3	7,8	удлинению ⊥ удлинению
	10	8,1	9,2	10,3	10,7	10,2	11,0	12,9	9,9	10,2	9,3	

* Замерено Г. А. Дымковой на приборе ПООС-1 (эталон — кремний).

** Среднее для двух и более зерен из шести замеров по каждому зерну.

*** Прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 50 г для настурана и 20 г для продуктов прокаливания.

(см. табл. 15). Сходная по цвету фаза в виде «пятен» цементирует агрегат зерен $UO_{2,6\pm x}$. Эта фаза по твердости и отражению близка к ромбическому уранату свинца, но более устойчива при травлении азотной кислотой.

Предполагается [236], что «бурая фаза», развивающаяся по U_3O_8 , близка к фазе $PbO \cdot (4\div 5)UO_3$, рассматриваемой как окисел U_3O_8 , в котором часть урана замещена на Pb^{2+} [275].

Ромбический уранат свинца встречен в виде призматических кристаллов и пойкилитовых зерен в перекристаллизованных реликтах настурана (рис. 27, б). Уранат в отраженном свете голубой с оранжевыми и желтыми рефlekсами, в темном поле ярко-оранжевый; сильно анизотропен (см. табл. 15).

Местами появляются признаки восстановления и роста реликтовых зерен фазы $UO_{2,6}$ и перехода их в окисел, близкий по своим свойствам к U_4O_9 .

Таким образом, в настуране, нагретом до $800^\circ C$, происходят реакции между окислами урана и соединениями свинца, сходные с реакциями в экспериментах В. А. Киринского [275, 281]:

1) окисление настурана с $O/U=2,41$ ($UO_{2,41}$) и $a_0=5,43$ Å до кубического окисла $UO_{2,6\pm x}$ с $a_0=5,39$ Å;

2) эндотаксимальное зарождение редких ядер новой фазы U_3O_8 и рост бластокристаллов U_3O_8 [путем перехода (?) кубического $UO_{2,6} \rightarrow U_3O_8$];

3) образование «бурой фазы» [$PbO \cdot (4 \div 5)UO_3$ (?)] по U_3O_8 и $UO_{2,41}$;

4) образование ромбического ураната $PbUO_4$ по «бурой фазе» и $UO_{2,41}$.

Равновесие не было достигнуто, поэтому в пределах обломка прокаленного настурана наблюдаются продукты всех отмеченных реакций.

Сходство фазовых превращений при прокаливании естественных окислов и искусственных смесей $UO_2 + PbO_2$ [281] служит некоторым указанием на сходство исходных продуктов. Иными словами, свинец в настуранах может находиться частично и в форме PbO_2 .

Неравномерное развитие ромбического ураната свинца по настурану может быть вызвано различными причинами: преобладанием окислов свинца над урановой фазой в отдельных участках сферолита настурана, наличием первичных зародышей уранатов в настуране, непостоянным количеством шестивалентного урана в различных частях сферолитов. Вдоль трещин настуран более окислен (диспергирован) и служит источником легко извлекаемого U^{VI} .

В связи с диффузией U^{VI} из реликтов настурана последние обогащались U^{4+} , а на месте их возникали зародышевые ядра новой, устойчивой при высокой температуре фазы U_4O_9 . Появление в уранатах U_4O_9 (куб. UO_{2+x}) объясняется разложением полиуранатов типа PbU_4O_{13} или PbU_6O_{19} [236]. Не исключена возможность образования кристаллов UO_{2+x} путем диссоциации $Pb(U_x^{4+}, U_{1-x}^{6+})O_{4-x}$, содержащего четырехвалентный уран [134].

Рентгенографически установлено (см. табл. 14), что в прокаленных настуранах ромбическая U_3O_8 образуется при $600^\circ C$ и не изменяется до $1100^\circ C$. Эта закись-окись отличается от искусственной U_3O_8 . Продукты прокалки отдельных образцов состоят преимущественно из кубического окисла с $a=5,37$ —

5,38 Å с четкими интенсивными линиями на рентгенограммах; в ряде образцов (№ 202, 9, 11, 477) диффузность линий кубической $UO_{2,6}$ увеличивается. Фазы U_3O_8 и кубическая $UO_{2,6\pm x}$ с $a_0=5,38$ Å характерны для конечных продуктов прокаливания настурана и уранинита и отмечены в работах [43, 65, 89, 279].

Поскольку известно, что окисление двуокиси происходит через тетрагональную фазу, образование кубической фазы $UO_{2,6}$ с параметром $a_0=5,38$ Å можно объяснить* эндотаксией превращения, при котором используется ребро ячейки $\beta-U_3O_7(U_5O_{12})$ с $a_0=5,38$ Å, $c_0=5,55$ Å (см. табл. 11). Сильно окисленная кубическая UO_{2+x} может возникнуть и при термическом разложении U_3O_8 , UO_2 , PbO_2 за счет появления атомарного кислорода, но количество такого кислорода, судя по данным [282], мало.

Восстановление настурана и уранинита водородом

В структуре сферолитов, прокаленных в водороде, минералогически обнаружены изменения. В центре сферолитов появляются новые трещины, а ранее существовавшие незначительно расширяются, повышается отражение и микротвердость настурана. После структурного травления в поперечных срезах сферических пучков появляется своеобразная микротрещиноватость, напоминающая сутурные линии. Отчетливо выявляется ячеистое строение волокон. Из соединений свинца встречаются: желтая фаза (возможно, окисел), металлический свинец в виде мелких застывших капель и оранжевая фаза (уранат свинца) [236].

Продукты прокаливания уранинита и настурана в токе водорода сохраняют кубическую структуру вплоть до 1000°С. Уранинит и настуран, содержащие значительное количество свинца, при прокаливании в водороде уменьшают параметр ячейки, возможно, по мере выхода свинца из решетки [274]. В минералах с небольшим количеством свинца преобладает эффект восстановления, что приводит к увеличению параметра кубической фазы.

Интенсивность восстановления [увеличение (+) Δa_0] возрастает по мере снижения параметра решетки (табл. 16), т. е. с ростом окисленности исходных проб. Известно [84], что более окисленные образцы отличаются крайне малыми размерами кристаллитов. Таким образом, чем меньше величина кристаллитов, тем интенсивнее происходит восстановление до U_4O_{9+x} (при равных условиях — температуре, времени, концентрации

* По мнению В. И. Жуковой, кубическая фаза с параметром $a_0=5,38$ Å среди продуктов прокаливания настурана принадлежит не окислам урана, а уранату кальция CaU_2O_6 с флюоритовой структурой и параметром $a_0=5,379$ Å. В качестве структурной единицы в этой фазе присутствует пятивалентный уран (UO_2)⁺ [134].

водорода). Этот вывод согласуется с данными [128, 226] о восстановлении искусственных окислов: с уменьшением размера частиц закиси-окиси скорость процесса восстановления ее водородом до двуокиси увеличивается.

Таблица 16

Изменения параметров кристаллической решетки кубической фазы настуранов и уранинитов при восстановлении в водороде в течение 2 ч при 900°С

Номер образца	Минерал	Содержание Pb, %	Параметр $UO_{2+x} a_0, \text{Å}$			Дополнительные фазы	Литература
			исходный	после опыта	Δa_0		
У-22	Уранинит	13,38	5,473	5,426	-0,045	—	[274]
01	»	—	5,467	5,41	-0,05	Pb	[236]
02	»	13,34	5,46	5,42	-0,04	Pb	[236]
У-21	»	9,21	5,43	5,425	0,00	Pb	[274]
9	Настуран	9,85	5,43	5,41	-0,02	Pb	[236]
Н-10	»	1,49	5,418	5,437	+0,02	Pb, следы	[274]
Н-25	»	3,03	5,412	5,433	+0,02	Pb, следы	[274]
10	»	1,25	5,41	5,44	+0,03	Pb	[236]
У-25	Уранинит	2,03	5,40	5,446	+0,04	Pb, следы	[274]
202	Настуран	3,52	5,40	5,43 (5,46— 1000°С)	+0,03 (+0,06)	— Pb	[236]
Н-21	»	2,21	5,37	5,447	+0,08	—	[274]
11	»	1,47	5,37	5,446	+0,08	Pb, Fe	[274]

Есть примеры последовательного возрастания параметра a_0 по мере повышения температуры прокалики [236]: образец 11 при 600°С имел $a_0=5,40 \text{ Å}$, а для образца 202 при 900°С параметр $a_0=5,43 \text{ Å}$ оказался промежуточным и повысился до $5,46 \text{ Å}$ при 1000°С. Иными словами, данные табл. 16 не указывают на равновесное состояние, но дают представление о скорости достижения равновесия.

При нагревании настурана с $a_0=5,495 \text{ Å}$, содержащего в своем составе 17% PbO [42], в токе водорода до температуры 600—700°С параметр решетки постепенно уменьшается, достигая $5,410 \text{ Å}$ ($\Delta a_0=-0,085 \text{ Å}$); появляются следы свинца. При дальнейшем нагревании (900—1000°С) параметр возрастает до $5,435 \text{ Å}$. Интересно, что химические анализы показали присутствие в окислах с $a_0=5,41 \text{ Å}$ лишь четырехвалентного урана [289]. Несоответствие параметра и состава, возможно, объясняется вхождением примесей (дефектную структуру в «чистом» виде можно ожидать лишь для незагрязненных синтетических образцов), а также влиянием предварительно восстановленного железа на ход химического анализа.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛОВ УРАНА

Существует два диаметрально противоположных толкования связи изменения кристаллической структуры с изменением степени окисленности природных окислов урана. В соответствии с принципом непрерывности Н. С. Курнакова [83] UO_{2+x} можно рассматривать как однородную фазу в интервале состава от UO_2 до $UO_{2,5}$, допуская непрерывные изменения в числе и расположении атомов в решетке UO_{2+x} ($x \leq 0,5$). В противоположность этому допускается существование среди природных окислов дискретных фаз — высших гомологов ряда U_nO_{2n+2} [96]. Представление Е. С. Макарова [82] о двойственной природе урановых окислов может служить основой для классификации.

Бертоллиды и дальтониды

Реальность существования метастабильных окислов урана в природе в какой-то мере доказана, но не настолько, чтобы рассматривать их как самостоятельные минеральные виды*. В этом отношении приходится ориентироваться на данные синтеза.

Некубические окислы урана, судя по их физическим свойствам, существуют в природе. Отсутствие их в первичном состоянии можно объяснить последующим восстановлением или переходом в UO_{2+x} , а также метамиктным распадом. Отсутствие некубических окислов среди продуктов окисления и восстановления UO_{2+x} объяснимо также высокой энергией активации возникновения зародышей новой фазы. Образование дефектной кубической решетки в крупнозернистом материале, по-видимому, энергетически более выгодно, чем формирование новых центров роста. Необходимые расчеты (с учетом эндотаксии) для обоснования этого предположения не производились. Важная роль в процессе природного окисления минералов урана принадлежит воде, поэтому при окислении прежде всего образуются гидраты, а не метастабильные безводные окислы.

Группу окислов урана в соответствии с ранее принятой [83] терминологией можно разбить на две подгруппы: минералы бертоллидов и точно не установленные в природе минералы дальтонилов. Бертоллиды включают все окислы, изменение состава которых происходит в результате беспорядочного внедрения кислорода (UO_{2+x}) и (или) потери урана ($U_{1-y}O_2$). Дальтониловы включают четко индивидуализированные соединения, отличающиеся стехиометрической формулой и структурой.

* А. С. Поваренных [283] принял данные о настуране $UO_{2,33}$, полученные Е. С. Макаровым и др. [243], за основу при характеристике структуры уранинита; предложенная им формула $U_2^{4+}U^{6+}O_7$ и параметр $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ не характеризуют уранинит как минеральный вид.

В соответствии с новыми представлениями [284] окислы урана типа UO_{2+x} или $U_{1-y}O_2$ — химические соединения переменного состава и их следует относить к дальтонидам, образующим фазы с переменным числом атомов в ячейке (фазы II рода). Солеобразные бертоллиды и дальтонидные фазы имеют много общего и границы между ними недостаточно точно определены. Если считать доказанной сингулярную точку на кривой 4 (см. рис. 25), показывающей зависимость плотности природных уранинитов от их состава, то природные окислы урана следует отнести к дальтонидным фазам II рода. При отсутствии сингулярных точек на кривых состав—свойство сохраняется возможность отнести ряд UO_{2+x} к бертоллидам.

Многие вопросы кристаллохимии природных окислов урана пока не решены [82], поэтому попытку разбить все природные и синтетические окислы на подгруппы бертоллидов и дальтонилов следует рассматривать как весьма предварительную.

Для окислов урана — дальтонилов установлено несколько гомологических рядов — U_nO_{2n+2} [96], U_nO_{2n+1} [97] и др. Предложена [117] классификация (табл. 17), в которой дальтонилов обозначены общей формулой U_nO_{2n+p} , где n и p — целые числа, причем p имеет значение $-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5$. При p от -1 до $+1$ окислы имеют кубическую решетку, при $p=2$ — в основном тетрагональную, а при p , равном 3 и 4, — преимущественно гексагональную и ромбическую.

В табл. 17 в подгруппе фаз переменного состава (бертоллидов?) границы кубических эквивалентов стехиометрических фаз (дальтонилов) условны. Минералы этой группы по степени окисленности (или восстановленности) в сумме дают непрерывный ряд.

Для бертоллидов следовало бы ожидать непрерывных плавных изменений в процессе окисления и восстановления. Но в природе фазы, отличающиеся параметром решетки или физическими свойствами, имеют четкие границы раздела. Для дальтонилов характерны ступенчатые изменения, однако в определенных интервалах могут происходить непрерывные изменения, например, постепенное сближение размеров параметров решетки a и c тетрагональных окислов урана при нагревании (см. рис. 19) и переход их в кубический окисел. Дальтонилов — преимущественно упорядоченные фазы. Фазы переменного состава (бертоллиды) — практически неупорядоченные.

К дальтонидам отнесены стехиометрические модификации U_3O_7 , U_2O_5 , U_3O_8 , U_5O_{13} , UO_3 , четыре кубических окисла U_4O_7 и U_8O_{17} (соединения, существование которых пока недостаточно доказано), UO_2 , U_4O_9 . Предполагается [87], что к U_4O_7 могут быть отнесены ураниниты с параметром $a_0=5,488 \text{ \AA}$ (после вычитания тория).

Среди фаз переменного состава (бертоллидов?) выделяются α -фаза состава UO_{2+x} (где $x < 0,20$), β -фаза (близкая к $UO_{2,25}$),

Классификация природных окислов урана

Минералы (фазы) переменного состава (бертоллиты ?)				Синтетические стехиометрические фазы (дальтониды)							
К о н с т и т у ц и я											
Ряд настуранов и уранинитов	Беспорядок >			Генезис ← ? →	< Порядок						
	$a_0, \text{Å}$	$\text{UO}_{2\pm x}$	$\text{U}_{1\pm y}\text{O}_2$		Гомология $\text{U}_n\text{O}_{2n\pm p}$	Формула	Сингония	Параметры, Å			
								a_0	b_0	c_0	
α -Уранинит (α -настуран)	(α')	$> 5,48$	$\text{UO}_{1,75}$	↑ Непрерывные превращения восстановление ↓ Окисление ↑ Ступенчатые превращения ↓	$\text{U}_n\text{O}_{2n-1}$	U_4O_7	Кубическая	5,48	—	—	
	(α'')	5,47	UO_2		U_nO_{2n}	UO_2		5,47	—	—	
	(α''')	5,45	$\text{UO}_{2,12}$		$\text{U}_{0,94}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+1}$		U_8O_{17}	5,45	—	—
β -Настуран (β -уранинит)	5,44	$\text{UO}_{2,25}$	$\text{U}_{0,89}\text{O}_2$		$\text{U}_n\text{O}_{2n+1}$	U_4O_9	Тетрагональная	5,44	$c:a$	—	
						U_7O_{16}		—	1,010	—	
γ -Настуран (γ -уранинит)	(γ')	5,43	$\text{UO}_{2,29}$		$\text{U}_{0,87}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$	U_3O_7	Тетрагональная	5,436	0,991	5,389
	(γ'')	5,42	$\text{UO}_{2,33}$		$\text{U}_{0,86}\text{O}_2$				5,364	1,016	—
	(γ''')	5,41	$\text{UO}_{2,40}$		$\text{U}_{0,83}\text{O}_2$				U_5O_{12}	5,364	1,031
δ -Настуран (δ -уранинит)	(δ')	5,40	$\text{UO}_{2,50}$		$\text{U}_{0,80}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+3}$	U_2O_5	Гексагональная и ромбическая	3,885	1,055	4,082
	(δ'')	5,39	$\text{UO}_{2,60}$		$\text{U}_{0,77}\text{O}_2$				6,733	3,665	4,142
		5,38	$\text{UO}_{2,67}$	$\text{U}_{0,75}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+4}$				U_3O_8	6,713	3,990
τ -Настуран (τ -уранинит)	5,36 $< 5,35$	UO_3	$\text{U}_{0,67}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+5}$	UO_3	—	—	—	—		

Примечание. Параметры a_0 даны для чистых соединений.

γ -фазы (близкие по составу тетрагональным фазам), δ - и τ -фазы. Происхождение неупорядоченных фаз (уранинита или настурана) может быть различным: переход α - или β -уранинита в γ - или δ -уранинит в результате радиоактивного выгорания или окисления; первичное образование дефектного γ -уранинита и т. д.

С позиций Д. П. Григорьева [285], уранинит и настуран следует рассматривать как минеральные разновидности, а кубические окислы урана в целом — это минеральный вид с непрерывно изменяющимся составом и структурой или переменный минеральный вид, если он помимо UO_2 и UO_3 постоянно содержит PbO и нередко (в пегматитах) ThO_2 . Возможные природные аналоги дальтонинов — это самостоятельные минеральные виды. Полностью метамиктные минералы рассматриваются как самостоятельные виды. С этим уже трудно согласиться. На примере окислов урана и коффинита можно видеть, что существует частичная метамиктность, а в целом метамиктные минералы характеризуются структурно-морфологической неоднородностью [286] и представляют собой многофазные агрегаты.

Выделение химических разновидностей настурана и уранинита по степени окисленности, если подходить строго, не осуществимо. Ориентировочное выделение разновидностей зависит от подхода к минералам. Так, для уранинита Берман [89] предложил формулы UO_m , $(U, Th)O_n$, $(U, Th, TR)O_p$, $(U, Th, TR, Pb)O_q$. По мере включения дополнительных элементов в формулу «окисленность» уменьшается. Сравнивая с поведением искусственных окислов при прокаливании, он относит, например, один из образцов к $(U, Th, TR)O_{2.374}$, а не к $(U, Th, TR, Pb)O_{2.215}$, так как при отжиге минерал распадается на U_4O_9 и U_3O_8 ($U_3O_7 \rightarrow U_4O_9 + U_3O_8$). Поскольку предполагается, что свинец сейчас не входит в решетку уранинита, коэффициент q рассматривается как показатель первичного состояния, в то время как коэффициент p характеризует современное состояние кубической фазы.

Расчет кристаллохимических формул уранинитов и настуранов на основе представлений о постоянстве ионов кислорода в решетке [85, 243] вызывает затруднения минералогического порядка. Известно, что в пределах крупных кристаллов уранинита существуют зоны с различным содержанием урана, свинца и тория [2], а настураны отличаются неоднородностью или содержат много физических примесей.

Радиоактивные минералы постоянно меняют свой состав в результате распада атомов урана и перехода его в свинец и другие менее долговечные изотопы. В связи с этим следует говорить о двух простейших формулах настурана: отражающей первичный состав — UO_{2+x} и отражающей конечный продукт изменения — $(U, {}^{206}Pb)O_{2+x'}$, где количество свинца и отчасти кислорода в идеальном случае увеличивается пропорционально

возрасту минерала*. Радиоактивный распад — необратимый процесс. Никаким известным способом не удается восстановить первичный состав и первичную структуру настурана и уранинита.

В табл. 17 предлагается выделять такие химические разновидности уранинита и настурана, которые по составу примерно соответствовали бы основным дальтонидам. При этом учитывается и предполагаемая возможность превращений типа порядок—беспорядок (дальтонид—бертоллит) в природных окислах**. Установление отдельных фаз переменного состава (бертоллитов?) производится по параметру a_0 с поправками на влияние примесей (прежде всего тория и свинца). В табл. 17 даны значения параметров, сопоставимые по закону Вегарта с определенными значениями O/U.

В общем случае увеличение параметра решетки свидетельствует о восстановлении, уменьшение — об окислении.

Изменение состава и параметра решетки

В природных окислах урана всегда присутствует образующийся в результате распада радиоактивный свинец. Представления о форме нахождения свинца в уранините и настуране [85, 89, 266] противоречивы. В неизменных уранинитах радиоактивный свинец находится в основном в форме Pb^{2+} [85] и, как и U^{IV} , входит в решетку в неупорядоченном состоянии (явление, охарактеризованное как «принудительный изоморфизм» [86, 266]), занимая там случайные места распавшихся атомов урана и междоузлия.

Согласно В. А. Леоновой [287], вхождение 1 ат. % Pb^{2+} в решетку уранинита вызывает увеличение a_0 в среднем на 0,0042 Å, в то время как возрастание коэффициента окисленности $U^{6+} : (U^{4+} + U^{6+})$ на 0,01 вызывает уменьшение параметра его ячейки на 0,0003 Å. Увеличение размеров решетки Фрондель и Ункс [277] связывают с образованием твердых растворов между UO_2 ($a_0 = 5,468$ Å) и $PbUO_4$ ($a_0 = 5,600$ Å), возникающих за счет радиоактивного распада.

Торий и редкие земли практически не входят в гидротермальные окислы урана, но в пегматитовых они могут встре-

* Радиоогенно измененные окислы урана могут быть представлены как дефектные соединения типа $(U, Pb)O_{2+x}$, $(U, Pb)_4O_{9+x}$ и даже как $(U, Pb)_4O_{7+x}$, если допустить, что при устойчивом кислородном каркасе часть атомов отдачи попадает в междоузлия кислородной решетки, в то время как образующиеся дефекты будут захватывать электроны (F-центры), продукты деления или проникающие путем диффузии посторонние атомы кремния, кальция, магния и т. д.

** Экспериментальных данных о превращениях известных метастабильных окислов U_3O_8 , U_5O_{13} , U_2O_5 , U_3O_7 и других тетрагональных фаз в устойчивые разупорядоченные кубические фазы соответственно $UO_{2,67}$, $UO_{2,6}$, $UO_{2,5}$, $UO_{2,33}$ нет. Косвенные признаки перехода $U_3O_8 \rightleftharpoons UO_{2,6+x}$ ($a_0 = 5,38$ Å) отмечались в предыдущих разделах.

чаться в ощутимом количестве и влиять на параметр: 1 ат. % Th^{4+} увеличивает a_0 на 0,0012 Å, а вхождение 1 ат. % Y (TR^{3+}) уменьшает a_0 на 0,0010 Å [287]. Для синтетического $\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ при $x < 0,25$ и $0,9 > y > 0,5$ параметр решетки a_0 (Å) = 5,5975 — 0,140 x — 0,127 y [134].

При прокаливании природных окислов урана в вакууме неоднократно наблюдалось снижение параметра a_0 . Уменьшение параметра пропорционально содержанию негаленитного свинца

Таблица 18

Максимальные концентрации посторонних окислов
в твердых растворах с UO_2 и изменение параметров решетки
(по отношению к чистому UO_2) [288]

Окисел	Максимальная концентрация, мол. %	Δa_0 , Å
CdO	13,4	—0,011
ZnO	4,8	—0,0093
Bi_2O_3	~7,0	—0,0036
MgO	3,7	—0,0071
La_2O_3	35*	+0,07

* Насыщение не достигнуто.

в минерале свидетельствует о вхождении Pb^{2+} в решетку UO_{2+x} до прокаливания; не менее важная причина уменьшения параметра a_0 при прокаливании — упорядочение кристаллической структуры [86, 277].

Поскольку радиогенный свинец статистически распределен в решетке UO_{2+x} , его выделение приводит к фазовым превращениям. При фазовых превращениях создаются предпосылки для включения в решетку новой фазы примесей, содержащихся в минералах. Однако экспериментально показано [288], что при фазовых превращениях в инертной атмосфере количества образующихся в UO_2 примесей невелико (табл. 18). При дуговой прокатке U_3O_8 в атмосфере азота в образующийся UO_{2+x} входит 1% PbO , 0—0,4% CaO ; ThO_2 в решетку не вошел.

Дифракционные пики UO_2 , образующейся из чистой U_3O_8 , острые, но при вхождении примесей расширяются.

Вопрос о вхождении примесей в минералы при прокаливании в вакууме не изучен. Не решен и вопрос о длительности прокаливания. Возможно, что в отмеченных экспериментах равновесие было достигнуто не для всех образцов. Так, Перрио [91] путем прокаливания настурана с $a_0 = 5,414$ Å в течение 8 дней при 300°С в закрытой трубке получил окисел с параметром, характерным для конечных продуктов окисления ($a_0 = 5,392$ Å, состав $\text{UO}_{2,63}$). В окисле появились также следы слабо окристаллизованной U_3O_8 . Окисел с $a_0 = 5,39$ Å обнаружен при прокаливании в вакууме и в других экспериментах [65].

Уменьшение параметра при прокаливании на воздухе также в какой-то мере связано с удалением свинца из решетки. Однако нагревание на воздухе непригодно для определения первичного параметра. Однообразие конечных продуктов прокаливания при высоких температурах (см. табл. 14) свидетельствует о формировании устойчивых фаз в следующей последовательности: $UO_{2+x} \rightarrow U_3O_8 \rightarrow \text{куб. } UO_{2,6\pm y}$.

Прокаливание в вакууме или в инертной атмосфере — реальная возможность ориентировочно оценить влияние структурных примесей на параметр решетки. При этом, исходя из данных В. А. Киркинского [275], по-видимому, следует брать две пробы. Проба, прокаленная в вакууме при 600°C , покажет изменение параметра $\Delta_1 a_0$ за счет упорядочения атомов кислорода. Проба, прокаленная при $800\text{—}900^\circ\text{C}$, покажет изменение параметра $\Delta_2 a_0$ за счет выхода свинца из решетки. Таким образом, изменения параметра, по которому можно определить содержание свинца в решетке, составят $\Delta a_0 = \Delta_2 a_0 - \Delta_1 a_0$.

Не исключено, что температуры упорядочения кислорода и выделения свинца из решетки для образцов с различной историей или с различным составом будут меняться. С этим связано, например, и изменение интенсивности выхода радиогенных газов при прокаливании в интересующем нас интервале температур. Так, кривые выделения радиогенных газов при отжиге в вакууме настурана и уранинита имеют три максимума: два устойчивых при $300\text{—}400$ и $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$ и один (второй) меняющий свое положение с $600\text{—}700^\circ\text{C}$ для настурана до $700\text{—}800$ и $800\text{—}1100^\circ\text{C}$ для уранинита [290]. Кинетика выделения газов радиогенного происхождения, по мнению Ю. А. Шуколюкова [290], отражает результаты отжига дефектов решетки, играющих роль ловушек. Однако в процессе нагревания происходит не только отжиг дефектов, но и образование дефектов при фазовых превращениях, связанных с выделением свинца из решетки. По Г. И. Шестакову [291], отжигу низкотемпературных дефектов соответствует пик при $300\text{—}400^\circ\text{C}$; пик при $400\text{—}800^\circ\text{C}$ связан с образованием $PbUO_{4-y}$, выше 800°C происходит разрыхление структуры.

В микронарушениях могут обособиться уранаты свинца. Согласно П. И. Чалову [268], в дефектах и микронарушениях настурана накапливается преимущественно шестивалентный уран, обогащенный ^{234}U и сохраняющийся при отжиге в вакууме до 600°C . После отжига при 900°C распределение изотопов ^{234}U и ^{238}U в природных окислах выравнивается. С другой стороны, как показали И. Е. Старик и др. [292], при нагревании яхимовской смолки происходит обеднение обыкновенным свинцом (кинетика возгонки: $^{204}\text{Pb} \approx ^{208}\text{Pb} > ^{207}\text{Pb} > ^{206}\text{Pb}$).

Видимо, вначале здесь удаляется свинец из галенита, содержащего преимущественно обыкновенный свинец, а затем уже радиогенный свинец извлекается из решетки UO_{2+x} . В ура-

нинитах обнаружена обратная картина: в процессе нагревания пробы извлекается прежде всего радиогенный свинец (разложение первоначально образовавшегося при нагревании ураната свинца?).

В настуранах из не слишком древних месторождений количество свинца, входящего в решетку, невелико, и при точности измерения параметра $\pm 0,01 \text{ \AA}$ от прокаливания в вакууме можно отказаться, тем более что имеется масса примеров (рис. 28) удовлетворительного соответствия параметра и состава O/U.

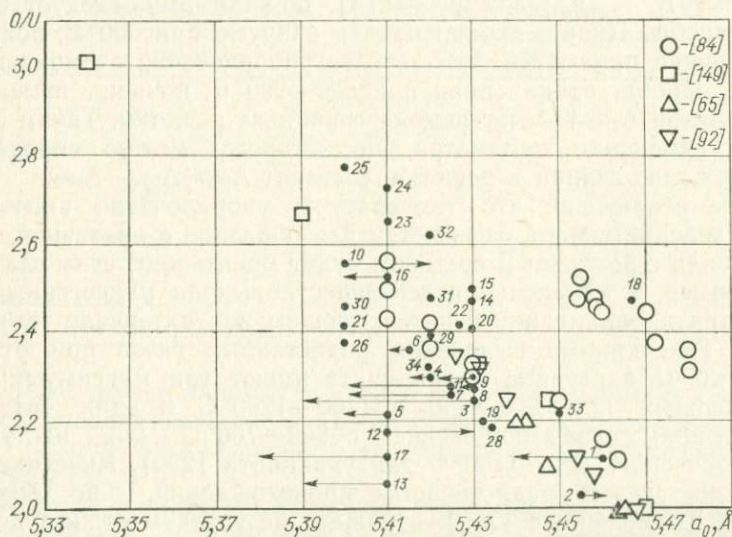


Рис. 28. Зависимость между составом O/U и параметром решетки a_0 в урановых смоках.

Соответствие отношения O/U параметру решетки настурана можно рассматривать в первом приближении как показатель однофазности настурана.

На графике из работы [117] нанесены (см. рис. 28) некоторые новые данные из табл. 19 (№ 1—17) и табл. 13 (№ 18—27). Дифрактометрический анализ настурана (окончания стрелок на рис. 28) проводился примерно через 5 лет после рентгенографического (кружки с номерами анализов). Снижение параметра указывает на окисление при хранении перетертых порошков. Загадочное несоответствие состава ряда смолкок параметру $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$, возможно, объясняется примесью пирита, железа и сера которого в процессе анализа повышали отношение U^{4+}/U^{6+} в растворе. В целом большинство анализов соответствует известной закономерности по крайней мере до $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ [84].

Как и при химическом определении, рентгенографическое определение O/U в минерале осложняется присутствием нескольких фаз. Получить однофазный материал для исследований окислов урана технически не всегда возможно. Для разделения

Таблица 19

Кислородный коэффициент (O/U) урановой смолки и параметры решетки
основного окисла урана

Номер анализа	Номер образца	Основные компоненты *				a_0 , Å	
		U ⁴⁺	U ⁶⁺	SiO ₂	O/U	рентгено- графический **	дифракто- метриче- ский ***
1	135-0	42,205	5,682	17,09	2,118	5,46	5,44
2	135-1	41,04	1,313	16,682	2,031	5,455	5,44
3	401-8	46,534	15,197	0,95	2,246	5,43	5,39
4	401-9	47,62	20,701	1,56	2,302	5,42	5,42
5	401-10	30,00	8,529	4,56	2,221	5,41	5,40
6	401-11	37,226	21,22	2,37	2,363	5,415	5,41
7	401-12	44,621	15,629	1,161	2,259	5,425	5,402
8	401-13	47,792	18,966	1,641	2,284	5,43	5,43
9	401-14	48,936	20,00	1,04	2,290	5,43	5,42
10	401-16	21,22	27,518	9,756	2,560	5,40	5,42
11	401-18	43,10	16,137	3,865	2,272	5,425	5,408
12	401-19	37,70	8,257	13,892	2,179	5,41	5,43
13	402-14	58,414	4,15	1,78	2,066	5,41	5,39
14	405-4	24,928	24,189	9,62	2,492	UO ₂ , дифф.	5,43
15	405-5	30,834	30,61	8,01	2,498	»	5,43
16	441-3	27,118	29,574	3,24	2,521	5,41	5,40
17	441-4	40,639	5,466	0,46	2,118	5,41	5,38

* Аналитик Б. М. Елоев.

** Аналитик Н. Г. Назаренко.

*** Аналитик А. А. Небольсин.

окислов урана на ультрацентрифуге требуется тончайшее измельчение материала. Такое измельчение можно осуществить ультразвуком (УЗДН-1 и др.), но с уменьшением размера частиц увеличится их степень окисленности.

Наиболее надежный способ диагностики фаз — минераграфический, сопровождаемый определением параметра a_0 в условиях, исключающих интенсивное окисление при слишком энергичном перетирании. Таким условиям удовлетворяют отбор проб сверлами (особенно в глицерине) и растирание микропроб в резиновом клее [5, 293].

При рентгенографическом изучении находят параметр минимально окисленной фазы, а химический состав определяют для суммы двух и более фаз. В итоге обычно происходит завышение кислородного коэффициента той фазы, параметр которой определяется рентгенографически, но могут быть случаи и заниже-

ния кислородного коэффициента, если в пробах присутствует примесь неокисленного коффинита. Примесь углистого вещества может привести к повышению параметра (восстановлению) при прокаливании в атмосфере азота [294].

Зависимость между составом и параметром решетки природных окислов урана во многом не расшифрована. Однако в первом приближении параметр a_0 отражает степень окисленности относительно мономинеральных проб и позволяет (по крайней мере в пределах одной эпохи минерализации) составить представление об интенсивности и направленности гидротермальных процессов в сторону снижения или повышения степени восстановления UO_{2+x} . Известные общие классификации природных окислов урана, в том числе и приведенная в табл. 17, в значительной мере абстрактны или формальны, но они могут быть использованы как макеты классификаций для частных случаев.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ
ОНТОГЕНЕЗИС НАСТУРАНА

Онтогенезис минералов — общее и индивидуальное развитие минеральных индивидов и агрегатов, включающее их зарождение, рост или агрегацию на различном уровне (образование минеральных агрегатов), изменение и разрушение. Термин «онтогенезис минералов» введен Д. П. Григорьевым [295].

Для настурана характерны в порядке усложнения сферокристаллы, сферокристаллические сферолиты, а также различные агрегаты сферокристаллов и сферолитов. Сферокристалл — это индивид, частично или полностью ограниченный сферическими гранями, образовавшимися в результате радиального расщепления отдельных или всех его пирамид роста [296, 297]. Сферокристаллические сферолиты — сложные индивиды настурана, состоящие из радиально ориентированных сферокристаллических пучков. При построении почковидных корок и иных агрегатов сферолиты различных уровней организации являются индивидами [296]. Сферокристаллы — субиндивиды сферокристаллических сферолитов. Субиндивиды сферокристаллов — пирамиды роста сферических и частично плоских граней. Расщепленные пирамиды роста, а в конечном итоге и сферокристалл в целом сложены субиндивидами более высокого порядка — кристаллическими волокнами.

По Н. П. Юшкину [298], индивиды ограничены поверхностью структурно не сопряженного раздела, в то время как субиндивиды в индивидах разделяются структурно сопряженными границами.* В этом плане сферокристаллические сферолиты — агрегаты. Индивиды, по М. Н. Малееву [300], — волокна в сферокристаллах.

Глава 8

ЗАРОЖДЕНИЕ СФЕРОКРИСТАЛЛОВ

Механизм зарождения сферокристаллов

Блестящая сферическая поверхность — отличительная черта сферолитов неизмененного настурана. После травления полировок сферолитовых агрегатов настурана с гладкой поверхностью в сферолитах выявляется тончайшая волокнистость. Судя по рефлексам, волокна в пределах среза в различных сферолитах ориентированы по-разному, хотя в пределах одного сферолита имеют близкую ориентировку. Общая ориентировка волокон была установлена также на индукционных поверхностях между сферолитами настурана с помощью металлографического и электронного микроскопов [301]. Подобного рода структура характерна для сферолита, образовавшегося в результате расщепления растущего кристалла-зародыша, т. е. для сферокристалла по принятой терминологии.

Некоторые условия и детали механизма расщепления призматических и пластинчатых кристаллов в вязкой среде были рассмотрены А. В. Шубниковым [242, 302]. В условиях значительного переохлаждения среды могут возникать состояния, при которых температура среды близка к температуре равновесия грани призмы у вытянутого кристалла. При этом скорость роста грани пинакоида резко возрастает, а скорость роста грани призмы будет очень мала. Но такие игольчатые или волокнистые формы не удовлетворяют условию минимума свободной энергии. Энергетически они менее выгодны, чем форма сферолита, возникшего путем расщепления игольчатого кристалла и покрытого ничтожно малыми гранями с максимальными скоростями роста.

По мнению А. В. Шубникова, «...преобразование обычного кристалла в сферолит может осуществляться ... только путем расщепления кристалла во время его роста, само же расщепление может происходить только по плоскостям наилучшей спайности кристалла» [242, стр. 425]. Существуют и такие условия, когда кристаллическому индивиду энергетически безраз-

* О структурно сопряженных и несопряженных границах раздела см. в работе [299].

лично, будет ли он иметь форму сферолита или кристалла. В таких случаях суммарная поверхностная энергия кристалла равна поверхностной энергии сферолита.

Для сферолитов настурана обнаружены [93] такие зародышевые формы, в которых расщепляются лишь определенные грани*, в то время как другие сохраняют свой рост как часть кристаллического индивида (рис. 29); величина их измеряется

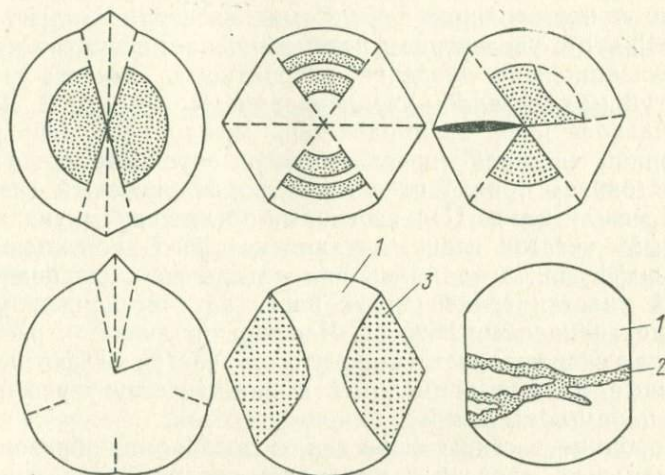


Рис. 29. Плоскогранно-криволинейные (зародышевые) формы настурана среди никелина и раммельсбергита [93]. Структура выявляется по распределению участков, отличающихся отражением:

1 — повышенным; 2 — пониженным; 3 — участки с включениями арсенидов ($\times 600$).

единицами — десятками микрометра. Симметричное расположение расщепленных и нерасщепленных пирамид нарастания свидетельствует о различном поведении граней разных форм.

Уже сам факт сосуществования в пределах одного индивида расщепленных и нерасщепленных пирамид нарастания различных форм показывает, что мнение А. В. Шубникова [242] о расщеплении минералов лишь по плоскости спайности не подтверждается на примере кубических окислов урана, поэтому следует искать иной механизм расщепления.

Известно [303], что для расщепления благоприятны примеси в растворах, быстрый рост кристаллов и т. д. Ранее (1952 г.) было установлено, что в кристаллах гребенчатого кварца из ураноносных жил Рудных гор [94] зоны роста содержат тонкие

* Аналогичную природу, по-видимому, имеют «лодочки» салолла в опытах А. В. Шубникова [303, 304]; И. И. Шаfranовский относит их к криволинейно-плоскогранным формам [305].

примеси. При этом была подмечена зависимость между включениями и размерами блоков: чем меньше включения, тем тоньше блоки. Хотя включения не являются единственной причиной расщепления [295], значение их для образования сферолитов минералов подчеркивается в ряде работ [306—308]. Расщепление волокон вблизи включений обнаружено прямыми наблюдениями и в сферолитах настурана [301].

В связи с этим рассмотрим взаимоотношения между кристаллами и посторонними примесями. Экспериментально показано [309], что с увеличением перенасыщения, несмотря на рост кристаллизационного давления, вероятность захвата включений растущим кристаллом увеличивается. По мнению В. Я. Хаимова-Малькова [309], взаимодействие между растущей гранью и инородной частицей (препятствием) определяется физическим состоянием тонкой пленки раствора, служащей границей раздела между ними. Под частицами-препятствиями находится «закрытый» участок грани, питание которого происходит благодаря диффузии, в то время как «открытые», свободные от примесей участки граней могут расти за счет конвекционных или концентрационных потоков. Частица прилипает к растущей грани, если скорость роста «закрытого» участка близка к нулю. Отмеченные данные применимы к любым структурно разнородным парам соединений.

Посторонние частицы вещества, способного образовывать эпитаксиальные сростки с минералом-средой, захватываются растущей гранью в первую очередь при благоприятной ориентации. Условия, при которых возможен захват эпитаксиальных включений, по-видимому, сравнимы с условиями роста граней за счет прилипания трехмерных зародышей-кристаллитов [310].

Образование зародышевых сферокристаллов в результате расщепления хорошо проиллюстрировано М. Н. Малеевым [300]. Начальный момент расщепления призматического кристалла при попадании посторонних частиц разобран Н. П. Юшкиным [308]. Посторонние частицы рассматриваются для растущих кристаллов как модификаторы, поскольку они в той или иной мере воздействуют на рост [310]. В зависимости от химического и кристаллографического сродства модификаторы могут способствовать или препятствовать возникновению и росту зародышей для растущего кристалла или служить центрами для образования новой фазы. Расщепление кристалла может происходить, например, в результате отклонения элементарных слоев на грани вблизи включения [308]. При непрерывном осаждении включений на расщепляющиеся головки призматического кристалла во взвешенном состоянии образуется так называемый «двулистник».

Как показал Б. Попов [312], волокна различных направлений в сферолитах имеют различную скорость роста. Волокна вблизи углублений в зародышевом сферолите — двулистнике —

отличаются от радиального направления и зарастают. Постепенно эти углубления выравниваются и сферокристалл приближается к форме шара. Наибольшие скорости роста характерны для волокон, совпадающих с радиусом сферолита, что объясняется геометрическим отбором.

Механизм расщепления призматического кристалла в геометрическом плане рассматривался Ф. Бернауэром [311], Б. Поповым [312], в математическом выражении — А. В. Шубниковым [313] и М. Н. Малеевым [300]. Новые сведения о механизме роста сферолитов полимеров приведены Г. Д. Кейтом [314].

Центры зарождения сферолитов настурана

Установлено, что сферокристалл настурана также образуется в процессе расщепления монокристалла [301], поэтому встает задача выявления и изучения центров расщепления.

Согласно А. В. Шубникову и др. [304, 316], зародыши сферолитов образуются при расщеплении кристаллов лишь некубических минералов. Это послужило одной из отправных точек для развития гипотезы о первичном образовании настурана в виде сферолитов U_3O_8 [213]. Долгое время приходилось сталкиваться с крупносферолитовыми агрегатами, в которых ядра сферолитов не выявляют своего строения. Шестигранные и квадратные ограничения ядер и тем более ромбические формы с равным основанием могли интерпретироваться как псевдоморфозы UO_{2+x} по призматическим кристаллам U_3O_8 изометрического габитуса, тем более что в кристаллографическом плане представление об эндотаксиальном замещении при переходе $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$ вполне реально (см. гл. 4).

Специальные минераграфические и электронномикроскопические наблюдения изменили представления о зародышевых центрах сферокристаллов настурана. До травления центральные части сферолитов обычно ничем не отличаются от окружающего сферолитового ядра. Зародышевые центры таких сферолитов настурана сложены окислами урана.

В мелкозернистых агрегатах иногда выявляются гипертрофированные центры зарождения. В таких случаях удается твердо установить, что зародышевые центры представляют собой кубические кристаллы уранинита*. Число таких примеров растет. Наиболее изученные из них вскрывают некоторые особенности перехода кубических кристаллов уранинита в сферолиты настурана.

Так, например, в настуране (образец № 100, см. табл. 13), длительно обработанном содовыми растворами, Г. А. Дымкова выявила тончайшую зональность сферолитов и уранинито-

* Обрастание кристаллов уранинита настураном отмечено неоднократно [315, 319].

вые ядра. В аншлифе до травления заметных изменений в отражении отдельных индивидов микросферолитового агрегата, а также центральных и периферических частей сферолитов не обнаружено. В содовом растворе отдельные участки агрегата изменяются по-разному. В одних блоках агрегата, ограниченных прожилками кальцита, содержатся интенсивно протравленные сферолиты, в которых отдельные зоны полностью растворились, в других — сферолиты едва затронуты растворением, в третьих — выявляется тончайшая зональность. Таким образом, растворение проявляет скрытое (не заметное под микроскопом) природное изменение минерала. Сферолиты образованы вокруг одного или нескольких кристаллов уранинита кубической формы. В трех сферолитах настурана (рис. 30) зародышевые кристаллы частично растворились. Первый сферолит срезан под небольшим углом к плоскости куба (рис. 30, а). В центральной части протравленного зародышевого кристалла сохранились следы квадрата размером в несколько микрон, вписанного в сложную форму, которая сменяется кристаллом с почти квадратным контуром, повернутым по отношению к зародышу на 45° . Такие взаимоотношения встречаются при обрастании октаэдра кубом. Промежуточные зоны параллельны контурам $\{111\}$ и $\{100\}$ или расположены под углом, характерным для ромбододекаэдра $\{110\}$. Иными словами, намечается смена форм $\{111\}$ — $\{110\}$ — $\{100\}$, известная для флюорита [317, 318]. Обращает на себя внимание одновременный рост пирамиды $\langle 100 \rangle$ и лучистых пучков у вершин квадрата (расщепление пирамид нарастания $\langle 111 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$). Характерен также небольшой прогиб во внешней зоне сферолита, соответствующий месту соприкосновения двух сферокристаллических пучков над гранью куба.

В срезе параллельно (111) интересны вершины блоков в верхней части сферолитов (рис. 30, б). Они имеют общую ориентировку, соответствующую граням тетрагексаэдра, что еще более сближает эволюцию форм флюорита и уранинита: $\{111\}$ — $\{110\}$ — $\{100\}$ — $\{hk0\}$. На рис. 30, в показан срез зародышевого кристалла в виде ромба. При расщеплении зародыша возникают симметричные фигуры, образованные разрастающимися сферокристаллическими пучками в вершинах ромба. Здесь также характерны прогибы в местах контакта пучков. На рис. 30, г показаны сохранившийся от растворения кристалл уранинита и расщепление одной из пирамид роста (по-видимому, ромбододекаэдра).

Электронномикроскопически подтверждено наличие в центре зародышевого сферокристалла октаэдра (до 1,5 мкм в ребре): его грани параллельны направлению спайности. У вершин октаэдра развиваются плоские грани куба.

Встречен также несколько иной вид кристаллов уранинита с параметром решетки $a_0 = 5,41 \div 5,40 \text{ \AA}$, послуживших цен-

тром роста зародышевых сферокристаллов настурана. Округлые, достигшие в ребре 10 мкм кубические кристаллы уранинита образуют своеобразные зернистые агрегаты среди селенидов — это так называемый настуран II₅ [319]. Встречаются и агрегаты из реликтовых «скорлупок» таких кристаллов, сцементированных кальцитом и селенидами (рис. 31).

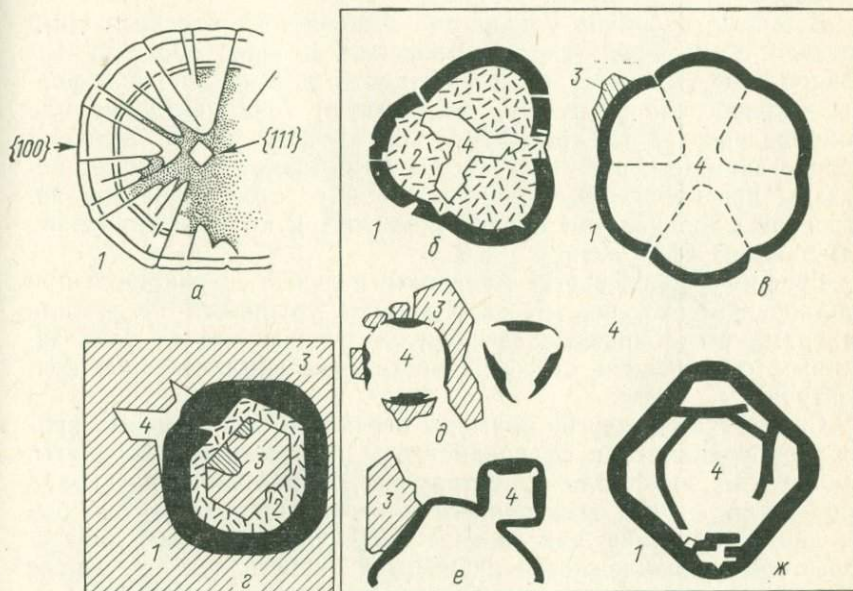


Рис. 31. Внутреннее строение (а) и реликты (б—ж) плоскогранно-кривогранных кристаллов уранинита (образец В. Е. Бойцова):

1 — уранинит; 2 — изотропизированный коффинит; 3 — умангит; 4 — кальцит.

Внешняя поверхность выпуклых граней куба, как это видно в иммерсии при увеличении в 2000 раз, гладкая*, блестящая, ребра куба округлые, но местами представляют собой многоглавую поверхность параллельно ориентированных вершин или ребер кубов (скелетный рост граней ромбододекаэдра или тетрагексаэдра). Кристаллы по форме напоминают описанные Ю. Л. Орловым [321] кубоиды алмаза. Кубоиды уранинита можно рассматривать в соответствии с терминологией О. М. Аншелеса [322] как антискелетные кристаллы. Кубоиды уранинита образованы в результате роста. Это однозначный вывод, поскольку травление кислотами показывает тончайшую

* Тончайшая ступенчатость округлых граней кубоида местами выявляется при электронномикроскопических исследованиях. Известно [320], что такого рода ступенчатые грани не переходят в плоскую грань в процессе разрастания при любом механизме роста.

внутреннюю зональность, подчеркивающую стабильность кривогранного роста кубоидов на значительном интервале (рис. 31, *a*). Каких-либо признаков пересечения кривогранной поверхностью иных элементов роста (в рассматриваемом случае зон плоскогранных форм), что свидетельствовало бы, согласно И. И. Шафрановскому [323], о растворении, не наблюдалось.

В центре кубоидов уранинита выявляется плоскогранный октаэдр. Сохранившиеся от замещения внешние оболочки кубоидов (рис. 31, *б—ж*) показывают, что помимо основной формы — кривогранного куба — присутствуют грани октаэдра или ромбододекаэдра (см. рис. 31, *б*). Встречаются также двойники прорастания (см. рис. 31, *в* — срез по октаэдру, пунктиром показаны предполагаемые границы между субиндивидами, построенные по аналогии с наблюдаемыми в протравленных незамещенных сферолитах).

Грани кубоидов растут медленнее и лучше сохраняются при растворении (см. рис. 31, *е*). Кубоиды уранинита послужили центрами роста крупных сферолитов, отличающихся едва заметным отклонением от сферичности отдельных секторов центров.

Существуют и другие примеры переходов зародышевых кристаллов уранинита в сферокристаллы, а затем в сферолиты. Кубические кристаллы в центре сферокристаллов настурана наблюдались и под электронным микроскопом, однако они были диагностированы как галенит [324]. Определенным доказательством принадлежности кубических кристаллов в центре сферокристаллов настурана к ураниниту при электронномикроскопических исследованиях реплик служат приуроченность сноповидных форм расщепления к вершине куба, а также признаки параллельности зон роста в отдельных волокнах сферолита и граней зародышевого кристалла.

Расщепление кристаллов уранинита

Детали расщепления зародышевых центров сферокристаллов настурана изучены на примере кристаллов уранинита с $a_0 = 5,455 \text{ \AA}$ из арсенидных жил Рудных гор. Там уранинит отмечался и ранее [5, 6, 325, 326], но, по-видимому, не был изучен. Разобщенные кристаллы и сростки уранинита встречаются в обособленных гнездах и прожилках и среди измененных пород. Щетки кристаллов уранинита нарастают на сферолиты настурана, отличающиеся от уранинита более интенсивным и равномерным протравливанием. Значительная величина (5—10 $\mu\text{м}$) позволяет оптически наблюдать форму и некоторые особенности строения кристаллов.

Кристаллы уранинита в срезе представлены квадратами и треугольниками с ничтожно притупленными углами. Такие се-

чения, а также двойники прорастания по флюоритовому закону (рис. 32) позволяют отнести кристаллы уранинита к кубам. В иммерсии в уранините видны красно-бурые рефлексы, одиночные фигуры и ямки травления, зональность. Электронно-микроскопическое изучение реплик с протравленных кристаллов уранинита показало, что не только кристаллы в целом, но и

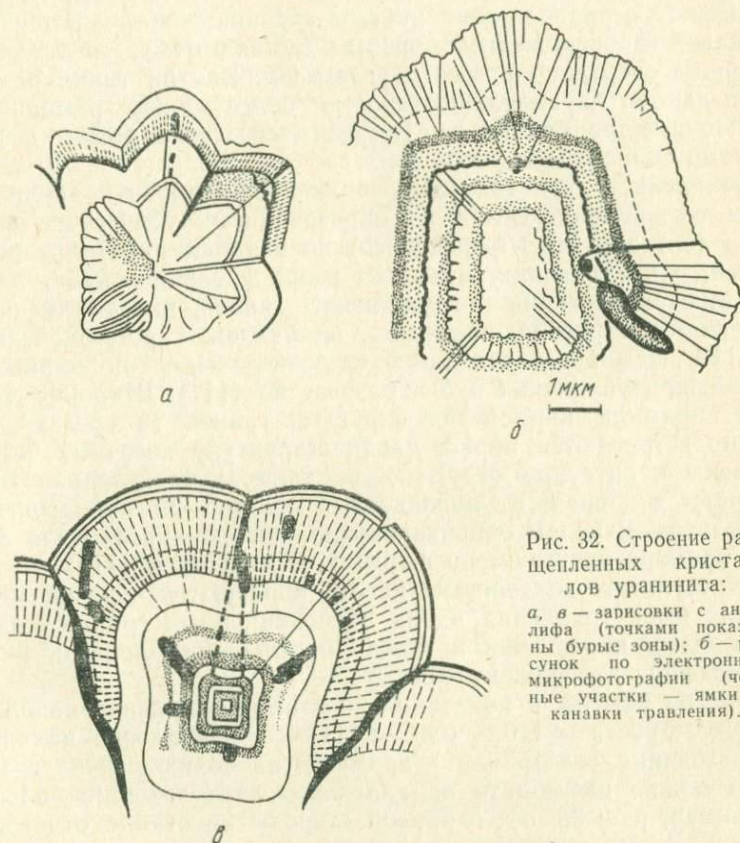


Рис. 32. Строение расщепленных кристаллов уранинита:

a, в — зарисовки с аншлифа (точками показаны бурые зоны); *б* — рисунок по электронной микрофотографии (черные участки — ямки и канавки травления).

отдельные зоны неоднородны и различаются, если не по составу, то по концентрации дефектов. Интенсивность травления в пределах отдельных зон постепенно изменяется. Поверхность равномерного травления состоит из плотных рядов мельчайших (около 100 Å в поперечнике) изометрических ямок травления, вплотную примыкающих друг к другу в виде более или менее прямолинейных рядов параллельно (111).

Травление выявляет тонкие детали внутреннего строения (текстуры) кристаллов уранинита. В ядрах кристаллов можно

видеть непротравившиеся кубические зародыши с ребром около 1000 Å и более крупные параллельные их сростки. Встречены также кристаллы, где зародыши (до 1500 Å по диагонали) имеют форму октаэдра (квадраты повернуты по отношению к внешнему контуру кристалла на 45°). В ядрах можно встретить также шестиугольные контуры более растворимой фазы, призматические кристаллы непротравившегося минерала и т. д.

Наряду с правильными кубами уранинита встречаются срезы каких-то искаженных форм (по-видимому, октаэдров), имеющие очертания ромба с углом 60°. Внутри таких ромбов наблюдаются параллельные сростки более мелких ромбов, образующие ядро кристалла. Встречаются также ромбы с признаками спирального роста зон.

Зональность кристаллов позволяет восстановить эволюцию форм во времени. Вслед за образованием кубического зародыша (октаэдр здесь — редкость) появляются пирамиды роста граней, притупляющих углы или ребра основного куба. Узкие пирамиды нарастания притупляющих граней, иногда имеющих ступенчатое строение, возможно, принадлежат ромбододекаэдру {110}, тем более что такое строение имеют и пирамиды граней, притупляющих куб в разрезе по (111). Широкие лучистые пирамиды нарастания округлых граней (в срезах они обычно встречаются парно, давая «структуру песочных часов» отнесены к октаэдру {111}. Ядра таких кубооктаэдров мало отличаются в срезе от приведенных на рис. 29 зародышевых сферолитов. В целом ориентировочно можно написать для данного примера такую смену форм: {100}—{110} и {111}.

В результате воздействия кислот образуются цепочки мельчайших ямок травления вдоль дислокационных границ между пирамидами нарастания и между отдельными блоками, выявляя мозаичное строение кристалла.

Так, на рис. 33, а показано лучистое расщепление на блоки пирамиды роста $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$. Расщепление началось с образования (адсорбции?) примесей на появившейся грани. Часто можно наблюдать параллельное расположение блоков (например, рис. 33, б); с правой стороны кристалла отчетливо видно строение ступенчатого ребра куба — своего рода скелетной грани ромбододекаэдра. Дислокационные границы показывают, что «штриховка» грани ромбододекаэдра имеет блоковое происхождение, т. е. она возникла в процессе мозаичного роста, а не в результате появления поверхностных вициналей. На этом же снимке видна цепочка ямок травления, перпендикулярная блокам, — она ориентирована по октаэдрической спайности и вскрывает выход дислокаций, образовавшихся в результате увеличения объема сингенетического включения (по форме — коффинит или циркон; на фото — светлый) при метамиктном распаде. От него отходят дислокации и в других направлениях.

Мозаичное строение имеют также внешние грани куба. На значительном интервале блоки ориентированы перпендикулярно граням. Блоки клиновидно расширяются к периферии; часть из них зарастает, что свидетельствует о геометрическом отборе. Каждый блок заканчивается площадкой, параллельной общей грани (100); при этом отдельные блоки незначительно превышают окружающие (рис. 34). На рис. 34 показана ориентировка блоков в пирамидах роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. На рис. 34, а в ядре кристалла виден параллельный сросток трех зародышевых кубов. Ступенчатая часть сростка постепенно зарастает, проходя стадию скелетного (многоглавого) роста. Внешние ребра крайних кристаллов расщепляются, однако не дают ступенчатого строения граней. Интересна другая особенность строения кристалла. Вблизи вершин квадрата (ребер куба) блоки ориентированы в двух направлениях: одно из них — радиальное по отношению к центру кристалла, другое — нормальное, перпендикулярное по отношению к граням (рис. 34, б). Есть признаки взаимного прорастания различно ориентированных блоков. Но, несмотря на сложное мозаичное строение, кристаллы в целом сохранили параллельность зон роста куба. Причина этого, возможно, кроется в сложном двойниковом строении пластически деформированных кубов и, может быть, в неоднократном появлении зародышей.

Установлено [327], что при пластическом деформировании кристаллов трансляционное скольжение приводит к образованию закономерно расположенных клиновидных блоков. Пластическое деформирование в данном случае могло возникнуть за счет реализации внутренних напряжений при восстановлении окислов.

В процессе роста больших зональных кристаллов уранинита мелкие кубические кристаллы уранинита многократно эпитаксиально осаждались на основной кристалл и зарастали, не вызывая каких-либо изменений в структуре зон. Зародышевые кристаллы уранинита, осевшие на грань ранее образованного кристалла ребром или вершиной, не зарастают. Благодаря радиальному росту блоков они «выживают» или разрастаются совместно с основным кристаллом, существенно увеличивая площадь радиального расщепления (см. рис. 32, б).

Наиболее тонкое радиальное расщепление имеют пирамиды нарастания $\langle 111 \rangle$. Такие кристаллы напоминают по своей форме ранее охарактеризованные зародыши (см. рис. 29), но в отличие от них имеют зональное строение. Мозаичное строение отдельных зон кристаллов уранинита, по-видимому, связано с появлением мелких включений нерастворимых минералов. Большинство таких включений имеет форму куба с ребром менее 500 Å, реже встречаются вытянутые кристаллы, напоминающие по форме кристаллы циркона. Включения рассеяны в мозаичных участках и концентрируются вдоль отдельных, бо-

лее растворимых зон роста, а также вблизи расщепленных пирамид нарастания $\langle 110 \rangle$.

Кристаллы уранинита в одних участках покрыты тонкой каймой коффинита, в других — постепенно переходят в почковидные корки, по своему строению ничем не отличающиеся от сферолитовых корок настурана (рис. 35). Обнаружены многочисленные «переходы» и обособленных кристаллов уранинита в сферокристаллы настурана (см. рис. 32, *в*). Такими зародышевыми сферокристаллами оказались кубы с тонко расщепленными пирамидами роста ромбодекаэдра. С позиций И. И. Шафрановского [305, 323], их можно определить как радиально расщепленные реберники кубов — реберные пучки.

Форма и строение кубических зародышей сферолитов

По ориентации блоков относительно кристаллографических элементов можно различить три основных вида расщепления зародышевых изометрических кристаллов: нормальный, аксиальный и радиальный (рис. 36).

При нормальном расщеплении блоки в пределах пирамиды роста ориентированы перпендикулярно граням. Такая ориентация блоков может быть вызвана геометрическим отбором в процессе роста блоков: блоки, максимально отклоняющиеся от общей кристаллографической ориентировки пирамиды роста, зарастают в первую очередь. Геометрический отбор растущих блоков отмечался Г. Л. Вазбуцким [328], а также был установлен для флюорита [296]. В зародышевых кристаллах уранинита нормальное расщепление характерно для пирамиды $\langle 100 \rangle$, особенно для ее центральных частей (см. рис. 36, *а*, *б*). Узкие пучки блоков (см. рис. 36, *в*) могут быть связаны с «начальными» (унаследованными) нарушениями [329].

Для аксиального расщепления характерен такой столбчатый рост пирамид нарастания, при котором блоки ориентированы параллельно кристаллографической оси (рис. 36, *г—е*). Каждый блок может иметь собственное полное ограничение головки (многоглавый рост), но может и не выступать за пределы общей грани. Эта грань может находиться под любым углом к блокам. Хорошо известный пример такого расщепления — турмалин. На примере берилла (см. рис. 36, *е*) можно видеть частный случай аксиального роста — нормально-аксиальный. Здесь призматические блоки ориентированы перпендикулярно пинакоиду (0001) [330]. Известны факты геометрического отбора аксиально ориентированных блоков в кристаллах синтетического кварца [331].

В кристаллах уранинита аксиальное расщепление характерно для многих пирамид нарастания (110). В серии параллельных блоков этой пирамиды каждый блок в процессе роста



Рис. 5. Полосчатое строение линзы урановой смолки (черное) в кальците (серое). Фото А. Г. Тележки.

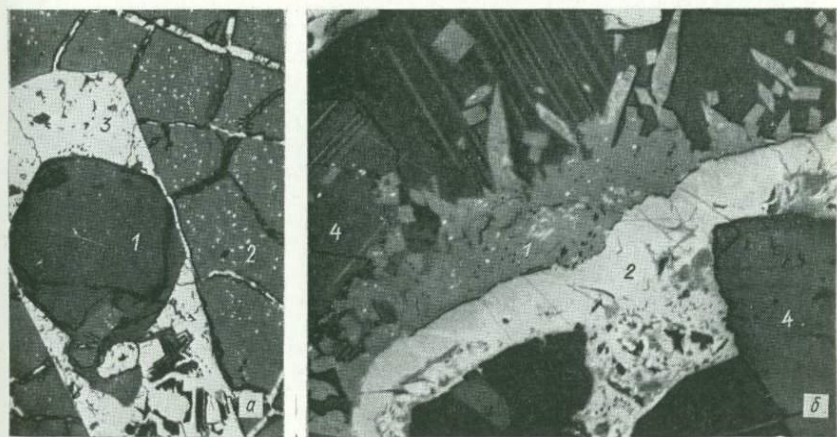


Рис. 13. Коффинит и настурани:

а — кристалл коффинита (1), выросший в пустотке растворения на месте кристалла флюорита (срез вблизи ребра) среди настурана (2); оставшее пространство выполнено скуттерудитом (3) ($\times 440$); *б* — коффинит (псевдоморфозы) (1) на корке настурана (2) в кальците (4) (микрофото Г. А. Дымковой, $\times 200$).

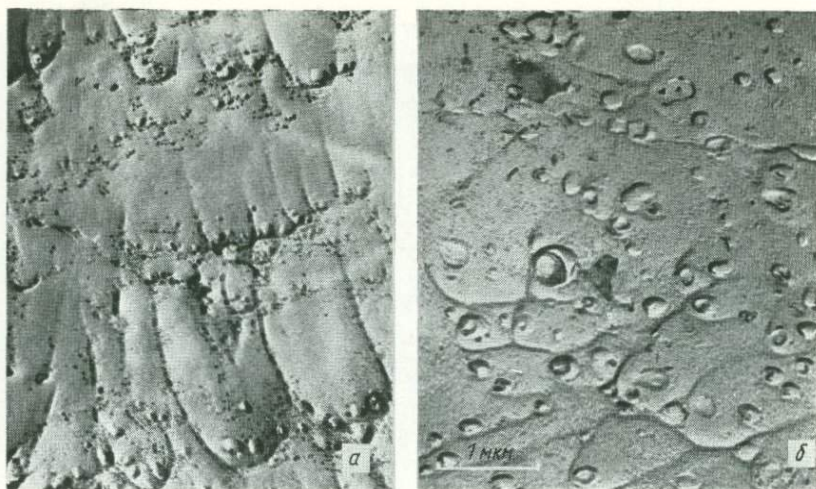


Рис. 14. Кольцевые трещины в коффините вокруг включений (центров раскристаллизации?). Электронномикроскопический снимок с целлюлозно-угольной реплики (образец 6298):

а — линейное расположение включений; *б* — беспорядочное расположение включений.

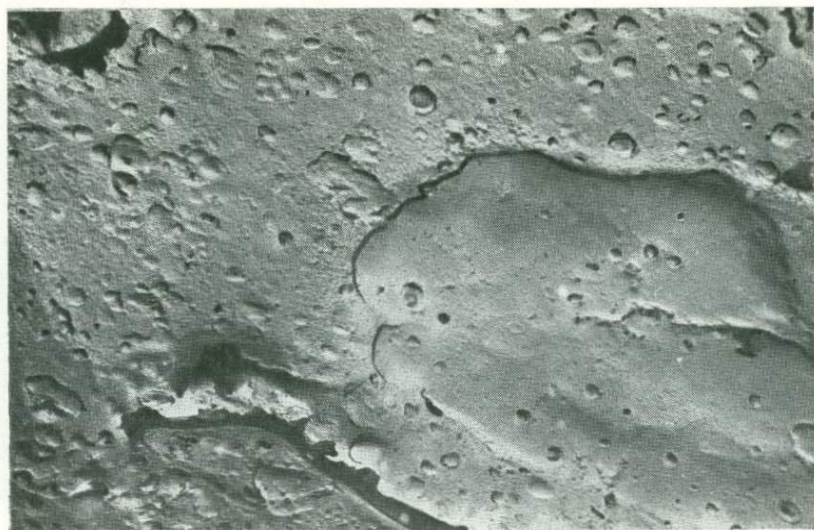


Рис. 16. Области неоднородности коффинита с ядрами кристаллической фазы (электронномикроскопический снимок; целлюлозно-угольная реплика с поверхности аншлифа, протравленного FeCl_3 ; образец 6298).

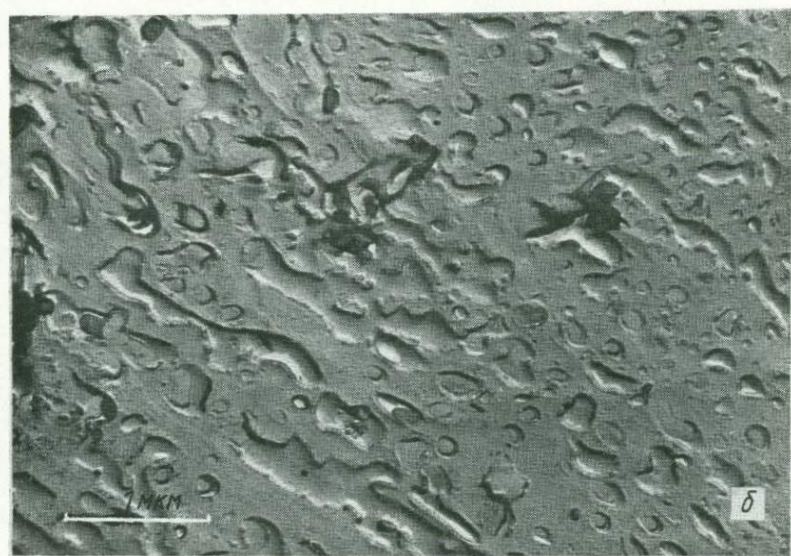


Рис. 15. Участки распада в коффините. Непротравленная фаза — предположительно кремнезем (электронномикроскопический снимок; целлюлозно-угольная реплика с поверхности аншлифа, протравленного FeCl_3 ; образец 6298):

а — глобулярная структура распада; б — мирреkitовая структура распада.

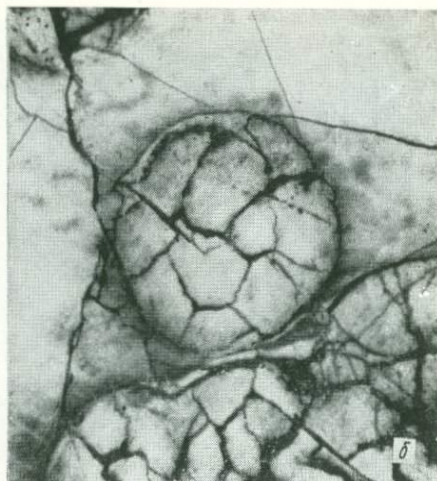


Рис. 22. Спеченная закись-окись с кристаллами U_8O_{21} (а) до восстановления и с трещиноватым сферическим агрегатом UO_2 (б) после восстановления. Микрофото шлифов ($\times 160$). Участки не совмещены.



Рис. 27. Продукты прокаливания настурана (образец 9, см. табл. 15):

a — перекристаллизованные игольчатые дендриты UO_{2+x} ($a_0 = 5,39 \text{ \AA}$) с включениями метакристаллов U_3O_8 ; *б* — кристаллы ромбического ураната свинца (микрофото, $\times 200$).

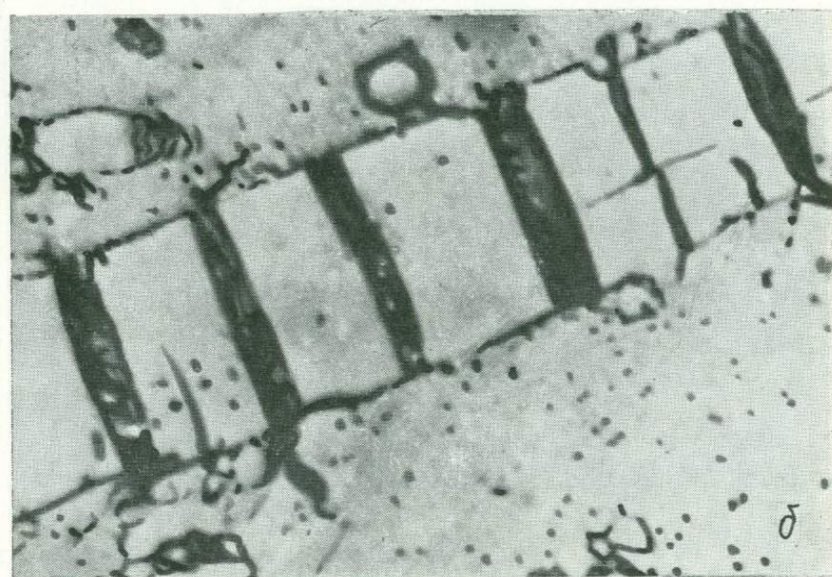
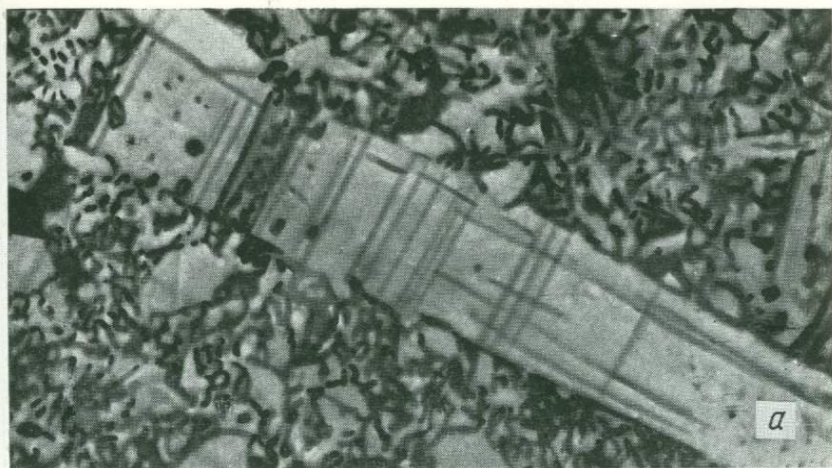


Рис. 23. Псевдоморфозы по U_6O_{21} :

a — полосы фаз с различной степенью восстановления (протравлено HNO_3); *б* — UO_2 по U_6O_{21} (трещины усадки, не протравлено; микрофото шлифов, $\times 2000$).

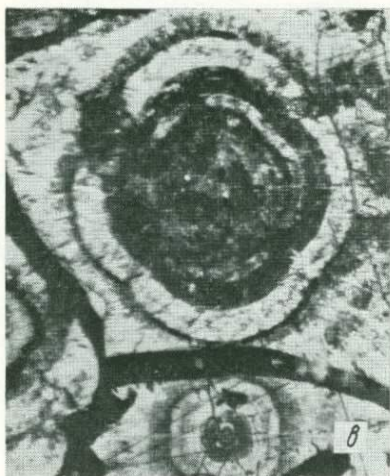
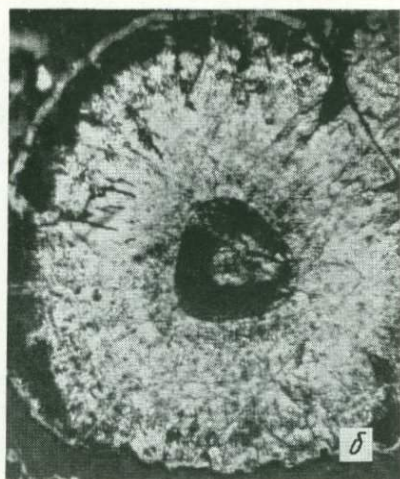


Рис. 30. Центры расщепления сферокристаллов настурана (полированный шлиф, протравленный растворами соды; микрофото Г. А. Дымковой, $\times 1000$).

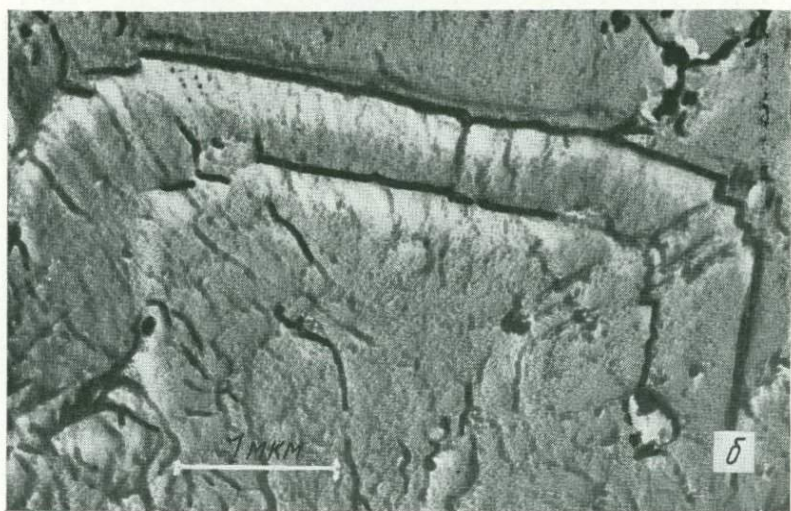


Рис. 33. Расщепленные кристаллы уранинита (электронные микрофото).

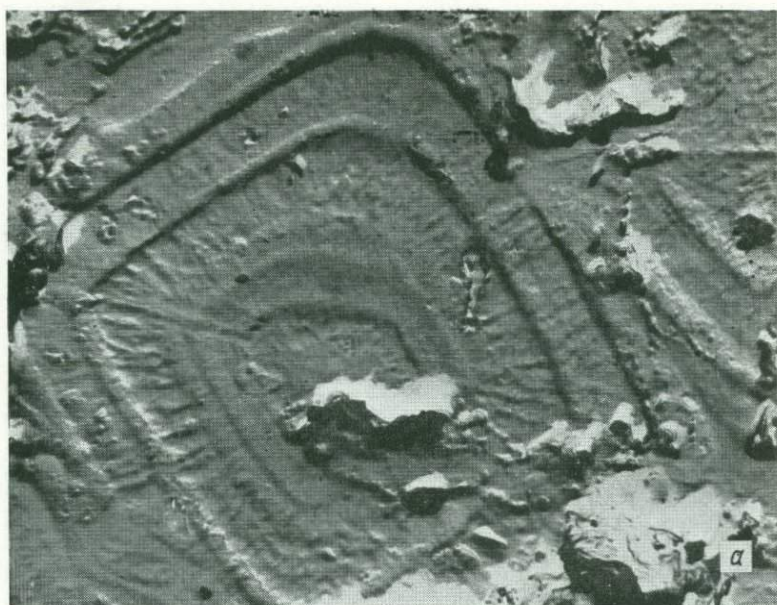


Рис. 34. Зональные кристаллы уранинита (электронные микрофото).

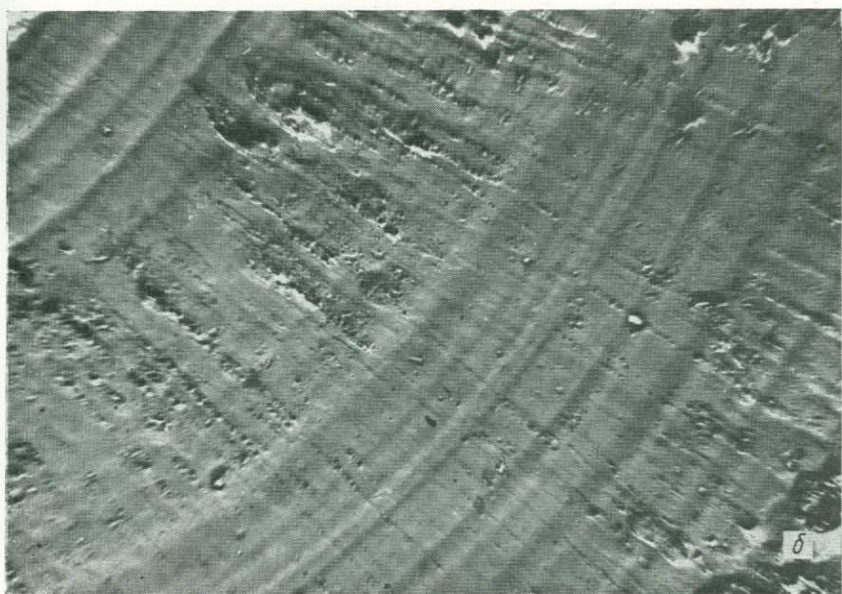
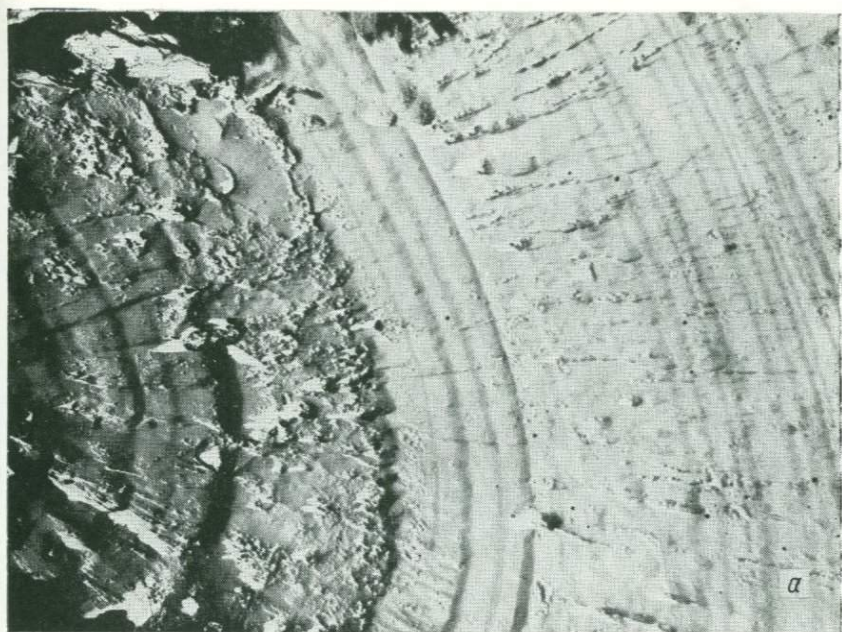


Рис. 35. Волокнистые зоны сферокристаллов (электронные микрофото):
а — переход кристалла в сферокристалл, $\times 14000$; б — включения в волокнах и ямки травления между волокнами, $\times 10000$.

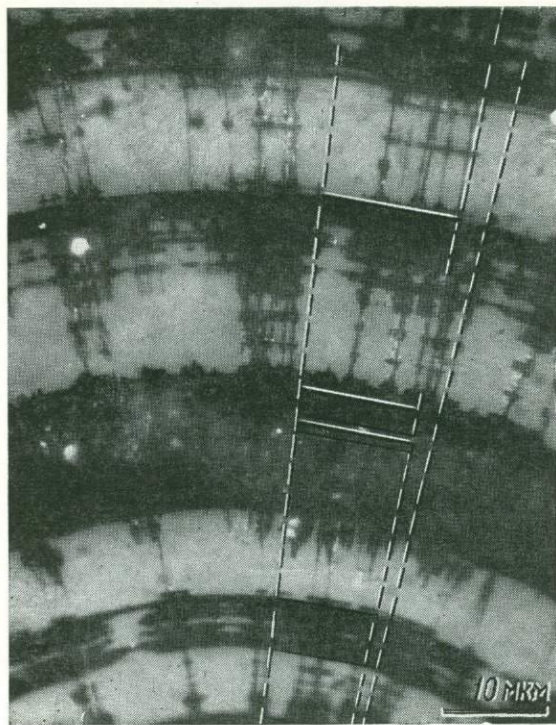


Рис. 41. Формы растворения, подчеркивающие плоскогранный рост отдельных пирамид в сферокристаллах (образец В. Е. Бойцова). Микрофото, $\times 1000$.

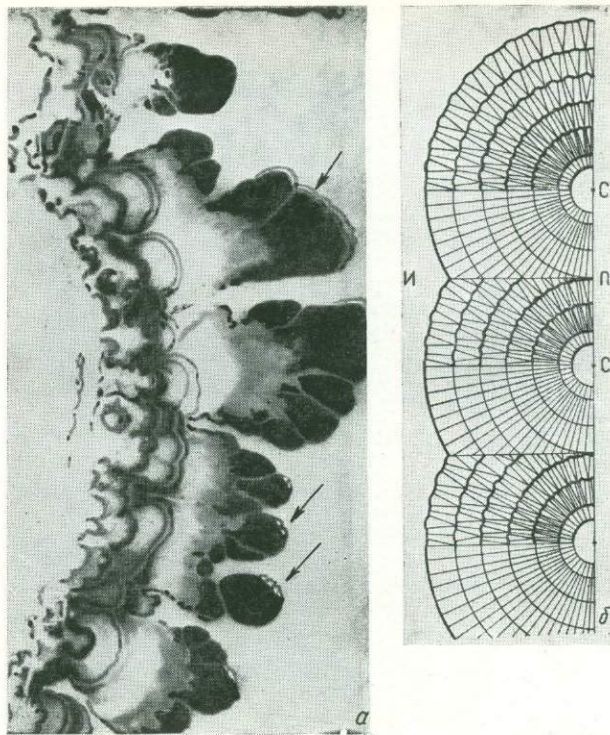


Рис. 42. Асимметричность сферокристаллических сфероидолитов (авторрадиография, негатив) и сферолитов (зарисовка, по [301]), вызванная осаждением примесей в процессе роста:

с — центры роста, *ИП* — индукционные поверхности. Внутренние зоны сфероидолитов замещены кальцитом; стрелками показаны присыпки карбоната, покрытые пленками настурана.

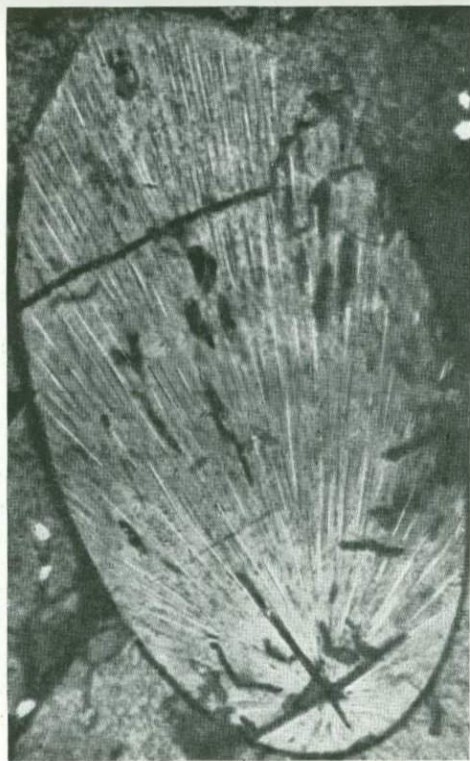


Рис. 44. Эллипсоид вращения пастурана — индукционная форма сферокристалла. Микрофото Г. А. Дымковой. Аншлиф, протравленный HNO_3 , $\times 2000$.



Рис. 49. Замещение кальцита (серый) пастураном (светло-серый). Микрофото аншлифа, $\times 70$: *a* — фото В. Л. Барсукова; *b* — образец А. В. Заварзина.



Рис. 50. Сферолиты настурана в полевом шпате (деталь к рис. 4, б). Микрофото шлифа, $\times 1000$.

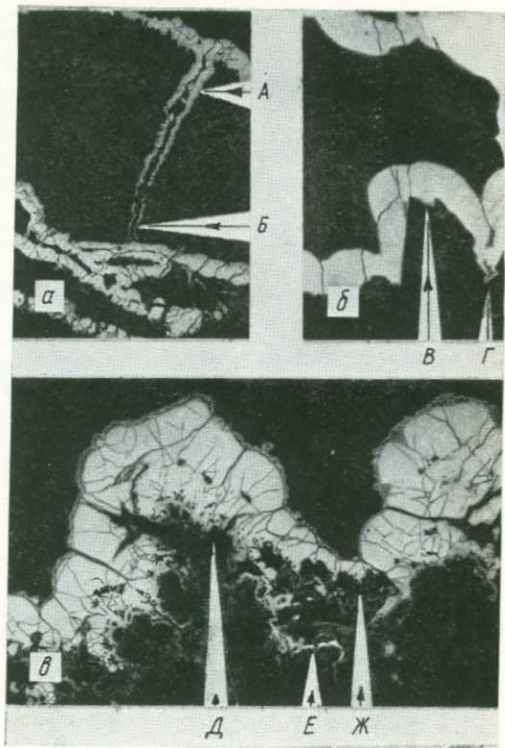


Рис. 52. Изменение толщины почковидных корок настурана в зависимости от рельефа подложки (авторадиография):
 А, В, Д — максимальные мощности корок; Б, Г, Е, Ж — минимальные мощности корок.

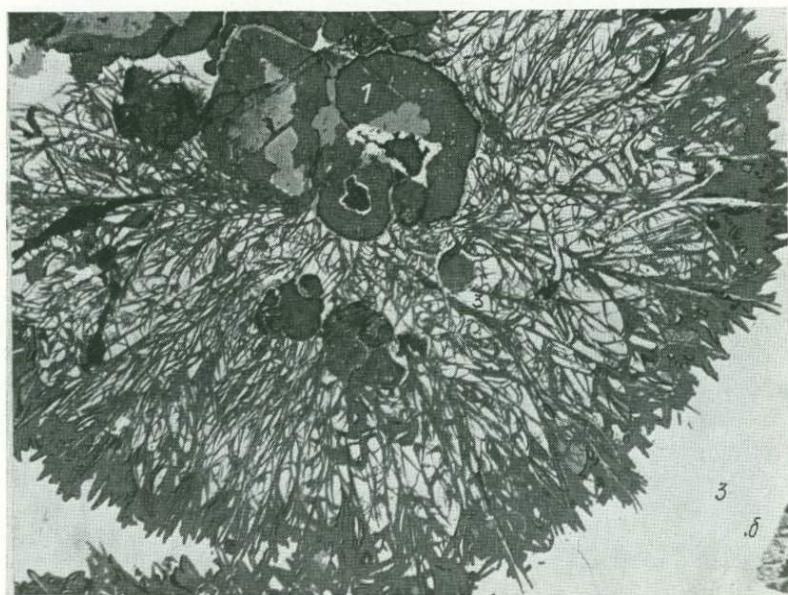


Рис. 51. Оторочка настурана (1) вокруг дендритов самородного серебра, замещенного аргентитом (2), и вокруг пластинок сферолита неизвестного минерала (нижний снимок), замещенного раммельсбергитом (3). Микрофото аншлифа, $\times 300$.



Рис. 55. Столбчатые корки уранинита (микрофото аншлифа; $\times 35$).



Рис. 56. Ступенчато-коническое основание сферокристаллов настурана (а) и косой контакт их с кальцитом (б), $\times 70$.

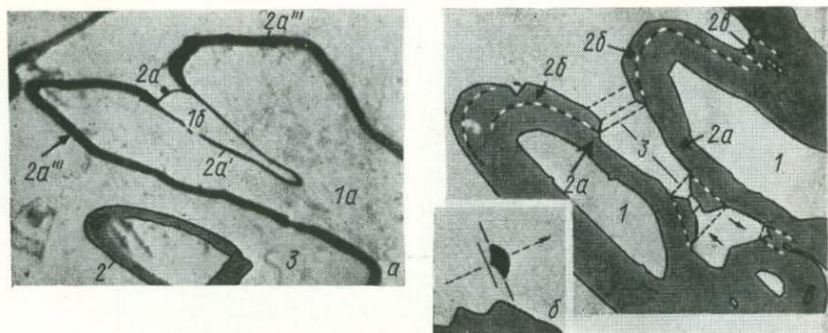


Рис. 57. Одновременный рост почковидных корок настурана (2), самородного висмута (1), раммельсбергита (3) [348].

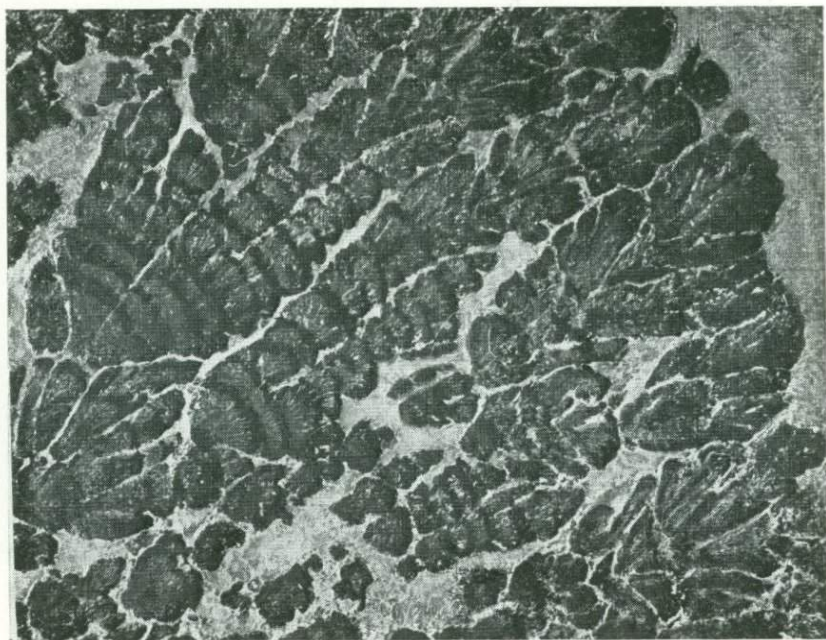


Рис. 58. Расщепленный сфероидолит «пластинчатого» настурана (образец Р. П. Мартюхиной, микрофото шлифа, $\times 12$).

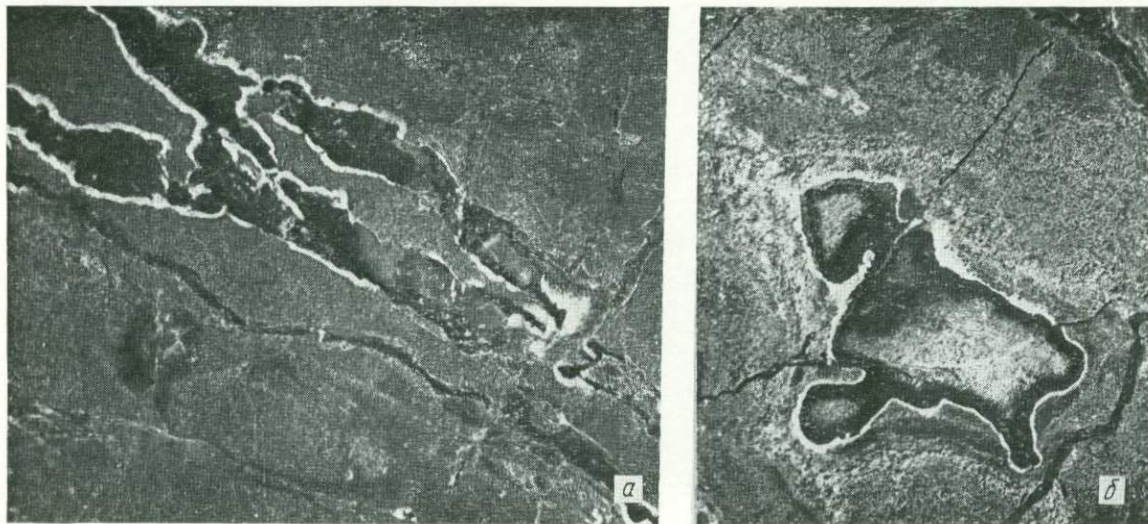


Рис. 60. Конкреции урановой смолки (настуран, изотропизированный коффинит) с белой каймой гидро-
слюд в туфопесчаниках (фото штуфа).



Рис. 61. Растворимая фаза в сферокристаллах настурана; на верхнем снимке сферокристалл обрастается щеткой уранинита (электронные микрофото, $\times 12\,000$).

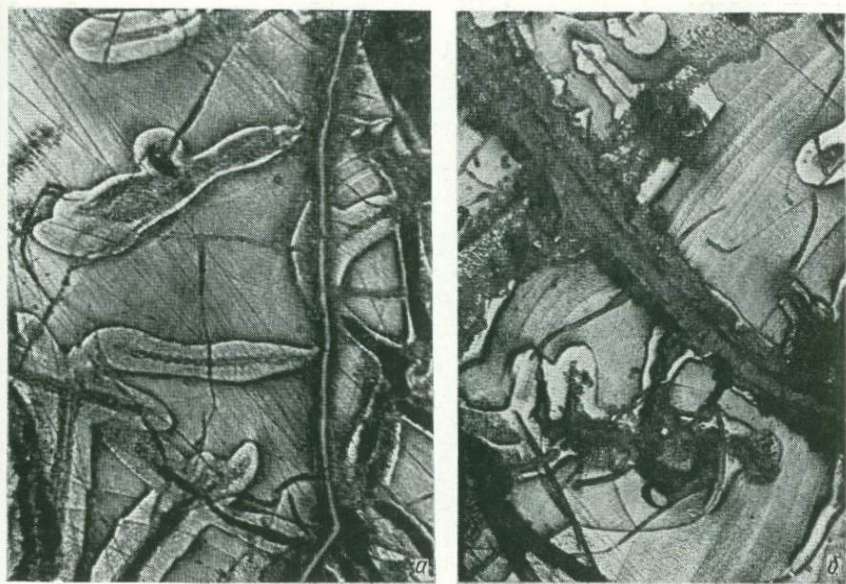


Рис. 66. Диффузионные структуры регенерации в гидронастуре Рудных гор (микрофото шлифа, протравленного соляной кислотой; $\times 300$).



Рис. 67. Ритмичные структуры гидратации и регенерации в гидронастуре Рудных гор (микрофото шлифа, протравленного соляной кислотой; $\times 300$).

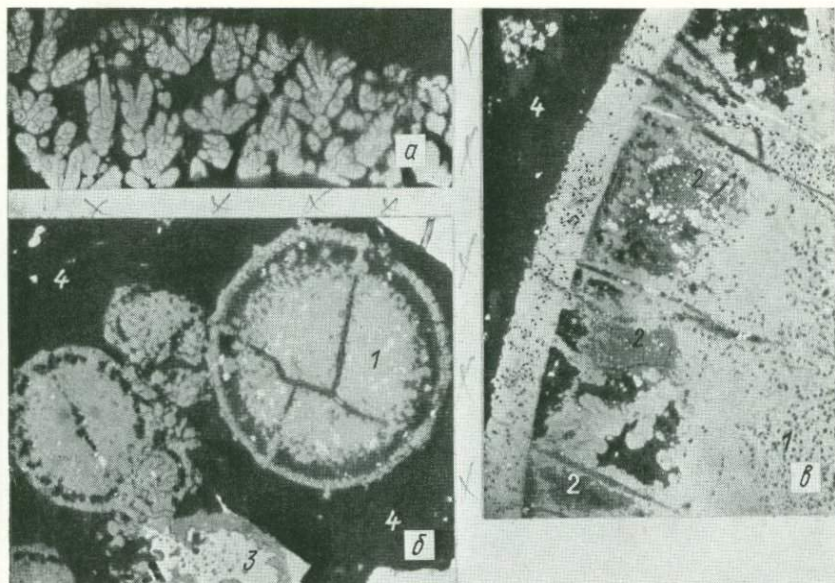


Рис. 68. Перекристаллизованные сферокристаллы и сфероидолиты настурана («псевдосферолиты уранинита») [44] (микрофото полированного шлифа):
a — общий вид сфероидолитов (радиография, $\times 2$); *b* — общий вид перекристаллизованного сферолита; *b* — деталь; 1 — зернистый агрегат уранинита; 2 — изотропизированный коффинит; 3 — магнетит; 4 — жильные минералы.

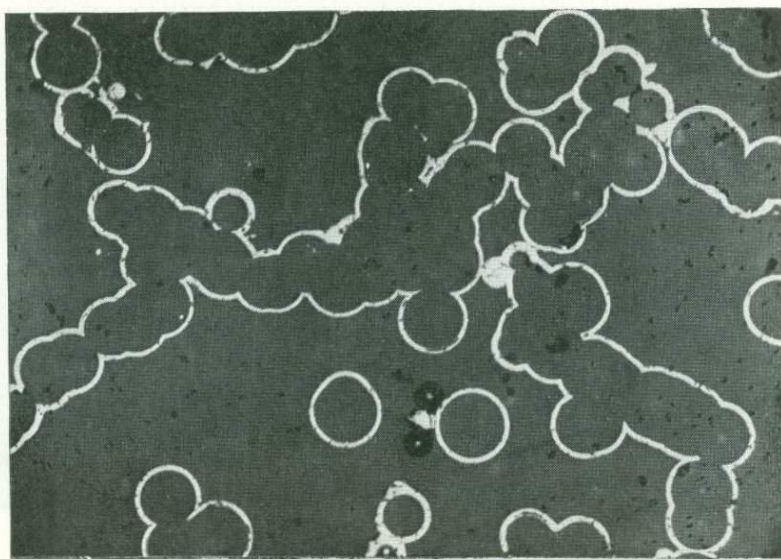


Рис. 69. Оболочковые реликты настурана в кварце (микрофото, $\times 300$).

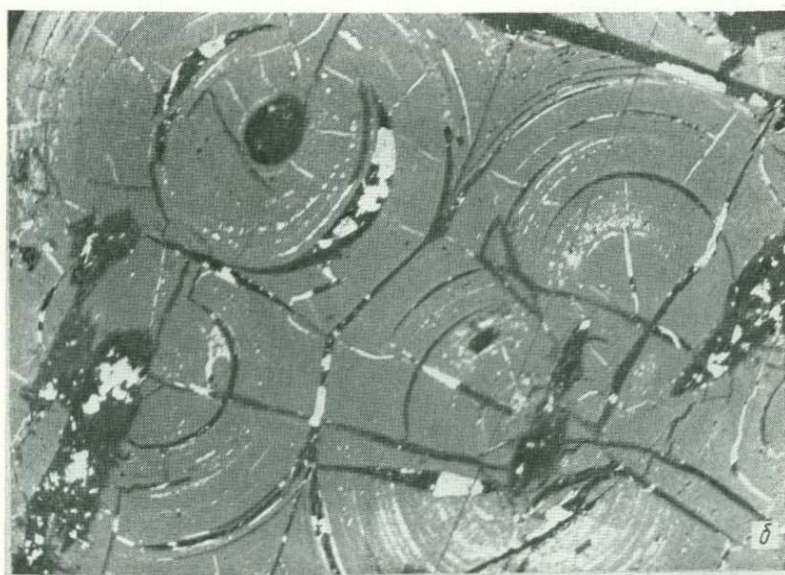


Рис. 70. Отслоение внешних (а) и внутренних (б) зон сферокристаллов настурана растущими зернами карбонатов (микрофото, $\times 300$)



Рис. 71. Галенит (1), образовавшийся при замещении настурана (2) коффицитом (3). Кальцит (4) вытесняет коффицит (микрофото аншлифа, протравленного соляной кислотой. $\times 300$).



Рис. 72. Кольцевой реликт настурана, замещенный коффицитом (изотропизирован) в массе разложившегося коффицита (электронное микрофото, $\times 10\,000$).

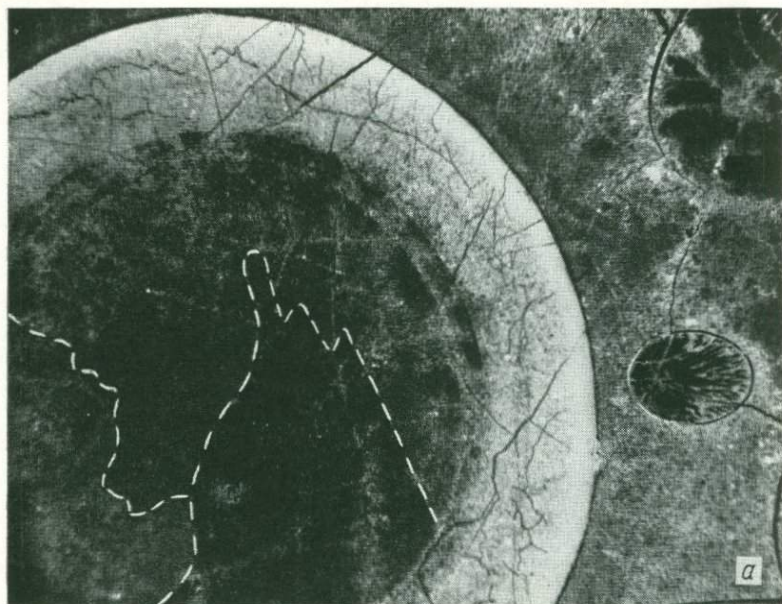


Рис. 74. Диспергирование сферокристалла настурана:
a — общий вид ($\times 300$); *б* — деталь (иммерсия, $\times 1000$).



Рис. 73. Реликты сферокристаллов настурана, осыпавшиеся при растворении и сцементированные затем кальцитом (микрофото аншлифа, образец А. В. Заварзина, $\times 140$).



Рис. 75. Зона сферолитовой корки настурана (см. рис. 53, б), выполненная поздним регенерированным настураном [355] ($\times 200$).

заканчивается ребром и парой прилегающих граней куба. Такая ступенчатая грань (110) (см. рис. 33, б) — весьма неравно-весная форма. В одних случаях (в прожилках) она быстро разрастается, превращаясь в реберный пучок куба (двенад-

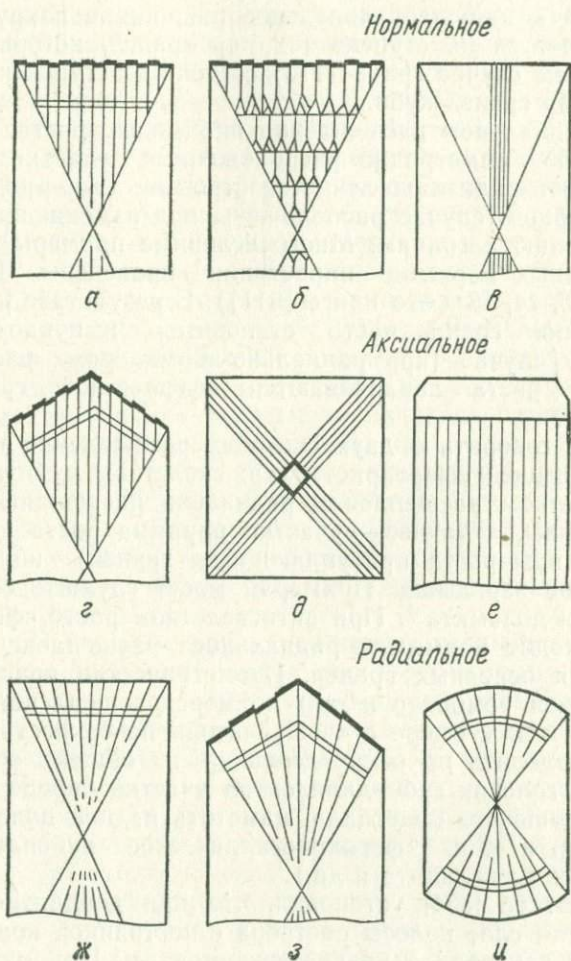


Рис. 36. Типы расщепления кристаллов (схема).

цать таких пучков образуют зародышевый сферокристалл), в других (это характерно для метасоматических гнезд) — ступенчатая грань (110) быстро нивелируется и зарастает и кристалл сохраняет кубическую форму.

В общем плане это связано со «стремлением» к минимуму поверхностной энергии, тем более что такие кристаллы урани-

нита крайне малы. Согласно Френку (цит. по [332]), в тех случаях, когда речь идет о кристаллах микронных размеров, поверхностная энергия играет определенную роль. Вопрос этот более сложен и далеко не решен. В соответствии с теоремой Вульфа — Херринга [320] любая грань, которая становится неустойчивой и нарушает локальное равновесие вокруг кристалла, распадается на ступени тех пар граней, которые устойчивы. В нашем случае грань (110) состоит из ступенек соответствующих пар граней куба.

При радиальном расщеплении пирамиды роста отдельных форм (либо симметрично расположенные участки пирамид) приобретают радиально-лучистое строение (см. рис. 36, ж, з). Блоки в общем случае расположены под изменяющимся углом по отношению к граням. Многочисленные примеры радиально-расщепленных пирамид нарастания приведены Бернауэром (см. рис. 5, 14, 15 в его книге [311]). В результате радиального расщепления грани часто становятся выпукло-округлыми. В частном случае (при радиально-нормальном расщеплении) пирамиды роста заканчиваются сферической гранью (см. рис. 36, и).

Можно говорить о двух способах расщепления изометрических зародышей сферокристаллов: скелетном и антискелетном. При скелетном расщеплении радиально расщепляются ребра или вершины, а точнее — участки пирамид роста (возможно, эти пирамиды роста притупляющихся граней) вблизи ребер или вершин зародыша. Примером могут служить седловидные ромбоэдры доломита*. При антискелетном росте сферокристалла происходит нормально-радиальное расщепление пирамид нарастания основных граней. Изометрические кристаллы (кубы, основной ромбоэдр и пр.) по мере расщепления все более приближаются к сфере с «чешуйчатой» поверхностью, которую можно разделить по распределению и общей ориентировке площадок головок субиндивидов на участки определенных граней зародышевого кристалла, наметить на ней положение вершин, ребер и т. д. (сферокристаллические кубоиды пирита и ромбоэдрониды кальцита и др.).

Гольдштауб [334] установил, что при дендритном росте в пограничном слое полосы раствора с постоянной концентрацией окружают кристалл и не пересекаются им. При параллельном (регулярном) росте граней полосы пограничного слоя с минимальной концентрацией пересекаются ребрами (вершинами) кристалла. Форма изолиний концентрации определяется диффузией, но считается, что конвекция и характер «прилипания» частиц к граням также оказывают влияние.

* Кейт показал (см. рис. 2 в работе [333]) различные стадии скелетного расщепления («разупорядочения») кристаллов изостатического полистирена при переходе их в сферолит («гедрит»).

С позиций К. Банна [335], образование антискелетного сферокристалла можно объяснить отсутствием поверхностной миграции, в связи с чем форма сферокристалла целиком определяется симметрией поля радиальной диффузии (симметрия шара).

В кристаллах уранинита радиально-нормальное расщепление (антискелетный рост) характерно для пирамид октаэдрических граней $\langle 111 \rangle$, радиальное расщепление характеризует периферические части пирамиды $\langle 100 \rangle$ и в ряде кристаллов предполагаемой $\langle 110 \rangle$ (скелетный рост).

Радиальнорасщепленные пирамиды в скелетных зародышевых сферокристаллах могут привести к образованию (форма в срезе) «двулистников», «четырёхлистников» и т. п.

Вид расщепления может изменяться в процессе роста кристалла, что приводит к образованию сложнорасщепленных пирамид. Так, в рассмотренных кристаллах уранинита нормальное расщепление пирамиды $\langle 100 \rangle$ характерно для начальных моментов роста зародышей, а позже проявилось лишь как унаследованная структура в центральной части грани. С некоторого момента в одних зародышах началось радиальное расщепление, охватившее периферические части пирамид роста $\langle 100 \rangle$. Возникли быстро разрастающиеся реберные пучки. В других зародышевых кристаллах в более поздние моменты снова проявилось нормальное расщепление. В таких зонах можно видеть геометрическую «борьбу» нормальных и унаследованных радиальных блоков при полном сохранении плоскогранности куба.

В целом в кристаллах уранинита пирамиды роста граней различных форм отличаются способом (видом) расщепления, с чем во многом и связано некоторое разнообразие форм зародышей сферокристаллов. В принципе это согласуется с представлениями А. В. Шубникова [336] о том, что пирамиды роста различных граней кристалла могут обладать не только различной симметрией, но и различными свойствами*.

Зная внутреннее строение зародышевых кубических кристаллов уранинита, можно представить различные варианты зародышевых сферокристаллов настурана. Плоскогранно-кривогранный кубооктаэдр с радиальным расщеплением пирамиды роста $\langle 111 \rangle$ — одна из простейших форм. Внешне — это сфера с круглыми плоскими гранями куба. Поскольку пирамида роста $\langle 100 \rangle$ имеет нормальное расщепление лишь в центральной части, при разрастании сферолита доля граней куба

* Объяснение этому по-существу уже дал Т. Г. Петров [337]. Слой упорядоченного раствора толщиной в сотни и тысячи ангстрем оказывает некоторое сопротивление диффузии и определяет абсорбцию примесей. Различные грани имеют разное ориентирующее влияние на раствор, в связи с чем количество включений в различных пирамидах роста (а следовательно, и их свойства) будет разным даже при одинаковой скорости роста граней.

в общей поверхности сферолита постепенно убывает, и мелкие плоские грани на сферолитах практически обнаружить не удастся. Кубооктаэдронидные зародышевые сферолиты двуокиси наблюдались среди силикатов урана, полученных Ю. П. Диковым [115]. При косом срезе они могут дать изометрические «лодочки» (см. рис. 29). Можно обнаружить плоскогранно-кривогранные формы и среди настурана, синтезированного Р. П. Рафальским (см. рис. 18 и 31 в работе [114]).

Кубооктаэдры уранинита могут иметь и другое строение. Д. А. Лесной [337а] из сульфатных растворов осадил на битумах уранинит в виде округлых кубоидов, образовавшихся в результате антискелетного роста плоских граней октаэдра.

В куборомбододекаэдроидах грани куба сохраняют квадратные очертания. В разрезах по кубу в электронном микроскопе заметны признаки некоторого опережения в росте радиально расщепленных пирамид (предположительно $\langle 110 \rangle$). В таких случаях зародышевый сферолит будет представлен округлым выпуклым каркасом вдоль ребер куба с «вдавленными» площадками граней куба. Далее возникает зародыш с двенадцатью сферическими выступами (см. рис. 32, в).

При радиальном расщеплении пирамид роста граней октаэдра образуются зародыши в виде правильно сросшихся по кубу восьми сфер, а при радиальном расщеплении пирамид роста граней куба — из шести сфер, сросшихся по октаэдру. При последующем росте ямки между сферами зарастают и образуется полностью сферический индивид.

Эволюция кристаллографических форм

Смена форм зародышевых центров сферокристаллов $\{111\}$ — $\{110\} + \{100\}$ свидетельствует, согласно Н. З. Евзиковой [318], о последовательном снижении концентрации урана в растворе. Вместе с тем последующее появление и расщепление пирамид роста $\langle 110 \rangle$ и более интенсивное $\langle 111 \rangle$, наконец, наличие разнообразных кривогранных форм и сферокристаллов — все это говорит о заметном возрастании концентрации, не сопоставимом с небольшим пересыщением, необходимым для образования единичных зародышей сферолитов.

«Обратная» схема эволюции кристаллографических форм уранинита наблюдается и в пегматитах (Бэк Ривер), где, по данным Беренда (цит. по [338]), последовательно образуются кристаллы $\{100\} + \{110\} - \{100\} - \{100\} + \{111\} - \{111\}$. Далее на октаэдрах и кубооктаэдрах появляются грани трапецоэдра, затем образуются дендриты уранинита, а в более низкотемпературных минеральных ассоциациях — сферолитовый настуран. Здесь также происходит вполне закономерный рост пересыщения U^{4+} по мере понижения температуры. Для того чтобы обнаружить в кристаллах колебания концентрации растворов,

рассмотрим некоторые известные условия образования зародышей.

Прежде всего, не всякий, возникший в результате пересыщения зародыш способен к дальнейшему росту. Не достигнув определенного устойчивого размера, зародыши не способны расти. В растворе зародыши небольших размеров совершают броуновское движение и, попадая в участки с недостаточным пересыщением, могут исчезнуть. Такие нестабильные зародыши получили название субмикронов, ультрамикронов, кристаллитов, неактивных кристаллических зародышей, «дозародышей» [339—342].

Субмикроны могут соединяться в тончайшие монокристаллы или образовывать гетерогенные агрегаты и, возможно, сферолиты. При увеличении пересыщения часть субмикронов вырастает, заметно превышая критические размеры. Появляются зародыши, способные к дальнейшему росту («активные зародыши» [341]). Это и есть кристаллические зародыши — центры роста. В нашем случае — это зародыши сферокристалла. Минимальный кристаллический зародыш, обнаруженный в центре сферокристалла настурана, имеет около 1000 Å в поперечнике, т. е. приближается к верхнему пределу размера коллоидной частицы. Представляет интерес совпадение величин активных кристаллических зародышей, обнаруженных в природных образованиях и синтезированных из сульфатных растворов под действием сероводорода. По данным Р. П. Рафальского и Ю. М. Кандыкина [230], за 2,5 мин нагревания смеси при температуре около 100°С выпадает осадок частиц UO_{2+x} размером около 1500 Å. Частицы агрегируются в цепочки и, судя по приведенному в работе фото, имеют форму кубооктаэдров. При нагревании в течение 10 мин при 150°С среди них появляются округлые частицы (кривогранные кубоиды) диаметром около 1 мкм; число и размер их возрастают по мере нагревания.

Субмикроны могут появиться в результате распада мельчайших аморфных коллоидных частиц, и момент их зарождения изучен при помощи электронного микроскопа [343]. Макроскопически о моменте зарождения судят по появлению осадка, по замутнению раствора и т. д. Образование зародышей в растворе при простейших реакциях, приводящих, например, к образованию осадка, иллюстрируется рядом графиков из работы [344] (рис. 37). Время от начала пересыщения до момента зарождения рассматривается как индукционный период. Этот период сменяется массовым образованием новой фазы.

Ничтожное число зародышей уранинита может указывать на то, что они образовались в конце периода индукции в метастабильной области, а снижение концентрации в процессе их роста, по-видимому, частный случай, соответствующий условиям перехода от кинетического (межфазового) режима к диффузионному [345]. Расщепление зародыша кристалла свидетельст-

ует о заметном увеличении пересыщения, а его переход в сферолит — о массовом спонтанном образовании зародышей (лабильная область). Не исключено, что образование кристаллов уранинита в пегматитах происходит при большем пересыщении за счет обогащения торием. Однако, известно, играет ли

здесь торий роль присадок-замедлителей спонтанного образования зародышей, существование которых установлено для других соединений [346].

Расщепление позволяет граням с максимальной скоростью роста выживать и даже угнетать, как это проявляется в двулистниках, медленно растущие грани, в то время как при плоскогранном росте быстрорастущие грани исчезают в первую очередь.

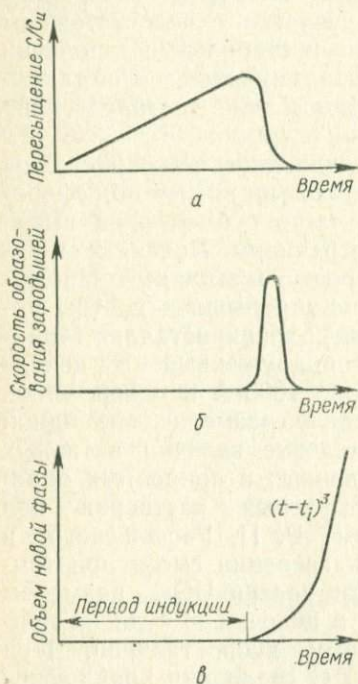


Рис. 37. Скорость образования зародышей (б) и рост объема новой фазы (в) в ходе изменения пересыщения (а) [344].

Зародыши сферокристаллов настурана в сопровождающих минералах

Формы кристаллических зерен, растущих с вмещающими их сферокристаллами (при $h < a$, табл. 20), определяются соотношением скоростей роста и расщепления волокон и скорости роста граней включений. Когда зародыши сферокристаллов сами становятся включениями в кристаллах, на первый план выступают другие факторы.

Как уже отмечалось, на границе между гранью и препятствием имеется питающий тонкий слой. Условия поглощения и отталкивания кристаллами включений во многом определяются соотношением поверхностного натяжения питающего слоя σ и его толщины b [309]. Эти соотношения могут быть постоянными, и тогда зародыши сферолитов либо «прилипают» к грани ($d\sigma/db > 0$) и растут одновременно с нею, либо отталкиваются растущей гранью ($d\sigma/db < 0$). С изменением знака у отношения $d\sigma/db$ возникают условия, при которых доросшие до определенной величины сферокристаллы начинают отталкиваться гранью кристалла, оставляя за собой полости [347].

Электронномикроскопически изучены два вида взаимоотношений зародышевых сферокристаллов настурана с сопутствующими

Взаимодействие между сферокристаллом, его волокнами и инородным телом
в момент роста

Среда	Включения	Соотношение размеров	Образующиеся агрегаты
Волокно настурана (h)	Субмикрон (a)	$a \ll h$	Образование субволокон (дислокации, расщепление волокон)
Сферокристалл настурана R	Кристаллический зародыш (уранинит и др.) (a)	$R > a \gg h$ (r)	Преращение роста волокон под включением, разветвление (расщепление) боковых волокон
Сферокристалл (R) + Сферокристалл настурана (R)	кристалл (a) сферокристалл настурана или другого минерала (r)	$R \approx a$ $R \approx r$	Образование сростков одновременного роста (+ сферокристаллических сферолитов)
Кристалл (a) } Сферокристалл (r) }	Сферокристалл настурана (R)	$R < a$ $R < r$	Структура одновременного роста в полиминеральных индивидах и т. п.

Примечание. a —размер ребра изометрического включения, h — ширина волокна, R, r — радиусы сферокристаллов.

щими минералами — взаимоотношение зародышевых кристаллов уранинита с кристаллами скуттерудита и взаимоотношение зародышей настурана и зародышей молибденита.

В одних кристаллах скуттерудита — $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$ — встречаются зародыши уранинита квадратных, а также ромбовидных сечений. Последние характерны для плоскогранно-кривогранных форм, по-видимому, искаженных октаэдров. Эвгедральные зародыши уранинита (0,1—0,6 мкм в ребре), а также более крупные (до 1,5 мкм) кристаллы не несут каких-либо признаков их одновременного роста со скуттерудитом. Они концентрируются вблизи ребер, возможно, в связи с отталкиванием слоями, разрастающимися на грани от центра к периферии.

В других кристаллах скуттерудита переход кристаллов уранинита в индукционные формы классических зародышевых сферокристаллов можно видеть на световом микроскопе (рис. 38, а). Над кубическим зародышем уранинита возникают характерные грибовидные формы с центральным прогибом, свидетельствующие о расщеплении ребер или вершин кубов. При электронномикроскопических наблюдениях обнаружены фигуры одновременного роста (рис. 38, б, в). Осевшие на ребро (или вершину) зародыши уранинита зарастали скуттерудитом,

а затем выступающее над слоем арсенида ребро (вершина) зародыша «оживало» и начинало расти, образуя кривоугонные формы (сферокристаллы). Отчетливо видны признаки отталкивания таких включений уранинита скуттерудитом. Дислокационные «трассы» движения зародыша выявляются в виде цепочек ямок травления. Не исключено, что до травления существ-

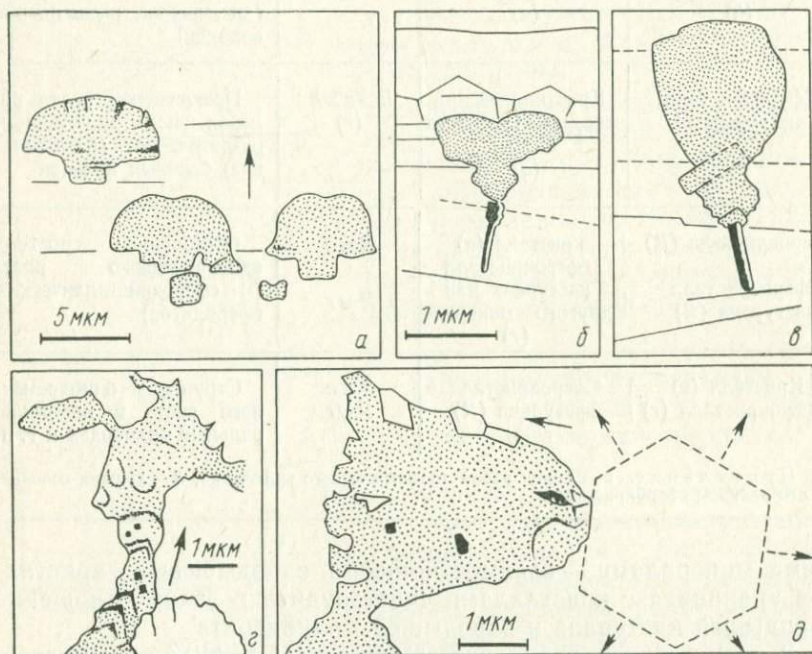


Рис. 38. Одновременный рост зародышевых сферокристаллов окислов урана (точки) и сопровождающих минералов скуттерудита (а—в) и молибденита (г—д).

вовал тончайший канал — след движения отталкиваемого зародыша диаметром менее 0,1 мкм, а не цепь дислокаций.

В тонкозернистом молибденит-настурановом агрегате молибденит характеризуется волнистым угасанием и дает размытые линии на дебаеграммах — свидетельство крайне малой величины блоков (кристаллитов) радиально-пластинчатых агрегатов. В краевых частях сферолитов молибденита можно встретить индукционные формы окислов урана в виде идеальных фигур вращения и угловатых зерен.

В молибденит-настурановом агрегате первым осаждался молибденит в виде мельчайших гексагональных или ромбовидных пластинок, а затем уранинит ($a_0 = 5,45 \text{ \AA}$) в промежутках

между пластинками. Возникают искаженные формы уранинита, в которых травлением выявляется зональный рост кубов, образующих в стесненных условиях ангедральные формы (рис. 38, *з*). Пластинки молибденита обрастаются лучистым молибденитом, с которым одновременно растут лучистые расщепленные формы уранинита (рис. 38, *д*) вплоть до волокнистого настурана. В следующей генерации настурана, образующей уже самостоятельные почковидные корки, молибденит можно встретить либо в виде сферолитовых «фигур вращения», либо в виде тончайших чешуек, различимых лишь под электронным микроскопом. Гексагональные чешуйки молибденита (порядка 500 Å в поперечнике) вызывают расщепление волокон настурана и появление в углах новых сферокристаллических пучков. Здесь отчетливо видно, что размеры зерен окислов урана и молибденита изменяются синхронно.

Известны и другие факты: ранний чешуйчатый молибденит был встречен совместно с рассеянными кубами уранинита в хлоритизированной зоне. Тончайшие прожилки сферокристаллического молибденита, секущие эту зону, росли одновременно со сферокристаллическим настураном (пример, описанный в работе [348]). В обоих случаях следует искать какой-то общий фактор пересыщения для UO_{2+x} и MoS_2 .

Глава 9

РОСТ СФЕРОКРИСТАЛЛОВ И СФЕРОЛИТОВ НАСТУРАНА

Рост сферокристаллов можно рассматривать с двух сторон. Прежде всего необходимо выяснить, как растут волокна сферокристалла и как они взаимодействуют в процессе роста между собой и с препятствиями. Другой аспект — рост сферокристалла как индивида, взаимодействие сферокристаллов между собой и образование сферокристаллических сферолитов, взаимодействие сферокристаллов и сферолитов с плоскогранными кристаллами в процессе совместного роста.

Сферокристалл и включения

Поскольку в образовании сферокристаллов важную, если не решающую, роль играют механические примеси иных минералов или различных фаз UO_{2+x} , вопросы их роста могут быть рассмотрены в плане взаимодействия двух одновременно растущих или по крайней мере сосуществующих фаз.

Если принять включения как изометрическую частицу с ребром a или радиусом r , ширину кристаллического блока или иглы сферокристалла в участке с включением равной h , а радиус

сферокристалла вблизи включения — R , то основные взаимоотношения между сферокристаллом и инородным телом в общих чертах можно свести к четырем вариантам (см. табл. 20).

По мере увеличения размеров включения по отношению к сферокристаллу последний из особой, радиально упорядоченной среды превращается в индивид, для которого инородная фаза сама становится средой [303]. Форма и размеры инородной фазы и сферокристалла в процессе взаимодействия зависят от факторов, определяющих скорости роста*. Влияние частицы на изменение формы растущего сферолита возрастает по мере уменьшения отношения h/a , а затем R/a , достигая переломного момента при $(h/a) \leq 1$ и $(R/a) \leq 1$.

Это в значительной мере определяется тем, что при одновременном росте двух минералов размеры их выделений пропорциональны относительным скоростям роста индивидов или субиндивидов (соответственно v_h/v_a и v_R/v_a).

По мере увеличения отношения h/a (или h/r) растет влияние концентрации посторонних включений. В одном из образцов при a , равном 200—700 Å, количество их в 1 мм³ сферокристалла настурана достигает огромной величины — $5 \cdot 10^{12}$. С увеличением значения $a(r)$ количество включений снижается.

Поскольку волокна в процессе роста расширяются сравнительно мало, роль включений не ослабевает, а это показывает, что включения имеются в избытке и более или менее равномерно распределены (или постоянно возникают) в окружающей среде.

Рост сферокристалла, таким образом, упорядочивает среду, насыщенную скачкообразно возникающей (см. рис. 37) тонкокристаллической взвесью.

Рост волокон

Изучение элементарных процессов роста волокон встречает определенные трудности: волокна, как правило, перекристаллизованы, и многие детали роста удается увидеть лишь на «уранинитовых» сферокристаллах, образованных при расщеплении гипертрофированных зародышей с высоким параметром ре-

* Известно [349], что конечный размер кристаллов зависит от соотношения скоростей массового образования зародышей и роста индивидов. По Эвансу [350], размер зародышевых сферолитов определяет отношение $\frac{1}{\omega}$, где ω — число трехмерных зародышей, а размер растущего сферолита зависит от радиальной скорости кристаллизации волокон v и скорости образования трехмерных зародышей Q и определено соотношением $1,117 \left(\frac{v}{Q}\right)^{3/4}$ (для роста из двумерных зародышей — $1,137 \left(\frac{v}{Q}\right)^{2/3}$).

шетки. Более «грубые» детали можно выяснить и на перекристаллизованных образцах, но в любом случае особенно интересны сохранившиеся реликты первичных зародышевых сферокристаллов. Признаки перекристаллизации, связанной с фазовыми превращениями (см. гл. 10), а также другие вторичные изменения, естественно, учитывались лишь в той мере, в какой они были поняты. Подобные оговорки должны быть приняты во внимание и при анализе тончайших деталей рельефа волокон, образованного в результате воздействия растворителя. В связи с этим интерпретацию электронномикроскопических наблюдений особо тонких деталей роста волокон надо рассматривать как первый опыт.

В сферолитах настурана обнаружены признаки двух видов волокнистого роста — фибриллярного и игольчатого.

В центральных частях сферолитов можно встретить реликтовые участки своеобразной скрытоволокнутой структуры, напоминающей в разрезе ветвящиеся языки пламени. Кристаллические волокна здесь едва различимы, и по ориентировочной оценке величина их не превышает 50 Å. Встречаются и грубоволокнистые фибриллярные структуры, в которых изогнутые волокна толщиной около 200 Å образуют спутанноволокнистые агрегаты с общей тенденцией к радиальному разрастанию из одного центра. На основании внешнего сходства с известными структурами [351] их можно рассматривать как возможный показатель полимерного состояния вещества в момент кристаллизации*.

Радиальноволокнустые сферокристаллы отличаются прямой или слабоволнистой формой кристаллических волокон. Поверхность таких сферокристаллов в срезе может быть ровной общей для всех волокон либо зазубренной, с клиновидными углублениями между отдельными волокнами. Внешняя поверхность отдельного волокна в срезе более или менее прямолинейна, с торца она имеет округлые или угловатые очертания, как правило, кривоугольная, слабовыпуклая. Угловатые площадки одноименно ориентированных волокон образуют характерную «черепитчатую» поверхность сферокристаллов. Торцовые грани волокон имеют в одних случаях квадратные (выход L_4), в других — треугольные (выход L_3), ромбовидные (L_2), а чаще неправильные очертания. Соответственно и черепитчатая поверхность сферокристалла состоит в одних случаях лишь из треугольников (шестигранников), в других — только из квадратов, ромбов или округлых площадок. По границам между торцовыми гранями волокон иногда можно видеть ряды ямок травления.

Травление кислотами выявляет местами общее для всех волокон направление спайности, заметное по четким рядам

* Возможно, некоторые из «фибриллярных» структур выявлены на участках отрыва частиц при микроскопах.

(толщиной 150 \AA) ямок в равномерной ячеистой поверхности растворения. В отдельных волокнах ячеистая структура меняет свои направления, появляется структурный рисунок, локализованный в пределах одного волокна ($h=2500 \text{ \AA}$), сходный с зональностью роста. Судя по таким зонам роста, поверхность растущего волокна была «зазубренной» (в срезе), объемно-«многоглавой» и состояла из вершин параллельно ориентированных кубов или октаэдров высотой $150\text{--}200 \text{ \AA}$ (рис. 39, а).

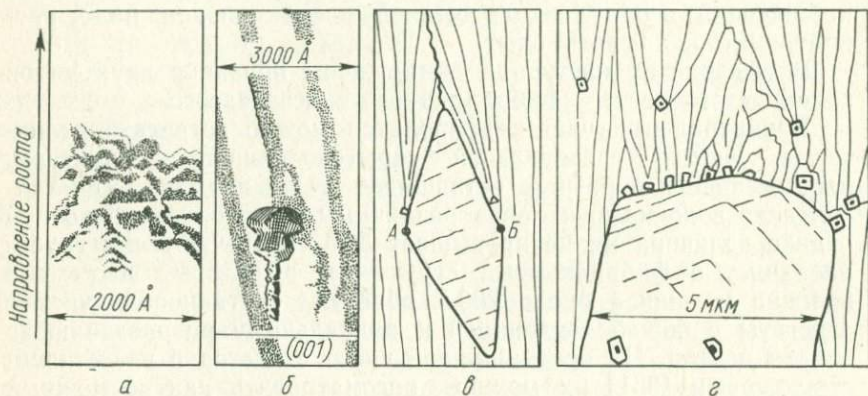


Рис. 39. «Многоглавый» рост волокон (а) и расщепление волокна (б) в сферокристаллических зонах кристаллов уранинита; образование новых сферокристаллических пучков (в, г) вокруг включения селенидов в сферолитах настурана из образца Б. В. Бродина. (Зарисовки деталей с электронных микрофото).

В развитие идей Е. С. Федорова [352] и других исследователей [340, 353, 354] предполагалось [301], что сферокристаллы настурана растут за счет ориентированного прилипания субмикронных. Электронномикроскопические наблюдения не показывают каких-либо зародышевых форм в слоях роста волокон. Поскольку многоглавый рост вызван осаждением соответственно более мелких примесей, субмикронные и любые иные трехмерные зародыши будут намного меньше 150 \AA (ориентировочно $15\text{--}20 \text{ \AA}$) и неразличимы при использованной технике препарирования и съемки. Вместе с тем отчетливо видно, что в построении сферокристалла участвуют различные включения иных фаз, а также многочисленные более крупные (превышающие критические размеры) зародыши основной фазы, поэтому можно утверждать, что какая-то (в некоторых случаях весьма значительная) часть объема сферокристалла образована путем «блокового» роста за счет ориентации окристаллизованных субмикронных. Посторонние частицы вызывают расщепление волокон, а зародыши — появление новых узких (из 2—3 волокон) пучков.

Изучены [213, 355] сферокристаллы настурана, волокна в которых состоят из цепочек сравнительно крупных (до 1 *мкм*) кубических или октаэдрических кристаллов. Такие кристаллы соединяются в цепочки вершинами, чем напоминают цепочки зародышей самородной серы [342, 356], однако их первичная природа сомнительна: подобные микронные кристаллы в других образцах образуют дендриты в массе лучистых сферокристаллов (см. стр. 163).

Расщепление волокон

Количество включений в волокнах возрастает в участках образца, не затронутых перекристаллизацией. Сегрегация посторонних примесей при перекристаллизации — явление редкое, поэтому можно допустить, что вещество включений может растворяться при перекристаллизации в основной фазе. Форма большинства посторонних включений — кубонды, с ребром от 200 до 700 Å, однако встречаются и призматические кристаллы. Часть включений зональна и имеет нерастворимую оболочку. Мелкие кубонды не поддаются травлению. По ряду признаков они близки к U_4O_9 , но прямым доказательств этому нет.

Включения первичны, т. е. образовались в процессе роста, а не связаны с преобразованиями в сферокристаллах (многие включения приурочены к границам и местами вызывают расщепление волокон на субволокна). При толщине волокон 0,3—0,5 *мкм* толщина субволокна колеблется от 20 до 1500 Å. По границам субволокон в результате травления образуются цепочки ямок травления, показывающих, согласно В. Т. Риду [357], на незначительную дезориентацию и небольшое число выходов линейных дислокаций. Границы между волокнами в одних участках резко протравлены, в других ничем не отличаются от границ между субволокнами. Сильно вытянутые, замкнутые (линзовидные в срезе) канавки травления между волокнами, достигающие в длину до 2 *мкм* при толщине в расширенной части 0,1 *мкм*, возможно, являются вскрытыми пузырьками, а не показывают на сильную дезориентацию. В настуранах с более низким параметром решетки волокна более тонкие и менее прямолинейные, однако количество таких наблюдений недостаточно для общих выводов.

Согласно Кейту [314, 358], ширина волокон полимеров δ прямо пропорциональна коэффициенту самодиффузии D и находится в обратной зависимости от скорости роста сферолита G : $\delta = D/G$. Интересно, что ширина волокон полимеров колеблется примерно в тех же пределах, что и волокон настурана: от 100—1000 Å до нескольких микрометров. Скорость роста сферолитов полимеров с радиусом R составляет $G = dR/dt$ (где t — время) и зависит от температуры: $G = dR/dt = f(T)$.

Сферолиты полимеров образуются при «малоугловом некристаллографическом» расщеплении («ветвлении») волокон из

сильно вязких расплавов или растворов, когда величина δ крайне мала. В таких условиях образуются сферолиты тонковолокнистой «закрытой» (гладкая сферическая поверхность) текстуры. При увеличении δ , если переохлаждение невелико, растут грубоволокнистые сферолиты с несоприкасающимися волокнами, т. е. с так называемой «открытой» текстурой (в книге такие сферолиты в соответствии с работой [320] рассматриваются как дендритные сферолиты). Сферолиты полимеров представляют собой поликристаллы, волокна в которых вытянуты по главной оси (по принятой здесь терминологии их можно называть сферокристаллами). Свойственное сферолитам малоугловое расщепление противопоставляется «кристаллографическому» расщеплению (ветвлению), в результате которого образуются дендриты. Дендритная кристаллизация контролируется диффузией тепла («термические» дендриты) или свежего материала («концентрационные» дендриты) [358].

Расщепление — результат сложного взаимодействия различных факторов: соотношения скорости накопления посторонних примесей на поверхности сферолита и скорости роста граней [359], размера кристаллов и размера посторонних частиц, вида дефектов решетки и т. д. Включения не всегда служат причиной расщепления; известно, например, влияние подложки на расщепление кристаллов селена* [360], по-видимому, в связи с искажением решетки, а также расщепление в результате растрескивания за счет напряжений, возникающих в начальные стадии кристаллизации [361]. Расщепление на субволокна в сферокристаллах настурана может происходить и в отсутствие включений за счет дислокаций** (см. рис. 20), вызванных внедрением кислорода [1]. Не исключено, что такого рода дислокации — результат кратковременного существования группы (ОН) и образования в поверхностном слое $U(OH)_4$. Во всяком случае в реликтах фибриллярного настурана видимых (превышающих 20 Å) включений не обнаружено.

Субволокна в пределах волокна образуют сильно вытянутые конические пучки и таким образом постепенно вызывают увеличение поверхности растущего сферокристалла. Здесь по-существу происходит мозаичный рост волокон.

Существует и более грубое расщепление — разделение одного волокна на два самостоятельных волокна в связи с появлением включений, вызывающих заметную дезориентацию по границам образующихся субволокон. Такое расщепление наблюдалось, например, в волокне пирамиды нарастания $\langle 100 \rangle$ расщепленного зародыша уранинита, наклоненном под небольшим

* Расщепление монокристаллов селенидов связано, как предполагается [360 а], с захватом примесей; образующиеся волокна вытянуты в направлении максимальной скорости роста.

** Дислокации в синтетических UO_2 и U_4O_{10} рассмотрены в работах [200, 211, 362 и др.]. Дислокации в природных окислах урана не изучены.

углом к зонам роста. Включение, вызвавшее расщепление, имело форму гвоздя длиной около 2500 Å с граненой головкой порядка 1000 Å в поперечнике и тонким ступенчатым основанием. Включение ориентировано перпендикулярно зонам роста зародышевого кристалла, т. е. под углом к удлинению волокна (см. рис. 39, б). Шов расщепления, выявленный травлением, появляется над включением.

В сферокристаллах более часто происходит расщепление одного волокна на серию новых волокон, своего рода разветвление волокон вокруг более крупных включений (см. рис. 39, в), наблюдаемое в настуране уже при небольших увеличениях [301]. Такое расщепление экспериментально получено для органических соединений [311, 312].

Кинетика захвата пузырька воздуха растущими сферокристаллами салола продемонстрирована А. В. Шубниковым и В. Ф. Парвовым [304]. В процессе роста сферолита захваченный пузырек воздуха принимает треугольную (в плоскости) форму. В углах основания треугольника можно видеть центры расщепления игольчатых кристаллов. Треугольную форму пустот следует ожидать и при захвате пузырьков газа сферокристаллами настурана, но подобные структуры не установлены.

В сферокристаллах настурана в основании конических пучков из 2—3 новых волокон можно видеть зародышевые кристаллы уранинита, достигшие 0,3 мкм. Зародыши уранинита — основная причина развития волокон при $a(r) \approx h$ (см. табл. 20), но в таких случаях следует говорить о непрерывном появлении новых сферокристаллических пучков, растущих одновременно с вмещающим его основным сферокристаллом (сферокристаллы новых «зародений» по терминологии Д. П. Григорьева [295]).

В зернистых сферокристаллических агрегатах каждый индивид, как правило, затравливается целиком*, однако степень почернения их различна. По аналогии с синтетической UO_2 (см. гл. 3) более протравленные сферокристаллы срезаны в плоскости (100), менее протравленные — в плоскости, близкой к (111). Общее травление сравнительно крупных сферокристаллов настурана свидетельствует так же, как и структура их поверхности, о наличии в сферокристалле одной, общей для всех волокон кристаллической решетки. Общую с основным сферокристаллом ориентировку имеют и разрастающиеся пучки новых зародений, что может указывать на ориентированное прилипание новых центров расщепления — зародышей уранинита к растущим волокнам. Ориентированные в одном направлении тонкозональные кубооктаэдры (1200 Å в поперечнике, ядро 500 Å) встречены по зонам роста волокнистых пучков. О первичном осаждении кубооктаэдров в этом случае говорит

* При травлении часто выявляется зональность (см. гл. 11).

сходство внутреннего строения и размеров ориентированных кристаллов с типичными зародышевыми кристаллами уранинита.

Особенно наглядное расщепление происходит при обрастании волокнами более крупных препятствий ($a > h$). Расщепление начинается вблизи точек поверхности включения, максимально удаленных друг от друга в направлении, перпендикулярном удлинению волокон (см. рис. 39, *з*). В отдельных участках расщепления отчетливо видно, что центром расщепления служит не волокно, а новый зародыш уранинита. На поверхности включений, диаметр которых в несколько раз превышает поперечное сечение волокна, можно видеть осевшие зародыши уранинита. Они расщепляются и переходят в зародышевые сферокристаллы. Зародыши уранинита, осевшие по бокам включения, разрастаются, в то время как зародыши, расположенные близко к центру, зарастают. В любом случае здесь также образуется характерный шов над включением, что позволяет при изучении реплик определить ориентировку волокон и направление роста.

В процессе обрастания сравнительно крупного включения в образовавшуюся щель осаждаются многочисленные зародыши, многие из них имеют форму вытянутого ромба, но по отношению к травлению не отличаются от настурана (U_3O_8 ?).

Из приведенных примеров следует, что многие тонкие особенности расщепления определяются кинетическими факторами и прежде всего соотношением скорости роста волокон и скорости роста образования и (или) осаждения дисперсных включений или зародышей.

Абсолютная и относительная скорости роста

Абсолютную скорость роста минералов пытаются определить различными способами [295, 363]. По-видимому, можно использовать для этого и взаимодействие осаждающихся частиц с растущим сферолитом. Скорость осаждающихся частиц рассчитана для воды (табл. 21) и может быть вычислена для жидкости с известной плотностью по формуле Стокса [364].

Размеры таких сингенетических включений в волокнах сферокристаллов настурана колеблются в пределах 100—1000 Å, давая для отдельных примеров максимум при 200 Å и реже при 700 Å. Состав включений неизвестен. По форме (кубоиды) и отношению к травлению они близки к U_4O_9 (плотность 11), но могут принадлежать и другим, менее плотным минералам.

Распределение сингенетических включений в сферокристаллах более или менее равномерное, признаки гравитационного скопления на отдельных участках волокон не наблюдались. Все это позволяет считать, что скорость роста сферокристалла превышает скорость осаждения частиц. Пользуясь данными табл. 21, можно ориентировочно определить минимально возможное значение скорости роста сферокристалла. Так, если частица опус-

кается со скоростью 1 см за 1000 ч, скорость роста волокон не может быть меньше 10 мкм/ч. Для точных расчетов скорости осаждения нет данных о составе (плотности) включений и вязкости раствора.

Более точно скорость роста сферолитов устанавливается экспериментально. Максимальная скорость роста сферокристал-

Т а б л и ц а 21
Скорость осаждения частиц в воде
(вязкость 0,015) [364]

Радиус частиц, мкм	Время оседания частиц на глубину 1 см	
	плотность частицы 10	плотность частицы 2,7
10	5,86 сек	31,03 сек
1	9,8 мин	51,7 мин
0,1	16 ч	86,2 суток
0,01	68 суток	359 суток
0,001	19 лет	100 лет

лов настурана на самородном мышьяке, по экспериментальным данным [114], равна 3,3 мкм/ч.

Относительная скорость роста определяет многие морфологические особенности сростков сферокристаллов с сопровождающими минералами. Форма сферокристаллов зависит также от того, с какой скоростью растут волокна. В идеальных сферокристаллах волокна по всем направлениям растут с одинаковой радиальной скоростью. Иные соотношения можно видеть в диссимметричных сферокристаллах — сфероидолитах.

Сфероидолиты

Многие сферокристаллы настурана имеют неправильную, в первом приближении грушевидную форму, заметно отличающуюся от сферической. Такие, часто диссимметричные, сферокристаллы («сферолиты второго рода» [295] или «сфероидолиты» [7, 365]) иногда имеют одну ось бесконечного порядка L_{∞} . В идеальном развитии их можно рассматривать как фигуры вращения. Зоны роста в диссимметричных сферокристаллах — сфероидолитах — имеют неодинаковую толщину: они постепенно утолщаются по мере приближения к L_{∞} . Поверхность их такая же гладкая и блестящая, как у симметричных сферокристаллов.

Условия роста сфероидолитов изучены А. Н. Чураковым [366] на примере трубчатых сталактитов CaCO_3 , однако общие выводы применимы и для объяснения роста сферолитов иных

минералов. Трудно не согласиться с тем, что «...расширенная наружная часть сферолита указывает на условия более быстрого роста, вследствие большей концентрации раствора, тогда как суженная часть указывает на условия медленного роста в растворе с меньшей концентрацией». Подтверждением этому служит и увеличение зон роста грушевидных сферолитов по мере приближения к их средней части.

Рост сферокристаллов настурана происходил из такого материала, который находился во взвешенном состоянии, но частично оседал под действием силы тяжести, создавая градиент концентрации. Уменьшение толщины корок настурана во впади-

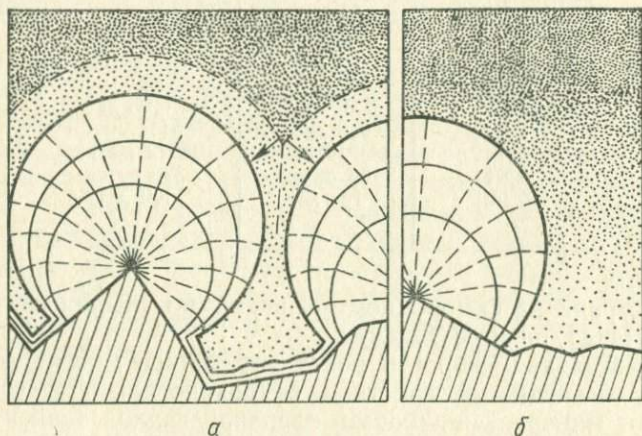


Рис. 40. Изменение толщины слоев в сфероидолитах настурана.

Предполагаемые механизмы роста: *a* — пересечение сфер влияния сферокристаллов на зародыши; *b* — влияние градиента распределения зародышей.

нах, так же как уменьшение толщины концентров сферолитов в промежутках между одиночными сферолитами, может быть вызвано конвекционным (гравитационным) градиентом распределения частиц (рис. 40, *b*) либо пересечением «двориков кристаллизации» сферолитов (рис. 40, *a*), т. е. имеет чисто диффузионную природу.

Кристаллические волокна в сфероидолитах изгибаются по мере удаления от L_{∞} , а поверхность и зоны роста ориентированы нормально (перпендикулярно) к волокнам. Такое «преломление лучей» сферокристалла происходит, согласно А. В. Шубникову [303], в результате разницы в температуре (теплоотдаче) расплава и соответственно для растворов разницы в пересыщении у контакта с различными частями сферолита. Разница в толщине зон у расщепленных пирамид роста четко наблюдается

уже в кристаллах-зародышах уранинита (см. рис. 35, а). В таких расщепленных кристаллах, как и в зародышевых сферолитах, дающих в срезах «двулистник», также наблюдается уменьшение толщины зон по мере удаления от L_{∞} , но здесь оно может быть лишь переходной ступенью к формированию неискаженного сферокристалла.

Изменение концентрации вблизи отдельных участков кристалла-зародыша или зародышевого сферокристалла может быть связано с диффузией, вызванной поверхностными явлениями и прежде всего поверхностной миграцией вещества [335]. Грани с максимальной скоростью роста, получившие за счет расщепления возможность разрастаться, вызывают перераспределение концентрации вблизи кристалла. Эти грани становятся центрами диффузии, так как диффузия будет направлена к местам наибольшего поглощения вещества. В микромасштабе кристалл или сферокристалл организует вокруг себя среду и посредством пленочных процессов приобретает устойчивую форму. По мере увеличения размера зародыша значение поверхностных процессов в формировании облика сферокристалла снижается.

В более крупном масштабе градиент концентрации может быть вызван анизотропией среды, симметрией массопереноса (гравитация, тепловая конвекция) и другими причинами. При радиальной диффузии образуются высокосимметричные сферокристаллы, при линейной — сфероидолиты.

Унаследованные формы

Форма растущего сферокристалла определяется не только симметрией среды [305, 367] и особенностями массопереноса (диффузия, конвекция, гравитация) [365]. Какое-то значение имеет, очевидно, «наследственность» и прежде всего форма зародышевого сферокристалла.

Об унаследовании форм свидетельствуют плоскогранные пирамиды роста с нормальным расщеплением. В принципе это небольшие ровные площадки на сферолитах, но такие площадки могут быть по своей природе индукционными, если предположить, что одновременно растущие сферолиты, контактировавшие в последние моменты роста, были впоследствии разобщены. Доказательством первичности таких площадок служит наличие прямолинейных зон, вскрываемых травлением или природным растворением (рис. 41).

На микрофотографии образца из настуран-селенидной ассоциации пунктиром показаны границы одной из пирамид плоскогранного роста. Участки растворения сферолита, выполненные кальцитом, подчеркивают зональность и блоковое строение пирамиды роста (нормальный тип расщепления кристалла — см. рис. 36).

Унаследованные плоскогранные элементы на крупных сферокристаллах обычно отсутствуют. Крупные сферолиты развивались более длительное время и имеют более сложное строение, фиксирующее отдельные моменты их истории. Одним из важных факторов искажения и усложнения форм сферокристаллов являются гравитационные явления.

В процессе роста сферолитов и сфероидолитов настурана в открытых пустотах тончайшие зародыши кристаллов иных минералов, появляющиеся в растворе, опускаются вниз под действием силы тяжести и покрывают верхние части сферолитов. Среди таких примесей чаще всего встречаются мельчайшие кристаллики коффинита, галенита, кальцита, а также мельчайшие сферокристаллы настурана поздних зарождений. Размеры осаждающихся частиц нередко колеблются в пределах единиц и десятых долей микрона. Во всяком случае, скорость их осаждения превышала скорость роста волокон и является, таким образом, верхним пределом скорости роста сферокристаллов настурана.

Соосаждение примесей иногда происходит в течение всего периода роста сферолитов, и в итоге сферолиты разделяются на две половины: верхнюю с многочисленными центрами роста сферолитов новых зарождений и нижнюю, отличающуюся отсутствием заметных включений (рис. 42). Верхняя половина таких сложных сферокристаллов становится агрегатной: сферокристалл здесь состоит из узких сферокристаллических пучков — субиндивидов, расположенных радиально по отношению к первичному центру роста. Подобное строение нередко характерно для всего сложного сферокристалла и тогда он может быть назван сферокристаллическим сферолитом (терминология Б. Попова [312]).

Сферокристаллические сферолиты

Новые центры роста, образовавшиеся на поверхности сферокристалла за счет захвата или осаждения зародышевых кристаллов уранинита, какое-то время растут совместно со сферокристаллами раннего зарождения.

Закон совместного роста сферолитов был рассмотрен А. В. Шубниковым [313]. Если сферолиты одного и того же минерала растут с одинаковой скоростью, но возникли в разное время, на их контакте образуется индукционная поверхность гиперболоида вращения (рис. 43). При одновременном росте сферокристаллов настурана нескольких зарождений ось L_∞ фигур, близких к гиперболоидам вращения, совпадает с радиусом раннего сферокристалла A . Такие гиперболоиды выступают на поверхности крупных сферокристаллов в виде сферических бугорков B . При дальнейшем росте сферокристаллы

поздних зарождений приобретают форму, близкую к эллипсоидам вращения (рис. 43, В и рис. 44).

Строение сферокристаллов настурана имеет большое сходство с текстурами жидких кристаллов. Так, в работе [368] на рис. 8, а сферокристаллы [образованные за счет расщепления кубических (?) зародышей] олеата натрия сгруппированы в обычный сферокристаллический сферолит. На рис. 8, б в ра-

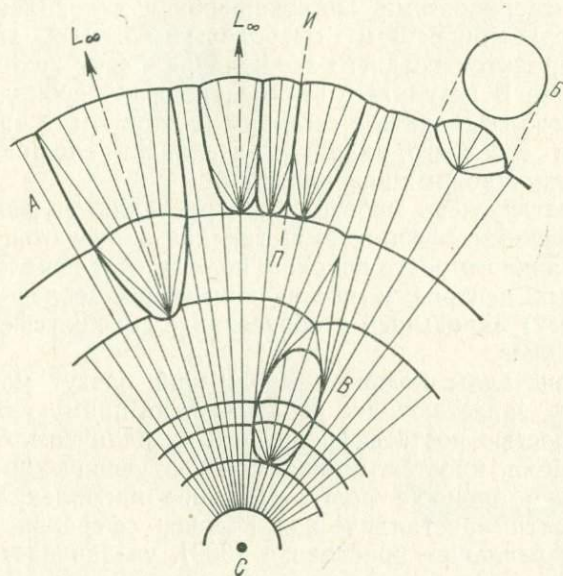


Рис. 43. Взаимоотношения сферокристаллов пяти зарождений в сферокристаллическом сферолите [301]:

C — центр сферокристаллического сферолита; *ИП* — индукционные поверхности; *A* — гиперболюид (вид сбоку); *B* — гиперболюид (вид сверху); *B* — эллипсоид вращения.

боте [368] отчетливо видны гиперболюиды поздних сферокристаллов, выросших одновременно с основным сферокристаллом. Сходство с жидкими кристаллами здесь представляет двойной интерес. Сходство обусловлено чисто геометрическим фактором сферокристаллического роста, оно позволяет использовать результаты изучения сферокристаллов минералов (настурана, гематита и др.) для расшифровки конфокальных текстур и т. п. С другой стороны, это сходство заставляет задуматься о возможности промежуточного жидкокристаллического состояния в процессе образования настурана.

Сферолиты поздних зарождений в объеме раннего сферолита имеют форму эллипсоидов и гиперболюидов вращения лишь в том случае, когда они не соприкасаются между собой. При боль-

шом числе зародышей поздних сферолитов, осевших на ранний сферолит, последний прекращает свой рост. Разрастаются лишь сферолиты поздних зароджений, покрывая ранний сферолит почковидной коркой. В срезах отчетливо видно, что бугристая поверхность таких почек настурана на любой стадии роста — это поверхность роста крупного сложного сферолита, верхние зоны которого состоят из более мелких сферокристаллов поздних зароджений, отделенных друг от друга плоскими индукционными поверхностями. По отношению к индукционным плоскостям, ограничивающим сферолиты раннего зарождения, оси L_∞ сферолитов позднего зарождения могут находиться под любым углом. В результате взаимоотношений субиндивидов одного сложного сферолита с соседним индивидом, а также с субиндивидами соседнего индивида возникает сложная картина строения индукционных поверхностей.

По-существу очень многие сферокристаллы являются сферокристаллическими сферолитами, так как образуются не только за счет мозаичного роста волокон, но и за счет появления новых зародышевых центров и последующего расщепления осевших (захваченных) зародышей с образованием узких сферокристаллических пучков.

Сферокристаллы поздних зароджений растут медленнее и, как правило, зарастают, что показывает на прямую зависимость между скоростью роста сферолитов и их радиусом. Объяснение такого явления, кроется, по-видимому, в увеличении плотности дислокаций в процессе роста. По мере накопления дефектов скорость роста кристаллических волокон сферокристалла, как и у других реальных кристаллов [369], увеличивается. Проявляется, хотя и слабо, своего рода автокатализ. Другим возможным объяснением может служить разница отношений $h_1/a > h_2/a$ у сферокристаллов раннего (толщина волокна h_1 , ребро включения — a) и позднего (h_2) зарождения. В сростках одновременно образованных сферокристаллов и гипертрофированных зародышей заметно уменьшение зон роста в сферокристалле нового зарождения (рис. 45, в).

Ряд дополнительных деталей выявляется при образовании сферокристаллов настурана совместно со сферолитами и кристаллами других минералов, когда $R \ll a$ и $R \ll r$ (см. табл. 20).

Совместный рост сферокристаллов двух минералов

Известен совместный рост сферокристаллов настурана со сферокристаллами молибденита [348, 370], никелина [7], коффинита и гидробиотита [49].

Совместный рост сферолитов двух различных веществ рассмотрен А. В. Шубниковым [313] (рис. 46). На рис. 46, а показан случай, когда новый сферолит B образовался на поверх-

ности сферолита *A*; оба сферолита росли с постоянной скоростью, причем скорость прироста дуги ds была выше скорости разрастания сферолита *A* по радиусу r . Сферолит *B* в момент полного обрастания сферолита *A* имеет форму, образованную двумя развертками спиралей.

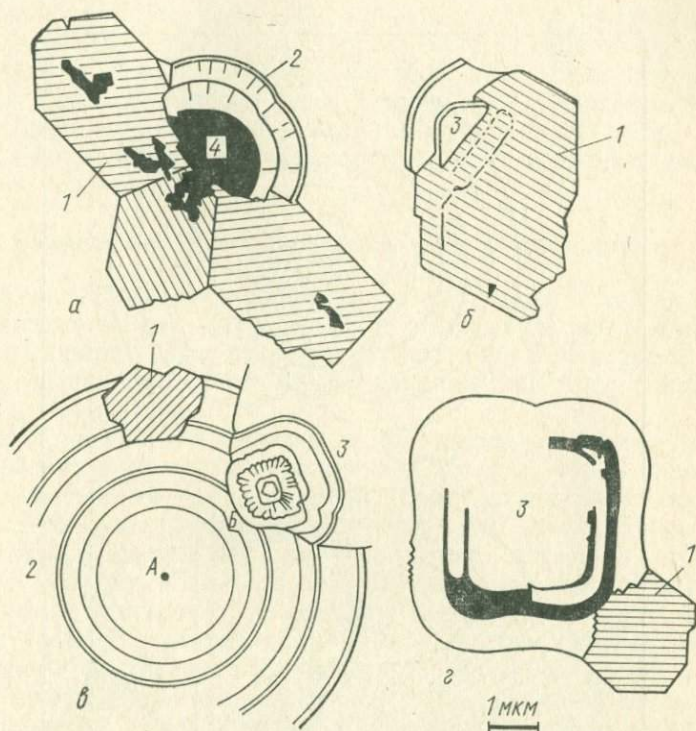


Рис. 45. Сrostки коффинита (1), настурана (2) и уранинита (3) в флюорите, окруженные оторочкой у кварца (не показан); 4 — халькопирит.

Такие взаимоотношения известны, но обычно сферолит *B* прекращает свой рост в зародышевом состоянии (см. рис. 46, *a* — показан жирной линией), в то время как сферолит *A* продолжает свой рост и служит средой для сферолита *B*. Пары сочетания *B*—*A*: молибденит—настуран [348], настуран — [никелин] раммельсбергит [7] (см. рис. 46, *в*), кварцин — халцедон [371, 372, 300].

В природных условиях часто отмечаются перерывы в росте сферолитов одного вещества, в то время как сферолит другого вещества продолжает расти. На рис. 46, *б* показан пример одновременного роста сферолитов двух различных минералов. Центры расщепления O_2 , O_3 , C_2 возникают при остановке, а

также при замедлении роста одного из сферолитов. Индукционная поверхность (след ее O_1O_3) отражает колебания соотношений скоростей роста сферолитов. Зона $ГД$ росла после прекращения роста сферолита с радиусом $C_1Б$. Зона $БВ$ образовалась после остановки роста сферолита с радиусом $O_1Д$.

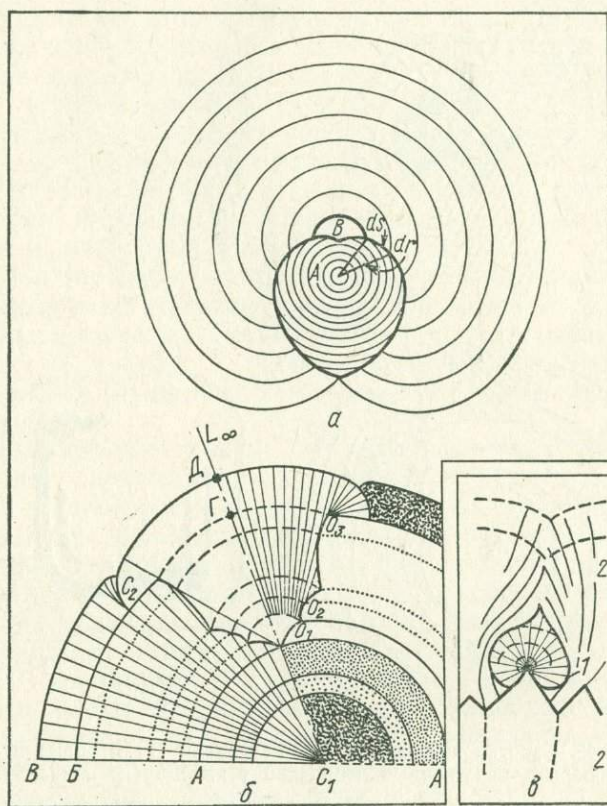


Рис. 46. Взаимоотношения сферолитов двух различных минералов, растущих с разными скоростями:
 a — [313]; $б$ — [348]; $в$ — сферолит настурана (1) в никелине (2).

Сферолиты одного минерала, одновременно растущие со сферолитом другого минерала, представляют собой сложные фигуры с одной осью бесконечного порядка — L_∞ , лежащей на продолжении радиуса сферолита-хозяина. Форма поверхности роста фигур, обладающих осью вращения, близка к сферической; индукционная поверхность в первом приближении коническая или ступенчато-коническая, ступенчато-гиперболоидная и т. п. Если скорость роста сферолита-включения была больше

скорости роста сферолита-хозяина, индукционная поверхность сферолита-включения коническая, с вогнутыми стенками, при обратном соотношении — с выпуклыми стенками. Габитус включения, определяемый отношением хорды, соединяющей крайние точки сферы (поверхность роста), к радиусу, также является указателем соотношения скоростей; в тех случаях, когда это отношение приближается к 2, скорость роста сферолита-включения либо резко превысила скорость роста раннего сферолита, либо ранний сферолит прекратил свой рост. Если отношение хорды к радиусу приближается к нулю (т. е. сферическая поверхность становится крайне малой либо исчезает), можно говорить о резком преобладании скорости роста сферолита-хозяина [348].

Совместный рост сферокристаллов с кристаллами

Сростки ($R \approx a$) сферокристаллов настурана с кристаллами коффинита (см. рис. 45) встречены в темно-фиолетовом флюорите из флюорит-баритовых жил Рудных гор. Гипертрофированные зародыши сферокристаллов настурана сохраняют очертания кристаллов уранинита.

Сферокристаллы настурана и кристаллы коффинита местами имеют единый центр зарождения (см. рис. 45, а), впоследствии замещенный халькопиритом. Они одновременно росли и практически одновременно закончили свой рост. Кристаллы-зародыши уранинита оседали на кристалл коффинита эпитаксиально (см. рис. 45, б), их рост был прерывистым. Своеобразные сростки возникают при одновременном росте сферокристалла настурана и кристалла уранинита, послужившего центром для нового сферокристалла (см. рис. 45, в). Здесь отчетливо видно, что одновременно возникшие зоны роста, подчеркнутые последующими превращениями, у сферокристалла нового зарождения тоньше зон раннего сферокристалла. В зоне А едва намечается зародыш уранинита. Сферолиты раннего зарождения в других участках образца показывают на постепенные переходы уранинита в настуран. Зона В испытала ориентирующее влияние нового зародыша при последующей перекристаллизации. Сросток интересен тем, что дает пример одновременного роста настурана, уранинита и коффинита, т. е. «запрещенную» с позиции эксперимента [114] ассоциацию.

Зародышевый сферокристалл, изображенный на рис. 45, г, еще не приобрел форму сферолита, поэтому здесь четко различимы эпитаксиальный характер нарастания зародыша коффинита на кристалл уранинита и последующий одновременный рост — явление, получившее название синтаксии [373] как особого случая синкристаллизации*.

* Синкристаллизация — одновременная кристаллизация основного вещества и примеси в виде отдельных микроскопических кристаллов [238].

Сростки минералов при разнице в размерах R и a на порядок иные. При $R > a$ возникают своеобразные структуры одновременного роста отдельных зон сферокристаллов настурана и включений [49], а также пойкилиты, например, с галлуазитом [374].

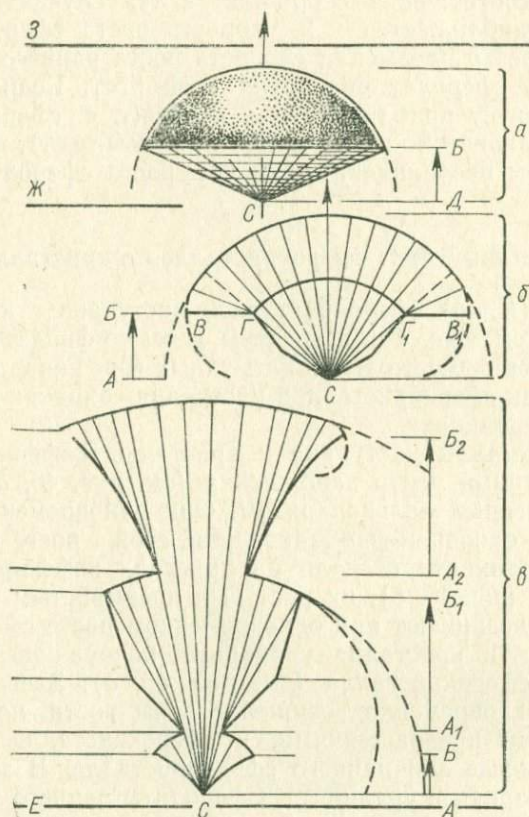


Рис. 47. Разные случаи (а, б, в) взаимоотношений сферокристаллов настурана при совместном росте их с кристаллом кварца:

AB, A_1B_1, A_2B_2 — участки одновременного роста; $BГ$ — площадки, свидетельствующие о перерыве в росте граней; $EЖ$ и $ЖЗ$ — зоны роста кристалла (стрелки указывают направление роста; пунктирные кривые — возможная граница сферокристаллов при свободном разрастании) [301].

При $R \ll a$ появляются всевозможные индукционные фигуры сферокристаллов настурана, растущих одновременно с отдельными зонами включающих их кристаллов. При совместном росте возникают фигуры, обладающие осью вращения L_∞ , ориентированной перпендикулярно к растущей грани (рис. 47). Радиальная лучистость свидетельствует о первичном росте сферокристал-

лов в отличие от фигур, образованных в результате заполнения отрицательных кристаллов. В последнем случае игольчатые кристаллы минерала перпендикулярны стенкам пустот [347]. Колебание в соотношении скоростей роста кристаллов и сферолитов приводит к образованию ступенчатых фигур вращения (см. рис. 47, в).

Структуры одновременного роста характерны для крустификационных жил. Зафиксирован совместный рост сферолитов настурана с индивидами самородного висмута, раммельсбергита, молибденита, флюорита [348], пирита [375], кальцита [348, 319], кварца, адуляра [376], коффинита [49], галенита, скуттерудита, никелина и предположительно эпидота [301]. Сведения о совместном росте настурана и селенидов [377], по-видимому, ошибочны.

Рост сферокристаллов совместно с плоскогранными индивидами в одних случаях начинается с осевшего кристалла-зародыша уранинита, в других — с зародышевого сферокристалла. В процессе совместного разрастания при остановках грани кристалла по краям сферокристалла происходит расщепление, вернее, образование новых центров роста волокон. Поэтому конечная поверхность свободного роста индукционных форм сферокристаллов не бывает строго сферической.

Полиминеральные сферолиты и сфероидолиты

Многочисленные включения посторонних минералов в волокнах настурана могут рассматриваться как неструктурные примеси, но количество посторонних примесей может быть столь большим, что следует говорить о сростках минералов. Подобные сростки, например, зерна с мирмекитами, ведут себя в агрегатах как обычные зерна и могут рассматриваться как полиминеральные индивиды.

Для настуранов известны две группы полиминеральных индивидов. Первая группа охватывает различные виды сферолитов настурана с сингенетическими включениями иных минералов. Во вторую группу входят все образования, несущие настуран, уранинит, коффинит или псевдоморфозы окислов урана по коффиниту. В качестве примера может служить сложный сферокристалл раммельсбергита с розетками никелина и сростками кристаллов окислов урана, возможно, псевдоморфоз по коффиниту. Такие полиминеральные сферолиты в сферолитовых корках ведут себя как обычные индивиды (рис. 48).

Известны [7] многочисленные примеры других полиминеральных сферолитовых дендритов и сферолитовых корок в арсенидных линзах крустификационных паранкеритовых жил. Полиминеральные молибденит-настурановые сферокристаллы изучались В. И. Рехарским [370].

Механизм роста подобных образований может быть рассмотрен с позиций Селлы и Дейши [378]. В процессе совместного роста каждый минерал имеет свой фронт кристаллизации и свой градиент концентрации. Осаждение зародыша одного

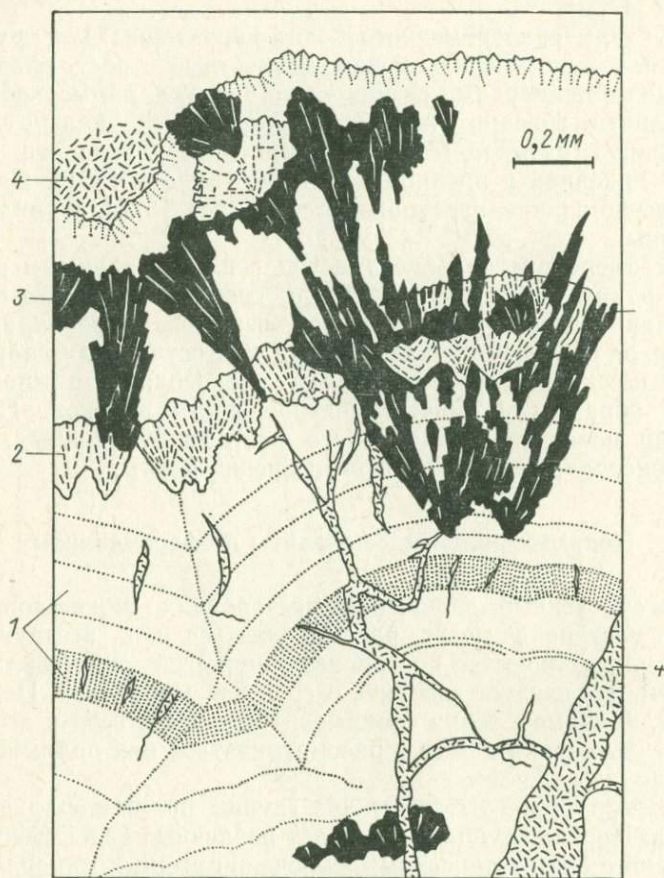


Рис. 48. Сросток псевдоморфоз окислов урана предположительно по коффиниту (3) в раммельсбергите (1) и никелине (2); анкерит (4).

минерального вида нарушает градиент концентрации другого в этой же точке и препятствует тем самым захвату всего пространства вторым минеральным видом. При отложении зародышей на грань крупного кристалла рост включений настурана бывает непродолжительным, так как градиент основного кристалла перекрывает области питания включений. При росте двух волокнистых минералов из большого числа зародышей

вероятность сосуществования градиентов двух минералов повышается.

В генетическом плане важен и другой факт: при одновременном росте трех минералов, например анкерита, никелина и настурана, настуран часто образует сингенетичные вроски лишь в никелине и отсутствует в кристаллах карбоната. В таких случаях либо градиент концентрации карбоната губителен для зародышей уранинита, либо они могут возникать лишь в градиенте концентрации никелина. Возможность перекристаллизации и самоочистки карбоната в рассмотренном примере исключена; вместе с тем зеленые карбонаты, сопровождающие отложение арсенидов, обогащены ураном, что ставит вопрос о возможности существования в карбонатах субмикронных окислов или силикатов урана.

Своеобразный пример полиминеральных индивидов — настуран-пиритовые глобулы (или «фрамбоиды») типа «оруденелых бактерий» — описан в работах А. О. Розенцвита и Г. Ю. Эпштейн [379, 380]. Такие глобулы, окруженные и пропитанные настураном, встречаются также и в рудных жилах среди порфириров [51] и в метасоматически измененных гранитах. Существует многочисленная литература, в том числе специальные исследования генезиса подобных образований [381].

Изучение собранных автором, а также полученных от Г. А. Тананаевой образцов показало следующее.

1. Существуют все переходные формы фрамбоидов от идеальных шаров к изометрическим «плоскогранным» агрегатам мельчайших кристаллов пирита. Среди них встречаются классические «лодочки» (в разрезе) и плоскогранно-кривогранные формы, аналогичные зародышевым формам уранинита и настурана (см. рис. 29). Распределение отдельных кристаллов пирита внутри глобул может быть равномерным или секториальным, подчеркивающим строение плоскограннокривогранных форм (см. рис. 3 и 4, б в работе [380], рис. 1, а, б — в [379]). Форма глобул пирита, а также следы «памяти» об их внутреннем строении свидетельствуют об образовании глобул на месте плоскогранно-кривогранных зародышей неустойчивой метастабильной фазы сульфида железа.

2. Ориентировка кристаллов внутри глобул может быть закономерной, что указывает на эндотаксиальное развитие зародышей пирита в кристалле неустойчивого сульфида железа. Дезориентированные кристаллы пирита свидетельствуют об отсутствии срастаний при полном использовании менее плотной фазы сульфида железа, о вторичных процессах перекристаллизации и т. д.

3. Образование настурана произошло после распада метастабильного сульфида железа и, возможно, связано с его распадом.

Бластосферокристаллы и метасферокристаллы

Известны по крайней мере две группы индивидов настурана и уранинита, выросших в твердой фазе, отличающиеся источником урана. Для первой группы индивидов среда служит одновременно и источником урана. По-существу здесь происходит перераспределение вещества на месте, поэтому образующиеся новые индивиды окислов урана могут быть названы бластокристаллами, бластосферокристаллами или бластосферолитами. Ко второй группе отнесены индивиды окислов урана, образовавшиеся в твердом веществе, не содержащем урана, но являющемся средой, где происходила его транспортировка. Такие индивиды окислов урана, образовавшиеся путем метасоматического вытеснения неурановых минералов, могут быть определены как метакристаллы, метасферокристаллы или метасферолиты.

Бластоиндивиды растут из зародышевых центров, возникающих в минералах урана в процессе фазовых превращений или перекристаллизации. Бластокристаллы более восстановленного окисла, эндотаксиально образующиеся в волокнах менее восстановленного окисла, могут быть зональными [355] (более подробная характеристика их приведена в гл. 11). Бластосферокристаллы возникают в процессе регенерации настурана в массе гидронастуранов.

К бластоиндивидам относятся также кристаллы и сферокристаллы окислов урана, образовавшиеся в процессе распада или замещения иных минералов урана — коффинита, браннерита, давидита. Кубические бластокристаллы уранинита зарождаются по контакту между столбчатыми субиндивидами и по зонам роста в сферолитах коффинита [7], образуют вкрапленность в коффините [5] и псевдоморфозах по коффиниту, встречаются в виде параллельных сростков двух-трех кристаллов [319]. Отсутствие приуроченности индивидов окислов урана к элементам роста вмещающих их кристаллов и сферолитов, пересечение цепочками и агрегатами индивидов элементов роста (волокон, зон и т. д.) — признак, позволяющий отличать бластокристаллы от кристаллов и сферокристаллов, выросших одновременно с индивидами коффинита и браннерита.

Метаиндивиды окислов урана образуются за счет урана, привнесенного со стороны. Метасферокристаллы настурана нередко можно встретить в кальците. Они зарождаются по границам зерен в центральных частях кристалла вдоль трещин и разрастаются в виде полных «взвешенных» шаров (эвгедральные формы) или возникают на контакте кальцита с более ранним настураном, кварцем и другими минералами и растут в кальците в виде полусфер и иных субгедральных форм (рис. 49). Поверхность сферокристаллов настурана, выросших до отложения кальцита, более тусклая за счет мельчайших ямок трав-

ления и индукционной штриховки, в то время как поверхность более поздних метасферокристаллов настурана идеально гладкая и блестящая [348]. Встречаются также метасферокристаллы настурана, развивающиеся в пределах отдельных субиндивидов полисинтетических двойников кальцита — преимущественно ангедральные формы.

В агрегатах разобщенных метасферокристаллов настурана, вытеснивших кальцит, не удастся обнаружить признаков гравитационной сортировки. Сферолиты двух-трех зарождений, различающиеся между собой по массе в десятки или сотни раз, равномерно распределены в кальците. Если предположить, что сферокристаллы росли какое-то время во взвешенном состоянии в растворе, тогда следует ожидать скопления наиболее крупных из них на дне полости или вдоль лежащего бока жилы.

Другой признак замещения — приуроченность цепочек сферокристаллов настурана к трещинам спайности и к полостям двойникования. Метасоматическое вытеснение карбонатов и других минералов метасферокристаллами настурана неоднократно отмечалось в литературе [95, 382—384].

При объяснении механизма роста метасферокристаллов и метасферолитов настурана в кристаллах иных минералов встает вопрос о путях транспортировки вещества к растущим граням. Приуроченность к двойниковым швам и к плоскостям спайности показывает, что «подводящие» каналы возникали вдоль ослабленных или насыщенных дефектами плоскостей. Питание растущих поверхностей сферокристаллов происходило по контакту с кальцитом. В прозрачных шлифах отчетливо видно, что двойниковое строение кальцита в узкой полосе вокруг сферокристаллов настурана исчезает. Этот факт может служить некоторым указанием на существование кольцевых полостей растворения кальцита, впоследствии залеченных более поздним («вытесненным») кальцитом.

«Метасферокристаллы» настурана в центре вкрапленников полевых шпатов в гидротермально измененных порфирах (рис. 50) образовались в полостях растворения, эпитаксиально залеченных другими полевыми шпатами.

При образовании метасферокристаллов в пористых средах осуществляется всестороннее питание растущих поверхностей, но это не исключает растворение вытесняемых минералов в пределах контактной пленки. Поскольку возможна всесторонняя диффузия вещества в изотропных средах, рост метасферокристаллических корок в измененных породах в обе стороны от трещины свидетельствует о пропитывании измененных пород ураноносными растворами (диффузия из породы к трещине).

При росте метасферокристаллов в пористой среде возможна деформация среды за счет кристаллизационного давления. Так, в агрегатах серицита, хлорита, диккита происходит деформация или расщепление отдельных чешуек растущими сферокристал-

лами. Рост метасферокристаллов настурана в полиминеральных агрегатах происходит путем селективного вытеснения наиболее растворимых минералов; труднорастворимые включения в таких случаях сопоставимы с включениями при свободном росте. В зависимости от соотношения размеров сферокристаллов настурана и реликта-включения возникают в итоге субгедральные формы или пойкилиты.

Сходные условия существовали при формировании вкрапленных уранинитовых руд, охарактеризованных В. И. Жуковой [42, 43]. В таких метасоматических рудах в одних случаях метакристаллы, уранинита переходят в метасферокристаллы, в других — наоборот, в центре зональных метакристаллов уранинита можно обнаружить зародышевые центры в виде метасферокристаллов.

При кристаллизации настурана в пластическом материале, выполняющем открытые трещины, существовали условия, близкие к условиям микроштокверка, с той разницей, что отдельные мельчайшие обломки пород и минералов могли оттесняться или нацело растворяться пограничным слоем растущих сферокристаллов.

Глава 10

СФЕРОЛИТОВЫЕ АГРЕГАТЫ НАСТУРАНА

Сферокристаллы и сферокристаллические сферолиты (в общем плане сферолиты) агрегируются в результате осаждения (седиментации) и в процессе совместного роста.

В результате агрегации образуются зернистые скопления частично или полностью сросшихся сферокристаллов, сферолитовые корки с почковидной поверхностью, массивные выделения, имеющие сферолито-корковую или сферолито-зернистую структуру, и т. д.

Сферолитовые корки

Сферокристаллические корки имеют толщину от 1—2 *мкм* и выше; мощность корки сферокристаллических сферолитов достигает 15 *см*. Форма почковидных сферолитовых корок весьма разнообразна и зависит от формы трещин, от рельефа стенок полости, от формы кристаллов или кристаллических сростков, на которых осаждался настуран. При обрастании сферолитовыми корками дендритов самородного серебра (рис. 51, *а*), висмута, галенита, никелина и др. возникают ложные дендриты настурана [21], представляющие собой обыкновенные псевдоморфозы облекания. При совместной кристаллизации с арсенидами могут возникать своеобразные скелетные

сферолиты настурана [93], в которых тончайшие сферолитовые корки настурана покрывают линзовидно-пластинчатые кристаллы арсенида (см. рис. 51, б). Подобные формы настурана [7, 93, 94] встречены также в самородном мышьяке [385] и других минералах.

Сферолитовые корки, обрастающие грани мелких кристаллов, могут иметь гладкую ровную поверхность (см. рис. 51, а). Поверхность сферолитовых корок, выросших на щетки кристаллов кварца, на кристаллы кальцита и т. д., в большинстве случаев почковидная.

Почковидная поверхность выделений настурана в линзах и гнездах часто состоит из сферических участков, резко отличающихся по величине и достигающих максимальных размеров в местах наибольшей мощности. В почковидных корках проявляется тенденция к прямой, хотя и непостоянной зависимости величины отдельных сферолитов от мощности корки. Это объясняется геометрическим отбором при совместном росте сферолитов [95]. Наблюдается также тенденция к усложнению рельефа поверхности почек с увеличением их радиуса.

Индукционные поверхности* для сферолитов одного зарождения плоские и часто блестящие. Корки настурана легко раскалываются по индукционным поверхностям, распадаясь на столбчатые или пирамидальные «ограненные» полиэдры. На индукционных поверхностях фиксируются признаки концентрической зональности и тончайшей радиальнолучистой структуры [95]. Расположение индукционных поверхностей показывает, что при росте почковидных корок происходил геометрический отбор сферолитов. Согласно Д. П. Григорьеву [295, 386], сферолит, центр роста которого расположен ниже линии, соединяющей центры роста его ближайших растущих соседей, при разрастании агрегата первым прекращает свой рост ввиду захвата пространства его соседями. В соответствии с законом геометрического отбора Гросса — Мюллера [295, 387] при случайном расположении множества анизотропных зародышей одного минерала и их совместном росте выживают кристаллы, ориентированные наиболее вытянутой осью или плоскостью (направление максимальной скорости роста кристалла) перпендикулярно основанию.

В корках кристаллов кубической сингонии направление максимального роста проходит через вершины куба, поэтому в итоге столбчатая корка будет состоять из кристаллических зерен, вытянутых по L_3 (аксиальная упорядоченность [238]). Такая ориентировка вытянутых зерен-шестов известна для шестоватых агрегатов галенита [388], пирита [389], флюорита [392].

* Индукционная поверхность — поверхность раздела (контакта) одновременно растущих кристаллов, сферокристаллов и сферолитов.

При разрастании октаэдрических граней зерна будут удлинены по L_4 (например, уранинит* [393] и магнезиоферрит [390]). У ромбододекаэдра разница в скоростях роста по различным направлениям мала; в этом случае, как и в примере с магнетитом [391], аксиальная упорядоченность в шестоватой корке отсутствует.

Среди множества сферокристаллов, растущих одновременно, на грани кристалла иного минерала также может происходить геометрический отбор. По аналогии с отмеченными минералами допустим, что вначале из зародышевых кристаллов уранинита кубического облика в процессе их разрастания выживают лишь осевшие на вершину, где часто появляется площадка (111). В результате радиальной расщепления пирамид роста $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ кристаллическая корка уранинита переходит в корку сферокристаллов, вырождающихся в процессе роста в узкие радиальнолучистые пучки. В процессе роста происходит геометрический отбор среди волокон и волокна, ориентированные под углом меньше 90° относительно плоскости субстрата, зарастают. В итоге корка настурана на грани кристаллов субстрата будет иметь параллельноволокнистое строение и состоять из волокон пирамид роста $\langle 111 \rangle$. Поверхность таких корок ровная и блестящая и может рассматриваться как своего рода нормально расщепленная мозаичная грань (111), отдельные волокна (блоки) которой повернуты под произвольным углом друг к другу.

Направление максимальной скорости роста перпендикулярно поверхности субстрата. У сферолита перпендикуляр к поверхности совпадает с радиусом. При разрастании сферолитовой почковидной корки на сферолите другого минерала или настурана ранней генерации в ней также происходит геометрический отбор: выживают лишь сферолиты, у которых кубические зародыши имели оси L_3 , ориентированные по радиусам. Конечная поверхность сферокристаллического сферолита, в котором внешние зоны образованы нарастанием сферокристаллических почковидных корок, будет поверхностью с октаэдрической упаковкой (при октаэдрическом росте — с кубической). Такой сложный сферокристаллический сферолит — обычная структурная единица мощных почковидных корок настурана.

Сферолитовые корки независимо от толщины H и протяженности l имеют максимальную мощность лишь в определенных участках. Для коротких линз с высоким значением H/l максимальная мощность приурочена к центральным частям линз. Почковидные корки с минимальным значением H/l на значительном протяжении имеют относительно постоянную мощность, но вблизи окончания мощность их быстро уменьшается.

* Новые электронномикроскопические наблюдения: фигуры травления в сечении, перпендикулярном к удлинению субиндивидов, в сферолитах уранинита, охарактеризованного Н. А. Кулик [393], имеют четкие квадратные контуры, в продольном сечении — ромбы (образец Ю. И. Овсянникова).

В целом в почковидных корках настурана из коротких линз можно выделить по крайней мере один центр, а в протяженных линзах — центральные участки или множества центров, корка в которых имеет максимальную мощность. Каждую такую точку или область почковидной корки можно рассматривать как своего рода «центры зарождения» или «области зарождения» настурановых линз. Есть примеры разрастания таких центров к периферии с захватом последующими слоями корок все более широкой площади (рис. 53). Но есть и примеры своего рода антискелетного роста корки, когда площадь нарастающих слоев сокращается в связи с осаждением сопутствующих минералов по краям линз (рис. 52, в).

Изменение мощности небольших сферолитовых корок настурана можно наблюдать в приполированных рудных штуфах. Так, на автордиограмме (рис. 52, а) видно выклинивание почковидных корок в трещине, заполненной кальцитом, по мере удаления от источника питания в направлении АБ. На рис. 52, б несколько иная картина: здесь в образце из доломитизированной жилы (Рудные горы) мощность корки настурана резко уменьшается во впадинах между скаленоэдрами (Г).

Аналогичное уменьшение сферолитовой корки настурана по направлению к впадине (см. рис. 52, в) связано с осаждением новой порции галенита между корками Е и Ж. В этом плане интересен пример уменьшения толщин корок настурана из кальцит-настурановой жилы в образце В. И. Малышева (см. рис. 53, а). На щетки скаленоэдрического кальцита, покрытого почковидной коркой настурана, отложился крупнозернистый кальцит. Этот кальцит вырос из зародышей, скопившихся во впадинах, но до окончания кристаллизации перекрыл почти всю настурановую корку, оставив лишь островки настурана на выступающих вершинах скаленоэдров раннего кальцита. Поздний настуран начал расти на обнаженных островках раннего настурана. При этом новые почковидные корки быстро выклиниваются по мере удаления от центра разрастания.

Из приведенных примеров видно, что по крайней мере три фактора определяют изменение мощности корок настурана в различных участках линзы: структурный — удаленность участков от питающей трещины (см. рис. 52, а), геометрический — относительное превышение над окружающими участками (см. рис. 52, б), кристаллохимический — наличие затравок (рис. 53). Кристаллохимический фактор, возможно, играет определенную роль и в примерах, приведенных на рис. 52.

Независимо от того, какой фактор определяет неравномерность питания или (соответственно) скорость роста различных участков почковидной корки, центральная часть корок имеет обычно больший приток вещества. Почковидные корки при значении H/l , приближающихся к единице, могут быть представлены как сфероидолиты с развернутыми, выпрямленными зона-

ми. Однако сами сферидолиты обычно образуют несколько иные агрегаты.

Почковидные корки, выклинивающиеся к периферии, — не единственная форма локализации настурана. Существуют условия (брекчиевые пробки и т. д.), при которых образуется осадок зародышевых сферокристаллов, накапливающихся во впадинах. Такие осадки покрываются почковидной коркой,

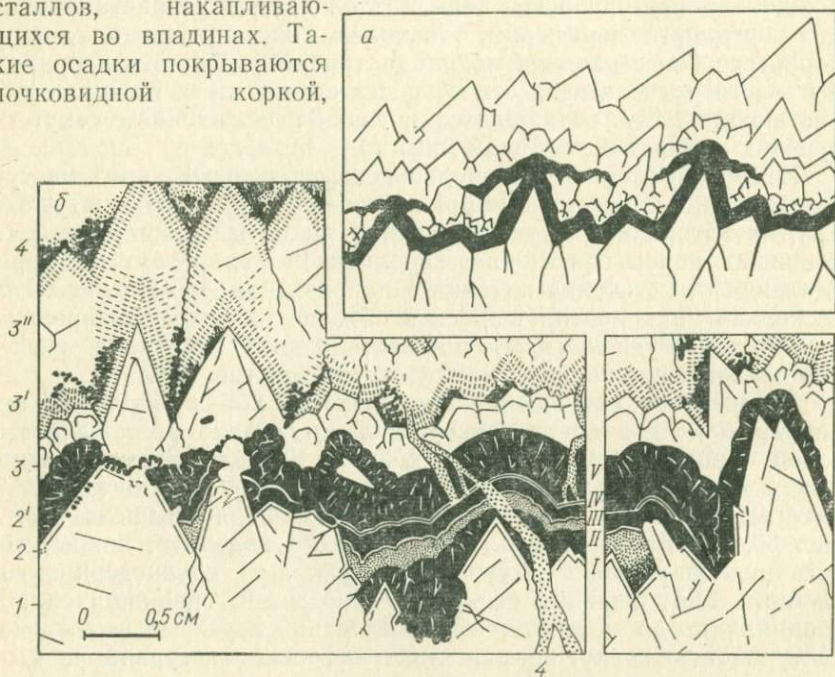


Рис. 53. Совместный рост почковидных корок настурана и кристаллов кальция:

а — зарождение новых линз на «островках» настурана ранней генерации; *б* — разрастание корки настурана из углубления, по [355]: 1, 3 — кальцит; 2 — настуран; 4 — кальцит с коффиномитом, арсенидами и сульфидами; I—V — зоны в различной степени измененного настурана.

окончания которой могут быть резкими, поскольку корка ограничена стенками углубления. Осаждение зародышевых сферокристаллов и локальное образование седиментационных (осаждающихся под действием силы тяжести) агрегатов усложняют строение почковидных корок.

Влияние силы тяжести

Под действием силы тяжести формируются так называемые минералогические отвесы и уровни и «присыпки» [394, 295, 95].

Минералогические уровни — своеобразные горизонтально-слоистые скопления настурана. Они часто характеризуются чередованием слоев тонкозернистого агрегата сросшихся сферо-

кристаллов настурана и нарастающих на них слоев столбчатого агрегата сферокристаллических пучков настурана с почковидной поверхностью. Сферокристаллы каждого последующего зернистого слоя отлагались на поверхности сферолитов столбчатого агрегата. Зернистые агрегаты образовались в открытых пустотах из осадков зародышей и имеют структуры, подобные структурам случайно слипшихся сферических коллоидных частиц [395] или зародышевых сферокристаллов [230].

О строении слоистых участков одного из таких уровней можно судить по схематической зарисовке его краевой части (рис. 54). Слоистый агрегат легко раскалывается по стыку почковидной поверхности столбчатого агрегата и осевшего на него тонкозернистого агрегата, обнажая на его поверхности следы ряби — волнистые валики, внешне напоминающие волноприбойные знаки на песке.

В крутопадающих жилах толщина сферолитовых корок настурана практически одинакова. В пологопадающих крустификационных жилах встречается асимметричное распределение настурана. Крайний случай асимметричности — приуроченность сферокристаллических корок, растущих от зальбанд к центру, лишь к лежащему боку. Промежуточные случаи: увеличение мощности сферолитовых корок или усложнение структуры и морфологии корок вдоль лежащего бока, появление инородных примесей и т. п. Сферолитовые корки вдоль лежащего бока могут содержать в основании обломки и реликты нерастворившихся минералов — своего рода гидротермальный «мусор». Здесь же можно встретить осевшие идиоморфные кристаллы карбонатов, сульфидов и других минералов. Чередование зернистых и почковидных агрегатов, подобное изображенному на рис. 54, также можно встретить в сферолитовых корках настурана лежащего бока.

Ритмичность в чередовании сферокристаллически-зернистых корок настурана — обычно сугубо местная, характерная для отдельной жилы и даже для отдельных участков жил. Так, в одной из доломитовых жил (Рудные горы) в трех образцах, взятых из различных участков, установлена следующая последовательность слоев (указан радиус сферолитов в агрегате, вертикальной чертой отмечено дробление):

5 мкм—0,7 мм—5 мкм—1 мм |

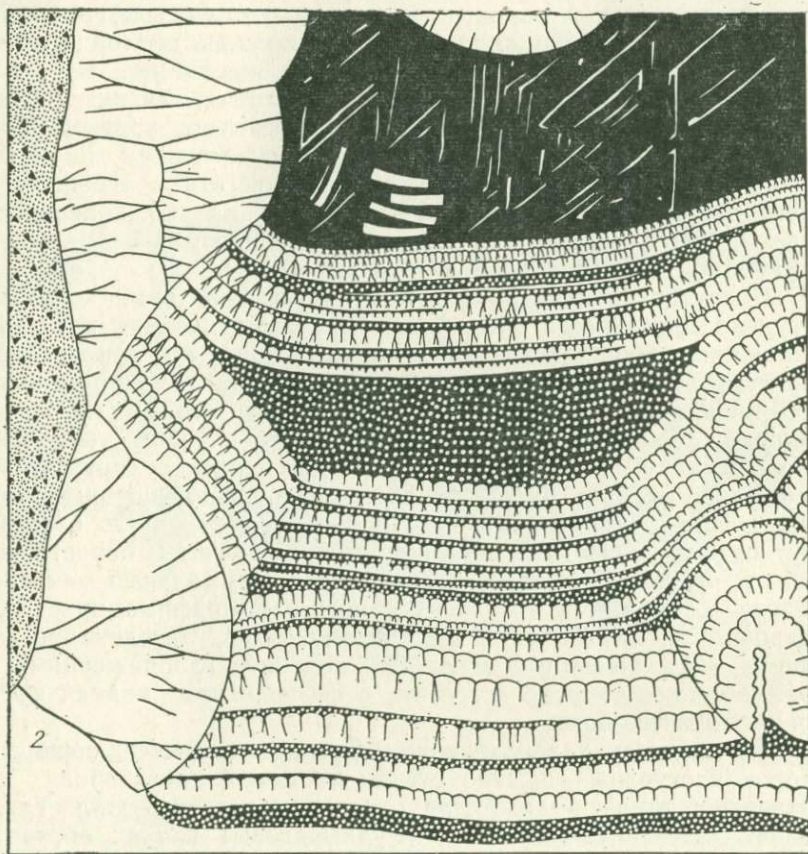
5 мкм—0,7 мм—30 мкм—3 мм | —0,2 мм

Отсутствует — 1,5 мм | —20 мкм—60 мкм.

Рельеф субстрата лежащего бока местами оказывает решающее влияние на распределение настурана. Почковидные корки настурана покрывают лишь верхние части кристаллов ранее образовавшихся минералов и не формируются на отвесных гра-

нях и под кристаллами. Своеобразные картины наблюдаются в брекчиях крустификационных жил [7].

Гравитационные текстуры встречаются и в кальцит-уранинитовых жилах. В них на выступах наблюдается слой осадка



3

Рис. 54. Деталь «минералогического уровня» настурана [95]:

1 — сланец; 2 — почковидные корки настурана; 3 — плотный агрегат частично сросшихся шариков (сферокристаллов) настурана; 4 — кальцит.

«жильного мусора» с обломками пластинчатого кальцита (папир-шпата) и включениями зародышевых кристаллов уранинита ($a_0=5,45 \text{ \AA}$). Этот слой покрывается коркой столбчатого уранинита. В осадках можно увидеть текстуры гравитационного экранирования: под пластинчатыми обломками возникают пустоты, впоследствии выполняемые поздним кальцитом (рис. 55, б). В всячем боку прожилка вырастает корка уранинита без механических примесей (рис. 55, а),

Признаки проявления силы тяжести (гравитационные текстуры) свидетельствуют об отложении настурана и сопутствующих минералов в открытых полостях и показывают в масштабе структуры на отсутствие перекристаллизации.

Одновременный рост кристаллов и почковидных корок

Форма и строение сферолитовых корок настурана, растущих одновременно с сопровождающими минералами, зависят от многих факторов. Большое значение имеет отношение толщины корки к размерам кристаллов, количество зарождений сферокристаллов настурана в корке и кристаллов сопровождающих минералов и др. Вопрос этот может быть освещен в общем виде (аналогично тому, как это сделано в табл. 19), но здесь ограничен разбор некоторых примеров.

Одновременное образование происходит уже при осаждении зернистых осадков сферокристаллов настурана и кристаллов иных минералов. Соосаждение различных минералов в момент формирования однородного слоя полиминерального агрегата происходило практически одновременно, одноактно или ступенчато. Облик индукционных форм минералов в слоистых агрегатах зависит от соотношения скорости их роста и скорости образования слоев или осадка.

Наиболее часто встречаются структуры одновременного роста сферолитовых корок настурана и кристаллов, реже сферолитов сопровождающих минералов [7, 348]. Редкий случай одновременного роста почек игольчатого уранинита и кристаллических зерен браннерита детально описала Н. А. Кулик [393]. Известны также примеры одновременного роста сферолитовых корок самородного мышьяка и кристаллов флюорита [396], сферолитовых корок сфалерита и кристаллов галенита [397].

У почковидных корок настурана, образовавшихся одновременно с кристаллами скаленоэдрического кальцита, скульптура индукционных поверхностей зависит от их ориентировки по отношению к почковидному агрегату.

Рассмотрим несколько различных положений индукционных поверхностей.

1. Индукционные поверхности в основании почковидных корок настурана. Встречаются три вида взаимоотношений сферолитовых корок и поверхности основания: а) гладкое, ровное основание с отпечатками скульптуры роста граней кристаллов кальцита свидетельствует о пассивном нарастании корки настурана на кристалл кальцита; б) гладкие, ровные основания с более или менее редкими индукционными конусами (основаниями сферокристаллов) свидетельствуют о том, что единичные разобщенные сферокристаллы росли одновременно с кристаллом кальцита. Далее рост кристалла кальцита прекратился, и началось

осаждение основной массы настурана; в) мелкобугристые основания корок сплошь покрыты ступенчато-коническими основаниями сросшихся сферокристаллов (рис. 56, а). На приведенных снимках четко различимы тончайшие кольцевые площадки, ориентированные параллельно граням скаленоэдров кальцита, что указывает на большое число остановок роста грани. Практически сферокристаллы настурана росли одновременно с кальцитом вплоть до соприкосновения друг с другом, после чего рост кристаллов кальцита под сферокристаллами настурана прекращался. Кристаллы кальцита продолжали рост в других участках, соприкасаясь с иными частями корок, с их окончанием или даже с поверхностью (см. рис. 53, б).

2. Индукционные поверхности, ограничивающие по краям почковидные корки настурана. При наклоне плоскости контакта с кристаллом кальцита в сторону настурана получается скульптура косога среза сферокристаллических корок. На индукционной поверхности при косом (см. рис. 56, б), а также при перпендикулярном контактах рельефно выступает рисунок строения сферолитов или всей сферолитовой корки настурана, а также форма отдельных сферокристаллов.

3. Индукционный контакт внешней сферолитовой поверхности корок настурана и кристаллов кальцита. При очень пологих контактах кристаллов кальцита с почковидными корками настурана поверхность сферолитов настурана становится шероховатой. На поверхности появляются прямые валики, своеобразные уступы, отпечатки от растущей грани кристалла кальцита в виде тончайшей параллельной штриховки на индукционной поверхности настурана и т. п.

Изучены [348] взаимоотношения почковидных корок настурана и зернистого раммельсбергита в образцах из жил U-Bi-Co-Ni-Ag-формации Рудных гор [94]. Дендриты самородного висмута окружены тонкими корками настурана (рис. 57, а). Пространство между ними выполнено зернистым раммельсбергитом, возможно, эндотаксиально заместившим никелин. Кристаллы арсенида никеля соприкасаются с двумя противоположными корками настурана, поэтому при равных скоростях роста одни и те же зоны роста кристаллов арсенида никеля вызвали морфологически сходные индукционные поверхности со ступеньками, соответствующими остановкам роста. Для настурана отмечены три остановки роста по контактам зон 2а — 2б, 2б — 2в и зоны 2в с раммельсбергитом (рис. 57, в).

Одним из первых в паре настуран — арсенид никеля выпадал настуран (зона 2а), обраставший кристалл самородного висмута. После образования зоны 2а рост настурановых корок прекращался. На это указывает пассивная цементация разраставшимися кристаллами арсенида поверхности зоны 2а. После некоторого перерыва на участки зоны настурана 2а, не закрытые арсенидом, снова нарастает настуран (зона 2б). Отложение зон

2б и 2в происходило одновременно с ростом кристаллов арсенида в других участках, о чем свидетельствуют индукционные боковые ограничения зон 2б и обособленные в арсениде сферокристаллы настурана в виде фигур вращения (рис. 57, б).

Отложение настурана и самородного висмута происходило прерывисто. На рис. 57, а видно, что кристалл самородного висмута (1а) вначале покрылся коркой настурана 2а'. Последний в свою очередь был перекрыт более поздним висмутом 1б. На поверхности кристалла 1б отложилась новая пленка настурана второго зарождения 2а''. Характерно, что по толщине корка нового зарождения 2а'' значительно уступает одновременно образовавшейся корке 2а''', выросшей на первую корку настурана — 2а'. Скорость роста сферокристаллов настурана нового зарождения в одно и то же время была в пять раз меньше, чем скорость роста сферокристаллов раннего зарождения. Подобная разница в скорости роста кристаллов различных зарождений установлена Д. П. Григорьевым [398].

Сфероидолитовые дендритные агрегаты

Разница в скоростях роста отдельных участков сфероидолитов — резкое увеличение скорости роста слоев у вершины и снижение ее (вплоть до прекращения) у основания — одна из причин появления расщепленных сфероидолитов. Сфероидолиты растут в условиях «голодного режима», когда поступление питающих веществ к ним отстает от агрегации вещества, т.е. лимитируется диффузией, а не адсорбцией. Ближе к участкам пересыщения находятся вершины сфероидолитов, но и около них раствор постепенно истощается. В связи с этим появление новых зародышевых сферокристаллов на вершине сфероидолита создает условия для нового продвижения сфероидолитов к участкам пересыщения. В зависимости от расположения в пространстве кристаллизации участков с максимальной концентрацией новый сфероидолит будет разрастаться в ту или другую сторону. При этом вблизи основания сфероидолита нового зарождения старый сфероидолит замедляет свой рост. На его поверхности вблизи вершины появляются новые сфероидолиты, разрастающиеся в сторону еще не использованных пересыщений. Так возникают ветви сфероидолитового дендрита*.

Форма сфероидолитовых агрегатов разнообразна и зависит от скорости диффузии вещества. При замедленной диффузии дендрит образует тонкие ветви, при ускоренной — сфероидолит разрастается вширь, а его вершина становится плоской. Почковидные сфероидолитовые корки настурана встречаются срав-

* Не исключено, что торможение роста в основании сфероидолита вызвано накоплением примесей (осаждение кальцита, образование корки сульфидов или коффинита), что служит важным фактором образования кристаллических дендритов [195, 399].

нительно редко. В таких корках вершины расщепленных сфероидолитов не соприкасаются друг с другом, поверхность их гладкая, блестящая, на отдельных сфероидолитах широко развиты слабовыпуклые уплощенные участки. Сфероидолиты разных зарождений в участках контакта имеют гладкие округлые индукционные поверхности. Интенсивно расщепленные сфероидолиты, переходящие в дендриты, агрегируются в гребневидные корки (см. рис. 42, а).

Сфероидолитовые дендриты настурана трехмерны. Они начинают свой рост с крупных слабо расщепленных у основания сфероидолитов, разрастаются, конически расширяясь во все стороны, и обычно заканчивают свой рост зонами более тонких ветвей. Встречены сложные сфероидолитовые дендриты пластинчатого настурана (рис. 58) среди паранкерита из карбонатно-арсенидных жил, отличающихся обилием сфероидолитовых дендритов никелина и раммельсбергита [7]. В крустификационных жилах сфероидолитовые дендритные колонии обособляются в виде гнезд, а не образуют выдержанных оторочек, свойственных сферолитовым агрегатам.

Сфероидолитовые дендриты можно встретить не только у настурана. Они известны для карбонатов, арсенидов никеля (см. рис. 10), марказита, гематита, малахита и др. Описаны ориентированные вниз «сталактиты», состоящие из сфероидолитов тодорокита [365]. Сфероидолитовые дендриты разрастаются в стороны максимальных концентраций и указывают на направленность диффузии или приток растворов [7, 365], поэтому на их ориентировку в пространстве надо обращать особое внимание.

Сферолитовые корки уранинита

Вместо почковидных корок настурана в некоторых месторождениях встречены тонкие корки уранинита. В изученном примере корки уранинита с $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$ окружают пластинчатые кристаллы кальцита (см. рис. 55) и обломки кварцевых порфиров. В основании корок, достигающих толщины 3 мм, расположены почковидные пленки сферокристаллов настурана. Отдельные волокна сферокристаллов настурана укрупняются, разрастаясь, и формируют в итоге щетку кристаллов уранинита радиальнолучистого строения. Кристаллы уранинита сохраняют ориентировку волокон сферокристаллов. От каждого сферокристалла настурана в плоскости аншлифа представлено по 2—3 одноименно ориентированные головки столбчатых кристаллов уранинита. Обособленные сферокристаллы покрыты большим числом столбчатых субиндивидов с общей искривленной многоглавой поверхностью, показывающей на их дезориентацию (отклонение от параллельности на несколько градусов). В корке уранинита преобладают радиальные пучки кристаллов, оканчи-

вающихся острыми вершинами, менее распространены радиально-столбчатые пучки субиндивидов, заканчивающихся одной общей гранью или ребром.

На корку уранинита, закономерно продолжающую рост сферокристаллической корки настурана, осаждаются новые зародыши уранинита. Возникает новая корка кристаллов уранинита, уже не связанного с настураном, однако часть старых кристаллов продолжает расти (два «зарождения» уранинита). Вершины кристаллов уранинита поздней корки октаэдрические; их ориентировка показывает, что столбчатые индивиды уранинита вытянуты по L_4 . Вблизи вершин встречаются скопления неориентированных октаэдрических зародышей уранинита размером до 1 мкм (третье «зарождение»). Некоторые из них регулярно нарастают на плоские блестящие грани октаэдров столбчатого уранинита.

Столбчатые кристаллы уранинита сложены двумя разновозрастными фазами. Новая фаза отличается более высоким отражением (в масле $\Delta R = 3\%$); старая фаза выглядит слегка буроватой. Новая фаза развивается по кристаллам уранинита с периферии: можно видеть все переходы от кристаллов старой фазы с тонкой оторочкой новой фазы до полных псевдоморфоз, иногда с реликтами старой фазы в ядрах отдельных пирамид нарастания. В крупных кристаллах новая фаза развивается в виде сетки прожилков по трещинам спайности и вдоль границ между блоками. При травлении азотной кислотой старая фаза больше темнеет, чем новая; в новой фазе выявляются короткие линейные группы дислокаций, ориентированные параллельно удлинению (аксиальное расщепление).

Старая фаза местами нацело вытеснена кальцитом. На рис. 59 показан один из таких частично замещенных мозаичных кристаллов уранинита, выросший путем геометрического отбора



Рис. 59. Структуры регенерации реликтов уранинита (белый) в кальците (черный):

АБ — след индукционной поверхности; ГД — поверхность сферокристалла; через точку В проходит след исчезнувшей границы между пирамидами роста.

субиндивидов на поверхности сферокристалла (пунктир). В отдельных пустотах растворения корки кристаллов изотропного коффинита покрывают отпрепарированную растворением новую фазу.

Пространство между корками уранинита выполнено кальцитом с кварцем и дисперсным гематитом. Рядом со скоплениями гематита мельчайшие кристаллы уранинита псевдоморфно замещены прозрачным бесцветным, бурым или буро-оранжевым минералом с низкой отражательной способностью. В первую очередь замещается старая фаза, что свидетельствует о ее более окисленном состоянии. В кальцит-гематитовом агрегате встречаются микроскопления минералов, образовавшихся в восстановительных условиях: в них развиваются «пятна» коффинита с частично раскрошенными микронными кристаллами уранинита, галенит, халькозин и ковеллин.

Возрастные взаимоотношения между минералами в окисленных и восстановленных микроучастках во многом не ясны. Так, например, вслед за кристаллизацией корки уранинита выпал в виде мозаичных плохо образованных мельчайших кристаллов неопределенный прозрачный желтый минерал. Поверхность агрегатов этого минерала покрыта кристаллами уранинита третьего «зорождения».

Метасоматические конкреции

Конкреции урановой смолки и близкие к ним по своей природе образования — сложные моно- или полиминеральные агрегаты, состоящие преимущественно из настурана, уранинита или коффинита. Конкреции включают зоны или зерна сопровождающих минералов, а также реликтовые или измененные зерна минералов вмещающих пород*. Скопления минералов урана, образующихся диффузионным путем («стяжением»), можно встретить в оруденелых вмещающих породах и в кластическом материале жил и милонитовых зон. Они известны в роллах эокристаллических месторождений [54], в углистых сланцах [401] и песчаниках [402] метаморфогенных месторождений, в метасоматических месторождениях среди гранитов [403].

Для многих конкреций характерны четкие внешние контуры. У конкреций, формирующихся вокруг метакристаллов или иных «центров восстановления», зачастую нет четких внешних границ. Отдельные конкреции в срезе выглядят как черные пятна, поэтому такие метасоматические руды известны как «пятнистые».

В рассмотренном здесь примере пятнистых руд урановая смолка встречается в виде своеобразных кольцевых, амебовидных или угловатых конкреций, приуроченных к центральному

* Метасоматические конкреции в наиболее полном развитии сопоставимы с овоидами скарнов и других образований [400].

или, наоборот, к периферическим участкам блоков туфогенных пород в некотором удалении от трещин, разделяющих блоки. Существуют также зоны расщелачивания, обогащенные конкрециями урановой смолки.

Пятнистые стяжения урановой смолки (коффинит или настуран по коффиниту) образуются на границе осветленных и гематизированных пород и приурочены к наиболее пористым разновидностям. Наблюдались вытянутые (линейные) зоны конкреций с коффинитом, пересекающие жилу «колломорфного» доломита. В таких участках пересечения можно встретить гнезда — своего рода микроштокверки из мелких линз настурана ($a_0 = 5,40 \text{ \AA}$), замещающего доломит.

Наряду с четко ограниченными конкрециями можно видеть пятна затухающей вкрапленности, участки равномерной тонкой вкрапленности микроконкреций в измененных породах и т. д. Отдельные вытянутые конкреции переходят в короткие карбонатные жилки с признаками метасоматического происхождения [404]. Белые каймы в породе, сопровождающие смолку, вокруг кальцита не образуются (рис. 60, а).

Кольцевые выделения сложены плотным зернистым агрегатом коффинита (см. табл. 2, образец С-002) или окислов урана ($a_0 = 5,39 \text{ \AA}$), заместивших коффинит. Ядра мелких конкреций выполнены сульфидами железа, цинка, свинца. Более крупные ядра содержат серую перекристаллизованную породу.

Форма метасоматических конкреций и гнезд урановой смолки — амебовидные очертания (см. рис. 60, б), шары, полукольцевые образования, бордюры, переход в рассеянную вкрапленность в пределах округлых областей — рассматривается с позиций Г. Л. Пospelова [405] как признак влияния поверхностного натяжения пограничного слоя. Срезание округлых рудоносных блоков затухающими трещинами без признаков вторичных подвижек — это признак околотрещинного экранирования при гидротермальном промачивании капиллярно-пористых тел.

Местами конкреции занимают центральные или промежуточные участки в монолитных блоках туфопесчаников, разделенных тонкими трещинами (см. рис. 3). В соответствии с представлениями Г. Л. Пospelова [405], такие формы могли возникать из ураноносных растворов застойной области, законсервированных в результате их сжатия внутри блоков. Возможно и другое объяснение: выпадение минералов урана вдоль границы поступающих ураноносных растворов с растворами застойной области — пример образования минералов при встречной диффузии реагентов [406].

При метасоматическом образовании конкреций и гнезд большое значение имеет не только химическое, но и механическое действие сорбционных пленок [407]. Путем расклинивающего действия они расталкивают и диспергируют зерна пород. Первоначально возникают тонкозернистые агрегаты коффинита, зерна

которых укрупняются в результате перекристаллизации и замещения минералов пород. Впоследствии по коффиниту образуются различного рода псевдоморфозы.

Сферокристаллические агрегаты настурана появляются вдоль трещин в зернах, а также в пустотах растворения во вкрапленниках среди пятнистых руд (см. рис. 50).

Как уже отмечалось (см. гл. 1), между многими рудными телами и «минералогическими» объектами существуют лишь количественные различия. Метасоматические гнезда и конкреции могут служить прямой (или обратной) моделью метасоматических залежей, а конкреции в осадочных породах — моделью роллов. В зависимости от механизма образования конкреций и рудных тел зоны изменения вокруг них могут иметь одну и ту же или обратную (центробежную для одних, центростремительную для других) последовательность. В этом плане конкреции не изучены.

Концентрация урановой смолки в пределах контура конкреции непостоянна, поэтому цвет конкреций меняется от серых до черных. Конкреции часто окружены светлой, нередко белой каймой, затем зоной гематита [403], гематизированной породой или углистым веществом [401]. Осветленные каймы сложены серицитом, белой гидрослюдой, светлым хлоритом или агрегатом породообразующих минералов, лишенных пигмента — углистого вещества, гематита и др. Светлые каемки — область промежуточного состояния рН и Eh капиллярных и поровых растворов, своего рода пограничная полоса между восстановительными и окислительными условиями, где возможно окисление графита и восстановление железа, но уран в ней не отлагается («геохимические барьеры»).

Метасоматические конкреции образуются в результате встречной диффузии ионов урана (уранила) с ионами растворов пород либо в результате последовательной диффузии ионов в процессе гидротермальной пропитки пород. Необходимы специальные исследования пятнистых урановых руд, тем более что работы Г. Л. Поспелова и П. И. Каушанской [405—408] создали теоретическую основу для решения основных вопросов их онтогенезиса.

Вопросы филогенезиса окислов и силикатов урана в рудах метасоматического происхождения не разработаны. Последовательную смену зон для каждого типа конкреций можно рассматривать как метасоматическую колонку, строение и состав которой, по Д. С. Коржинскому и др., зависит от химизма пород и растворов, а внутреннее строение и размеры — зон — от способа массопереноса и от различных кинетических факторов.

Предполагается, что при диффузионном метасоматозе в отличие от инфильтрационного происходят непрерывные количественные изменения в пределах зон. При инфильтрационном метасоматозе замещение происходит на границе зон, а метасомати-

ческая колонка пропорционально разрастается без изменения их состава.

В метасоматической колонке окислы урана могут появиться в одной зоне и раствориться затем при расширении последующих (тыловых) зон, как это экспериментально установлено И. П. Ивановым (табл. 22). В процессе опыта раствор насыщался ураном за счет растворения настурана при 600°С; на пластинке породы, где температура не превышала 500°С, из раствора выпал уранинит. Этот уранинит растворился на фронте замещения при разрастании магнетит-родуситовой зоны [409, 410].

Таблица 22

Экспериментальная метасоматическая колонка в магнетит-куммингтонитовых сланцах, образующаяся в условиях протока растворов [410]

Порода	Метасоматические зоны			Раствор
Магнетит + куммингтонит	Уранинит + магнетит + родусит	Магнетит + родусит	Эгирии	← Движение раствора (15—17 см/ч); состав исходного раствора, г/л: 20Na ₂ CO ₃ + 10NaCl; 500 °С, 500 кг/см ²
Окислительно-восстановительные реакции на фронте замещения				
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ $U^{6+} + 2e^{-} \rightarrow U^{4+}$	$U^{4+} \rightarrow U^{6+} + 2e^{-}$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	← Увеличение парциального давления водорода	
Отложение уранинита	Растворение уранинита			Растворение настурана, 600 °С

Возможно, образование в конкрециях зон, резко обогащенных окислами и силикатами урана, связано с аналогичной метасоматической «перегонкой» (перекристаллизацией) минералов.

Глава 11

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Фазовые превращения могут быть установлены по «неравновесным» структурам, в которых одна фаза лишь частично переходит в другую и обе (реликтовая и новообразованная) сосуществуют в пределах одного сферокристалла. С изменением условий могут стать метастабильными те или иные части сферокристаллов в зависимости от их свойств. При окислении про-

исходит диспергирование вещества, но дисперсное состояние метастабильно [411]. В дисперсных агрегатах фазовые превращения происходят уже через пленочные реакции — это процессы перекристаллизации.

Данная глава посвящена признакам преобразования вещества в сферокристаллах настурана при его восстановлении, окислении и перекристаллизации.

Законсервированные зародыши и дендриты

В процессе одновременного роста кристаллов уранинита или сферолитов настурана часть зародышей окислов урана захватывается сопровождающими минералами, которые таким образом консервируют их первичную форму. Зародыши размером менее 0,1 мкм, по-видимому, не захватываются кристаллом, а оттапливаются и, может быть, растворяются поверхностным слоем или чужеродным градиентом концентрации.

Зародыши уранинита, захваченные скуттерудитом (см. гл. 8), имеют форму куба или вытянутых параллелепипедов с округлыми малыми углами (кривогранно-плоскогранные вытянутые октаэдрониды UO_{2+x} или псевдоморфозы по U_3O_8). Зародыши, послужившие центрами роста и расщепления и, таким образом, законсервированные сферолитом, в срезе имеют форму квадрата, треугольника, ромба, шестиугольника.

Как уже отмечалось (см. гл. 9), в трещинах над включениями селенидов, захваченных сферокристаллом настурана, иногда наблюдаются ромбовидные зародыши, но принадлежность их к окислам урана остается недоказанной.

В этом плане интересны изученные И. В. Мельниковым и В. С. Яровой [172] дендриты окислов урана, законсервированные одновременно осадившимся молибденитом. Под электронным микроскопом установлено, что дендритные ветви различных порядков прилегают друг к другу под углами, не соответствующими углам, характерным для простых форм кубической сингонии, если считать, что эти ветви росли, подобно вершинникам, по диагоналям. Учитывая, что верхний предел температуры образования настуран-молибденовых агрегатов не превышает $205^\circ C$, допускается, что наиболее вероятным первичным окислом, образующим дендриты, был U_2O_5 .

Признаки восстановления окислов

К важнейшему признаку восстановления относится такого рода двухфазность настурана или уранинита, при которой более окисленная (менее восстановленная) фаза UO_{2+x_1} находится в виде реликтов среди более восстановленной фазы UO_{2+x_2} ($x_1 > x_2$).

По мере восстановления у окислов урана, по крайней мере до $UO_{2,25}$ (U_4O_9), повышается не только твердость и плотность, а также и отражение. Известно [13], что более восстановленные окислы менее подвержены действию растворителей, а наиболее устойчив по отношению к травлению кислотами окисел, близкий к U_4O_9 [199]. Это обстоятельство положено в основу расшифровки признаков окисления — восстановления в полировках и главным образом в репликах, где другие физические признаки не удается использовать.

Фаза, сходная с ранее охарактеризованной «окисленной» фазой в ядрах столбчатых кристаллов уранинита, обнаружена и в расщепленных зародышевых кристаллах уранинита. Травление выявляет гетерогенность уранинита и настурана. В уранинитах при электронно-микроскопическом изучении реплик устанавливается несколько фаз, определяемых по прямым или косвенным признакам как окислы урана: основная фаза (UO_{2+x_2}), или собственно уранинит; более растворимая фаза (UO_{2+x_1}), обнаруженная в виде реликтов или, наоборот, развивающаяся по ураниниту, и наименее растворимая фаза UO_{2+x_3} ($x_1 > x_2 > x_3$). Кроме того, встречены многочисленные включения посторонних минералов — предположительно, силикатов урана, тория и, возможно, циркония.

Более растворимая (по сравнению с основной) фаза, выступающая в уранините в качестве реликтов, обычно расположена в центре кристаллов, однако нет четких признаков, подтверждающих ее образование за счет U_3O_8 .

В отдельных сферолитах в центральной части выделяются фибриллярно-метельчатые реликты окисла, сходного по отношению к травлению с наиболее богатой кислородом фазой UO_{2+x_1} , не отличающейся от этой фазы по текстуре (рис. 61, а). Из наблюдений известно, что аналогичное строение иногда имеет настуран с $a_0 = 5,40$ Å.

Растворимая фаза может возникать неоднократно, как и настуран или уранинит (см. рис. 61, б). Нижнюю половину электронномикроскопического фотоснимка занимает сферокристалл настурана, замещенного более окисленной фазой. Сферокристалл покрыт коркой уранинита, отдельные кристаллы в которой растут в виде игл или расщепленных форм в наиболее растворимой фазе, ровным слоем покрывающей корку уранинита.

Фазы, возникающие в процессе восстановления, отличаются постепенным увеличением плотности. Уплотнение вещества в определенном объеме должно вызывать увеличение пористости или появление трещин усадки. Трещиноватость, например, возникает в связи с временным появлением U_3O_8 при спекании двуокиси $UO_2 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ [412] или при восстановлении U_3O_8 до UO_2 (см. рис. 23). Допускалась возможность отнесения некоторых видов типичных для настурана трещин к трещинам, вызванным превращениями первичных метастабильных фаз в

устойчивые окислы с решеткой UO_2 [137]. Трещины усадки группируются в сферолитах настурана пятнами или зонально, чередуясь с монокристаллическими, нетрещиноватыми зонами. Отражение и твердость в трещиноватых участках иногда незначительно повышаются. Различие в твердости трещиноватых и монокристаллических

участков составляет 100—200 $кГ/мм^2$. Отпечатки в твердых участках ровные, без трещин, в более мягких участках — ровные, с радиальными трещинами, что может свидетельствовать о наличии напряжений. В трещиноватых, более твердых участках местами наблюдается тончайшая пористость. В сферолите настурана ядра с грубыми трещинами (рис. 62, 1) имеют микротвердость $H_{50}=740-620$ $кГ/мм^2$, а покрывающая их монокристаллическая зона настурана (рис. 62, 2) — $H_{50}=530-424$ $кГ/мм^2$. Далее следует тонкая трещиноватая (3), а затем снова тонкая монокристаллическая (4) зоны, где микротвердость не удается

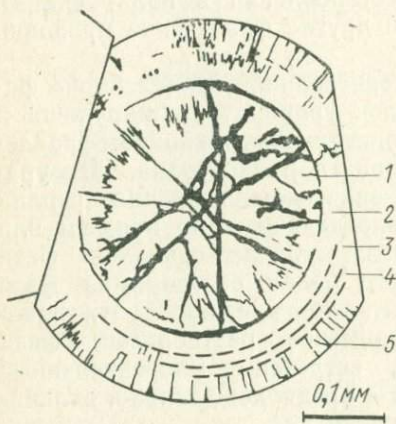


Рис. 62. Трещиноватые зоны с повышенной твердостью в сферокристалле настурана (рисунок по микрофото).

измерить. Краевая трещиноватая зона сферолитовой корки настурана (5) имеет $H_{50}=625$ $кГ/мм^2$.

Поскольку известно, что твердость настурана повышается с понижением O/U [13], есть основания связывать появление более трещиноватых участков с восстановлением настурана*.

Как показывают экспериментальные данные, время превращения при восстановлении метастабильных форм в более устойчивые, несмотря на малые скорости процессов, не определяются геологическими величинами. В рудных жилах превращения минералов часто связаны с наложением более поздней минерализации. Тем не менее для настурана известны примеры незначительного разрыва во времени между ростом его сферолитов и образованием трещин [137].

В отдельных образцах менее растворимый окисел развивается в виде бластокристаллов, дающих в срезе квадраты или ромбы, закономерно ориентированные по отношению к волокнам. По форме сечения не удалось определить облик бласто-

* Трещины усадки, приуроченные к участкам настурана с пониженным отражением и пониженной микротвердостью [95], имеют иное происхождение. Такие участки сложены изотропизованным коффином или гидронастураном. Трещины усадки образуются при диффузионных процессах и в других минералах, например в халькопирите и маггемите [413].

кристаллов. Если это кубы, то они ориентированы таким образом, что их оси L_3 параллельны удлинению волокон первичного сферокристалла. Если же это октаэдры, тогда с удлинением волокон совпадают их L_4 .

Электронномикроскопические наблюдения показали, что величина отдельных бластокристаллов новой более восстановленной фазы колеблется в пределах 1—0,1 мкм. Более восстановленная фаза образует в сферокристаллах настурана:

а) обособленные крупные (до 1 мкм) бластокристаллы или цепочки мелких сросшихся бластокристаллов на месте сферокристалла первичного настурана;

б) отдельные более крупные бластокристаллы параллельно сросшихся в виде неправильных дендритов и прожилков, «секущих» радиальную структуру сферокристалла;

в) плотные корки сросшихся изометрических бластокристаллов, замещающие отдельные тончайшие зоны роста (по концентрациям) сферокристаллов.

В кристаллах-зародышах уранинита новая фаза развивается преимущественно вдоль кристаллографических направлений и в виде зазубренных прожилков сечет зоны роста. В тех участках расщепления кристалла, где развивается более восстановленная фаза, волокна в кристаллах исчезают.

Новая восстановленная фаза практически не содержит дислокаций, ямки травления в ней — большая редкость. Включения, осадившиеся в процессе роста, исчезают, в то же время в зародышевых кристаллах уранинита появляются новые эндотаксиально развивающиеся метакристаллы (около 1000 Å в поперечнике) еще более твердого нерастворимого минерала.

Поглощение многочисленных включений в сферокристаллах новой фазой показывает, что большинство из них было минералами урана или изоморфных ему элементов. В результате перекристаллизации (при восстановлении) уранинитов в новой фазе произошел сброс избыточных (или чуждых) элементов в виде бластокристаллов нового минерала.

Таким образом, и в зародышевых кристаллах уранинита и в сферокристаллах настурана образование новой, более восстановленной фазы связано с эндотаксиальным возникновением новых центров, сопровождается перекристаллизацией и может служить классическим примером фазовых превращений $UO_{2+x_2} \rightarrow UO_{2+x_1}$, где $x_2 > x_3$. Если же учесть существование в ядрах сферокристаллов и зародышей реликтов минимально восстановленного минерала UO_{2+x_1} , по которому развивается основная фаза UO_{2+x_2} , то получим цепь ступенчатых превращений при восстановлении $UO_{2+x_1} \rightarrow UO_{2+x_2} \rightarrow UO_{2+x_3}$, где $x_1 > x_2 > x_3$.

Возникновение центров новых фаз в процессах превращений может и не происходить. Расщепление волокон первичного сферокристалла было вызвано осаждением или поглощением тонкодисперсных включений. Эти включения могли сосуществовать

в виде очень мелких частиц с UO_{2+x} ; они были менее растворимы и, по-видимому, принадлежали к фазам UO_{2+x_2} и UO_{2+x_3} . Как только фаза UO_{2+x} оказалась неравновесной в восстановительных условиях, началась перекристаллизация — сначала от включений UO_{2+x_2} , затем от включений UO_{2+x_3} . Включения более восстановленной фазы, поскольку они вызывали расщепление, располагались в субграницах, поэтому и новые кристаллы разрастались от субграниц. Перекристаллизация в итоге приводит к смещению волокон на величину, равную примерно толщине одного волокна. При этом происходит незначительное уплотнение, дающее в целом макроскопические эффекты. После перекристаллизации такого рода сферокристалл незначительно сжимается, причем кристаллографическая ориентировка его волокон сохраняется неизменной.

Важным признаком восстановления служат оболочковые (корковые) псевдоморфозы. Внешняя зона кристаллов первой реагирует на восстановительные условия и переходит в новую фазу. Однако корка новой фазы становится препятствием для дальнейшего восстановления, и в ряде примеров восстановление заканчивается на образовании таких зональных кристаллов или сферокристаллов.

Зональные двухфазные кристаллы обнаружены и среди многочисленных включений (700 \AA в поперечнике), осаждающихся в процессе роста сферокристаллов, но они могут встречаться и в кристаллах более крупных размеров.

В гл. 10 уже кратко характеризовались такие кристаллы октаэдрического уранинита. Новая более восстановленная фаза развивается в кристаллах уранинита от плоскости контакта между столбчатыми субиндивидами (см. рис. 59). Возникают внешне сходные с псевдоморфозами по волокнам настурана цепочки кристаллов. Здесь же можно видеть, что кристаллы огранены параллельно головкам, т.е. сохраняют октаэдрическую форму первичного уранинита. В какой-то мере они могут служить моделью перекристаллизации волокон настурана.

Концентрическая зональность сферокристаллов и сферолитов

Восстановленные фазы в сферокристаллах настурана иногда образуют четкий текстурный каркас по радиусам и особенно по центрам. Возникает своеобразная концентрическая зональность сферолитов. Концентрическая зональность сферолитов, подобно зонам роста кристалла, — неотъемлемый элемент текстуры индивида. Она выявляется травлением, фазовым контрастом, репликами и т.д., но определить то, что выявлено: первичная или вторичная зональность — не всегда удается.

Зональность, при которой зоны равной мощности или структуры повторяются периодически, называется ритмической или

периодической зональностью. Каждый ритм в такой зональности характеризуется группой относительно постоянного числа отличающихся между собой концентрических зон, которые сменяют друг друга в определенном порядке. Ритмичная зональность особенно характерна для сферокристаллических сферолитов настурана. В качестве примера здесь можно привести периодическое чередование зон неупорядоченных зародышей и зон лучистых сферокристаллических корок. Такая ритмичная зональность сферокристаллических сферолитов — первичная зональность роста.

Ритмическая зональность в сферокристаллах — явление более сложное, так как связано с моментом образования настурана как минерального вида. В образовании ее определенную роль играют неравномерность восстановления окислов урана, ритмичность выпадения и восстановления метастабильных фаз, диффузионные процессы $UO_{2+x} \rightleftharpoons USiO_4$ и другие явления, прямо или косвенно связанные с процессами диффузии.

Диффузия в одних случаях направлена от периферии в глубь зоны, по направлению к центру сферолита (центростремительная), в других, наоборот, от центра по направлению к внешним зонам (центробежная) [271]. В связи с этим выделяется центростремительная зональность или соответственно ритмичность сферолитов, когда расстояние между зонами возрастает по направлению к центру, и центробежная зональность (ритмичность), при которой расстояние между слоями возрастает от центра к периферии.

Центробежная зональность (и ритмичность) может оказаться следствием автокатализа, связанного с увеличением поверхности сферолита по мере его разрастания. Центростремительная зональность может возникать, например, в результате роста с равной объемной скоростью.

Изучено ритмически-зональное (периодическое) строение сферокристаллических сферолитов настурана из карбонатных жил [355]. Размер элементарной ячейки настурана $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$, микротвердость 785 кг/мм^2 , плотность $7,09$ [414]. Небольшие ядра сферолитов не имеют включений. Все последующие зоны сферолитов ритмичны: зоны, содержащие мельчайшие включения галенита, чередуются с зонами, не содержащими включений.

Четкая картина периодического строения сферолитов выявляется при травлении настурана азотной кислотой (рис. 63, а). В центральной части сферолита выделяются два типа зон: более протравленных ($a-3$) и слабо протравленных ($a-2$). В последних устанавливается периодичность второго порядка (см. рис. 63, б), причем число полос-микроритмов в них центробежно увеличивается. Появление в отдельных участках новых зародков сферолитов ($a-1$) связано с нарушением периодичности.

Микроритмы имеют различное строение (см. рис. 63, в, I—III), но в основании их всегда наблюдается зона, в которой лишь при сильном травлении обнаруживается волокнистое строение (в—II). Над этой зоной идет пористая зона, содержащая включения кристаллов галенита и коффинита, образующего также мельчайшие трещиноватые шары и оторочки вокруг некоторых

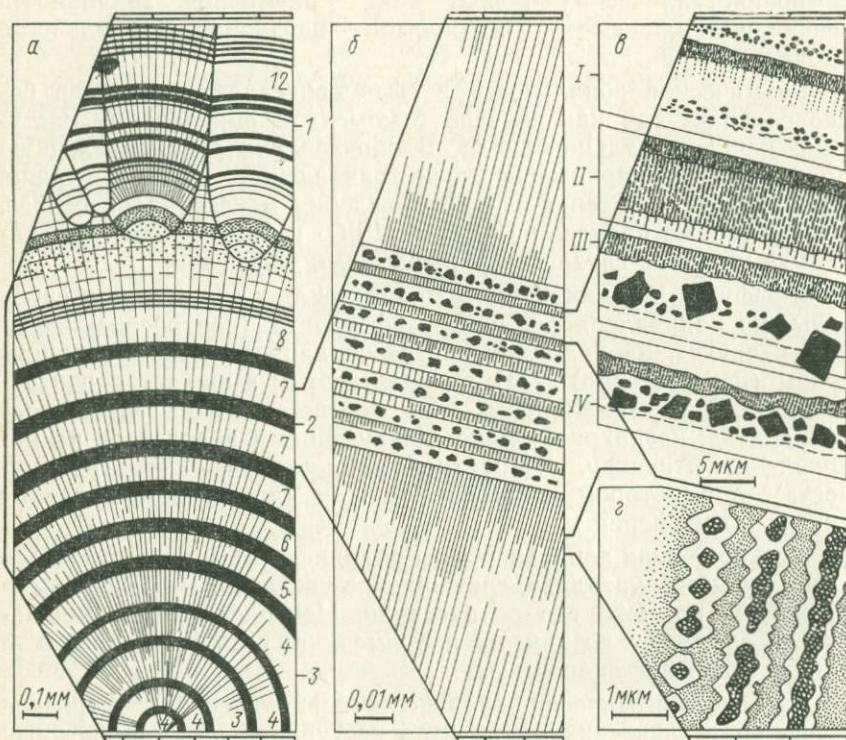


Рис. 63. Строение зонального сферолита настурана [213]:

а — деталь ядра сферокристаллического сферолита (цифры под черными зонами показывают число микроритмов); б — строение одной из зон с семью микроритмами; в — строение различных микроритмов; г — структура волокон.

кристаллов галенита. Заканчивается микроритм волокнистой, более протравленной зоной. Реже наблюдаются случаи, когда эта зона перемещается к центру (в—IV). В протравленных участках широких волнистых зон (а—3) в иммерсии можно наблюдать конфигурацию зерен, слагающих волокна и состоящих из более восстановленного окисла, ориентировку зерен и их внутреннее строение (см. рис. 63, г). Отдельные зернистые волокна изогнуты. Зернистые волокна состоят из сросшихся вершинами кристаллов, образующих в срезе неравные четырехугольники до

1 мкм в ребре. Центральная часть таких, по-видимому, кубических кристаллов хорошо протравливается. Местами несколько микронных кристаллов, принадлежащих группе соприкасающихся волокон, объединены в небольшие ромбовидные блоки (3—5 мкм в поперечнике), обособленные друг от друга либо образующие короткие цепочки.

В чередующихся протравившихся и непротравившихся зонах (см. рис. 63, а—2, в—II), создающих сложную периодическую текстуру сферолитов настурана, зернистые волокна переходят через все концентры, но в более восстановленных зонах кристаллов, слагающих волокна, травление не выявляет ядер, а в менее восстановленных, наоборот, от кристаллов сохраняются лишь оболочки. Кристаллы, слагающие волокна сферолитов в таких протравленных зонах, состоят из двух окислов урана, отличающихся степенью восстановления. Ядра кристаллов в волокнах принадлежат реликтам третьего промежуточного окисла урана.

В данном примере не удается однозначно решить, существовали ли в пределах кристаллических волокон три последовательно сменяющие друг друга всё более восстановленные фазы (двуступенчатое восстановление) или происходила первичная агрегация в волокна зародышевых кристаллов вершинами, а затем восстановление их по одноступенчатой схеме (см. гл. 9).

Электронномикроскопические наблюдения подтверждают осаждение отдельных кристаллов-примесей в процессе роста. Включения приурочены к равномерно протравленной зоне, отличающейся тонковолокнистым строением (ширина блоков 0,1 мкм). При глубоком травлении дислокационные границы разрастаются и стенки канавок травления (цепочки параллельных октаэдров) соприкасаются друг с другом. Судя по ориентировке фигур травления, волокна вытянуты по L_4 . Вокруг отдельных призматических и кубических включений наблюдаются ореолы изменения. Так, вокруг непротравившегося призматического включения длиной 0,8 мкм в настуране четко виден ореол окисленной фазы шириной около 0,3 мкм, затем расположена зона непротравившейся фазы шириной 0,2 мкм. Вокруг кристаллов протравившегося минерала можно видеть иные ореолы. Все это показывает, что в микромасштабе включения влияют на состав и свойства окружающего минерала. Можно ожидать, что включения галенита при известных условиях будут служить центрами миграции радиогенного свинца, а в распадающийся коффинит может диффундировать часть урана, освобождающегося в процессе самоокисления настурана.

Фигуры диффузионного окисления

Вокруг радиальных каналов близ поверхности сферокристаллов образуются конические фигуры окисления настурана (рис. 64, а). Участки изменения могут иметь форму сложных

фигур вращения с пережимами. В пределах фигур изменения устанавливаются зоны с различной степенью окисления, образующие вписанные друг в друга конусы. Эти зоны пересекают следы первичной концентрической зональности сферокристалла. Мельчайшие фигуры изменения, развивающиеся по зонам роста кристалла уранинита, симметрично зональные. Под электронным микроскопом видно резкое увеличение размеров ямок травления в участках изменения.

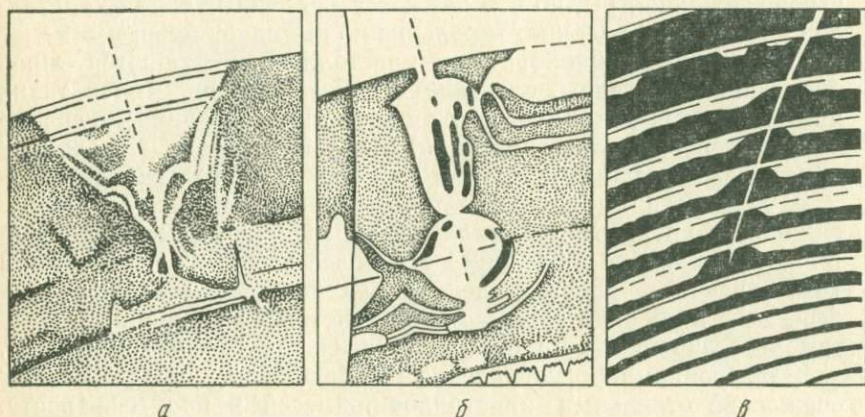


Рис. 64. Фигуры диффузионного изменения (а), регенерации (б) и растворения (в) в настуране (схематические зарисовки).

Фигуры окисления частично или полностью растворяются или замещаются иными минералами в первую очередь. Частичное замещение происходит по зонам. При полном замещении или вытеснении измененного настурана в сферокристаллах неизменного настурана возникают ложные «фигуры одновременного роста». Отличия «фигур замещения» от «фигур одновременного роста» сводятся к следующему:

1) фигуры замещения могут быть прерывистыми, располагаясь на одной оси или плоскости (вдоль трещины) (рис. 64, в) подобно четковидному распределению метакристаллов [415];

2) поверхность зерен или агрегатов позднего минерала фигур замещения сечет волокна, а не вызывает отклонений или расщеплений волокон (признак одновременного роста);

3) в фигурах замещения можно видеть реликты волокон сферокристалла, сохраняющие первичную ориентировку.

При образовании монозерна на месте фигуры изменения отдельные поверхности его приобретают форму граней метакристалла (например, переход диффузионных симметричных «фигур вращения» галенита в метакристаллы). Минералы, формирующие метакристаллы в сферолитах, могут, по-видимому, диффу-

зционно замещать настуран, вызывая окисление (растворение) в тончайшей приконтактной полосе.

Классический пример диффузионного замещения монокристаллическими зернами сферолита («фигуры вращения» кальцита в сферокристаллах халцедона) показан Б. Н. Шароновым [416], но ошибочно расшифрован им как структура одновременного роста.

Расположение границ зон изменения (замещения) по отношению к тончайшим трещинам, каналам, границам волокон свидетельствует о диффузионном механизме преобразований. Внешние и внутренние границы зон изменения — это поверхности равных концентраций. Их форма зависит от соотношения между объемной диффузией и диффузией по границе волокон [417, 418]. Поскольку скорость диффузии по границам зерен кристаллических волокон или по трещинам заметно превышает скорость диффузии по объему, поверхность разных концентраций приобретает вид гребня, а вокруг канала — конуса, вершины которых указывают на направление диффузии.

В однородном настуране диффузионные гребни и конуса расширяются к внешней поверхности сферолита. Сферокристалл как среда по распределению границ между кристаллическими волокнами (зернами) резко анизотропен. Тончайшее радиальное распределение участков изменения — показатель сохранения кристалличности вещества. Для метамиктного и изотропизированного материала характерны раковистые трещины; фигуры замещения в нем могут иметь главную ось или плоскость симметрии под произвольным углом к радиусу сферокристаллов.

Признаки метамиктного состояния

Структуры распада на две фазы, подобные отмеченным в гл. 2 для коффинита, среди природных окислов урана не установлены.

Особенности внутреннего строения метамиктных минералов на примере ниоботанталатов изучались Г. П. Барсановым [419]. В данном разделе показаны аналогичные структуры для настурана. Сходство структур заведомо метамиктного минерала и настурана, казалось бы, могло рассматриваться как признак метамиктности настурана, тем более что такие образцы настурана имеют диффузные линии на дебаеграммах. Но вопрос этот более сложен, так как подобное изменение недавно обнаружено Б. В. Егоровым в четко кристаллическом минерале — ураноторианите [420].

На частичную потерю кристалличности указывает отсутствие признаков октаэдрической спайности, на практически полную потерю кристалличности — переход в стекловатый материал с интенсивной гидратацией и окислением большей части четырехвалентного урана. Черные продукты неполного изменения и рас-

пада настурана были названы Р. В. Гецевой [421, 422] гидронастуранами. При более интенсивном изменении настурана образуются продукты, известные как гуммиты [1, 423, 424].

Структуры, аналогичные описанным Г. П. Барсановым [419], обнаружены преимущественно в гидронастуранах, а также в коричневых и темно-зеленых гуммитах. Рентгенограммы образцов показывают диффузные линии UO_{2+x} и низкий параметр кристаллической решетки. Ниже дается краткое описание нескольких типичных примеров.

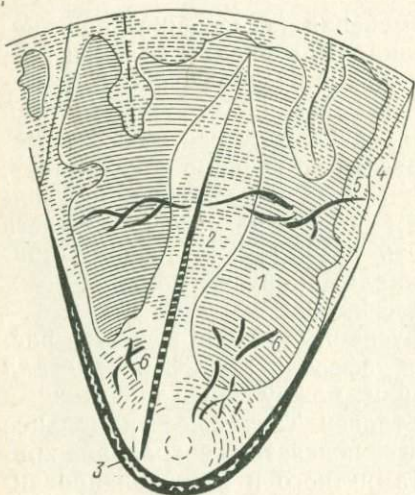


Рис. 65. Участки изменения в сферокристалле настурана.

В образце из кальцитовых жил U-Pb-Zn-месторождения установлено несколько стадий диффузионного изменения, выявленного травлением азотной кислотой (рис. 65). Наиболее протравливается и становится бурой фаза, сохранившаяся в виде реликтов (1). В ней выявляется тонкая зональность. По ранней фазе вдоль невидимых нарушений в виде язычков с округлыми окончаниями развивается менее окрашенная светлая фаза (2) с более

высоким рельефом. Число мелких одиночных ямок травления в ней остается прежним — новая фаза унаследовала точечные дефекты. Зональность в ней протравливается слабее. Вдоль капиллярных трещин местами отлагается коффинит (3) с редкими включениями халькопирита. Коффинит также частично замещает отдельные зоны новой слабо побуревшей фазы. Вдоль коффинитовых прожилков вторая фаза замещается еще более светлой третьей фазой (4), почти не содержащей точечных дефектов. На контакте с третьей фазой вторая фаза местами буреет (5). В третью фазу от основного прожилка кое-где отходят тончайшие (доли микрометра) язычки коффинита. Взаимоотношения третьей фазы и коффинита показывают, что трещины, полностью или частично выполненные коффинитом, появились в связи с образованием более плотного окисла (третьей фазы). Здесь мы видим явные следы восстановления окисленного настурана, но сказать что-либо о составе фаз пока невозможно.

В темном поле все фазы черные, без рефлексов. Окраска вызвана в различной степени диспергированным окислом урана с $a_0 = 5,39 \text{ \AA}$; электронномикроскопически устанавливается двух-

фазность и многофазность образцов. Новые фазы при своем образовании не используют направлений спайности, но сохраняют различные дефекты, что хорошо видно на примере канавок травления (см. рис. 65, б) — цепочек соприкасающихся одноименно ориентированных ямок травления. Они имеют четкие, ровные или слабо зазубренные кромки. Ширина их (1—2 мкм) не изменяется в пределах одной фазы; при переходе в более восстановленную фазу они заметно утоньшаются. Изогнутая форма канавок, образование цепочек и кулисообразных групп, соединение под произвольным углом, пересечение всех элементов роста сферокристаллов — все это в целом показывает, что они образовались на месте скрытых зон напряжения в настуране, насыщенных дислокациями.

Таким же образом располагаются трещины в изотропизированном коффините и в стеклах с той разницей, что напряжения здесь уже реализованы в механические нарушения и многие трещины замкнуты.

На рис. 66 и 67 показаны две другие разновидности структур преобразования в образцах из пятиметальной формации Рудных гор. На первом показана структура травления гидронастурана (с айкинитом), на другом — микрофото сферолитов настурана, протравленных соляной кислотой.

Можно отметить следующие характерные особенности структур преобразования в сферолитах настурана.

1. Структуры преобразования связаны с появлением минералов — индикаторов окисления (гидронастуранов, гуммитов) или восстановления (коффинита) и по существу отражают топографию окислительно-восстановительных реакций. В процессе преобразования каждой ступени изменения соответствует новая фаза. Изменения в пределах одной фазы в новообразованиях играют подчиненную роль.

2. Процессы преобразования начинаются от тончайших трещин и нарушений в решетке, играющих роль «подводящих» и «локализирующих» структур. Во многих случаях развитие изменений от нарушения проходит с примерно одинаковой скоростью, в результате чего образуются симметричные в срезе фигуры, а вокруг линейных каналов — фигуры вращения (см. рис. 66).

3. Развитие окислительно-восстановительных процессов происходит в частично или полностью изотропизированном и гидратированном настуране, однако этот материал сохраняет «память» о текстуре сферолита — проявляются «исчезнувшая» зональность, индукционные поверхности, субиндивиды (сферокристаллы) второго и третьего порядков и т. д.

4. Новая фаза, возникающая в процессе преобразования, вплоть до гуммита, может сохранять одноименную ориентировку волокон сферокристалла первичного настурана, что свидетельствует об эндотаксии переходов и о частичном сохранении кристалличности в процессе окисления.

5. При развитии новой фазы в изотропном «метамиктном» материале образуются периодические структуры, свидетельствующие [425] о диффузионном механизме преобразований (см. рис. 67).

Г. П. Барсанов [419] относит отмеченные структуры преобразования к перегруппированным колломорфным структурам, образовавшимся в метамиктных минералах за счет внутримолекулярных сил, стремящихся создать формы с наименьшим запасом энергии. Но подобные формы наблюдаются и для четко кристаллических пар минералов. Образование уранинита с $a_0 = 5,52 \text{ \AA}$ по ураноториту с $a_0 = 5,54 \div 5,56 \text{ \AA}$ в связи с привносом урана [420] — хороший тому пример. К этому же типу структур принадлежат сферические скопления псевдоморфоз UO_{2+x} по U_8O_{21} (см. рис. 22), образовавшиеся в процессе восстановления компактной закиси-окиси, а также структуры природной раскристаллизации метамиктного циркона.

Перекристаллизация в псевдосферолитах уранинита

Образование цепочек закономерно ориентированных разоб- щенных или сросшихся изометрических бластокристаллов более восстановленной фазы (уранинита) на месте волокон менее восстановленной фазы (настурана) — классический пример перекристаллизации природных окислов урана. Перекристаллизация может также происходить с дезориентацией вновь образующихся бластокристаллов уранинита [44].

В образцах, взятых Ф. И. Ракович (Соловьевой) из тонких прожилков гидротермального уранового рудопроявления, обнаружены оригинальные образования уранинита в виде сферолитовых и гроздьевидных сфероидолитовых корок, характерных для настурана. Уранинит* имеет параметры ячейки $a_0 = 5,465 \div 5,49 \text{ \AA}$, микротвердость $847-707 \text{ кг/мм}^2$. С уранинитом ассоциируются гидронастуран с $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$ и микротвердостью $370-294 \text{ кг/мм}^2$ (изотропизированный коффинит) и урановая чернь. Сферические агрегаты уранинита не являются первичными. Это псевдоморфозы: внешняя форма [сферолиты и сфероидолитовые гроздьевидные агрегаты (рис. 68, а)] не соответствует их агрегатному, зернистому строению. Плотность агрегата кубических или более сложно ограниченных кристаллов и зерен уранинита различна. Наблюдаются все переходы: от почти мономинерального агрегата, где отдельные кристаллы различимы лишь по периферии псевдосферолитов и в трещинах, до вкрапленного, где кристаллы уранинита разобщены. В отдельных участках псевдосферолитов по краям образовались более крупные (рис. 68, б), а в центральных частях — более мелкие кристаллы,

* Новые данные о составе и параметрах решетки уранинитов приведены Ф. И. Ракович [45].

что свидетельствует [295] о перекристаллизации агрегата. Встречаются псевдосферолиты, ядра или отдельные зоны которых не содержат уранинита и выполнены биотитом или сульфидами. Агрегат зерен уранинита в пределах псевдоморфоз разбит сетью неправильных трещин, выполненных биотитом с редкими зернами магнетита, поздним кварцем, хлоритом, карбонатами, сульфидами. Эти трещины часто имеют радиальное направление и клиновидную форму, что свойственно сферолитам радиально-лучистого строения. Стенки трещин по контакту между псевдосферолитами более или менее прямолинейны. Встречаются также извилистые затухающие трещины. По облику и расположению трещин псевдосферолиты уранинита имеют сходство со сферолитами настурана.

Существуют признаки более раннего (до уранинита) образования трещин в псевдосферолитах. Так, отдельные зоны или ядра выполнены нерудными минералами, которые пронизаны цепочками метакристаллов, развивающихся во внешние стороны от стенок прямолинейных или линзовидных трещин.

Уранинит с незначительно повышенным отражением в виде тонких столбчатых корок плотно сросшихся кристаллов местами окружает псевдосферолиты с зубчатой внешней границей и сферически гладкими основаниями (рис. 68, в). Он отлагается также на стенках открытых трещин. Встречаются псевдосферолиты, ограниченные тонкой оболочкой уранинита, внешняя сторона которой гладкая, а внутренняя представлена щеткой кристаллов. Далее идет зона, не содержащая зерен уранинита и выполненная различными нерудными минералами. Подобные структуры свидетельствуют о частичном растворении первичного вещества сферолитов до или в момент образования столбчатого уранинита.

Обрушение тонких оболочек уранинита указывает на существование пустот растворения. Таким образом, столбчатый уранинит отлагался в трещинах и на гладкой сферической поверхности исчезнувшего минерала. Зернистый уранинит, по-видимому, образовался позже столбчатого уранинита, развиваясь в виде бластокристаллов по реликтам первичного вещества сферолитов.

Интересно, что это вещество претерпело предварительное сокращение объема и в сферолитах появились трещины усадки. В процессе образования псевдоморфоз в одних участках возникали полости растворения, в то время как в других происходила перекристаллизация настурана.

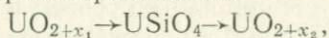
Процесс перекристаллизации здесь осложнен развитием коффинита. В псевдосферолитах обнаружены многочисленные участки (см. рис. 68, в) с густой вкрапленностью обособленных кристаллов уранинита в массе изотропизированного (метамиктного) коффинита. Коффинит развивался по сферолитам настурана как промежуточная фаза либо сопровождал перекристаллиза-

цию настурана (образование бластокристаллов уранинита). В плотных скоплениях изотропизированного коффинита среди псевдосферолитов встречены реликты бластокристаллов уранинита.

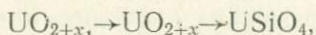
Образование плотных псевдосферолитов уранинита может произойти либо при непосредственной перекристаллизации (настуран \rightarrow уранинит), либо при перекристаллизации уранинита в конечные моменты превращений настуран \rightarrow коффинит \rightarrow уранинит. В примере «перекристаллизации» настурана, приведенном А. Д. Ножкиным [315], также не исключено появление промежуточного коффинита («серой урановой смолки»), замещаемого уранинитом и настураном.

Коффинит и фазовые превращения

Коффинит может стать промежуточной твердой фазой в процессе длительных превращений окислов урана, связанных с изменением среды минералообразования:



где $x_1 \neq x_2$. От первого окисла, как это показано в предыдущем разделе, часто ничего не остается, а коффинит, будучи не только псевдоморфозой, но и средой, где развивается поздний окисел UO_{2+x_2} , сам начинает замещать этот окисел: $[\text{UO}_{2+x_1}] \rightarrow \text{USiO}_4 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{UO}_{2+x_2}$. Подобные взаимоотношения не исключают развития иного процесса:



т. е. происходит замещение реликтов ранней фазы UO_{2+x_1} .

Несмотря на сходство псевдокристаллов настурана и изотропизированного коффинита, пока нет достаточных оснований относить все встречающиеся псевдоморфозы лишь к псевдоморфозам по коффиниту. Подобной изотропизации и замещению могли подвергаться также и другие, первично тетрагональные или псевдотетрагональные (ромбические) минералы урана. Таким минералом могли быть неустойчивые соединения типа U_3O_7 , U_2O_5 , $\text{U}(\text{OH})_4$ и др.

В некоторых случаях первичными урановыми минералами псевдокристаллов наряду с коффинитом могли быть браннерит или гидраты $\text{U}^{\text{IV-VI}}$. Гидрат U^{IV} известен в природе — это янтинит.

В табл. 23 приведены некоторые признаки сходства и различия между псевдоморфозами по коффиниту и по метастабильным окислам, близким к U_3O_7 , U_2O_5 , U_3O_8 .

Роль коффинита в процессе фазовых превращений в природных окислах урана во многом остается неясной, так как нет однозначных данных о составе компонентов и времени их формирования в сложных псевдоморфозах.

Сравнительная характеристика псевдоморфоз превращения и замещения по коффиниту и тетрагональному окислу

Коффинит $USiO_4$	Окислы типа U_3O_7
<i>Форма выделений</i>	
Тетрагональные кристаллы, зернистые и сферолитовые агрегаты	Тетрагональная сингония. Кристаллографические формы не изучены, для природных — не охарактеризованы
<i>Возможные линии превращения или распада</i>	
$USiO_4 \rightarrow UO_{2+x} + SiO_2$	$U_3O_7 \rightarrow U_3O_8 + U_4O_9$
<i>Продукты изменения соединений в природе</i>	
Гидронастураны с повышенным содержанием кремнезема (наблюдаемые)	Гидронастураны с пониженным содержанием кремнезема (предполагаемые)
<i>Внешний облик и физические свойства псевдоморфоз</i>	
(наблюдаемые)	(предполагаемые)
Черные, непрозрачные или просвечивающие изотропные фазы с рентгенограммой UO_2	Просвечивающие — маловероятны, в остальном — аналогичны
<i>Структура распада</i>	
Точечная равномерная вкрапленность фазы в низкоотражающей (в полированных) массе	Структура аналогичная
<i>Строение псевдоморфоз замещения</i>	
Состав и псевдоморфозы окислов урана UO_{2+x} , часто замещение по зонам и пирамидам роста	Аналогичны
Параметр UO_{2+x} $a_0 = 5,38 \div 5,39 \text{ \AA}$ в связи с малой величиной частиц	Параметр UO_{2+x} $a_0 = 5,38 \div 5,39$ и $5,40 - 5,42 \text{ \AA}$ и др. в связи с влиянием параметров a или с тетрагональной ячейки

Глава 12

ЗАМЕЩЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ СФЕРОЛИТОВ НАСТУРАНА

В онтогенетическом плане скорость (интенсивность) растворения и замещения индивидов во многом определяется условиями нахождения минерала (внешние факторы) и состоянием замещенного минерала (внутренние факторы). Внешние факторы определяют возможность подхода к настурану растворов («вскрытие» сферолита), химическое воздействие окружающих минералов на растворы, зародышевое действие для новообразованных минералов и т. д. Внутренние факторы включают физическое и кристаллохимическое состояние минерала.

Влияние состава окружающих минералов

Вмещающие породы оказывают большое влияние на интенсивность и минералогию внутрижильного метасоматоза в урановых месторождениях [94]. Не менее важная роль принадлежит и жильным минералам.

Н. П. Ермолаевым [426] установлен ряд возрастания устойчивости минералов ураноносных жил Рудных гор в процессе кварцевого метасоматоза: карбонаты кальция, магния — барит — флюорит — сульфиды меди, железа — арсениды никеля, кобальта — настуран; коффинит корродируется кварцем более интенсивно, чем настуран. Ряд этот не универсален: можно встретить жилы, где карбонаты и флюорит сохранены, в то время как барит нацело замещается кварцем, что связано, как предполагается [427], с восстановлением сульфатной серы.

Кварц — наиболее инертный по отношению к настурану минерал. Во многих случаях кварц замещает не настуран, а минерал, заместивший настуран. «Оболочковые» реликты настурана в флюорите (рис. 69) образуются при замещении настурана кальцитом. Они сохраняются при замещении кальцита или флюорита сульфидами и кварцем. Тонкозернистые кварцы консервируют текстурный рисунок замещенных жильных минералов, предохраняют от последующего изменения и замещения настуран, а в участках полного выщелачивания сохраняют форму растворенных сферокристаллов.

Для мелких кристаллов настурана и кристаллов уранинита консервирующую роль играют более поздние крупные метакристаллы магнетита, арсенопирита, пирита, замещающие лишь жильные минералы. Минералы, окружающие настуран или содержащиеся в настуране в виде включений, служат затравками для минералов, замещающих настуран. Последние сохраняют в процессе роста ориентировку затравок. Затравками могут служить минералы одного и того же вида или кристаллохимически близких минеральных видов (эпитаксиальное зарождение).

Эпитаксиальное дорастание зерен минералов, окружающих настуран, затрудняет выявление признаков замещения. Например, в тех случаях, когда внешние зоны сферолитов настурана, расположенных в зернистом кальците, нацело замещены поздним кальцитом, зерна позднего кальцита принимают ориентировку раннего кальцита. В аншлифах иногда удается установить ширину замещенной зоны сферокристаллов (обычно в десятки и сотни раз превышающую ширину α -ореола).

Состояние окружающих минералов

Проникновению к настурану растворов, вызывающих его изменение или замещение, способствовали катаклиз, а также радиационнохимические изменения окружающих минералов. Воз-

действие α -излучения окислов урана приводит к образованию ореолов изотропизации, трещиноватости и химических изменений в окружающих минералах [79, 428—431]. Трещиноватость вызывается изменением объема минерала при метамиктном распаде [428, 432] и, возможно, возникает скачкообразно (бризантно). В пределах пробега α -частиц окружающие минералы становятся неустойчивыми, они растворяются или замещаются другими минералами в первую очередь [429], что облегчает доступ к настурану и ураниниту растворов. Растворы, насыщающие поры и капиллярные трещины, образующиеся вокруг минералов урана, приобретают высокий окислительный потенциал, на что указывает образование гематитовых ореолов [433—435]. Изменения в ореолах кристаллов древнего уранинита отражают почти все последующие стадии минерализации [430].

«Изъеденные» кристаллы пирита, образовавшиеся в процессе березитизации порфириров и встреченные в метасоматических U-Мо-рудах (например, рис. 17 в работе [436]), растворялись, возможно, за счет природных электрических токов (см. гл. 13). Известно также [429] изменение пирита на контакте с α -излучателем, которое включает следующую последовательность событий: нарушение решетки и образование коротких радиальных трещин, выщелачивание зоны разрыхления, выполнение приконтактной полости халцедоном. В качестве промежуточного продукта может возникать пирротин \rightarrow марказит. Допускается длительное воздействие радона, проникающего в пирит и осаждающего там в участках нарушения решетки продукты распада (полоний, галлий, свинец).

Дефекты сферокристаллов и метасоматоз

Дефекты кристаллов — своего рода зародышевые центры метасоматоза. Помимо тривиальных механических повреждений и разрушения сферокристаллов, связанных с тектоническими подвижками, существует ряд специфических макродефектов, обусловленных природой самого минерала.

Прежде всего, это трещиноватость, связанная с объемными изменениями при фазовых превращениях в процессе образования настурана (см. гл. 11). При равномерном восстановлении, захватывающем весь сферолитовый агрегат, трещины возникают преимущественно вдоль индукционных поверхностей сферокристаллов; микротрещины можно наблюдать по стыку пирамид роста сферокристаллов. При восстановлении отдельных зон сферолитов трещины появляются преимущественно в пределах восстановленных зон (см. рис. 62). Кальцит, выполняющий трещины усадки в сферолитах настурана, часто корродирует настуран; фронт замещения параллелен стенкам трещин [95]. При электронномикроскопическом изучении реплик с индукционных поверхностей сферокристаллов настурана видны отпечатки от мно-

гочисленных одноименно ориентированных вершин ромбоэдров кальцита, а также сложное, зональное строение кальцитовых прожилков.

При окислении настурана помимо «первичных» трещин появляются трещины, связанные с его гидратацией*, дефекты, вызванные уходом урана или свинца из решетки, и т. д.

Распределение точечных макродефектов — пор — может быть закономерным: зональным, секториальным или радиальным (см. рис. 63). Более пористые зоны растворяются и замещаются в первую очередь. При частичном замещении возникают четковидные фигуры вдоль трещины (см. рис. 64, в) и по стыку кристаллических волокон (см. рис. 59).

Направление диффузии вдоль трещин перпендикулярно стенкам, поэтому конические и иные, часто сложные поверхности равных концентраций, указывают прежде всего, на неоднородность изменяемого материала в пределах зоны. На рис. 64, в каждая фигура замещения в реликтовых зонах настурана показывает, что во всех зонах плотность параболически возрастает к периферии.

Минералы, развивающиеся вдоль трещин, способны сами вызывать механические нарушения. Так, зернистые метасоматические агрегаты карбонатов, зародившиеся по стыку зон роста сферокристаллов настурана, образуют линзы, приводящие к заметной деформации внешних (рис. 70, а) или внутренних (рис. 70, б) частей сферокристалла. Представления о связи пластичности перекристаллизованных реликтов сферолитов [437] (деформированных «колец») с первичным вязким состоянием геля по меньшей мере не обосновано. Известно [438], что многие «хрупкие» тела пластичны, если скорость деформации невелика. В рассмотренных примерах определенную роль играет также дезинтеграция кристаллических волокон как первая стадия диспергирования минерала.

Замещение и вытеснение

Сферокристаллы и сферолиты настурана метасоматически вытесняются кварцем, карбонатом, сульфидами и др. Степень вытеснения различна: от тончайшей сыпи метакристаллов до полных псевдоморфоз. Вытеснение и замещение сферокристаллов настурана характеризуется следующими особенностями.

1. Используются в первую очередь все виды механических дефектов и трещин, ослабленных и пористых зон, отражающих процессы роста и фазовых превращений (контакты между сферокристаллами и волокнами, концентрические зоны роста и пе-

* В гидронастуранах трещины появляются при изготовлении полировок в момент проварки образца в канифоли и других смолах.

рекристаллизации, трещины дегидратации в гидратированных «метамиктных» участках).

2. Вытеснению часто предшествует появление фронта окисления, имеющего четкую фазовую границу (под электронным микроскопом это участки с более крупными ямками травления, в отраженном свете, в аншлифах — участки с пониженным отражением). Фронт окисления прерывист и имеет непостоянную глубину (от долей микрометра до миллиметра).

3. Новообразования (метакристаллы, прожилки или «пятна» зернистых агрегатов) во всех случаях пересекают концентрические или радиальные структуры сферолитов.

4. Вскрывая тончайшие дефекты и различия в составе настурана, структуры замещения и вытеснения поставляют обширную информацию о строении и онтогенезисе его сферолитов и сферокристаллов. Вытеснение вскрывает, например, закономерное изменение пористости зон (см. рис. 64) — явление, отмеченное в работе [355]. Тонкая плотная зона максимально восстановленного окисла урана сохранилась при вытеснении (см. рис. 69). Ширина реликтовых полос менее восстановленного окисла в пределах отдельных зон (рис. 71) центробежно уменьшается, а затем они исчезают совсем, что связано с закономерным уменьшением пористости в пределах определенной группы зон (микроритма). Вытеснение кальцитом менее восстановленного окисла урана вдоль прожилков создает четковидные формы (см. рис. 64, в). Их очертания свидетельствуют о центробежном уплотнении этого окисла в каждой зоне.

При вытеснении настурана зарождение и рост в твердой фазе происходят преимущественно за счет эпитаксиального нарастания на затравки. Не случайно метакристаллы сульфидов, селенидов и арсенидов встречаются преимущественно в участках изменения настурана и, возможно, образовались вокруг зародышей галенита ^{206}PbS . Скелетные метакристаллы сфалерита разрастались от зародышей сфалерита, осевших в открытых трещинах совместно с кальцитом.

Метакристаллы коффинита в настуране не превышают десятых долей микрометра; более крупные кристаллы коффинита, как правило, сингенетичны настурану. На контакте настурана и замещающего его коффинита можно встретить промежуточные, «пустые» каймы, выполненные кальцитом или сульфидами. Подобные каймы отмечены А. Г. Жабиным [439] в пирохлоре, вокруг метасоматических прожилков ферсмита. В настуранах такие каймы наблюдаются на контакте с коффинитом не часто. Их появление связано с избирательной диффузией, создающей легкорастворимые зоны изменения минерала в приконтактной зоне. Поскольку на построение коффинита идет U^{4+} , настуран на контакте обогащается $\text{U}^{6+}(\text{UO}_2^{2+})$ и затем легко растворяется или вытесняется другими минералами.

Коффинит часто служит промежуточным соединением при замещении настурана кальцитом или сульфидами; он менее устойчив по отношению к поздним растворам, так как со временем переходит в метамиктное состояние. Разложившийся коффинит вытесняется кальцитом (см. рис. 71) и другими минералами. С другой стороны, освобождающийся из разрушающейся решетки свинец создает в коффините вкрапленность метакристаллов ^{206}PbS — будущие центры роста метакристаллов сульфидов.

Выявление последовательности событий осложняется неоднократным возобновлением реакции коффинит \rightleftharpoons настуран, меняющейся интенсивностью метамиктного распада в различных частях агрегата коффинита и пр. Так, в псевдоморфозах коффинита по настурану (рис. 72) информация о сферолите сохранилась лишь в реликтовой зоне изотропизированного коффинита. Остальная масса коффинита полностью разложилась, но о том, что это был коффинит, говорят следы характерной дислокационной сетки (см. гл. 2).

Растворение сферолитов

Как и на кристаллах других минералов [440], на сферокристаллах настурана можно видеть ямки, фигуры и формы растворения в зависимости от того, насколько далеко зашла коррозия первичной текстуры сферокристалла.

Ямки травления наблюдаются лишь под электронным микроскопом в репликах с волокон сферокристаллов, обнаженных после механического удаления кальцита со сферических или индукционных поверхностей. Они мало отличаются от искусственных ямок травления, но, как правило, округлы, и форму их однозначно определить не всегда удается. Ямки травления объединяются в канавки, оконтуривающие кристаллические волокна.

Фигуры растворения удается наблюдать лишь в аншлифах, где они имеют (в срезе) форму фигур вращения (см. рис. 41), выполненных иными минералами (см. гл. 11). Обычно они так или иначе соединяются с явными формами растворения.

На полное растворение или замещение сферолитов настурана указывают отрицательные сферы, а также псевдоморфозы вытеснения и заполнения. В срезе это круглые площадки, выполненные минералами, отличающимися от окружающих, если не по составу, то по строению агрегата. Основным признаком псевдоморфоз — несоответствие формы их внутреннему строению («содержанию»).

Формы растворения в сферолитах, как правило, нацело выполнены другими минералами. Поэтому в аншлифах они определяются по признакам выполнения минералами открытых пустот в сферолитах настурана.

К числу признаков выполнения пустот растворения можно отнести:

1) друзовую структуру агрегата в участках, развивающихся в сферокристаллах настурана без признаков катаклаза;

2) образование в ядрах «пустотелых» сферокристаллов «минералогических уровней». О растворении промежуточных зон свидетельствует опускание сохранившихся ядер на дно внутренней сферы внешней оболочки;

3) брекчии осыпания и разрушения хрупких реликтов в участках, не несущих признаков катаклаза (рис. 73). На рис. 54 также видны отслоившиеся обломки, но полость здесь (для настурана) первичная.

Сферические поверхности, обнаженные растворением, отличаются от поверхностей роста. На поверхности реликтовых центров встречаются иглы, расположенные радиально по отношению к исчезнувшим центрам. Иглы имеют равномерноступенчатую поверхность, свойственную псевдограмм индукционных форм. Ступеньки расположены поперек волокон и, если рассматривать агрегат разобщенных игл в целом, находятся на одном уровне, т. е. представляют собой следы тончайшей концентрической зональности сферолита.

На растворение кристаллических волокон влияют число дислокаций, их ориентировка и другие детали. Для сферолита настурана в целом важное значение имеет степень изменения (окисления, восстановления) отдельных его частей, фазовая неоднородность. Гетерогенность настурана возрастает, если рассматривать не отдельный сферокристалл, а их агрегаты.

Известно, что растворимость окислов урана возрастает с увеличением «окисленности», т. е. с ростом отношения O/U [441, 442], однако прямой зависимости между растворимостью и параметром решетки нет [442], что связано [117] с многофазностью настуранов*.

Показано [199], что в урановых смолках наиболее растворима фаза с $a_0 = 5,36 \div 5,39 \text{ \AA}$ (разложившийся коффинит); наиболее трудно растворимая фаза имеет параметр $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$. Важное значение имеет физическое состояние настурана (определяемое по микротвердости). При воздействии на настуран растворов на поверхности образуется зона разрыхления — растворению предшествует диспергирование минерала.

Дезинтеграция и диспергирование

Замещению и растворению предшествует (и сопровождает) дезинтеграция сферокристаллов. Трещины, секущие сферокристалл, — начальная стадия дезинтеграции. Наиболее глубокая

* В работе [442] в трех образцах из пяти параметр a_0 резко не соответствует O/U.

дезинтеграция — диспергирование кристаллических волокон на игольчатые, реликтовые микроблоки толщиной 100—200 Å, т. е. почти «коллоидных» размеров. Диспергирование сферокристаллов, волокна которых в результате перекристаллизации при восстановлении приобрели зернистое строение, приводит к разобщению зерен (рис. 74) (такая же картина наблюдается при срезе с торца пучков смолки), однако признаков механического раздвигания зерен поверхностными пленками [407] не обнаружено. Замещение имело преимущественно «химический» характер.

При гидратации также происходит диспергирование без заметного смещения, однако диспергирование, связанное с фазовыми превращениями, имеет другое происхождение.

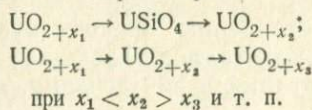
Дисперсные обломки и реликты кристаллических волокон захватываются кальцитом (при замещении без существенного смещения). Кальцит приобретает черный цвет. При свободном перемещении растворов и при растворении таких кальцитов можно ожидать [47] вынос окислов урана в виде дисперсных частиц и последующее, подобно «намывному» гематиту [434], их отложение в отстойниках или вблизи коагуляторов. Некоторые дисперсные частицы, возможно, сохраняются в метакристаллах, вытесняющих настуран. По репликам не удастся твердо доказать это (хотя такие же вроски наблюдаются и в полировках [117]), но, судя по рельефу, метакристаллы галенита сохраняют «память» о волокнах, в которых они формировались.

Регенерация в сферолитах

Переход зародышевых сферокристаллов в плоскогранные кристаллы уранинита можно видеть в работе В. И. Жуковой (рис. 5 в работе [43]) и на рис. 59.

Регенерация сферокристаллов настурана, в кристаллографическом плане, адекватная регенерации кристаллов, по-видимому, невозможна в связи с крайне сложной текстурой сферокристаллов. Правильнее говорить о частичном развитии в измененных сферолитах регенерированного настурана [355]. Полных псевдоморфоз регенерированного настурана по первичному обычно не наблюдается, но в любом случае первичное внутреннее строение заменяется иным, так как оставшиеся многочисленные реликты используются как новые центры роста и расщепления.

Реакция происходит в твердой фазе



или в растворе. На рис. 75 показаны почти полная регенерация центральной зоны, целиком изменившей свое строение, и частич-

ная регенерация реликтовых зон, сохранивших информацию о первичной зональности и появлении новых сферокристаллов.

Кидд и Хейкок [21] описали регенерацию окисленного настурана из месторождений у Большого Медвежьего озера. Первая (I) и третья (III) генерации настурана характеризуются незначительным содержанием UO_3 , вторая, наоборот, — высоким содержанием UO_3 и представляет собой продукт гипогенного окисления настурана I. Настуран III — продукт восстановления настурана II в стадию образования сульфидов. Подмечено, что настуран I окисляется и переходит в настуран II в участках, характеризующихся преимущественно карбонатным жильным материалом.

Регенерация в окисленных сферокристаллах нередко начинается от стенок трещин [47] или от секущих прожилков коффинита. Далее следует «пустая» зона, уран в которой был израсходован. Оставшиеся реликты регенерируются по краям, а их рост приводит к появлению второй пустой зоны и т. д. Возникают своеобразные «кружевные» периодические текстуры регенерации, которые ранее расшифровывались как структуры геля (например, настуран из Ковар (ПНР), описанный Рамдором [325, рис. 130]).

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ
ВОПРОСЫ ФИЛОГЕНЕЗИСА
НАСТУРАНА

Филогенезис минералов — история возникновения минералов как химически или кристаллохимически индивидуализированных соединений, их сопротивления изменению среды (стабильности), процессов автоизменения и исчезновения*. Здесь рассмотрены лишь некоторые стороны процессов образования окислов урана.

Настуран и уранинит в гидротермальных месторождениях осаждаются из ураноносных растворов или образуются в процессе распада и земещения коффинита и других минералов урана. Первый путь можно назвать «окисным». Он включает два возможных крайних варианта: первоначальное выпадение в виде кубических окислов урана и их последующее довосстановление ($UO_{2+x_{\text{макс}}} \rightarrow UO_{2+x_{\text{мин}}}$) и выпадение каких-то промежуточных некубических окислов, например U_3O_8 и U_2O_5 , и их последующее довосстановление или переход в кубический окисел UO_{2+x} . В любом случае первоначально могут образовываться гидраты соответствующих соединений с минимальным содержанием U^{4+} .

* Термин «филогения минералов» введен Д. П. Григорьевым [295] в несколько более широком смысле, так как в объекты филогении были включены не только минеральные виды, но и их ассоциации — «парагенезисы».

Второй путь можно соответственно назвать «силикатным», когда образование окислов урана происходит за счет разложения коффинита: $USiO_4 \rightarrow UO_{2+x} + SiO_2$. Возможен «титанатный» путь: образование при разложении браннерита $UTi_2O_6 \rightarrow UO_{2+x} + 2TiO_2$ и т. д. Многочисленные факты подтверждают представление [5] о важной роли коффинита как промежуточной фазы при образовании окислов урана, особенно в метасоматических рудах. Но данных для реконструкции механизма возникновения фазы UO_{2+x} в процессе распада силикатов и титанатов еще недостаточно. Изучение преимущественно гидротермальных крустификационных жил позволяет осветить лишь «окисный» механизм образования окислов урана в растворе.

Глава 13

ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ УРАНА В РАСТВОРЕ

Эволюция карбонатно-смолковой минерализации

Как и для других месторождений [443], для отдельных ураноносных жил удается установить волновой характер эволюции растворов и не только в общем плане (развитие карбонатов Ca, Mg, Fe), но и в деталях (периодическое образование коффинита и настурана, эволюция селенидов и сульфидов, полимеризация битумов и др.).

Последовательность отложения карбонатов в изученных U-Pb-Zn-жилах, включая доурановую минерализацию флангов, показывает на существование четкой закономерности в фиксации основных катионов: Ca—Mg—Fe—Mg—Ca — своеобразной «магнезиально-железистой волны» [444]. Появление карбонатов в последовательности, обратной увеличению их растворимости (первая полуволна Ca—Mg—Fe), свидетельствует о порядке выщелачивания катионов из вмещающих пород [94, 445]. Карбонаты, отлагающиеся в последовательности Fe—Mg—Ca (вторая полуволна), соответствуют нормальному ряду выпадения солей в порядке повышения их растворимости: сидерит как наименее растворимый выпадает первым.

Минералы урана образуются одновременно с кальцитом в конце магнезиально-железистой волны. В этом и во многих других отношениях U-Pb-Zn-месторождения сходны с месторождениями пятиметальной (U-Bi-Co-Ni-Ag) формации Рудных гор [94]. В Рудных горах, однако, кальцит-настурановая минерализация предшествует отложению Mg-Fe-карбонатов: U—Ca—Mg—Fe—Mg—Ca. Это объясняется тем, что в Рудных горах существуют две магнезиально-железистые волны, соответствующие двум циклам минерализации [444]. Во второй цикл произошла доломитизация ураноносных кальцитовых жил.

Сопоставление эволюции минерализации урановых месторождений полиметаллической и пятиметальной формаций вскры-

вает многочисленные черты генетического единства минералообразования первого цикла (табл. 24). Урановая минерализация начинается с неоднократного выпадения коффинита и настурана в ассоциации с сульфидами Pb, Zn, Cu. В рассмотренном [444] примере — это марганцовистый кальцит МК со сфалеритом, галенитом и никелином (см. табл. 8). В Рудных горах — это первые порции гребенчатого и зернистого кварца с айкиннитом, галенитом, сфалеритом и гринокитом. Основная же масса настурана отлагается в жилах и той и другой формаций совместно со скаленоэдрическим кальцитом.

Анализ табл. 24 показывает, что кальцит-настурановую минерализацию и в Рудных горах можно в отличие от ранее указанного автором предположения [94] рассматривать как закономерное продолжение ранней сульфидной минерализации. Флюорит-баритовая и тем более кварц-кальцитовая минерализация с битумами, а также с поздними сульфидами и селенидами не имеет прямого отношения к процессу образования первичных урановых руд.

В Рудных горах кальцит-настурановые жилы интенсивно доломитизированы в связи с флюорит-баритовой минерализацией второго цикла. Связанное с поздней минерализацией выщелачивание урана закончилось регенерацией окислов урана и коффинита, отложившихся совместно с самородными висмутом и серебром и арсенидами. Этот цикл минерализации полностью отсутствует в U-Pb-Zn-месторождениях [444].

Пострудные преобразования третьего цикла минерализации (постварисского II) в Рудных горах связаны с интенсивным кварцевым метасоматозом. В U-Pb-Zn-месторождениях кварцевый метасоматоз в ураноносных жилах отсутствует, но кальцитовая минерализация в отдельных жилах проявилась весьма интенсивно (K_5 на рис. 8).

В третьем цикле минерализации появляются селениды. В Рудных горах селениды пространственно приурочены к жилам доломитизированного кальцита второго цикла [377, 446—448]. Однако в общей последовательности отложения минералов в урановых месторождениях селениды стоят позже арсенидов [319, 382, 449—450], и сведения о месте «уран-селенидной» формации Рудных гор, где, как считается [377, 446, 447], она образовалась до U-Bi-Co-Ni-Ag-формации, требуют пересмотра. Наиболее близка к наблюдаемым генетическим взаимоотношениям между минералами Рудных гор схема последовательности, предложенная для месторождения Черны Дул в Кроконошах: настуран, арсениды Ni-Co — самородный мышьяк, арсениды меди, лёллингит — селениды — сульфиды Cu, Zn [450]. В U-Pb-Zn-жилах селениды выделялись в определенный период эволюции поздней (постурановой) Cu-Fe-Pb-минерализации [109].

В целом, если рассматривать последовательность отложения сульфидов и селенидов без учета количественной стороны явле-

Сравнительная характеристика минерализации в месторождениях уран-полиметаллической (U-Pb-Zn) и пятиметалльной (U-Bi-Co-Ni-Ag) формаций

Формация	Циклы минерализации				
	Варисский		Постварисский I	Постварисский II	
	Последовательность отложения жильных карбонатов				
	Ca — Mg — Fe — Mg — Mn — Ca — Ca — Ca — Ca — Ca — Mg — Mg — Fe — (Mg) — Ca — Ca — Ca —				
U-Pb-Zn	<p>Кварцево-карбонатные жилы с арсенопиритом, пиритом и самородным золотом ± руды Pb, Zn, Ag; (Cd)</p> <p style="text-align: center;">Fe—Co—Ni S, As, Sb</p>	<p style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Ni, Pb, Zn, Cu Ag</p> <p>Коффинит (псевдоморфозы) ± настуран I ($a_0=5,41 \text{ \AA}$)</p>	<p style="text-align: center;">Настуран II ($a_0=5,43 \text{ \AA}$)</p>	<p>Следы</p>	<p>Кальцитовые жилы с поздними сульфидами и селенидами</p>
U-Bi-Co-Ni-Ag	<p>Колчеданные залежи и кварцевые жилы с арсенопиритом и пиритом ± руды Pb, Zn, Cu. Карбонатные линзы в разломах (переработаны в Fe-Mn-руды с кварцем)</p> <p style="text-align: right;">S, As</p>	<p style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Bi, Pb, Zn, Cd</p> <p>Кварц зернистый и гребенчатый</p>	<p>Скаленоэдрический кальцит ± гематит</p> <p>Кварц гребенчатый</p>	<p>Уранинит ($a_0=5,45 \text{ \AA}$), настуран III ($5,40 \text{ \AA}$), коффинит</p> <p>Интенсивная доломитизация кальцитовых жил, образование флюорит-баритовых жил</p> <p style="text-align: center;">Ni—Co—Fe</p> <p>Кварц, кремневидный и халцедоновидный</p>	<p>Ураноносные битумы, коффинит S, Se</p> <p>Гематитизация карбонатов</p> <p>Кварц зернистый (метасоматический)</p>

ний, можно говорить об определенной симметрии химизма сульфидов меди по отношению к селенидам, а также симметрии самого селенидного ряда (рис. 76), что свидетельствует о волновом изменении соотношений концентраций (активностей) серы и селена и металлов в растворе.

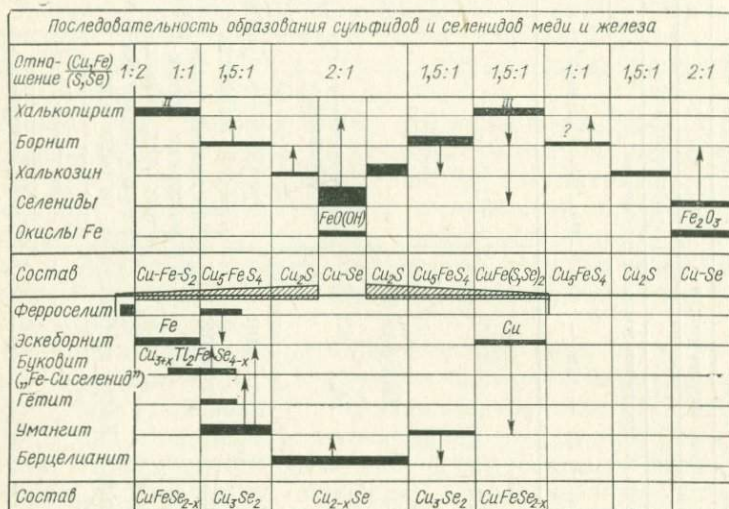


Рис. 76. Последовательность образования сульфидов и селенидов меди и железа.

Для селенидов устанавливают два ряда последовательности. В участках взаимодействия с минералами железа в начале и конце процесса выпадают эскеборнит, буковит (Fe-Cu-селенид)*, ферроселит, гётит, а затем уже селениды меди. В кальцитах, не содержащих минералов железа, отложение селенидов начинается с умангита: 1) эскеборнит, ферроселит — умангит — берцелианит...; 2) умангит — берцелианит... Предполагается, что оба ряда последовательности разворачиваются одновременно, но в различных условиях.

Арсениды и селениды — «экзотика» жил U-Pb-Zn-формации. Выявляется контраст между постоянством последовательности отложения минералов, постоянством текстур и структур основного жильного выполнения, однообразных в пределах жил и месторождений, и удивительным разнообразием минеральных агрегатов в гнездах арсенидов, сульфидов и селенидов. Можно думать, что выравнивание состава на огромных площадях

* Позже установлено, что Fe-Cu-селенид, отмеченный в работе [319], содержит 44% таллия. Этот минерал по химическому составу и порошкограмме оказался идентичным найденному в ЧССР буковиту $Cu_{3+x}Tl_2FeSe_{4-x}$ [451].

среди различных пород — результат перемешивания медленно текущих растворов. Образование при этом гнезд арсенидов и селенидов — результат еще более медленных взаимодействий в застойных условиях, где главнейшая роль принадлежала диффузии из локальных источников вещества. Эволюция «геохимических индикаторов» процесса не всегда совпадает с эволюцией жильного выполения, по отношению к которому индикаторы могут рассматриваться как примеси. На фоне увеличения щелочности катионов в карбонатах (Fe-Mg-Ca) происходит рост кислотности катионов в арсенидах (Fe-Co-Ni) в жилах U-Pb-Zn-формации. В Рудных горах, где арсениды образуются в процессе доломитизации (Ca-Mg-Fe), наблюдается обратная картина (Ni-Co-Fe). Здесь отчетливо проявляется влияние жильных карбонатов как соосадителей элементов с близкими радиусами катионов.

С пострудным кальцитовым метасоматозом в месторождениях U-Pb-Zn-формации связано появление в жилах твердых битумов, интенсивно разрушающих настуран [452—454]. Твердые битумы встречены и в жилах U-Bi-Co-Ni-Ag-формации Рудных гор, где они образуются также в поздние стадии [455]. Причина приуроченности битумов к поздним стадиям неизвестна, и не исключена возможность их эндогенного происхождения за счет конденсации и полимеризации ювенильных углеводородов, поступающих совместно с углекислотой [456].

Ураноносные растворы

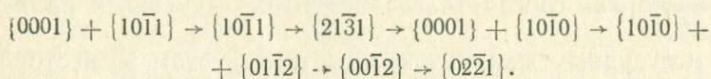
Формы переноса урана меняются во времени и пространстве в зависимости от состояния и состава растворов [94]. Изучение жидких включений в кальците и настуране из U-Mo-месторождения показало, что ураноносные жилы формировались из первоначально кислых сульфатных растворов [384, 457]. Растворы, из которых отлагались минералы кальцит-настурановых жил Рудных гор, на основе газово-жидких включений определены как слабощелочные, карбонатно-натриевые [458].

Данные о составе законсервированных растворов могут отличаться высокой точностью измерений, но сами включения в настуране в связи с объемными изменениями в процессе его восстановления и последующего распада полигенны; они в сумме отражают состав не первичных, а глубоко метаморфизованных растворов. Кроме того, обычно не учитывается история образцов и возможна иная трактовка результатов анализов*.

* В первом примере [457] состав настурана ($UO_{2,75-2,27}$), содержание свинца (0,1—1%), параметр $a_0 = 5,36 \text{ \AA}$ и место в парагенетической схеме показывают, что анализировался интенсивно разложившийся коффинит. Включения в таком агрегате, по-видимому, характеризуют поздние стадии или гипергенные условия. Во втором примере [458] не приведено доказательств первичности включений. В настуране, образующемся одновременно с кальцитом, концентрация CO_2 в 4 раза выше, чем в кальците.

Парагенетические ассоциации настурана с карбонатами обычно рассматривают как доказательство отложения их из углекислых растворов, не исключая присутствия в таких растворах фторидов, хлоридов, сульфатов и т. д.

Уранинит в метасоматических залежах, а также коффинит и настуран в ассоциации с арсенидами никеля, кобальта, железа или с сульфидом молибдена отлагаются из растворов с повышенным содержанием кальция, магния, железа (доломит, анкерит). Настураны в ассоциации с окислами Fe^{3+} отлагаются из растворов, в которых возможно образование скаленоэдрического кальцита. Смена форм индивидов, характерных для различных генераций кальцита из жил U-Pb-Zn-формации [444], аналогична схеме Р. М. Алиева [459]:

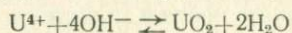
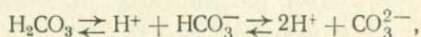


Весьма возможно, температура лимитирует растворимость CO_2 , концентрация которой в свою очередь определяет рост тех или иных граней с различной плотностью упаковки [318] и в итоге габитус минерала. Так, например, папир-шпат (пластинчатый кальцит, $\{0001\} + \{1011\}$), как предполагают [460], образуется из высококонцентрированного раствора, пересыщенного углекислотой. Это представление соответствует данным [458] о падении концентрации углекислоты по мере образования минералов в ураноносных жилах, но возможно, что важная роль здесь принадлежит другим компонентам и примесям. Н. Ю. Икорникова [461] экспериментально показала, что габитус кристаллов кальцита зависит не от температуры, а от соотношений концентраций компонентов. Последовательная смена форм кальцита свидетельствует об изменении состава растворов по мере падения температуры. Пластинчатые формы с хорошо развитым пинакоидом образуются при высоком рН раствора, в котором $Ca(OH)_2$ тормозит рост грани $\{0001\}$. Основной ромбоэдр $\{1011\}$ характерен для высокой концентрации в растворах NaCl, KCl, NH_4Cl . В растворах, насыщенных кислородом, рост грани с максимальной плотностью O_2 в элементарных слоях тормозится. Таким условиям соответствует скаленоэдр $\{2131\}$ [461]. Если это так, то настуран формируется в растворах, содержащих наряду с восстановителем какую-то активную форму кислорода. Образование скаленоэдрического кальцита, сорбирующего кислород, возможно, способствует отложению настурана, подобно гематиту, в котором кислород связывается химически ионом железа.

Галоидный перенос четырехвалентного урана считается несуществующим в связи с быстрым гидролизом хлоридов и фторидов урана в водной среде [462]. Перенос урана в растворах в виде карбонатных и силикатных комплексов U^{4+} [463] более

реален, однако многочисленные признаки восстановительной роли пород и минералов в отложении настурана показывают, что перенос происходил преимущественно в виде соединений шестивалентного урана, например в виде уранил-гидроксильных $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ или уранил-карбонатных $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ комплексных ионов [464]. Условия переноса и осаждения настурана из карбонатных комплексов урана были рассмотрены В. В. Щербиной [463], Г. Б. Наумовым [465—469], Р. П. Рафальским [114, 470], И. В. Мельниковым [471], В. Л. Барсуковым и др. [384].

В карбонатных растворах в зависимости от кислотности сосуществуют два равновесия [467]:



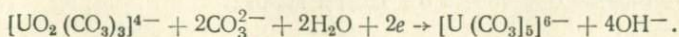
(уменьшение \leftarrow pH \rightarrow увеличение),

в которых определяющим является режим углекислоты. Уменьшение концентрации ионов CO_3^{2-} приводит к увеличению кислотности растворов, к понижению концентрации $(\text{OH})^-$ и соответственно к уменьшению гидролиза иона U^{4+} .

Карбонатные комплексы уранила устойчивы в водных растворах лишь при высоком содержании углекислоты. При уменьшении углекислоты в растворе комплексы распадаются, и ионы уранила могут при наличии восстановителя перейти в соединенные четырехвалентного урана.

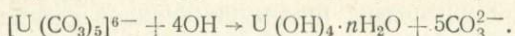
Содержание углекислоты заметно уменьшается в тех случаях, когда карбонатные растворы попадают в трещину среди пород, богатых кальцием, магнием, закисным железом, а также при тектонических подвижках, вызывающих резкое падение давления и уход значительной части углекислоты в виде CO_2 (дегазация). Когда активность восстановителя в растворе велика, произойдет мгновенное восстановление, приводящее к резкому пересыщению и образованию тонкодисперсных осадков. В результате роста сферолитов в таких осадках могут образовываться массивные выделения настурана в крустификационных жилах. Вскипание (дегазация) приводит также к осаждению кальцита [472] и других карбонатов.

Разрушение комплекса уранила не является непременным условием для восстановления. В технологии считают [128, 473, 474], что восстановление в карбонатных растворах происходит путем превращения $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}$ непосредственно в комплексе:



При этом первоначально образуется комплекс $\text{U}^{\text{V}} - [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$, устойчивый в щелочных карбонатных растворах. Этот комплекс диспропорционируется на карбонатные

комплексные ионы U^{VI} и U^{IV} . По мере гидролиза* при повышении концентрации OH уран IV образует гидраты:



Природные восстановители

Восстановление U^{VI} и выпадение из раствора твердой фазы UO_{2+x} происходит различным путем. В одних месторождениях в качестве восстановителя на первый план выступают вмещающие породы, содержащие закисное железо или органическое вещество [56, 476], в других восстановитель находится в растворе совместно с ураном (соединения мышьяка и сульфидной серы, двуокись серы [477], водород и углеводороды), в третьих восстановителем служат соосаждающийся минерал или продукты, появляющиеся при его образовании.

В результате окисления Fe^{2+} в процессе восстановления уранила образуется гематит, и покраснение часто рассматривается как показатель ураноносности. Но гематитизация минералов Fe^{2+} может быть дорудной или, наоборот, не связанной с отложением урана [434]. Можно согласиться с В. А. Злобиным [478], что гематитизация — прежде всего показатель щелочности обстановки. По мнению Н. Т. Соколовой [479], ураноносные растворы вступают в реакцию преимущественно с Fe^{2+} силикатов; в основных породах устанавливается вынос Fe^{2+} , в кислых — привнос (фиксация в пирите). Известно, однако, что в кислых породах пирит связан с дорудной серицитизацией (березиты), он корродируется настураном и молибденитом [436].

Осветление графитсодержащих пород на контакте или вблизи линз с настураном (образовавшимся при $200^\circ C$) связано с диспергированием трехмерноупорядоченного графита, переходом его в двумерноупорядоченный графит и последующим окислением и выносом в виде CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и т. д. [480]. Термодинамические расчеты показывают, что графит в карбонатных ураноносных растворах становится неустойчивым и окисляется уже при $150^\circ C$, чем и объясняется рудоконтроль черных углеродсодержащих сланцев на месторождениях пятиметальной формации Рудных гор [455].

Восстановитель может переноситься в растворе и сосуществовать с карбонатным комплексом уранила до его распада. Но в ряде жил можно видеть соосаждение сложных $Mg-Fe$ -карбонатов, содержащих около 5—10% $FeCO_3$.

* В процессе гидролиза натриевого пентакарбоната урана при повышенной температуре последовательно образуются анизотропное зеленое вещество, аморфная зеленая гидроксид урана, коричневая и черная двуокись урана [475].

Урановая смолка образуется совместно с зеленым Fe-карбонатом (сидеритом и паранкеритом), встреченным на месторождениях U-Мо-формации [481], в арсенидных жилах [7] и в ураноносных карбонатных жилах с сульфидами [478]. Во всех отмеченных примерах карбонаты содержат повышенное количество урана, и не исключено, что дисперсный UO_2 является причиной такой окраски, тем более, что можно провести некоторую аналогию с изученными в этом отношении темно-зелеными отенитами [482]. Для некоторых U-Мо-месторождений и арсенидных жил характерно полное отсутствие гематита [7]. В связи с этим высказано и другое предположение [483], допускающее, что окраска зеленых карбонатов вызвана каким-то промежуточным соединением в ряду $FeO - Fe_2O_3$ зеленого цвета, часто появляющимся в процессе химического анализа карбонатов.

Это предположение требует самого пристального внимания, поскольку при окислении может образоваться комплексный ион окиси FeO_4^{5-} , обуславливающий желто-зеленую окраску минералов [484]. Оливково-зеленый цвет имеет безводная соль $NaFeO_2$, если она образовалась до $130^\circ C$ [485]. Не исключено, что карбонаты окрашены в зеленый цвет, подобно не полностью окисленным песчаникам [486], примесью Fe-монтмориллонита, образующегося за счет разрушения роговых обманок.

Дисперсный гематит, пропитывающий по трещинам и по границам зерен жильный кальцит, а также встречающийся вблизи настурана в виде фигур одновременного роста с кальцитом, может быть отнесен к продуктам реакции между U^{6+} и Fe^{2+} .

Возможные восстановители урана — водород и его соединения, углеводороды и сероводород. Водород в изобилии встречается среди вулканических газов (табл. 25), и его участие в гидротермах не исключено. Отсутствие существенных проявлений окислов урана, образовавшихся одновременно с сульфидами [93], — свидетельство слабой миграции урана в восста-

Таблица 25

Вариации состава вулканических газов различных областей в пересчете на безводный газ без примеси воздуха, об. % [490]

Состав	Гавай	Исландия	Пеле	Санторин
Водород	0,92—13,54	15,59—52,00	19,33—38,65	29,93—56,71
Углекислота и окись углерода	94,19—11,86	68,80—39,50	36,02—58,35	36,99—0,22
Азот и аргон	4,89—74,60	9,72—6,20	44,65—3,00	3,21—21,90
Метан	—	—	—	0,87—0,7
Сероводород	—	5,85—2,30	—	—

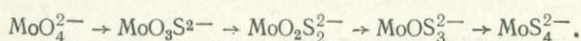
новительной обстановке. Один из вероятных путей образования уран-сульфидной ассоциации — взаимодействие (смешение) урансодержащих сульфатно-карбонатных растворов с растворами, содержащими водород и другие газы-восстановители. Сульфиты тяжелых металлов при этом восстанавливаются до сульфидов. Образование сульфидов и двуокиси урана происходит при восстановлении сухого осадка сульфата уранила водородом при 550°С [487] $UO_2SO_4 + 5H_2 \rightarrow UO_2 + H_2S + 4H_2O$ и, по-видимому, при более низкой температуре в водных растворах. При воздействии водорода и окиси углерода на гематит при 300°С образуется магнетит [488]. При восстановлении гематита смесью $CO_2 + H_2$ могут возникать углеводороды. Восстанавливающее действие органических веществ может быть обусловлено образованием окиси углерода при взаимодействии органического углерода с уголекислотой, как это происходит при восстановлении в газовой фазе [489].

Сульфидная сера, возможно, играет наиболее важную роль в восстановлении шестивалентного урана [467, 491] и так же, как водород, приводит к осаждению настурана, уранинита и коффинита совместно с сульфидами.

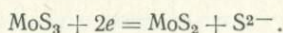
Примером восстановления U^{VI} при совместном осаждении минералов может служить пара настуран — молибденит. На основании фактов одновременного отложения окислов урана с молибденитом (иордизитом) в месторождениях U-Mo-формации сделан вывод [492] о существовании уран-молибденовых комплексов типа $[UO_2(MoO_4)]^{2-}$ и $[UO_2MoO_4(OH)_2]^{2-}$. Предполагается, что настуран из таких комплексов осаждался в восстановительной сероводородной среде, причем определенную роль в восстановлении $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$ играл Mo^{IV} .

При образовании зародышей окислов урана и зародышей молибденита действует общий фактор пересыщения (см. гл. 9), и можно думать, что общим восстановителем для них был сероводород [493].

В щелочной среде под воздействием сероводорода формируется серия тиомолибдатов:

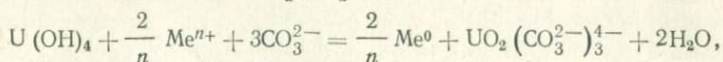


При $pH=7,5 \div 6$ появляется коллоид MoS_3 , а затем гель $MoS_3 \cdot nH_2O$, который в результате старения образует молибденит [436, 494, 495]



Появление восстановителя (S^{2-}) в процессе образования молибденита — вторая возможная причина совместного отложения молибденита и настурана. Иными словами, иордизит в процессе фазовых превращений сам может служить восстановителем, необходимым для образования окислов урана.

Существует и обратная связь. В карбонатной среде $U(OH)_4$ является восстановителем [469]:



и может привести к образованию металлов и их солей. Экспериментально при 25—150°С восстановлены серебро, золото, ртуть, медь, висмут, свинец, в некоторых опытах — совместно с двуокисью урана. В настуранах неоднократно встречались самородные серебро и медь. Не исключено, что есть случаи, когда они образовались по приведенной реакции.

Электрические явления

Приуроченность линз с урановой смолкой к породам, содержащим пирит*, пирротин и другие сульфиды [496, 497], согласно предположению Г. А. Пельмского [498], связана с появлением здесь природных гальванических токов. Гальванические токи возникают в связи с разностью концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} в гидротермально измененных боковых породах. Электрические токи приводят к дифференциации ионов в растворах. В прикатодной полосе растворения, примыкающей к стенке трещин, где обнажаются богатые пиритом породы с малым удельным сопротивлением, возникает восстановительная обстановка. Здесь концентрируются катионы (H^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} и т. д.)**. Анионы сосредоточивались в центральной части заполненной раствором трещины.

Ионы H^+ в прикатодном пространстве снижают рН раствора и приводят к распаду уранил-карбонатных комплексов с образованием промежуточного продукта — гидрата окиси урана $UO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$. Из гидрата в результате восстановления выпадал настуран. Восстановлению U^{VI} способствует появление HS^- за счет окисления сульфидов железа пород [498].

Механизм отложения настурана в прикатодном пространстве сходен в какой-то мере с образованием настурана путем восстановления минералами, а также с процессом осаждения окислов урана при электролизе. Здесь, как и при гидротермальном эксперименте [470], в зависимости от рН раствора на катоде образуется UO_2 или U_3O_8 . При этом на катоде первоначально выпадает осадок желтой гидроокиси, постепенно чернеющей*** по мере восстановления [499].

* По мнению Н. Т. Соколовой [479], пирит — показатель наличия в породе образующегося совместно с ним Fe-хлорита, который и является основным поставщиком Fe^{2+} , восстанавливающего в растворах U^{VI} .

** В интервале рН=5÷10 в прикатодной области образуются сульфиды тяжелых металлов [503].

*** В зависимости от электропроводимости расплава солей и осадка при электролизе образуются не только кристаллы, но и сферолиты [500].

Влиянием гальванических токов на отложение настурана, по-видимому, можно объяснить постоянный локальный фактор восстановления. Но здесь существуют другие затруднения. Извлеченное из сульфидов и окисленное железо тут же оседает в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$: известно, что окисление пирита в щелочной обстановке прежде всего вызывает образование гидроокиси [501]. Выпадение корок кварца, карбоната, флюорита и других диэлектриков* (и в первую очередь UO_{2+x}) приводит к тому, что электрический потенциал в лучшем случае возникает лишь по краям линзы настурана. Но теперь известно, что линза часто растет от центра к периферии.

Локализация зарождения

Онтогенезис (зарождение и рост) и механизм восстановления более согласуются с представлениями о преимущественно застойном режиме водных растворов, нарушаемом резкими колебаниями различных физико-химических параметров.

Зональность сферокристаллических сферолитов, связанная с неоднократным осаждением новых сферокристаллов, свидетельствует о новом поступлении раствора. На это же указывает и чередующееся отложение корок кальцита и настурана. В промежутках между такими резкими изменениями в гидротермальных растворах существовал практически застойный режим, по крайней мере в участках, где формировались настурановые линзы.

Формирование линз настурана можно представить себе следующим образом. В трещине или иной полости происходит смена растворов, но возможно и заполнение ураноносным раствором новой или вторично приоткрывшейся трещины в результате образования вакуума и «всасывания» [504]. В результате реакции с вмещающими породами состав растворов изменяется, комплексы начинают распадаться и в определенных участках возникает пересыщение. Судя по тому, что корки симметрично расположены по стенкам трещин и выклиниваются к периферии, участок пересыщения первоначально был локализован в виде изометрического медленно рассеивающегося «облака пересыщения» (золя) раствора. Из этого облака первоначально осели пленки зародышей.

Рост пленок и образование сферокристаллических корок потребовали притока материала что создало градиент концентрации. Пока не ясно, осуществлялась ли диффузия соединений или ионов уранила к месту, где работал механизм восстановления, или же происходила диффузия дисперсных и коллоид-

* Образование корки настурана на дендритах самородного серебра и самородного висмута затрудняет электрохимическое осаждение арсенидов, что не учитывается гипотезой Кейля [502].

ных частиц восстановленного окисла из более обширного облака пересыщения к месту, где работал механизм кристаллизации. По-видимому, одновременно работали оба механизма.

Диффузионный приток вещества к участку кристаллизации происходил длительное время и возможно, что запасы «облака» пополнялись каким-то образом. Есть признаки, что подобные «облака» в некоторых случаях охватывали всю жилу. В локализованном варианте облако пересыщения медленно расплзлось, и на его границе происходило растворение неактивных зародышей.

Приоткрывание трещины, конденсация вещества и другие процессы приводили к нарушению равновесия и к поступлению новой порции материала. Над зародившейся рудной линзой снова появляется облако пересыщения. Сам факт существования крупных сферолитов настурана показывает, что механизм восстановления, зарождения и роста длительное время оставался одним и тем же.

В моменты приоткрывания и резких пересыщений отлагались осадки зародышей или мельчайших сферокристаллов вдоль лежащего бока жил и в ловушках (пробках, отстойниках). В крутопадающих жилах «минералогические уровни» могли накапливаться и в процессе медленных взаимодействий, так как по мере достижения определенных размеров сферолиты относительно быстро опускались на дно или скатывались вдоль лежащего бока за пределы облака пересыщения. Создавая таким образом новую концентрацию, они могли затем обрастать сферолитовой коркой.

Полученная картина формирования настурановых линз согласуется с представлениями геологов о крайне малой скорости движения растворов в жилах. А. Г. Бетехтин [504] указал на возможность появления застойного режима после поступления новых растворов в трещину. Ф. Г. Смит [195] предполагает, что скорость течения гидротермальных растворов низка. В. П. Федорчук [505] рассматривает условия циркуляции гидротерм в полужамкнутых, сообщающихся с разломами, и замкнутых трещинах как полужамкнутые (сочетание движения растворов с медленной диффузией). Концентрационная конвекция, которая проявилась при кристаллизации полиминеральных сфероидолитовых дендритов [7], также указывает на застойное состояние растворов.

Возникновение «замкнутых систем» в процессе минералообразования допускается преимущественно для метасоматических месторождений [506]. В ураноносных жилах есть признаки застойного состояния растворов и признаки «сквозного движения».

Настуран часто отлагается вблизи друзовых полостей (см. рис. 1). Друзовые полости длительное время были открыты (они часто несут все генерации кальцита), прихотливо соеди-

няясь между собой подобно «продушинам» карста, и, по-видимому, служили каналами направленного сквозного движения растворов. Гнезда арсенидов в тех же жилах не связаны с друзовыми пустотами и отличаются по составу, строению и последовательности отложения минералов. Нет никаких признаков выравнивания состава путем циркуляции, и можно думать, что они образовались в застойных условиях.

На застойные условия в ураноносных жилах указывает, как утверждают Э. Н. Баранов и С. В. Григорян [507], формирование вокруг них зональных ореолов рассеяния.

Боковые породы непосредственно в участке отложения настурана вряд ли были тем постоянным фактором осаждения (восстановления) и длительной кристаллизации. Такие участки пород (или структур) скорее всего можно видеть у края линз. Длительная самодиффузия ионов [508], по-видимому, вызывает симметричное по отношению к таким участкам расположение корок настурана. Под воздействием градиента концентрации движение ионов или частиц в растворе приобретает направленный характер. В этом случае по расположению скоплений руды относительно каких-то нарушений или пород можно ориентировочно представить направление сквозного движения растворов.

Боковые породы могут быть источником восстановителя или нейтрализатора для какой-то более обширной области, например, в пределах рудного столба. Однако удовлетворительно объяснить значительную неравномерность и контрастность настуранового оруденения в гидротермальных жилах в пределах рудных столбов появлением открытых полостей без учета внутренних постоянно действующих факторов не удается. Действительно, трудно объяснить постоянное влияние структурного фактора, длительно создающего перепады давления лишь в местах образования настурановых линз. Постоянным внешним фактором осаждения могло бы служить «боковое питание» рудной жилы соединениями урана, восстановителями или нейтрализаторами, аналогично тому, что установлено для отдельных месторождений Рудных гор [509, 510], или «боковое обогащение» [511] грунтовыми водами. В масштабах рудной линзы подобных специальных исследований не проводилось.

Так или иначе, но из принятого механизма образования рудных линз следует:

1. При распределении восстановителя во всем объеме рудной жилы в участках локализации должен работать поглотитель углекислоты или нейтрализатор.

2. При равномерном распределении поглотителя углекислоты и нейтрализатора в участках локализации линз должен постоянно работать (в период роста сферокристаллов) восстановитель.

3. Объем облаков пересыщения (особенно их мощность) настолько мал по сравнению с образовавшейся линзой, что

следует допустить непрерывное формирование такого пересыщенного участка — облака — в результате диффузии в каком-то постоянном локальном поле. Это поле может быть химическим (поддержание концентрации восстановителя, нейтрализатора, поглотителя), электрическим (поддержание потенциала, катализ) или физическим (гравитация и радиоактивность). Локальные химические или электрические поля у боковых пород образуются не только в процессе изменения пород, но могут возникать под действием пропитывающих их поровых вод, а также растворов, просачивающихся по пересекаемым нарушениям.

Гравитационные поля не относятся к локальным: земное тяготение действует на все частицы, где бы они ни находились в земной коре. Однако проявления кристаллизации в гравитационном поле локальны и зависят от местных условий — прежде всего от положения жилы по отношению к направлению силы тяжести.

Другим объяснением обнаруженного механизма роста настурановых линз могут служить внутренние факторы осаждения — влияние затравок при кристаллизационном росте и автокатализ.

Глава 14

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРЕ

Условия кристаллизационного роста

Почковидный и гроздевидный облик агрегатов, блестящая поверхность почек, наличие микроскопических шариков настурана — все это иногда служит поводом для отнесения настурана к затвердевшим или раскристаллизованным гелям. Образование мелких шариков настурана объясняется поверхностным натяжением сгустков геля [13]. Предполагается [512], что округлые, бугорчатые гроздевидные формы настурана представляли собой «первоначально вязкие массы» (стр. 160). Характерные для сферолитов настурана трещины рассматриваются [21] как трещины усыхания или синерезиса, при котором происходит сокращение объема настурана на 14%. Такие трещины усыхания, по мнению А. Г. Бетехтина [513], свидетельствуют о том, что окислы урана не могли выпадать сразу твердыми. Наличие включений в настуране объясняется раскристаллизацией сложного геля, а обилие примесей — их абсорбцией первоначально коллоидным веществом [514]. Поверхности соприкосновения шариков настурана (индукционные поверхности) сравнивались даже с перегородками между мыльными пузырями [515]. Новые примеры метаколлоидных агрегатов минералов приведены Ф. В. Чухровым [516], Л. М. Лебедевым [388] и в работе [517].

Если говорить о раскристаллизации гелей, то в качестве модели можно было бы рассмотреть механизм сферолитовой кристаллизации полимеров, оговариваясь, что полимеры не относятся к классу коллоидов (растворы полимеров рассматриваются [351] как истинные растворы). Расплавы полимеров, в которых образуются сферолиты, — это многокомпонентные системы, характеризующиеся низким коэффициентом самодиффузии и медленной кристаллизацией [358]. Уже в первые моменты кристаллизации полукристаллические полимеры можно рассматривать как двухфазные, состоящие из кристаллической, жесткой фазы (высокомолекулярный полимер), образующей каркас сферолита, и каучукоподобной или стекловатой фазы (низкомолекулярный полимер), которая выполняет пространство между каркасом [314]. Электронномикроскопические наблюдения не обнаружили в сферолитах настурана каких-либо признаков существования первоначально жидкой фазы между жестким каркасом UO_{2+x} . Другие признаки захвата и консервации первоначально жидкой фазы растущим сферолитом также отсутствуют. Более устойчивые по отношению к изменениям и перекристаллизации внешние, текстурные признаки [388] также не подтверждают представление об образовании настурана в результате раскристаллизации гелей.

Агрегаты настурана морфологически мало отличаются от «натечных» почковидных корок и гроздевидных форм малахита, гематита и многих других минералов. Используя работы А. В. Шубникова о росте сферолитов и данные [518, 519] о малахите, автор уже в 1952 г. получил доказательства кристаллизационного роста сферолитов настурана и гематита, опубликованные позднее [95, 396]. Известная статья Д. П. Григорьева [386] стимулировала специальные исследования почковидных и подобных им агрегатов кварца и лёллингита [306], вюртцита [520], сульфидов [397], аллемонтита [297], пренита [307], геденбергита [521] и т. д., показавшие, что сферолиты перечисленных минералов также образуются кристаллизационным путем.

Анализ данных о первичном строении сферокристаллов и почек настурана (см. часть III) показывает, что на его примере подтверждаются многие общие предположения о росте сферолитов и сферокристаллов.

Согласно Бакли [340], сферолиты растут из пересыщенных растворов при многократной смене лабильных и метастабильных условий. Массовое появление мельчайших субмикронных зародышей и т. п. характерно для лабильного состояния растворов, т. е. для существенного пересыщения к моменту образования твердой фазы. Рост сферокристаллических сферолитов и многих сферокристаллов настурана из лабильных растворов частично (или в основном) за счет образующихся зародышей можно считать доказанным. Подобный механизм роста изве-

стен и для кристаллов [303, 342], причем предполагалось [354], что рост кристаллов за счет зародышевых кристаллов может происходить даже в случае низких пересыщений.

Рост кристаллов за счет притяжения и ориентации мельчайших зародышевых кристаллов (пленок) впервые был установлен Е. С. Федоровым [352]. Предположение об образовании почковидных сферолитовых корок сульфидов за счет осаждения зародышей выдвигалось ранее Грюнером [522]. Позже аналогичные представления использовались для объяснения генезиса почковидных форм настурана [95] и некоторых сульфидов [397].

Вплоть до перекристаллизации некоторые сферокристаллы настурана можно отнести к твердым дисперсоидам, однако механизм их роста не имеет никакого отношения к представлениям о затвердевших гелях. Наличие среди дисперсных включений тончайших примесей, вызывающих расщепление волокон, и некубических (по крайней мере внешне) центров роста указывает на возможность фазовых превращений в процессе зарождения сферокристаллов настурана. Фазовые превращения и переходы — один из важных, но все еще не изученных факторов, способствующих образованию сферокристаллов в природе. Не случайно сферокристаллы характерны для вюртцита (метастабилен, переходит в сфалерит), марказита (переходит в пирит) и т. д. [297]. М. Н. Малеев [300] установил под электронным микроскопом смену сферолитов халцедона дендритами кварца, а затем кристаллами кварца. Допускается, что расщепление волокон халцедона вызвано включениями α -тридимита, обнаруженного по ИК-спектрам поглощения.

Для сферолитов безразлично, в какой среде они зарождаются и растут, однако, как показал В. И. Степанов [371], для формирования сферолитовых текстур среда, особенно ее вязкость, может стать определяющим условием. Сферокристаллы могут расти в геле, в полимерах, в стекле, в расплаве, в дисперсном осадке, в «лабильном» растворе — везде, где существует пересыщение и какой-либо фактор расщепления, так или иначе связанный с пересыщением.

Пока не удается применить различные физико-химические теории роста сферолитов и сферокристаллов, разработанные преимущественно для расплавов [242, 358, 523], к расшифровке условий образования настурана. Для этого пока нет многих данных. Но известен ряд основных условий зарождения и роста сферокристаллов настурана, «записанных» на самом минерале:

рост сферокристаллов происходит из слабвязких водных растворов и контролируется адсорбцией, реже (для сфероидолитов) — диффузией или иным способом массопереноса;

сферокристаллы настурана растут в значительной мере за счет взвеси субмикронных и зародышей окислов урана, служащих одновременно фактором расщепления (не исключено, что одним

из факторов расщепления является дисперсный коффинит — постоянный спутник настурана в рудных жилах и залежах); зародыши сферокристаллов настурана образуются вокруг кубических центров роста (ядер) размером около 1500 Å; среди более мелких зародышей возникают некубические формы, и возможно участие некубических окислов урана в процессе зарождения и роста (фактор расщепления) сферокристаллов настурана.

Образование твердых частиц (осадков) UO_{2+x}

Возникновение настурана как минерала начинается с нуклеации — появления центра роста сферокристалла, но сначала образуются субмикроны (кристаллиты) окислов урана. Более того, образованию твердой фазы $U(OH)_4$ в участках локального пересыщения, возможно, предшествует образование еще более мелких частиц — полимеров с общей формулой $U[(OH)_3U]^{(4+n)+}$ [524]. Поверхность их заряжена положительно и ее могут компенсировать ионы кислорода, группы $(OH)^-$, ионы Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , кремнекислородные комплексы или ионы SiO_4^{4-} . Нейтрализация частиц приводит к образованию осадков окислов урана. Механизм роста частиц в таких осадках детально изучен [525].

Осадки гидратированного золя UO_{2+x} имеют очень низкую кристалличность и, возможно, содержат ионы $(OH)^-$ и Cl^- , расположенные на поверхности частиц между анионами в решетке UO_2 . Кристаллиты в первый момент осаждения рассматриваются как гигантские комплексные ионы, имеющие в некотором интервале рН положительный заряд; $pU^{4+} + qOH^- = U_p(OH)_q^{4p-q}$. Электронная нейтральность такого кристаллита достигается лишь при адсорбции примесных ионов.

Допускается также эпитаксиальная адсорбция на плоскости (100) решетки UO_2 ионов уранила, ориентированных осями гантелей параллельно направлению [111]. Вместе с тем установлено, что скорость роста кристаллитов при старении золя возрастает с повышением содержания $U(VI)$ в растворе. Эпитаксиальное присоединение UO_2^{2+} к структуре UO_2 и сильный активационный эффект $U(VI)$ -ионов при росте кристаллитов в низкотемпературных условиях позволяют предполагать, что кристаллиты растут в процессе сложного электронного обмена между ионами $U(IV)$ в растворе и адсорбированными ионами уранила. С повышением температуры объемная скорость роста частиц в гидратированном золе UO_2 увеличивается [525].

Большое значение в осаждении минералов урана имеют кремнекислородные соединения. Нет таких полных химических анализов настурана, где бы не был зафиксирован кремнезем. Кремнезем может существовать в растворе с комплексами урана или ионами уранила лишь при условии компенсации его заря-

дов ионами калия или натрия. Образование альбита и адуляра и развитие глин (аргиллизация) — надежных сорбентов щелочей* — приводит к подкислению и осаждению коффинита. Но положительно заряженные комплексы урана — сами по себе осадители кремнезема — способствуют его коагуляции. Может быть, в этом заключена одна из причин избытка урана в коффините.

Образование больших пересыщений, при которых был получен гидратированный золь UO_{2+x} , возможно в гомополярных средах (растворы одинаково заряженных частиц). В отличие от них в гетерополярных средах, где повсеместно происходит нейтрализация противоположных зарядов, спонтанное образование многочисленных центров кристаллизации начинается при сравнительно небольших пересыщениях [526].

В природе образование преимущественно гомополярных сред и выпадение в осадок гидратированного золя UO_{2+x} возможно при дегазации, но признаки кристаллизации таких осадков немногочисленны. Соосаждение окислов урана и кремнезема, окислов урана и молибдена (иордизита) — примеры образования минералов из гетерополярных растворов.

При оценке пересыщенности растворов допускается, что по мере увеличения пересыщения растет число центров кристаллизации и, следовательно, образующийся осадок становится все более тонкозернистым. Но это справедливо лишь для очень больших концентраций вещества. Согласно П. П. Веймарну (цит. по [271]), размеры частиц осадков, образующихся по мере возрастания концентрации реагирующих соединений, сначала увеличиваются, затем уменьшаются. При малой концентрации образуются золи с кристаллическими коллоидными частицами, при средних концентрациях возможно образование гелей.

Сферокристаллы настурана могут вырастать из слабоконцентрированных растворов. Растворимость уранинита при 200 и 350°С равна $2 \cdot 10^{-4}$ г/л, а в кислой среде — $2 \cdot 10^{-5}$ г/л [528]. Это очень низкая растворимость, и она показывает, что пересыщение здесь возможно при небольших концентрациях.

Роль воды в образовании настуранов

Поздние генерации настурана нередко гидратированы [494]. Допускается [1, 99] возможность первичного вхождения группы (ОН) в решетку настурана. Гидраты с четырехвалентным ураном известны в химии [76] и минералогии [424], и не исключено (по С. А. Брусиловскому [16], неизбежно) их уча-

* По данным В. М. Рехарской [527], каолинит и гидрослюды в зоне окисления сорбируют и уран (несколько процентов), особенно в участках, где сохранились сульфиды железа.

стие в формировании сферолитов настурана хотя бы в качестве внешней «питающей» метастабильной пленки, переходящей во время роста сферолита в UO_{2+x} . Подобного рода пленки могут явиться причиной слипания синтезированных [230] зародышевых сферокристаллов UO_{2+x} в цепочки.

Слипание вытянутых гидратированных частиц приводит к образованию нитей, как это видно на примере синтеза касситерита. Экспериментально показано [529], что до $100^\circ C$ из станнатных растворов выпадает почти аморфный гидрат, с повышением температуры или со временем переходящий в касситерит. При $100^\circ C$ образуются тонковолокнистые кристаллы, по составу близкие варламовиту ($SnO_2 \cdot xH_2O$), слипающиеся в длинные кристаллические нити. Около $200^\circ C$ появляются монолитные кристаллические агрегаты SnO_2 , в то время как при $300^\circ C$ за то же время образуются кристаллы касситерита. Повышение температуры увеличивает скорость дегидратации $SnO_2 \cdot xH_2O$.

Процессы дегидратации присоединяющихся частиц, протекающие вблизи поверхности [530], а также гидратация и дегидратация самих граней растущего сферокристалла влияют на кинетику кристаллизации. Так, например [531], гидратация граней корунда затрудняет их рост в растворах, в то время как дегидратация граней бикарбонатами приводит к резкому увеличению их скорости роста. При росте сферолитов настурана гидратные пленки могли влиять на скорость роста волокон, регулируя размеры кристаллитов и параметров их элементарных ячеек. Механизм образования таких кристаллитов становится во многом понятным благодаря новым экспериментальным данным [525].

В золях гидратированной UO_2 ионы OH^- и Cl^- могут замещать кислород в решетке UO_2 [525]. Радиус иона хлора $1,81 \text{ \AA}$, кислорода — $1,40 \text{ \AA}$, поэтому по мере вхождения иона хлора в решетку UO_2 ее параметр должен увеличиваться в соответствии с уравнением

$$a_0 = 5,470 + 2x2y(1,81 - 1,40) - 0,12x = 5,470 - 0,12x + 1,6y,$$

где y — молекулярное отношение Cl/O , а x соответствует избыточному кислороду в формуле UO_{2+x} .

Изменение параметра решетки возможно лишь для частичек крайне малой величины*. Так, золь гидратированной UO_2 с соотношением $(O/U) = 2,06$ имел размер кристаллитов 25 \AA с параметром $a_0 = 5,49 \text{ \AA}$. После старения величина кристаллитов выросла до 150 \AA , а параметр решетки уменьшился до $5,46 \text{ \AA}$ при $(O/U) = 2,05$. При сушке размер кристаллитов вырос до

* Видимо, аналогичным образом входит сера в решетку дисперсной U_2O_5 [166].

400 Å, но в результате окисления параметр уменьшился до 5,44 Å [(O/U) = 2,35].

Увеличение параметра до $a_0 = 5,50$ Å установлено для осадков UO_{2+x} , полученных из сернокислых растворов уранила на самородном мышьяке [114], что объясняется Р. П. Рафальским вхождением воды в решетку UO_2^* .

Коллоидная частица UO_{2+x} с аномально высоким параметром, будучи адсорбированной на поверхности растущего кристалла UO_2 с более низким параметром, служит модификатором, вызывающим появление дислокаций и расщепление. Если учесть, что при росте частиц UO_{2+x} на их поверхности эпитаксиально адсорбируются ионы уранила, в свою очередь ускоряющие рост частиц [525], то в зависимости от концентрации адсорбированных ионов $(OH)^-$, Cl^- и UO_2^{2+} можно получить разновидности UO_{2+x} , отличающиеся как по степени первичного отношения O/U, так и по степени первичной гидратации.

В общем случае адсорбция увеличивается по мере понижения температуры, и сферокристаллы настурана будут все более несовершенны (тонковолокнисты) и более окислены. И, наоборот, увеличение температуры приводит к более грубоблочковому строению индивидов и к образованию более совершенных кристаллов **. Доказательство этому можно почерпнуть и в эволюции окислов урана.

Роль температуры в эволюции природных окислов урана

На основании гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений А. И. Тугаринов и В. Б. Наумов [532] установили, что в пределах 250—350°С образуется уранинит или браннерит, в то время как настураны формируются в интервале 50—220°С.

Лучистый уранинит ($a_0 = 5,44$ Å) с браннеритом из анкеритовых жил, согласно Н. А. Кулик [393], образовались при температуре не ниже 250°С. Настуран с $a_0 = 5,36$ Å (по-видимому, псевдоморфоза по коффиниту) отложился совместно с кальцитом при 120—150°С [457].

Установлена также прямая зависимость параметра решетки окислов урана от условий образования [89, 533], из которой следует, что параметр по мере падения температуры уменьшается. Параметр элементарной ячейки для уранинита из пегматитов обычно равен 5,47—5,45 Å. Окислы урана из жиль-

* Не исключено влияние частиц кубического As_2O_3 ($a_0/2 = 5,50$ Å) на величину a_0 крайне малых частиц UO_{2+x} при эпитаксиальном зарождении.

** Это правило подтверждается и для других минералов. Так, С. А. Бородин показал, например, что скрученные и расщепленные кристаллы пирита характерны для низкотемпературных месторождений [534].

ных месторождений (настураны) имеют параметр решетки порядка 5,44—5,41 Å, из осадочных месторождений — около 5,40 Å.

Четкой зависимости параметра решетки настурана от температуры его образования пока не установлено, так как не удается учесть другие факторы, но значительное изменение параметра возможно в узком температурном интервале. Так, изученные автором генерации настурана* из рудных прожилков штокверкового U-Mo-месторождения образовались, судя по данным А. В. Тимофеева [481], в интервалах 190—165°С (ассоциация с зеленым анкеритом). Регенерированный настуран IV образовался по коффиниту, метасоматически замещающему поздний кальцит (ориентировочно 130—110°С). Точечные пробы, высверленные алмазом, позволяют в какой-то мере разграничить отдельные генерации настурана при помощи рентгенографического анализа**:

настуран I $a_0=5,445 \text{ \AA}$;

настуран II $a_0=5,435 \text{ \AA}$;

настуран III $a_0=5,420 \text{ \AA}$;

настуран IV $a_0=5,400 \text{ \AA}$.

В условиях эксперимента увеличение параметра решетки UO_2 при восстановлении связано с повышением температуры гидротермального синтеза. Намечается зависимость параметра a_0 от состава осадителя и дисперсности выделений [114]. Связь увеличения параметра решетки UO_2 с повышением температуры синтеза отражает в основном зависимость роста части от температуры [114, 129, 464]. В природных окислах урана отношение $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}$ также возрастает с уменьшением величины частиц [63].

На фоне общей тенденции к снижению параметра по мере затухания процесса существуют многочисленные признаки тенденции к повышению параметра.

В предыдущих главах показано, что обычным зародышем для сферокристаллов настурана часто служит мельчайший кристалл уранинита кубической или октаэдрической формы. Фазовые превращения указывают на ступенчатое восстановление первично возникшей кубической фазы, а не ромбической и не гексагональной: $\text{UO}_{2+x_1} \rightarrow \text{UO}_{2+x_2} \rightarrow \text{UO}_{2+x_3}$ и т. д., где $x_1 > x_2 > x_3$. В отдельных случаях удается определить параметр фаз при неполном восстановлении, например, UO_{2+x_1} ($a_0=5,42 \text{ \AA}$) \rightarrow UO_{2+x_2} ($a_0=5,44 \text{ \AA}$) [137]. Увеличение параметра в про-

* Образцы из коллекции Н. И. Волкова.

** Аналитик Н. Г. Назаренко.

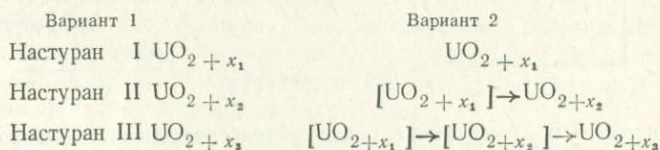
цессе образования настурана зафиксировано также И. В. Мельниковым [471]: настуран I ($a_0=5,40\div 5,42 \text{ \AA}$)→настуран II ($a_0=5,43\div 5,46 \text{ \AA}$), и Б. В. Бродиным [109]: настуран I ($a_0=5,42\div 5,43 \text{ \AA}$)→настуран II ($5,44 \text{ \AA}$), по-видимому, с реликтовой зоной ($a_0=5,425 \text{ \AA}$).

Новые примеры приведены В. П. Роговой и др. [535] для U-Мо-месторождений в слоистых вулканогенно-осадочных толщах. Установлены три генерации настурана, образовавшиеся при температуре 200—150°С и давлении 800—1000 атм:

	$a_0, \text{ \AA}$	O/U
Настуран I—метасоматический*	5,38—5,40	2,59—2,49
Настуран II—крупносферолитовый	5,40—5,41	2,46—2,43
Настуран III—мелкосферолитовый (позже образуются гидронастураны).	5,43	2,32

Сопоставляя все эти факты, можно говорить о существовании в эволюции генераций настурана определенной закономерности: в процессе восстановления первоначально образуются разновидности окислов урана с повышенным содержанием кислорода, которые в результате фазовых превращений переходят в более восстановленные.

При постепенном увеличении параметра генераций можно наблюдать, как настуран II замещает настуран I, сам в свою очередь замещается настураном III и т. д. В итоге по крайней мере некоторые сферолиты настурана III окажутся своего рода автопсевдоморфозами по слабо восстановленному настурану I. В тех месторождениях, где отдельные генерации настурана разобцены выпадением сопутствующих минералов, ранние неустойчивые в процессе восстановления генерации могут сохраниться (вариант 1). Но если температура восстановления достаточно высока, настураны с высоким отношением O/U могут исчезнуть полностью (вариант 2):

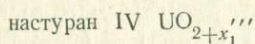
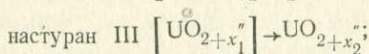
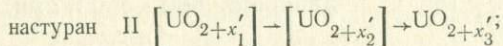
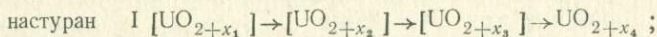


(в квадратных скобках показаны метастабильные фазы для каждой самостоятельно образующейся генерации; $x_1 > x_2 > x_3$).

Высокая скорость восстановления может привести к тому, что уцелеет лишь максимально восстановленный окисел. Слабовосстановленные окислы урана будут сохраняться при более

* Возможно, псевдоморфозы по коффинуиту.

низкой температуре, а также при появлении других факторов, снижающих скорость восстановления. Таким образом, по мере падения температуры растворов кульминационная точка восстановления будет снижаться и в целом произойдет уменьшение параметра решетки последовательно образующихся генераций. Не ясно, однако, проходит ли такой путь каждая генерация, например:



($x_1 > x_2 > x_3 > x_4$), или же это способ образования лишь первых генераций.

В целом намечающаяся общая тенденция в развитии генераций настурана может быть отображена в виде серии асимметричных волн (рис. 77). Если принять для сокращения буквен-

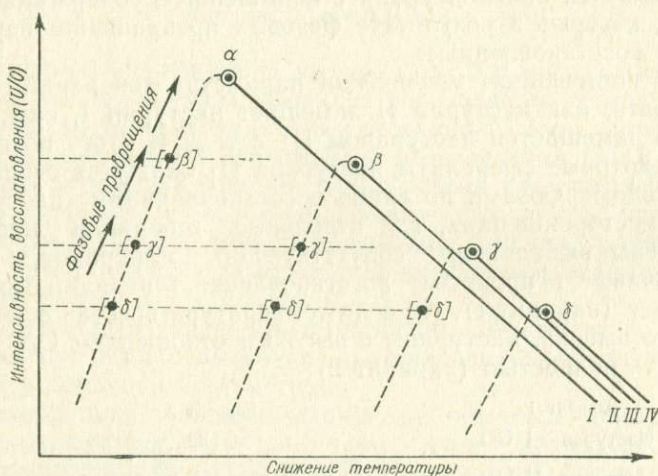


Рис. 77. Схема эволюции генераций окислов урана I—IV по мере снижения температуры (ступенчатый механизм). В квадратных скобках показаны исчезнувшие промежуточные фазы.

ные обозначения отдельных разновидностей настурана (см. табл. 17), полная волна включает $[\delta] - [\gamma] - [\beta] - \alpha - \beta' - \gamma' - \delta'$. Поскольку весь процесс в целом идет на фоне общего падения температуры, в первой полуволне скорость превращения выше, а сами превращения идут полнее, так как температура здесь

более высокая. Не исключено, что при высокой температуре первые соединения не возникают и процесс образования настурана начинается, например, с γ -настурана, а заканчивается δ -настураном. По мере снижения температуры растворов будут возникать любые сокращенные ряды: $[\delta] \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ и т. п.

Признаки волновой эволюции генераций UO_{2+x} позволяют ставить вопрос о более широком рассмотрении схемы образования окислов урана. Поскольку известно, что по мере окисления настуран переходит в соединения U^{VI} (настуран \rightarrow гидронастуран \rightarrow ургит [421]), по крайней мере в низкотемпературных месторождениях можно ожидать последовательность: гидроокислы $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$ — настуран — гидронастуран — ургит. Примеры вторичного образования настурана по гидронастурану отмечались при характеристике «метамиктных» структур (см. стр. 170).

В связи с малой устойчивостью гидратов при высокой температуре * первая часть волны здесь будет более крутой и более стертой. Исследование фазовых переходов при гидратации и дегидратации лимонитов (названных эксфазными изменениями), проведенное Г. Канурковым [536], выявило некоторые различия между ними, но аналогичные данные по природным окислам урана отсутствуют.

Температурный фактор необходимо учитывать в любом случае, но на фоне общего падения температуры развивается волновой процесс изменения кислотности — щелочности растворов. Не исключено, что волновое изменение параметров элементарной ячейки соответствует волновому изменению рН растворов, а температура определяет лишь высоту волны (максимальное значение a_0).

Влияние рН раствора на состав твердой фазы

В процессе формирования карбонатно-настурановых жил щелочность растворов постепенно увеличивается. Об этом говорит уже само появление скаленоэдрического кальцита, растущего одновременно с настураном. Скаленоэдр, как отмечалось, указывает на повышение активности кислорода. Но активность кислорода, согласно Д. С. Коржинскому [537], находится в обратной зависимости от кислотности раствора.

Отложение карбонатов в рудных жилах U-Pb-Zn-формации с настураном и коффинитом происходит в последовательности сидерит — анкерит — кальцит (см. стр. 185). Последовательность появления Fe—Mg—Ca связана с повышением щелочности [122, 538]. Ряд сидерит — анкерит — доломит — кальцит установлен для месторождений U-Mo-формации, где он также рассматри-

* Скорость дегидратации, как это экспериментально установлено для настурана [114] и касситерита [529], растет с температурой.

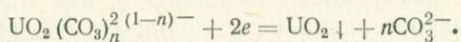
вается [436] как показатель увеличения рН растворов. Аналогичные представления изложены и в работе [539].

Из химии известно [485], что адсорбция ионов растет по мере повышения их заряда и уменьшения гидратации. Количество ионов U^{4+} увеличивается с понижением рН, в то время как их гидратация растет по мере увеличения щелочности. В условиях снижения температуры, когда роль адсорбции увеличивается, в восстановительной обстановке более кислая среда будет способствовать образованию уранинита*, а более щелочная — образованию настурана. Этот вывод согласуется с данными эксперимента [114] и не противоречит сведениям о парагенезисе минералов. Увеличение щелочности повышает активность примесей [542], что, по-видимому, также связано с гидратацией. В условиях высоких температур пегматитового или метасоматического процесса, когда роль адсорбции снижается, кристаллы уранинита растут и в щелочной среде. В целом адсорбция регулирует дисперсность кристаллитов и через дисперсность (см. гл. 5) влияет на состояние окисленности настурана и параметр элементарной ячейки.

Представления об отложении коффинита лишь в щелочных условиях, основанные на экспериментах [102, 114], не согласуются с парагенетическими координатами коффинита.

На фоне повышения щелочности, определяемого по смене катионов и появлению скаленоэдрического кальцита, коффинит предшествует настурану, т. е. откладывается из более кислых растворов. Наряду с этим он образуется в качестве самого позднего эндогенного минерала урана. Известен также совместный рост коффинита не только с настураном, но и с уранинитом. Таким образом, постоянный спутник настурана — коффинит — откладывается в более широком, чем у настурана, диапазоне рН либо следует допустить понижение рН к концу процесса.

Кислотность раствора и режим углекислоты в карбонатных жилах тесно связаны между собой. Декарбонатизация ураноносных растворов приводит к образованию настурана [458]:



Если при этом произойдет возрастание щелочности и увеличение активности ионов CO_3^{2-} , то это затормозит отложение настурана. Таким образом, образование настурана при декарбонатизации может пойти при наличии реакций, тормозящих увеличение щелочности раствора (например, растворение кремне-

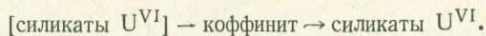
* В кислой среде уранинит образуется уже при 100° С, в то время как настуран и черни — при 250° С [540]. Грюнер [541] осадил UO_{2+x} путем взаимодействия уранил-сульфатных растворов с пиритом на воздухе.

зема *) $\text{SiO}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^-$; замещение глинистых минералов слюдами, слюд хлоритом и т. п.). Такого рода «буферные» реакции, стабилизирующие pH растворов, происходят у контакта с кислыми породами, в то время как углекислота связывается преимущественно породами основного состава. В связи с этим чередование основных и кислых пород рассматривается как наиболее благоприятное для отложения настурана условие [458].

К признакам проявления буферных реакций можно отнести периодическое отложение пары $\text{USiO}_4\text{—UO}_{2+x}$, особенно в карбонатных жилах U-Mo- и U-Pb-Zn-формаций, где кварц отсутствует, совместное образование серицита (выпадает первым) и настурана и т. д. Небольшие (второго порядка) колебания pH особенно отчетливо проявляются для окисно-силикатной волны: $\text{USiO}_4\text{—UO}_{2+x}\text{—USiO}_4$.

В простейшем случае наблюдается полная волна: коффинит — настуран I, II, III и т. д. — коффинит. Более распространена периодичность коффинит I — настуран I — коффинит II — настуран II — коффинит III — настуран III и т. д. (см. рис. 7). При этом каждой генерации настурана соответствует свой состав. Не исключено, что для настурана и в этом случае может быть построена схема эволюции, аналогичная приведенной на рис. 77.

Представление о волновом характере фазовых превращений, возможно, применимо и для расшифровки генезиса коффинита, но вопрос этот не изучен. Во всяком случае вполне допустимо образование силикатов уранила в качестве метастабильных фаз, замещаемых затем коффинитом:



Силикаты уранила могут быть и эндогенного происхождения [544].

Автокатализ при осаждении UO_{2+x}

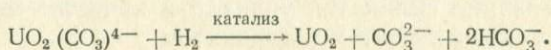
Сферокристаллические сферолиты настурана образуются путем постепенного поступления вещества к растущей поверхности. Почковидные корки настурана, утолщающиеся к центру линзы, сравнимы с зонами роста сфероидолитов и, по-видимому, также сформировались в результате односторонней диффузии. Появление новых центров роста сферокристаллов преимущественно на поверхности сферолитовых корок показывает, что ранее образовавшийся настуран создавал вокруг себя благоприятную обстановку для восстановления урана VI.

* Растворение кварца при воздействии уранил-карбонатных растворов на породу, содержащую восстановитель, при 400°C приводит к образованию силикатов урана, в то время как в аналогичных породах с небольшим количеством кварца образуется уранинит [543].

О «зародышевом действии» отложившегося настурана на образование последующих порций предполагалось и ранее [545, 546]. Позже оно рассматривалось как проявление автокатализа [137].

Хорошо известно, что скорость образования зародышей повышается в присутствии кристаллов того же вещества. Это явление названо «размножением кристаллических зародышей». Размножение происходит различным путем [320], но оно способствует отложению настурана даже при низкой степени пересыщения. Ранее образовавшиеся сферокристаллы настурана, если они работают как кристаллизационный затравочный механизм, должны непрерывно или по крайней мере длительно генерировать субмикроны, наращивающие кристаллические волокна, а также служащие «модификаторами» расщепления и ядрами для образования стабильных зародышей. Допускается [547], что генерирование зародышей затравочным кристаллом происходит лишь в метастабильных условиях. Но для создания таких условий необходимо пересыщение, связанное с восстановлением уранила до ионов четырех- или пятивалентного урана. Такое восстановление и создание пересыщения вблизи ранее образовавшегося настурана за счет его каталитического действия вполне реальны.

Об автокаталитическом действии двуокиси урана известно в технологии. Установлено [548], что UO_2 может оказывать благоприятное каталитическое влияние на восстановление уранила водородом из карбонатных растворов при 135—150° С:



При этом скорость восстановления возрастает пропорционально увеличению количества UO_2 как катализатора*. В отсутствие катализатора (UO_2) реакция не наблюдается. Каталитически активен только окисел урана, осажденный из раствора, в то время как двуокись, полученная сухим путем или вынутая из раствора и высушенная, каталитическими свойствами не обладает. Тот факт, что высушивание лишает UO_2 каталитической активности, позволяет думать, что полупроводниковые свойства окислов не играли здесь, как это предполагалось [137], заметной роли, а основное значение имели поверхностные процессы в гидратной пленке (хемосорбция ионов урана, радиолиз), структура или состав пленочной воды и т. д.

Одна из возможных причин осаждающего автокаталитического влияния настурана — действие иона U^{4+} в гидратной пленке как восстановителя [143] метастабильных соединений U^{VI} (см. гл. 3).

* При каталитическом восстановлении из сульфатных растворов наибольшее влияние на скорость реакции оказывает температура [549].

Другая возможная причина — радиолитиз воды. Гидратный слой вокруг сферокристаллов настурана в растворах целиком находится в пределах пробега α -частиц. В связи с радиолитизом хемосорбированной воды возникают сольватированные электроны и другие продукты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции. Известно также, что облучение может вызвать коагуляцию зольей [550].

Установлено [551], что радиация способствует увеличению числа центров кристаллизации путем образования большого числа электронов и ионов. Под действием радиации образуются дисперсные и крайне несовершенные кристаллы. Радиация, безусловно, накладывает какой-то отпечаток на процессы зарождения и роста сферокристаллов настурана, но для того, чтобы она стала ведущим фактором, требуется длительное или более интенсивное излучение.

Так или иначе в гидротермальных условиях достаточно одноактного влияния того или иного фактора для осаждения первых порций настурана. Все последующие порции будут образовываться преимущественно там же.

По мере роста линзы настурана вероятность образования новых центров отложения и новых линз уменьшается. Механизм автокаталитического восстановления и кристаллизационного роста окислов урана объясняет не только случаи неравномерного оруденения в жилах, но и преимущественную концентрацию настурана в одной или нескольких «главных» жилах месторождения. Более того, если учитывать автокатализ в механизме осаждения, то по количеству настурана можно устанавливать пути просачивания растворов (и наоборот) и направление диффузии компонентов. Первичные скопления настурана — это центры диффузии и «фильтры», осаждающие из растворов уран.

Механизм автокаталитического восстановления и «размножения» зародышей позволяет понять способ образования метасферокристаллов настурана в метасоматических залежах и в жильных минералах, где питание растущих сферических граней происходит лишь в пределах тончайшей пленки, растворяющей вытесняемый минерал.

Основные разделы этой главы согласуются с онтогеническими данными, показавшими, что зарождение и рост сферокристаллов настурана происходили путем образования первоначально слабо восстановленных кубических фаз с последующим довосстановлением при сохранении кубической структуры. Но искаженные формы центров роста зародышевых кристаллов с равным успехом могли бы рассматриваться и как псевдоморфозы по U_3O_8 и U_2O_5 и т. д. Более того, как отмечалось (см. табл. 23), некоторые агрегатные псевдоморфозы могли бы образоваться по кристаллам метастабильных окислов урана, близких к U_3O_7 .

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ОКИСЛЫ УРАНА И ОБРАЗОВАНИЕ НАСТУРАНА

Восстановление окислов урана в растворе

При гидротермальном синтезе настурана было установлено, что неполное восстановление урана приводит к образованию U_3O_8 . При полном восстановлении образуется настуран с решеткой UO_2 [114, 552].

Ступенчатость процесса восстановления окислов урана в растворах особенно четко показана Уорреном и Форвердом [234]. Восстановлению водородом подвергалась суспензия уранилкарбоната, полученная из шлама UO_3 в экзоклавах при $210^\circ C$, давлении CO_2 2—6 атм при общем давлении около 60 атм. Рентгенографическое исследование промежуточных и конечных продуктов показало, что при восстановлении в карбонатных водных растворах проявляется ступенчатость: $UO_3 \rightarrow$ карбонаты $U^{VI} \rightarrow U_3O_8 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow UO_2$, аналогичная ступенчатости при газовом восстановлении.

Принцип последовательности превращения окислов [553—554] осуществляется и в гидротермальных условиях и применим для выяснения фазовых превращений в природных окислах урана, железа, марганца, ванадия и др.

При восстановлении сернокислых растворов помимо U_3O_8 получены сосуществующие фазы со структурой UO_2 . Например, на сидерите при $200—250^\circ C$ (нагревание в течение 113 ч) кроме фазы UO_{2+x_1} с $a_0 = 5,40 \text{ \AA}$ появляется фаза UO_{2+x_2} с $a_0 = 5,46 \text{ \AA}$ [555]. Промежуточные фазы получены и при восстановлении урана серой в сульфатных растворах. При неполном восстановлении, на что указывает большая концентрация урана в растворе после опыта, образуются два соединения — U_3O_8 и UO_{2+x} с $a_0 = 5,44 \text{ \AA}$, соответствующий U_4O_9 . Известно, что пара U_3O_8 и U_4O_9 может образовываться путем разложения метастабильного при высокой температуре U_3O_7 . Иными словами, смесь соединений U_3O_8 и U_4O_9 — это два устойчивых соединения в ряду $U_3O_8 \rightarrow [U_3O_7] \rightarrow U_4O_9$.

Другим косвенным признаком существования U_3O_7 в растворе при восстановлении служит появление здесь кубических фаз UO_{2+x} с параметрами решетки $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$, $a_0 = 5,40 \text{ \AA}$ и $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$, унаследованными от a_0 α - U_3O_7 и β - U_3O_7 . Окисел U_3O_7 — метастабильен и, по-видимому, быстро диспропорционирует в процессе восстановления.

Метастабильные фазы появляются и в процессе превращений, если возникают напряжения, связанные с объемными изменениями [556]. Объемные изменения (образование трещин в связи с уплотнением при ступенчатом восстановлении) типичны для настурана. Случаи аномальной анизотропии настурана и уранинита также связываются с внутренними напряжениями [557].

Настуран образуется в интервале 50—220°С [532], но основная его масса выпадает где-то около 200°С, т. е. выше верхней границы устойчивости метастабильной U_2O_5 , но до начала образования тетрагональной U_3O_7 в сухом эксперименте. Служит ли образование метастабильных фаз сдерживающим фактором, определяющим границы оптимальных условий отложения настурана, или, наоборот, способствует в этом температурном интервале отложению настурана (температура образования U_2O_5 и U_3O_7 в растворах может быть более низкой) — это вопрос, на который может ответить в ближайшем будущем лишь гидротермальный эксперимент.

Тетрагональная фаза типа U_3O_7 установлена в природе [182]. Существование ее подтверждается также некоторыми морфологическими признаками. Существуют, например, признаки анизотропного строения у кристаллов уранинита (расщепление лишь двух противоположных пирамид роста), удлиненные одиночные кристаллы, растущие по L_4 , и т. д. Однако не удается различать такие формы от псевдоморфоз по тетрагональному коффинуиту (см. табл. 23). Вопрос этот ждет специального исследования.

Анализ экспериментальных данных Р. П. Рафальского [114] позволяет высказать предположение [301], что тонкодисперсные осадки UO_2 также образовались через промежуточные фазы. В тонкодисперсных осадках UO_{2+x} , состоящих из частиц размером 1—5 мкм в поперечнике, устанавливаются два окисла: один с параметром решетки $a_0 = 5,46$ Å (двуокись с небольшим избытком кислорода), другой с параметром $a_0 = 5,35 \div 5,40$ Å, что соответствует окислам состава $UO_{2,9} - UO_{2,6}$. Последние можно рассматривать как кубические аналоги $U_3O_{8\pm y}$. Из анализа полей устойчивости (см. рис. 39 в работе [114]) следует, что дисперсные осадки UO_{2+x} отлагаются при $pH > 4,5$ (вместо настурана, в то время как кристаллическая U_3O_8 образуется при более низком значении pH).

Состав тонкодисперсной UO_{2+x} , а также ее положение в поле устойчивости позволяют предполагать, что в момент образования осадки состояли из U_3O_8 , которая из-за малой величины частиц крайне быстро перешла в кубическую $UO_{2,6}$ и частично восстановилась до UO_2 .

Если это так, то и в этом случае можно говорить о зависимости величины частиц от pH раствора. С увеличением pH размеры частиц уменьшаются. При низких pH образуются кристаллы U_3O_8 , до конца эксперимента существующие в виде

ромбической фазы; по мере увеличения рН выпадают дисперсные осадки U_3O_8 , быстро переходящей в $UO_{2,6}$. В нейтральных и щелочных растворах выпадают частицы крайне малых размеров. Они неустойчивы и быстро переходят в U_4O_9 и другие труднорастворимые окислы, осаждающиеся в виде мельчайших частиц, вызывающих расщепление волокон настурана в сферокристаллах UO_{2+x} с более низким отношением O/U. Зависимость величины частиц U_3O_8 от рН раствора показана экспериментально [234].

Образование кубической U_5O_{13}

Не исключено (см. гл. 14), что фаза U_3O_8 (или близкая к ней) могла возникать в природе в качестве промежуточной, по крайней мере в начальной стадии образования зародышей. Возможно, предположение Вильсона [149] о существовании в природе кубической U_3O_8 получит здесь некоторое подтверждение.

Области существования различных модификаций U_3O_8 показаны на рис. 18. Нижний предел давлений в поле устойчивости кубической U_3O_8 не установлен, но известно, что она образуется при давлении выше 10 000 атм, т. е. давлении, невероятном при образовании природного настурана. Вместе с тем эти данные могут быть использованы для выяснения направленности полиморфных превращений U_3O_8 . Согласно А. Ф. Капустинскому [558], «...с ростом давления вещества претерпевают полиморфные превращения в той же последовательности, что и при понижении температуры» (стр. 65). Рис. 18 также может служить иллюстрацией этого положения. С другой стороны, повышение давления может сделать более четким те процессы, которые идут при изменении температуры. В этом отношении большой интерес представляет область «почти аморфного» состояния $\alpha-U_3O_8$, метастабильной при высоких давлениях и 300°С. При раскристаллизации почти аморфного вещества при повышенной температуре могут возникать сферокристаллы кубической U_3O_8 с тончайшими волокнами. Явление полной потери кристалличности UO_{2+x} с низким параметром, которое рассматривается как метамиктный распад, практически соответствует переходу кубической U_3O_8 в аморфное состояние при низкой температуре. Синтетические гидротермальные черни UO_{2+x} с $a_0=5,38$ Å соответствуют окислу состава $UO_{2,6\pm x}$, т. е. являются кубическим аналогом U_3O_8 или U_5O_{13} . Параметр решетки настурана инфльтрационных месторождений [54] не превышает 5,39 Å (U_3O_{8-y}) и снижается до $5,35\pm 0,02$ Å (состав кубической U_3O_{8+y}).

Продукты прокаливания природных настуранов с поразительным однообразием показывают на переход U_3O_8 в кубическую фазу $UO_{2,6\pm x}$, т. е. и здесь мы видим переход в кубический

аналог U_3O_{8-y} или U_5O_{13} , хотя и при других условиях (см. табл. 13), но энергетически благоприятных для образования зародышей новой фазы.

Образование зародышей UO_{2+x} происходит либо непосредственно в растворе, либо в рыхлом осадке гидроокиси. При зарождении могут кратковременно возникать U_3O_8 и, возможно, другие метастабильные окислы. На это указывает эксперимент и ряд косвенных данных. Однако известно, что U_3O_8 не обнаружена в природных настуранах даже при специальном поиске [63], а непосредственные наблюдения однозначно говорят лишь о фазовых превращениях на кубической основе.

Простейшее объяснение отсутствия следов U_3O_8 в природных минералах — большая скорость преобразования или растворения зародышей. Более крупные кристаллы U_3O_8 претерпели метамиктный распад [264]. При окислении минералов UO_{2+x} образование зародышей U_3O_8 и переход $UO_{2+x} \rightarrow U_3O_8$ в природе также не происходит, так как энергия активации для этого недостаточна.

Отсутствие первичной ромбической U_3O_8 в природе можно объяснить прежде всего тем, что в условиях резкого пересыщения образуются зародыши крайне малой величины, что повышает эффект влияния на структуру частиц сольватных оболочек и поверхностных явлений. В таких условиях поверхностные процессы нарушают электронную упорядоченность $U_3O_8 = U_2O_5 \cdot UO_3$ в результате диспропорционирования U^{5+} . Состав сохранившегося от растворения зародыша остается прежним, но структура его меняется: $U_3O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$.

В кислой среде $UO_2^+(UV)$ быстро диспропорционирует; существенного пересыщения при этом не происходит и образуются сравнительно крупные кристаллы U_3O_8 . В щелочной среде благодаря повышенной устойчивости UO_2^+ создаются предпосылки для пересыщения, и U_3O_8 образует золь субмикронной, восстановленных до зародышей UO_{2+x} .

В связи с тем что определяющим моментом в зарождении (осаждении) настурана первоначально в виде U_3O_8 является восстановление U^{VI} до UV , могут измениться представления о потенциалах реакций восстановления. Известно, что в кислой среде нормальный окислительно-восстановительный потенциал* Eh_0 для UO_2^{2+}/UO_2^+ равен 0,05 в, а для UO_2^+/U^{4+} — 0,334 в [559].

Переход U_3O_8 в кубическую $UO_{2,6+x}$ осуществляется в восстановительных условиях. Но могут быть и иные условия образования фазы $UO_{2,6+x}$. Если допустить, например, кратковременное появление $\beta-U_3O_7$, то за счет его распада (предположительно $\beta-U_3O_7 \rightarrow$ куб. $UO_{2,6} +$ куб. $UO_{2,25}$) возникает фаза, наследующая элементы его кристаллической ячейки. Можно

* См. дополнительно [474].

также высказать предположения, исключаяющие влияние промежуточной тетрагональной фазы.

Если допустить существование в процессе образования UO_{2+x} промежуточных гидратов, появление зародышей окисла урана с параметром $a_0 \approx 5,38 \text{ \AA}$ можно увязать с их эпитаксиальным зарождением на (в) объемноцентрированной ячейке комплексного иона $U_6O_4(OH)_4^{12+}$, имеющего параметры $a = 10,741 \text{ \AA}$ и $c = 10,377 \text{ \AA}$ ($a_0[UO_{2,6\pm x}] = \frac{1}{2} a_k = \frac{10,741}{2} = 5,37 \text{ \AA}$). Еще одно решение: в окислительной обстановке $UO_{2,6\pm x}$ — это форма существования тонкодисперсной UO_{2+x} .

Зарождение и фазовые превращения

Поскольку не обнаружено однозначных признаков существования каких-либо некубических минералов в ядрах кубических зародышей сферокристаллов настурана, а эксперимент показывает появление промежуточной твердой фазы типа U_3O_8 при синтезе UO_2 , можно полагать, что образующийся зародыш U_3O_8 переходит в кубическую U_3O_8 еще в растворе. Так или иначе, но наиболее крупные из них становятся центрами роста первичных кубических сферокристаллов. Вместе с тем электронно-микроскопические наблюдения показали, что одновременно образуется большое число включений. Эти включения вызывают расщепление — характерный признак настурана, поэтому предполагается, что они принадлежат другим, более восстановленным окислам урана.

Образование U_3O_8 при восстановлении U^{VI} в растворах представляет собой лишь промежуточную, но, по-видимому, неизбежную ступень в процессе восстановления до UO_{2+x} . Указывается [556], что реализация правила ступеней превращения происходит лишь при большом пересыщении, при малом пересыщении — образование метастабильных фаз термодинамически невыгодно, в связи с чем в первую очередь возникают наиболее стабильные фазы.

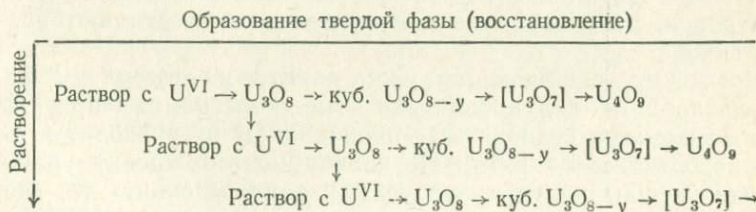
Настуран встречается в различных ассоциациях, поэтому расщепление следует объяснять не наличием включений посторонних минералов (в различных месторождениях они должны были по-разному влиять на расщепление), а прежде всего особенностями процесса кристаллизации UO_2 из пересыщенных растворов. Известно, что «...устойчивость пересыщенных растворов солей возрастает с увеличением произведения валентности составляющих их ионов, а при одинаковой валентности — с увеличением числа молекул кристаллизационной воды, входящих в их состав» [349, стр. 67]. При этом установлено, что валентность катиона оказывает наибольшее влияние. Для окислов урана предполагается первоначальное образование метастабильных фаз — U_3O_8 , U_2O_5 , U_3O_7 , содержащих U^{VI} и U^{V} . Возникают

устойчивые пересыщенные растворы соединений с произведением валентностей 12—10. Как предполагал П. П. Веймарн [411], первые продукты реакций выпадают в ультрамикроскопическом и весьма неустойчивом состоянии. В рассматриваемом случае это могут быть золи U_3O_8 и U_2O_5 соединений, неустойчивых также по своему составу в восстановительной обстановке.

По мере перехода частиц промежуточных окислов в UO_{2+x} произведение валентностей несколько уменьшается и приближается к 8. Это показатель устойчивости все еще очень большого пересыщения, но размер равновесных частиц при этом растет, так как с уменьшением пересыщения кристаллическая величина зародышей возрастает [560]. В соответствии с отмеченным правилом [349] большое значение для устойчивости пересыщенных растворов имеет образование $U(OH)_4$.

Рассмотрим процессы, которые могут происходить в зародыше U_3O_8 . По мере понижения температуры ниже 150° гексагональная U_3O_8 переходит в ромбическую U_3O_8 . В момент $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода, когда закись-окись становится крайне неустойчивой, может произойти диспропорционирование U^V и превращение в кубическую U_3O_{8-y} , диспропорционирование $U_3O_8 \rightarrow U_2O_5 + UO_3$ [160] и мгновенный переход UO_3 в раствор, растворение зародыша U_3O_8 , не превышающего критические размеры, или восстановление его и эндотаксиальное превращение в U_3O_7 , U_4O_9 , UO_{2+x} . При малой величине частиц можно ожидать диспропорционирования и промежуточных фаз, поэтому схема последовательной диссоциации [117] частиц окислов в пересыщенных растворах и в восстановительной обстановке реальна.

В условиях, когда поставщиком основной фазы сферокристалла будет, например, реакция раствор $U^{VI} \rightarrow (\alpha \rightleftharpoons \beta) \cdot U_3O_8 \rightarrow \text{куб. } U_3O_{8-y} (UO_{2,6})$, одновременно за счет флуктуаций (концентрации, восстановителя и т. д.), будет происходить довосстановление:



В таком случае сосуществуют две твердые фазы — кубическая U_3O_{8-y} , формирующая сферокристалл ($UO_{2,6 \pm x}$), и дисперсная примесь (например, U_4O_9).

Если восстановитель распределен локально, то участок восстановления в растворе будет выглядеть как расплывающееся от этого восстановителя облако взвешенных частиц золя. Но в таком «облаке пересыщения» следует ожидать (в изотропной

среде) зональность распределения зародышей, сходную со схемой ступенчатого восстановления. «Облако пересыщения» со всех сторон окружается раствором с U^{VI} . В его центральной части, где образуется гидрозоль, происходит максимальное восстановление. И вполне естественно, что здесь почковидная корка настурана (вначале пленка зародышей) толще и утоньшается к краям.

Таким образом, среди огромного числа зародышей U_3O_8 какая-то часть их всегда будет более восстановлена, и зародыши кубической U_3O_8 в растворе будут сосуществовать* с частицами окислов, например с U_2O_5 или UO_{2+x} .

При высокой температуре может произойти сдвиг в сторону образования более восстановленной фазы UO_{2+x} , и тогда невосстановленные частицы будут служить фактором расщепления. При более низкой температуре расщепление волокон менее восстановленной фазы будет вызвано частицами UO_{2+x} , U_4O_9 и др. Сосуществование в растворе в связи с пересыщением дисперсной и кристаллизующейся фаз — основное условие образования настурана.

Полупроводники как катализаторы восстановления

Зародыши и осадки метастабильных окислов урана также могут быть катализаторами в процессе восстановления, так как многие из них — полупроводники [177, 219]. Полупроводники с избытком металла (n -тип: U_4O_9-x , U_3O_7-z , U_3O_8 , UO_3) характеризуются большим числом анионных вакансий, что позволяет создавать значительную концентрацию свободных электронов, способствующих восстановлению. Полупроводники с недостатком металла (p -тип: UO_{2+x}) имеют много катионных вакансий и концентрируют положительные дырки. Рекомбинация положительных дырок с электронами уменьшает число свободных электронов, поэтому такие полупроводники затрудняют восстановление.

Возможно, осаждающая роль пирита и других сульфидов обусловлена их полупроводниковыми свойствами. Пирит, имея избыток железа, становится n -проводником и переходит в p -тип при недостатке его [562]. Поскольку месторождения урановой смоляной руды часто приурочены к зоне экзоконтакта, где до этого проходили высокотемпературные процессы (прогрев или отложение), сопровождающиеся привнесом железа и, возможно, способствующие уходу части серы из решетки пирита, представляет интерес изучение полупроводниковых свойств различных минералов в отдельных пачках пород и по концентрам вокруг

* Диаграмма устойчивости окислов урана в растворе ($25^\circ C$) дана в работе [561].

интрузий. Показательно, что осадочные марказиты и низкотемпературные пириты имеют дырочную проводимость, в то время как высокотемпературные пириты благодаря повышенному содержанию примесей с валентностью больше 2 имеют электронную проводимость [563].

* * *

Основной минерал — урановой смоляной руды — настуран — представляет собой сферокристаллическую разновидность природных кубических окислов урана, образующуюся в результате расщепления кубических и иных форм зародышевых кристаллов уранинита.

Расщепление происходит за счет многочисленных включений, среди которых могут преобладать кубические зародыши уранинита. Образование зародышей уранинита вблизи сферокристалла настурана — одна из загадок рудообразования, связанная с формированием линз урановой смолки. Линзы настурана в кристаллических жилах образуются за счет диффузии и гравитации в полужастойных растворах.

При образовании настурана первоначально образуется кубическая фаза с максимальным возможным для конкретных условий содержанием кислорода. Восстановление в процессе образования настурана и его окисление в последующие стадии — одна из важных причин появления многофазных урановых смолков. Другая причина многофазности — образование окислов урана по коффиниту и замещение настурана коффинитом с последующим метамиктным распадом силиката урана вплоть до окислов с низким параметром решетки. Многие особенности состава настурана связаны с окислением радиационной природы.

Среди синтетических окислов урана в системе $UO_2 - UO_3$ известно много соединений, устойчивых на воздухе в широком интервале температур. Прямые признаки существования некубических окислов урана не обнаружены, но не исключено, что использованные для этого методы были еще слишком примитивны.

В работе затронут относительно узкий круг вопросов, связанных с выяснением генезиса урановой смоляной руды, и использован сравнительно небольшой арсенал средств и способов исследования минералов. Гидротермальный синтез метастабильных фаз, гидротермальная обработка природных окислов и силикатов урана, исследование химического состава фаз с помощью современных микроанализаторов, микродифракция на электронном микроскопе и другие физические методы исследования смогут многое добавить к полученным результатам. Очень важно расширить круг вопросов. Требуется особое рассмотрение механизма изменения, замещения и растворения настурана. Важные для понимания генезиса урановой смоляной руды сведения можно получить при парагенетическом и текстурно-онтогенетическом изучении эндогенных урановых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. **FrondeI C.** Geol. Surv. Bull., 1958, No. 1064.
2. **Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.** Система минералогии. Т. 1, полутом 2. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
3. **Rambohr P.** Neues Jahrb. Mineral Abhandl., 1961, 95, N 3, s. 313.
4. **Zukkert R.** Mitt. Abt. F. Geol., 1926, N 1, S. 69.
5. **Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г.** «Геохимия», 1962, № 4, с. 305.
6. **Хейнрих Э. У.** Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
7. **Дымков Ю. М., Казанцев В. В., Любченко В. А.** В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М., Атомиздат, 1970, с. 205.
8. **Stieff L. R., Stern T. W., Scherwood A. M.** Amer. Mineralogist, 1956, 41, N 9—10, p. 675.
9. **Вернадский В. И.** Избр. соч. Т. 1, 1954, с. 570.
10. **Годлевский М. Н.** В кн.: Курс минералогии. Под ред. А. К. Болдырева. М.—Л., ОНТИ, 1936, с. 294.
11. **Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч.** Поиски месторождений урана. М., Госгеолиздат, 1957.
12. **Гецева Р. В., Савельева К. Т.** Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956.
13. **Соболева М. В., Пудовкина И. А.** Минералы урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
14. **Бетехтин А. Г.** «Геол. рудн. месторождений», 1959, 1, с. 5.
15. **Бетехтин А. Г.** «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1959, 88, N 2, с. 205.
16. **Брусиловский С. А.** «Тр. Ин-та геол. рудн. мест. петр. минер. и геохим.», 1960, вып. 42, с. 58.

17. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и уран-содержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
18. Копченова Е. В., Скворцова К. В. «Докл. АН СССР», 1958, 123, № 1, с. 159.
19. Бродин Б. В., Дымков Ю. М. «Атомная энергия», 1964, вып. 5, с. 432.
20. Geffroy F., Sarcia J. A. Les Minerais uraniferes Francias et leurs gisement. Paris, 1960.
21. Kidd D., Haусock M. Bull. Geol. Soc. America, 1935, 46, p. 879.
22. Frondel C. Amer. Mineralogist, 1957, 42, N 3—4, p. 125.
23. Мак-Келви В., Эверхарт Д., Гаррелс Р. В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 426.
24. Константинов М. М., Куликова Е. Я. Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960.
25. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
26. Котляр В. Н. Геология месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1961.
27. Батулин С. Г., Головин Е. А. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., Атомиздат, 1965.
28. Данчев В. И., Стрелянов Н. П., Шиловский П. П. Образование месторождений урана и методы их изучения. М., Атомиздат, 1966.
29. Лаверов Н. П., Рыбалов В. Л., Солюшкин Е. П., Хорошилов Л. В. В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 216.
30. Масягутов Б. Я. В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 81.
31. Петров Г. И., Кутенков М. В., Тененбаум И. М., Евсеева Л. С. Методы геолого-геофизического обслуживания рудников. М., Атомиздат, 1960.
32. Прибытков П. В. «Атомная энергия», 1960, 9, вып. 3, с. 201.
33. Панкратов В. Л. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 319.
34. Breithaupt A. Die paragenesis der Mineralien. Freiberg, 1849.
35. Пилипенко П. П. Минералогия юго-западного Алтая. «Изв. Томск. унив.», 1915, 62.
36. Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 1, вып. 1. 1923.
37. Everhart D., Wright R. J. Econ. Geol., 1953, 48, No. 2, p. 77.
38. Тишкин А. И., Тананаева Г. А., Гладышев Г. Д., Мельников И. В., Поликарпова В. А., Цыбульская М. С. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, с. 101.
39. Augustites S. S. Nova acta Leopold., 1964, 28, No. 170.
40. Тананаева Г. А. В сб.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 421.
41. Петров Р. П., Карпенко В. С., Мещерский Ю. А. Месторождения урана в железорудных формациях докембрия. М., Атомиздат, 1968.
42. Жукова В. И. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 5.
43. Жукова В. И. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 40.
44. Дымков Ю. М., Соловьева Ф. И., Назаренко Н. Г. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1963, 92, № 2, с. 242.
45. Соловьева Ф. И. В сб.: Конституция и свойства минералов. Вып. 2. Киев, 1967, с. 155.
46. Баюшкин И. М. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 73.
47. Дымков Ю. М. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 1. М., Госатомиздат, 1963, с. 128.
48. Oëlsner O. Geologie, 1961, 10, s. 818.
49. Барсуков В. Л. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 150.
50. Moench R. H. Amer. Mineralogist, 1962, 47, No. 1—2, p. 26.

51. Тананаева Г. А. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 263.
52. Мелков В. Г., Сергеева А. М. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1962, 92, 2, с. 125.
53. Белова Л. Н. Тананаева Г. А., Фролова К. Е. «Атомная энергия», 1969, 27, вып. 1, с. 61.
54. Каширцева М. Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых и осадочных породах. М., «Недра», 1970.
55. Gross E. V. *Econ. Geol.*, 1956, 51, p. 623.
56. Евсеева Л. С., Фомина Н. П. Окислительно-восстановительные свойства осадочных пород. М., Атомиздат, 1965.
57. Тишкин А. И. В кн. Минералы, Справочник. Т. 2. Вып. 2. М., «Наука», 1965.
58. Поликарпова В. А. «Атомная энергия», 1956, № 3, с. 132.
59. Поликарпова В. А. Прил. к ж. «Атомная энергия», 1957, 55.
60. Фидипенко Я. С. «Атомная энергия», 1958, 4, вып. 6, с. 581.
61. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолгиздат, 1950.
62. Rodgers A. F. *Amer. Mineralogist*, 1947, 32, No. 1—2, p. 90.
63. Croft W. J. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1956, 62, p. 451.
64. Robinson S. C., Sabina A. P. *Amer. Mineralogist*, 1955, 40, No. 7—8, p. 624.
65. Brooker E. J., Nuffield E. W. *Amer. Mineralogist*, 1952, 37, 5—6, p. 363.
66. Cohen W. J. RME—3046. *Ann. report*, 1953, p. 58.
67. Doelter C., Leitmeier H. *Handbuch der Mineralchemie*, 1929, 4, Nr. 2.
68. Вернадский В. И. Избр. соч., т. 1, 1954, с. 570.
69. Вернадский В. И. Там же, с. 260.
70. Макаров Е. С. «Неорган. химия», 1958, 3, № 5, с. 1079.
71. Goldschmidt V. M., Thomassen L. *Norske Videnskapsselskapet. Kris. Sk. Mat. nat. Klasse*, 1923, No. 2, 1.
72. Липова И. М. Природа метамиктных цирконов. М., Атомиздат, 1972.
73. Conybeare C. E., Ferguson R. B. *Amer. Mineralogist*, 1950, 35, No. 5—6, p. 401.
74. Goldschmidt V. M. *Geochemistry*. Ed. A. Muir. 1954.
75. Biltz W., Muller H. Z. *anorg. and allgem. Chem.*, 1927, 163, No. 3—4, S. 257.
76. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
77. Шубникова О. М. Минералы редких элементов и их диагностика. М.—Л., Госгеолтехиздат, 1945.
78. Ellsworth H. A. *Amer. Mineralogist*, 1931, 16, No. 12, p. 576.
79. Игода Г. В сб.: Радиография. М., Изд-во иностр. лит., 1952, с. 97.
80. Берг Г. Геохимия полезных ископаемых. Гос. ин-т горн. геол. нефт. Изд. М.—Л.—Н., 1933.
81. Ферсман А. Е. Избр. труды. Т. 5, 1959, с. 332.
82. Макаров Е. С. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 27.
83. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
84. Сидоренко Г. А. «Геохимия», 1958, 1, с. 22.
85. Леонова В. А. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1959, 88, 1, с. 21.
86. Киркинский В. А. В сб.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 5. М., «Наука», 1967, с. 90.
87. Wasserstein V. *Nature*, 1954, 174, No. 4439, p. 1004.
88. Хукстра Г., Зигель С. В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7. М., Гостехиздат, 1958, с. 482.
89. Verma R. M. *Amer. Mineralogist*, 1957, 42, No. 11—12, p. 705.
90. Грицаенко Г. С., Белова Л. Н. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1960, 89, 2, с. 247.
91. Perio P. *Bull. Soc. chim. France*, 1953, 9, p. 840.
92. Hoering H., Perio P. *Bull. Soc. chim. France*, 1952, 19, 3—4, p. 351.

93. Дымков Ю. М. «Геохимия», 1960, № 7, с. 640.
94. Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
95. Дымков Ю. М. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1960, 89, N 6, с. 651.
96. Макаров Е. С. «Докл. АН СССР», 1961, 139, № 2, с. 612.
97. Margotin P., Durand R. Energie nucleaire, 1961, 3, 6, p. 406.
98. Рачев В. В., Ковба Л. М., Ипполитова Е. «Докл. АН СССР», 1964, 159, № 6, с. 1371.
- 98а. Спицын В. И., Цвигунов А. Н., Ковба Л. М., Кузмичева Е. У. «Докл. АН СССР», 1972, 204, № 3, с. 640.
99. Strunz H., Seeliger E. N. Jb. Min. Abh., Fistband Ramdohr, 1960, 94, S. 681.
100. Белова Л. Н. В кн.: Минералы. Справочник. Т. 3. Вып. 1. М., «Наука», 1972, с. 140.
101. Fuchs L. H., Gebert E. Amer. Mineralogist, 1958, 43, No. 3—4, p. 243.
102. Fuchs L. N., Hoekstra H. R. Amer. Mineralogist, 1959, 44, No. 9—10, p. 1057.
103. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. «Геохимия», 1961, № 5, с. 401.
104. Баюшкин И. М., Ильменев Е. С. «Изв. высш. уч. зав. Геол. и разв.», 1969, 11, с. 39.
105. Hoekstra H. R., Fuchs L. H. Science, 1956, 123, No. 3186.
106. Arribas A. Estudios Geol., 1967, 22, No. 1—2, p. 47.
107. Раудонис П. А. Устное сообщение.
108. Сыромятников Н. Г., Трофимов Л. А. «Изв. АН Каз.ССР. Сер. геол.», 1956, 1, с. 75.
109. Бродин Б. В. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 195.
110. Ракович Ф. И. «Геолог. ж.», 1962, 28, вып. 2, с. 115.
111. Moench R. H. Amer. Mineralogist, 1962, 47, No. 1—2, p. 26.
112. Бови С., Тейлор К. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, с. 161.
113. Соловйова Ф. И. «Доповиди АН УССР», 1967, Б., № 5, с. 423.
114. Рафальский Р. П. Физико-химические исследования условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
115. Баюшкин И. М., Диков Ю. П. «Геохимия» (в печати).
116. Glanz G., Teodorescu I. J. Nucl. Mat., 1970, 34, 2, p. 221.
117. Дымков Ю. М. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 5.
118. Киркинский В. А. В сб.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 2. М., «Наука», 1970, с. 141.
119. Полякова В. М., Мигута А. К. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1972, вып. 21, с. 196.
120. Kašpar J. Nerosty radioaktivnich prvku jejich vznik a vyvoj. SNTL, Praha, 1959.
121. Леонова В. А. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1972, 101, вып. 1, с. 11.
122. Тугаринов А. И. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 110.
123. Годовиков А. А., Ильшова Н. А., Федорова Ж. Н. «Геол. рудн. месторождений», 1967, 9, № 3, с. 3.
124. Стерлинг В. С. Металлургия урана. М., Госатомиздат, 1962.
125. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. Металлургия ядерного горючего. М., Атомиздат, 1968.
126. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. М., Госатомиздат, 1961.
127. Власов В. Г., Жуковский В. М., Ткаченко Е. В., Бекетов А. Р. Кислородные соединения урана (процессы диссоциации, окисления и восстановления). М., Атомиздат, 1972.
128. Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Верятин У. Д., Шишков Ю. Д., Майоров А. А. Технология урана. М., Атомиздат, 1964.

129. Belle J. ed. Uranium dioxide: properties and nucl. applications. USAEC, Wash., 1961.
130. Кузьмичева Е. У., Ковба Л. М., Ипполитова Е. А. «Радиохимия», 1968, 10, № 1, с. 105.
131. Ковба Л. М. «Радиохимия», 1967, 9, № 1, с. 134.
132. Ковба Л. М. «Докл. АН СССР», 1970, 194, № 1, с. 98.
133. Кузьмичева Е. У., Ковба Л. М., Ипполитова Е. А. «Радиохимия», 1971, 12, № 6, с. 825.
134. Воронов Н. М., Софронова Р. М., Войтехова Е. А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М., Атомиздат, 1971.
135. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 2. Л., «Наука», 1970.
136. Агеева Д. А. Диаграммы состояния неметаллических систем. Вып. 2. М., ВИНТИ, 1966.
137. Дымков Ю. М. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 1. М., Атомиздат, 1963, с. 113.
138. Hoekstra H. R., Siegel S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 18, p. 154.
139. Кузнецов Л. М., Букин В. И. «Докл. АН СССР», 1968, 180, № 2, с. 356.
140. Dawson J. K., Wait E., Alcock K., Chilton D. R. J. Chem. Soc., Sept. 1956, 3531.
141. Гукстра, Сайгл. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, с. 506.
142. Бессонов А. Ф. «Кристаллография», 1970, 15, № 1, с. 62.
143. Москалькова Э. А., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1970, 12, № 5, с. 759.
144. Andresen A. F. Acta crist., 1958, 11, p. 612.
145. Gronwold F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1955, 1, № 6, p. 357.
146. Ильинская Т. А., Кузин В. И., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1965, 7, № 6, с. 722.
147. Steeb S., Brucklacher D. J. Less — Comm. Met., 1967, 11, No. 4, p. 263.
148. Цвигунов А. Н., Ковба Л. М. «Вестн. МГУ», 1970, № 1, с. 59.
149. Willson W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 19, p. 212.
150. Кузьмичева Е. У., Дунаева К. М., Ковба Л. М., Ипполитова Е. А. «Радиохимия», 1965, 7, № 1, с. 78.
151. Benedict U. J. Nucl. Mat., 1970, 35, N 3, p. 356.
152. Milne J. H. Amer. Mineralogist, 1951, 36, p. 415.
153. Ходура, Малы. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, с. 538.
154. Блинова Н. И., Курбатов В. В., Солнцев В. М. «Радиохимия», 1964, 6, № 4, с. 463.
155. Robins R. J. Nucl. Mat., 1962, 5, № 3, p. 301.
156. Karkhanavala M. D. Тр. III конф. Доклад p/749, Индия, 1965, с. 377.
157. Власов В. Г., Лебедев А. Г. «Ж. прикл. химии», 1961, 34, № 8, с. 1739.
158. Hoekstra H. R., Siegel S., Fuchs L. H., Katz J. J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, p. 136.
159. Ermischer W., Hauser O., Schenk M. J. Nucl. Mat., 1965, 16, № 3, p. 341.
160. Блинова Н. И., Солнцев В. М., Толмачев Ю. М. «Докл. АН СССР», 1961, 140, с. 6.
161. Блинова Н. И., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1962, 4, № 4, с. 447.
162. Солнцев В. М., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1967, 9, № 3, с. 330.
163. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1961, № 2, с. 115.
164. Малинин Г. В., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1968, 10, № 3, с. 362.
165. Ковба Л. М. и др. «Вестн. Моск. унив.», 1965, № 3, с. 34.
166. Leroy J. M., Tridot G. C. R. Acad. Sci., 1966, 262, Cl, p. 114.
167. Rundi R. E., Baenziger N. C., Wilson A. S., McDonald R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, N 1, p. 99.

168. Кожина И. И., Осипова В. В., Солнцев В. М., Толкачев С. С. «Вестн. Ленингр. унив. Сер. физ. и хим.», 1966, 4, с. 129.
169. Ильинская Т. А., Кузин В. И., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1969, 11, № 4, с. 433.
170. Alberman K. V., Anderson J. S. J. Chem. Soc., Suppl., 1949, No. 2, p. 303.
171. Солнцев В. М., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1965, 7, № 6, с. 719.
172. Мельников И. В., Яровая В. С. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1970, 11, с. 85.
173. Golibois P. Compt. Rend., 1947, 224, p. 1395.
174. Gronwold F., Haroldsen H. Nature, 1948, 162, № 4106, p. 69.
175. Perio P. Bull. Chim. France, 1953, 20, № 3, p. 256.
176. Anderson J. S. Bull. Soc. Chim. France, 1953, No. 9, p. 781.
177. Willardson R. K., Moody J. W., Goering H. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, p. 13.
178. Blackburn B. E., Weissbart J., Gulbrausen E. A. J. Phys. Chim., 1958, 62, No. 8, p. 902.
179. Aronson S., Roof R. B. Jr. and J. Bell. J. Chem. Soc., 1957, 27, № 1, p. 134.
180. Hoekstra H. R., Santoro A., Siegel S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 18, p. 166.
181. Hoekstra H., Siegel S., Charpin P. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, No. 2, p. 519.
182. Garawelli C. L. Rend. Soc. mineral ital., 1959, 15, p. 355.
183. Van Lierde W., Pelsmaekers J. et al. J. Nucl. Mat., 1970, 37, No. 3.
184. Belbeoch V., Piekarski C., Perio P. Bull. Soc. Fr. min. et crist., 1960, 83, № 7/9, p. 206.
185. Belbeoch V., Piekarski C., Perio P. Acta Crist., 1961, 14, p. 837.
186. Belbeoch V., Boivineau J. C., Perio P. J. Phys. Chem. Solid., 1967, 28, p. 1267.
187. Belbeoch V., Boivineau J. C. Bull. Soc. Fr. miner. et crist., 1967, 90, № 4, p. 558.
188. Steeb S., Mutsch P. J. Nucl. Mat., 1965, 15, p. 81.
189. Masaki N., Doi K. Acta Cryst., 1968, B, 24, N 10, p. 1393.
190. Domoto K., Icatto N., Koboyashi S. J. Nucl. Mat., 1969, 33, N 1, p. 90.
191. Schaner B. E. J. Nucl. Mat., 1960, 2, N 2, p. 110.
192. Blank H., Amelix S. Z. f. Metallkunde, 1964, 55, N 8, S. 460.
193. Nagels P., Van Lierde W. Тр. Третьей междунар. конф. по исп. атомной эн. в мирных целях. Изд. UN N. Y., 1965, 11, p. 353.
194. Robins R. G. J. Nucl. Mat., 1961, 3, N 3, p. 294.
195. Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
196. Лесной Д. А., Иванов Ю. К., Гамарник М. Я. «Атомная энергия», 1969, 26, вып. 5.
197. Сидоров Г. П., Рафальский Р. П. В сб.: Вопросы геологии урана. М., Атомиздат, 1959, с. 83.
198. Тугаринов А. И., Бибилова Е. В., Зыков С. И. «Атомная энергия», 1964, 16, вып. 4, с. 332.
199. Дымкова Г. А., Кузьмина Л. М., Несмеянова Г. М., Прибытков П. В. «Атомная энергия», 1973, 35, вып. 1, с. 48.
200. Sawbridge P. T., Sykes E. C. J. Nucl. Mat. 1970, 35, 1, p. 122.
201. Steeb S. Z. f. Metallkunde, 1964, 55, 8, S. 445.
202. Forward F. A., Halpern J., Peters E. The Canad. Mining and Met. Bull., 1953, 498, p. 634.
203. Robins R. G., Wilks R. S., Bradbury V. C. J. Nucl. Mat., 1962, 5, N 2, p. 262.
204. Van Lierde W., Strumane R., Smets E., Amelinckx S. J. Nucl. Mat., 1962, 5, N 2, p. 250.
205. Белле Дж. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, с. 233.

206. Джонсон, Кертис. В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955, Т. 9. М., Metallurgizdat, 1956, с. 210.
207. Porneuf A. Rapport CEA, No. 2104, 1962. Centre d'etudes Nuclearies de Saclay.
208. Пэдден Т. Л. В кн.: Ластман Б. «Радиационные явления в двуокиси урана». М., Атомиздат, 1964, с. 259.
209. Shabbir M., Robins R. G. J. Nucl. Mat., 1968, 25, N 2, p. 236.
210. Porneuff-Portnoff A. J. Nucl. Mat., 1960, 2, No. 2, p. 186.
211. Blank H., Ronch C. J. Nucl. Mat., 1969, 31, N 1, p. 1.
212. Раннольс О. «Атомная техника за рубежом», 1959, № 9, с. 27.
213. Дымков Ю. М. «Докл. АН СССР», 1964, 157, № 3, с. 583.
214. Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г., Дымкова Г. А., Горюнов Е. Ф. «Атомная энергия», 1970, вып 5, с. 426.
215. Власов В. Г., Жуковский В. М. и др. В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. М., «Наука», 1970, с. 126.
216. Чуфаров Г. И., Татиевская Е. П. В сб.: Физико-химические основы производства чугуна. Свердловск. Metallurgizdat, 1956, с. 39.
217. Архаров В. И. В сб.: Физико-химические основы производства чугуна. Свердловск, Metallurgizdat, 1956, с. 93.
218. Тумарев А. С. В сб.: Проблемы металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 33.
219. Власов В. Г., Жуковский В. М. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, вып. 9, с. 1888.
220. Власов В. Г., Стрекаловский В. Н. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 6, с. 1384.
221. Власов В. Г., Шалашнов В. Н. «Ж. прикл. химии», 1961, 34, вып. 1, с. 20.
222. Бессонов А. Ф., Власов В. Г. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, вып. 3, с. 657.
223. Стрекаловский В. Н., Власов В. Г. «Ж. прикл. химии», 1961, 4, вып. 1, с. 38.
224. Стрекаловский В. Н. «Физика металлов и металловедение», 1961, 11, № 3, с. 400.
225. Стрекаловский В. Н., Власов В. Г. «Ж. прикл. химии», 1961, 34, вып. 1, с. 32.
226. Паттон Ф. С., Гуджин Д. М., Гриффито В. Л. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. М., Атомиздат, 1966.
227. Sato R. Nature, 1960, 188, No. 4746, p. 222.
228. Aronson S., Clayton J. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, No. 4, p. 384.
229. Ипполитова Е. А., Симанов Ю. П., Ковба Л. М., Муравьева И. А., Красноярская А. А. В сб.: Исследования в области химии урана. М., Изд-во МГУ, 1961, с. 131.
230. Рафальский Р. П., Кандыкин Ю. М. «Геология рудных месторождений», 1960, 1, с. 98.
231. Sato L., Doi H., Uchikoshi H. J. Nucl. Mat., 1965, 15, N 1, p. 146.
232. Luch E. D., Handwerk J. H., Hoenig C. L. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, 43, p. 520.
233. Бессонов А. Ф. и др. «Кристаллография», 1965, 10, N 4, с. 570.
234. Warren J. H., Forward F. A. Canad. Min. Met. Bull., 1961, 54, No. 594, p. 743.
235. Anderson J. S., Harper E. A., Moorbath F., Roberts L. E. J. AERE C/R, 886, 1952.
236. Дымков Ю. М., Дымкова Г. А., Назаренко Н. Г., Прибытков П. В. В сб.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 274.
237. Данков П. Д. «Докл. АН СССР», 1939, 23, с. 548.
238. Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.
239. Костов И. Минералогия. М., «Мир», 1971.

240. Лонсдейл К. Кристаллы и рентгеновские лучи. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
241. Jansen W. Zs. Kristallogr., 1933, 85, N. 3—4, S. 239.
242. Шубников А. В. «Кристаллография», 1959, 2, N 3, с. 424.
243. Макаров Е. С., Липова И. М., Долманова И. Ф., Меликьян А. А. «Геохимия», 1960, 3, с. 193.
244. Александров В. Б., Гарашина Л. С. «Докл. АН СССР», 1969, 189, N 2.
245. Anderson M. J. S., Roberts L. E. J., Harper E. A. J. Chem., Soc. 1955, 11, p. 3946.
246. Anderson J. Proc. Royal Society, 1946, 185, No. 1000, p. 69.
247. Бессонов А. Ф., Борисов Б. С., Власов В. Г. «Физ. мет. и металловедение», 1961, 11, N 6, с. 959.
248. Anderson J. S. et al. J. Chem. Soc., 1954, p. 3324.
249. Жуковский В. М., Власов В. Г., Лебедев А. Г. «Физ. мет. и металловедение», 1962, 14, № 2, с. 319.
250. Scott K. T., Harrison K. T. J. Nucl. Mat., 1963, 8, N 3, p. 307.
251. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
252. Макаров Е. С. «Ж. неорганической химии», 1956, 1, с. 2033.
253. Ранкама К. Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
254. Лебедев В. М. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1959, 88, № 6, с. 667.
255. Войткевич Г. В. Проблемы радиогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1961.
256. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., Атомиздат, 1964.
257. Bloch J. J. Nucl. Mat., 1961, 3, N 2, p. 237.
258. Копобеевский С. Т. New Nucl. Mater. including non-metall Fuels, 1963, 1.
259. Поваренных А. С. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1956, 85, с. 341.
260. Ramdohr P. Abhandl. deutsch. Ac. Wiss. zu Berlin. Klasse Chem., Geol. Beol., 1957, No. 2.
261. Липова И. М. «Геохимия», 1966, 6, с. 729.
262. Липова И. М., Кузнецова Г. А., Макаров Е. С. «Геохимия», 1965, 6, с. 681.
263. Будылин Б. В., Воробьев А. А. Действие излучения на ионные структуры. М., Госатомиздат, 1962.
264. Bergan R. Bull. Geol. America, 1960, 71, p. 1825.
265. Frondel C. Amer. Mineral., 1957, 42, p. 125.
266. Киркинский В. А., Макаров Е. С. В сб.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 463.
267. Макаров Е. С. «Геохимия», 1970, 1, с. 54.
268. Чалов П. И. «Атомная энергия», 1969, 27, № 1, с. 26.
269. Жиров К. К. «Докл. АН СССР», 1952, 85, № 4, с. 889.
270. Кроуфорд, Виттеле. В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7. М., Госхимиздат, 1958.
271. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
272. Пятенко Ю. А. «Геохимия», 1970, № 9, с. 1077.
273. Амбардумян Ц. Л., Басалова Г. И., Горжевская С. А., Назаренко Н. Г., Ходжаева Р. П. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. М., Госатомиздат, 1961.
274. Киркинский В. А. В сб.: Материалы по генетической минералогии. Т. 4. Новосибирск, «Наука», 1966, с. 21.
275. Киркинский В. А. Там же, с. 30.
276. Muggau R., Thackeray R. W. AERE, M/R, 632, 1951.
277. Фрондель, Уикс. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, с. 147.
278. Ковба Л. М., Полунина Г. П., Симанов Ю. П., Ипполитова Е. А. В кн.: Исследования в области химии урана. М., Изд-во МГУ, 1961, с. 15.
279. Старик И. Е., Меликова О. С., Курбатов В. В., Александрук В. М. «Бюлл. ком. по определ. абс. возр. геол. форм.». Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 33.

280. Киркинский В. А., Макаров Е. С. «Ж. неорган. химии», 1965, 10, вып. 8, с. 1872.
281. Киркинский В. А. «Геология и геофизика», 1965, 1, с. 119.
282. Малинин Г. В., Ядринцев В. Б., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», 1969, 11, № 4, с. 438.
283. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
284. Макаров Е. С. «Ж. неорган. химии», 1956, 1, с. 2032.
285. Григорьев Д. П. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1961, 90, № 4, с. 431.
286. Беляева И. Д. Электронномикроскопическое исследование метамакных минералов. М., «Наука», 1971.
287. Леонова В. А. «Докл. АН СССР», 1959, 126, № 6, с. 1342.
288. Maginkovic S. J. Nucl. Mat. 1963, 8, N 2, p. 187.
289. Тарханов А. В., Жукова В. И. «Атомная энергия», 1973, 34, № 6, с. 455.
290. Шуколюков Ю. А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970.
291. Шестаков Г. И. «Геохимия», 1969, 9, с. 1103.
292. Старик И. Е., Соботович Э. В., Ловцюс Г. П., Ловцюс А. В., Авдзейко Г. В. «Геохимия», 1957, № 7, с. 584.
293. Генкин А. Д., Королев Н. В. «Геология рудных месторождений», 1961, № 5, с. 64.
294. Безгубов А. И., Бывших Ю. И. и др. Уран в древних конгломератах. М., Госатомиздат, 1963.
295. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. ун-та, 1961.
296. Дымков Ю. М. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1966, с. 72.
297. Бродин Б. В. Там же, с. 51.
298. Юшкин Н. П. Тр. Ин-та геол. Коми филиала АН СССР. Вып. 15. Очерки минералогии. Сыктывкар, 1971, с. 3.
299. Жабин А. Г. В сб.: Онтогенетические методы изучения минералов. М., «Наука», 1970, с. 11.
300. Малеев М. Н. Свойства и генезис природных индивидных кристаллов и их агрегатов. М., «Наука», 1971.
301. Дымков Ю. М. «Атомная энергия», 1966, 20, № 3, с. 256.
302. Шубников А. В. «Кристаллография», 1957, 2, № 5, с. 584.
303. Шубников А. В. Как растут кристаллы. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1935.
304. Шубников А. В., Парвов В. Ф. Зарождение и рост кристаллов. М., «Наука», 1969.
305. Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1960.
306. Рундквист Д. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1958, 87, вып. 4, с. 423.
307. Евзикова Н. З. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1966, с. 234.
308. Юшкин Н. П. Там же, с. 201.
309. Хаимов-Мальков В. Я. Сб.: Рост кристаллов. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 26.
310. Сирота Н. С. Сб.: Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, 1962, с. 82.
311. Bernauer F. «Gedrillte» kristalle. Forschungen zur Kristallkunde. H. 2, Berlin. Verl. v. Gebruder Born., 1929.
312. Popoff V. Spharolitenbau und Strahlungskristallisation. Latv. farm. Zurn. S. 1—48, Riga, 1934.
313. Шубников А. В. «Образование кристаллов». М., Изд-во АН СССР, 1947.
314. Keith H. D. Kolloid Z. u. Z. für polymere, 1969, 231, H. 1—2, S. 421.
315. Ножкин А. Д. «Изв. высш. уч. зав. Геол. и разв.», 1963, 9, с. 57.
316. Вадило П. С. В сб.: Кристаллизация и фазовые переходы. Минск, 1962, с. 200.
317. Дымков Ю. М. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1957, вып. 8, с. 146.
318. Евзикова Н. З. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1958, 87, № 6, с. 647.

319. Бойцов В. Е., Дымков Ю. М. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М., Атомиздат, 1970, с. 119.
320. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971.
321. Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. М., Изд-во АН СССР, 1963.
322. Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Л., Изд-во ЛГУ, 1952.
323. Шафрановский И. И. Кристаллы минералов, кривогранные, скелетные и зернистые формы. М., Госгеолтехиздат, 1961.
324. Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самотин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969.
325. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
326. Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956.
327. Афанасьев И. И., Мокиевский В. А. «Зап. Всес. Минералог. об-ва», 1966, 95, № 1, с. 18.
328. Вазбуцкий Г. Л. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1955, 84, № 2.
329. Гюльцев Г. В сб.: Рост кристаллов. Т. 7. М., «Наука», 1967, с. 98.
330. Матвеев К. К. «Тр. Горно-геол. ин-та АН СССР», Вып. 26. Свердловск. Уральский филиал АН СССР, 1955, с. 140.
331. Циннобер Л. И., Ходжи В. Е. и др. В сб.: Рост кристаллов. Т. 6. М., «Наука», 1965, с. 22.
332. Джексон К. Сб. «Проблемы роста кристаллов». М., «Мир», 1968, с. 20.
333. Keith H. D. J. Polymer Sci., 1964, Part A, 2, p. 4339.
334. Гольдштауб С. В сб.: Выращивание кристаллов. М., «Металлургия», 1970, с. 31.
335. Бани К. В сб.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Ч. 1. Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 98.
336. Шубников А. В. «Кристаллография», 1961, 6, с. 391.
337. Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. М., «Недра», 1967.
- 337а. Лесной Д. А. В кн.: Проблемы теории и эксперимента в рудообразовании. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 193.
338. Щербина В. В. Геохимия редких элементов. Ч. 1. М., Госгеолтехиздат, 1946.
339. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехиздат, лит., 1953.
340. Бакли Г. Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
341. Ниггли П. Магма и ее продукты. Ч. 1. М.—Л., Госгеолтехиздат, 1946.
342. Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, Изд. Коми филиала АН СССР, 1971.
343. Берестнева З. Я., Каргин В. А. «Успехи химии», 1955, 24, вып. 3, с. 249.
344. Даннинг В. В кн.: Химия твердого состояния. М., Изд-во иностр. лит., 1961, с. 213.
345. Трейвус Е. Б. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1963, 92, № 1, с. 124.
346. Эли П., Зеффорс С. В сб.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Т. 1. Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 51.
347. Дымков Ю. М. «Тр. Минералог. муз. АН СССР», 1961, вып. 12, с. 196.
348. Дымков Ю. М. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1962, 91, вып. 3, с. 299.
349. Магусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968.
350. Эванс Х. Р. В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. 1. Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 6.
351. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967.
352. Федоров Е. С. «Природа», декабрь, 1915, с. 1471.
353. Шаскольская М. П., Шубников А. В. «Тр. Ломоносовского ин-та», 1933, с. 51.

354. Шефталъ Н. Н. В сб.: Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 5.
355. Дымков Ю. М., Орлова Л. А. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1956, с. 156.
356. Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л., «Наука», 1968.
357. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. М., Metallurgizdat, 1957.
358. Keith H. D., Padden F. J. J. Appl. Phys., August 1963, 34, p. 2409.
359. Lofgren G. J. Geophys. Res., 1971, 76, No. 23, p. 5635; РЖ «Геология», 1972, 2В726.
360. Болотов И. Е., Белан С. А. В сб.: Вопросы электронной микроскопии твердых тел и биологических объектов. М., «Наука», 1969, с. 79.
- 360а. Болотов И. Е., Кожин А. В., Фишелева С. Б. «Кристаллография», 1970, 15, с. 3.
361. Дарюсина С. А., Дистлер Г. В сб.: Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, с. 228.
362. Yust C. S., Hargke C. J. Mc. J. Nucl. Mat., 1969, 31, N 2, p. 121.
363. Рундквист Д. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1965, 94, вып. 1, с. 10.
364. Думанский А. В. Учение о коллоидах. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
365. Соколова Е. А., Степанов В. И. и др. «Геол. рудн. месторождений», 1971, № 1, с. 76.
366. Чураков А. Н. «Тр. Мин. С.—П. о-ва естествоисп.», 1912, 35, вып. 5, с. 175.
367. Шафрановский И. И. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1954, 83, 3.
368. Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г. В сб.: Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, с. 163.
369. Шефталъ Н. Н., Гаврилова И. В. В сб.: Рост кристаллов. Т. 4. М., «Наука», 1964, с. 39.
370. Рехарский В. И. «Изв. АН СССР. Сер. геолог.», 1959, № 8, с. 20.
371. Степанов В. И. В сб.: Онтогенические методы изучения минералов. М., «Наука», 1970, с. 198.
372. Фирсов Л. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1955, 84, вып. 1, с. 85.
373. King A. G. Amer. Mineral., 1957, 42, N 9—10, p. 648.
374. Тананаева Г. А., Фролова К. Е. «Докл. АН СССР», 1969, 166, № 4, с. 944.
375. Gevaes G., N. Gb. Mines, Abh., 1960, 94, N. 2, S. 733.
376. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139.
377. Рыжов Б. И. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М., Атомиздат, 1970, с. 156.
378. Селла К., Дейша Г. В сб.: Рост кристаллов. М., «Наука», 1967, с. 80.
379. Розенцвит А. О., Эпштейн Г. Ю. «Докл. АН СССР», 1963, 150, № 5, с. 1134.
380. Розенцвит А. О., Эпштейн Г. Ю. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1965, 94, вып. 4, с. 401.
381. Love L. G., Amstutz G. C. Fortschr. Min., 1968, 43, 2, s. 273.
382. Robinson S. C. Geol. Surv. of Canada Bull., 1955, 31, p. 1.
383. Королев А. В. Поисковые критерии эндогенных месторождений радиоактивных элементов. М., ГИГЛ, 1944.
384. Барсуков В. Л., Гладышев Г. Д., Козырев В. Н., Лаверов Н. П., Малышев Б. И. Условия образования месторождений урана в вулканических депрессиях. М., Атомиздат, 1972.
385. Бойцов В. Е., Кайкова Т. М. «Атомная энергия», 1965, т. 18, 4, с. 373.
386. Григорьев Д. П. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1953, 82, № 1, с. 7.
387. Шубников А. В. «Тр. Лаб. крист.», М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, с. 119.
388. Лебедев Л. М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М., «Наука», 1965.
389. Жабин А. Г. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1958, 87, № 5, с. 575.
390. Сергеев В. Н. «Изв. Высш. школы. Сер. геол. и разв.», 1961, № 6, с. 97.
391. Беседин Э. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1967, 96, № 1, с. 89.

392. Кормилицин В. С., Иванова А. А. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1959, 88, № 4, с. 377.
393. Кулик Н. А. В сб.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 17.
394. Григорьев Д. П. «Природа», 1948, № 3, с. 47.
395. Ефремов И. П. Периодические коллоидные структуры. Л., «Химия», 1971.
396. Дымков Ю. М. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1957, вып. 8, с. 150.
397. Бродин Б. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1962, 91, № 5, с. 589.
398. Григорьев Д. П. «Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва», 1949, 3, с. 13.
399. Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. М., Металлургиздат, 1957.
400. Жабин А. Г., Свежин Н. В. В сб.: Редкие элементы в массивах щелочных пород. Вып. 9. М., Изд-во АН СССР, с. 55.
401. Гецева Р. В. В сб.: Вопросы геологии урана. М., Атомиздат, 1957, с. 20.
402. Карпенко В. С. Там же, с. 5.
403. Sanselme H., Zegers J. S. Report CEA No. 741, p. 26, 1957. Перевод см. в сб.: Из зарубежных журналов. Вып. 24. М., ВИИМС, 1961, с. 3.
404. Рундквист Д. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1964, 93, № 4, с. 373.
405. Поспелов Г. Л. В сб.: Физ.-хим. проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 129.
406. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Саратовкин Д. Д. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1961, 90, № 4, с. 382.
407. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. В сб.: Проблемы генезиса руд. М., «Недра», 1964, с. 94.
408. Каушанская П. И., Нудман М. З., Поспелов Г. Л. В сб.: Матер. ген. и эксп. минералогии. Т. 4. Новосибирск, «Наука», 1966, с. 82.
409. Иванов И. П. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 2, с. 134.
410. Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., Изд-во АН СССР, 1970.
411. Веймарн П. П. «Ж. физ.-хим. об-ва», 1906, 38, отд. 1, 1399.
412. Hausper H. H. Review series. Intern. Atom. En. Agency, No. 11, 1961.
413. Бродин Б. В. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1963, вып. 14, с. 70.
414. Орлова Л. А. В сб.: Вопросы прикладной радиогенезологии. М., Атомиздат, 1963, с. 146.
415. Бородин Л. С. В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. 1. Прага, Изд. Чехослов. АН, 1963, с. 522.
416. Шаронов Б. Н. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1971, 100, вып. 4, с. 399.
417. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
418. Зайт В. Диффузия в металлах. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
419. Барсанов Г. П. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1957, вып. 8, с. 1.
420. Егоров Б. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1970, 99, № 4, с. 493.
421. Гецева Р. В. «Атомная энергия», 1956, № 3, с. 135.
422. Гецева Р. В., Цыбульская М. С. и др. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1961, 90, вып. 5.
423. Frondel C. Amer. Mineral., 1956, 41, p. 539.
424. Белова Л. Н. В кн.: Минералы. Справочник. Т. 2, вып. 3. М., «Наука», 1967, с. 546.
425. Шемякин Ф. В., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. М., Изд-во АН СССР, 1938.
426. Ермолаев Н. П. В сб.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 181.
427. Бетехтин А. Г. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 122.
428. Ramdohr P. Abhandlungen d. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin. Kl. Chem., Geol., Biol. Akad. Verlag., B., 1957, No. 2.
429. Ramdohr P. Ibid., 1958, No. 4.
430. Карпенко В. С. В сб.: Вопросы прикладной радиогенезологии. М., Госатомиздат, 1963, с. 157.

431. Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
432. Чесноков Б. В. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1956, 85, № 4, с. 580.
433. Баранов Э. Н. «Зап. Всес. минералог. об-ва». 1963, 92, № 1, с. 91.
434. Дымков Ю. М., Бродин Б. В. «Атомная энергия», 1961, 10, вып. 1, с. 35.
435. Леонова В. А., Сорокин Б. В. В сб.: Минералогия и геохимия. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, с. 40.
436. Власов Б. П., Воловикова И. М., Гладышев Г. Д., Каждан А. Б., Лаверов Н. П., Мельников И. В., Тананаева Г. А. Геология месторождений уран-молибденовой рудной формации. М., Атомиздат, 1966.
437. Кормилицин В. С. В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. 1. Прага, Изд. Чехослов. АН, 1963, с. 425.
438. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, 1962.
439. Жабин А. Г. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1966, с. 34.
440. Дымков Ю. М., Дымкова Г. А. В сб.: Онтогенетические методы изучения минералов. М., «Наука», 1970, с. 109.
441. Серебрякова М. Д. В кн.: Современные методы минералогического исследования. Т. 1. М., «Недра», 1969, с. 145.
442. Жильцова И. Г., Карпова Л. Н. «Атомная энергия», 1971, 31, вып. 1, с. 58.
443. Рундквист Д. В., Денисенко В. А., Павлова И. Г. Грейзеновые месторождения. М., «Недра», 1971.
444. Дымков Ю. М., Елоев Б. М., Казанцев В. В., Котельникова Е. С. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967.
445. Наумов Г. Б., Моторина З. М., Наумов В. Б. «Геохимия», 1971, 8, с. 938.
446. Harlass E., Schützel H. Z. Angew. Geol., 1965, 11, S. 11.
447. Baumann L. Freiberg. Forsch. C. 230. Probleme der paragenese von mineralien, elementen..., I, Leipzig, 1968, 218.
448. Tischendorf G., Underthüm H. Z. Angew. Geol., 1965, 11, S. 57.
449. Kaczmarek A., Mochmacka K. Przegląd Geologiczny, Warszawa, 1967, No. 5, S. 237.
450. Йоган З. В кн.: Конференция «Проблемы постмагматического рудообразования». Т. 1. Прага, Изд-во АН ЧССР, 1963, с. 420.
451. Johan Z., Kvacek M. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 1971, 94, p. 524.
452. Дымков Ю. М., Успенский В. А., Бродин Б. В., Солнцева Л. С. В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 122.
453. Зубов А. И. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1969, 98, вып. 6, с. 699.
454. Заварзин А. В., Коминок И., Малышев В. И., Петрош Р., Прокеш С. В сб.: Месторождения урана. Зональность и парогенезисы. М., Атомиздат, 1970, с. 94.
455. Соколова Н. Т., Моторина З. М., Кремнева М. А. Тезисы докладов. Междунар. геохим. конгр. Т. 1. М., 1971, с. 248.
456. Фроловская В. Н., Зезин Р. Б., Овчинникова Л. И., Пиковский Ю. М., Теплицкая Т. А. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М., «Наука», 1968.
457. Барсуков В. Л., Сушевская Т. М., Малышев В. И. «Атомная энергия», 1971, 31, № 1, с. 28.
458. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. В сб.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 61.
459. Алиев Р. М. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1966, с. 181.
460. Барабанов В. Ф., Шафрановский И. И. «Вестн. ЛГУ. Сер. геол., геогр.», 1963, № 6, вып. 1, с. 12.
461. Икорникова Н. Ю. В сб.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968, с. 114.
462. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б. «Геол. рудн. месторождений», 1959, 6, с. 121.

463. Шербина В. В., Шербаков Д. И. В сб.: Геология, поиски и разведка месторождений урана. Вып. 1. М., Госгеолтехиздат, 1955, с. 5.
464. Miller L. J. Econ. Geol., 1958, 53, p. 521.
465. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1959, № 1, с. 84
466. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. «Геохимия», 1960, 3, с. 241.
467. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1961, 2, с. 115.
468. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1963, 5, с. 514.
469. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. В сб.: Проблемы геохимии. М., Изд-во АН СССР, 1965, с. 158.
470. Рафальский Р. П. «Геохимия», 1963, 5, с. 512.
471. Мельников И. В. «Геол. рудн. месторождений», 1961, № 3, с. 28.
472. Холланд Г. Д. В кн.: Геохимия рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
473. Мак-Клейн Л., Балвинкель Е., Хюгинс Дж. В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Химия ядерного горючего, М., Госхимиздат, 1966, с. 59.
474. Pravidc V., Vranica M., Pucar Z. Тр. III Междунар. конф. по исп. атомн. энерг. в мирн. целях. Т. 11. Изд-во U. N., New York, 1965, с. 3704
475. Смольная Т. А., Прибытков П. В., Назаренко Н. Г. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Госатомиздат, 1963, с. 181.
476. Германов А. И. «Геохимия», 1965, 7, с. 834.
477. Мак-Келви В., Эверхарт Д., Гаррелс Р. В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1968, с. 426.
478. Злобин В. А. В сб.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. М., «Наука», 1970, с. 54.
479. Соколова Н. Т. «Геохимия», 1970, 11, с. 1335.
480. Соколова Н. Т., Моторина З. М., Успенский В. А., Умнова Е. Г., Кремнева М. А. «Геохимия», 1972, № 12, с. 110.
481. Котов Е. Н., Тимофеев А. В., Хотеев А. Д. В сб.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М., «Наука», 1970, с. 146.
482. Белова Л. Н., Тимофеев Е. В. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, 7, с. 39.
483. Казанцев В. В., Елоев Б. М. (устное сообщение).
484. Ферсман А. Е. Цвета минералов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936.
485. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. М., Изд-во иностр. лит., 1966.
486. Adler H. H. «Uranium exploration Geol.», IAEA, Vienna, 1970, p. 331.
487. Галкин Н. П., Щубин В. А., Крылов А. С. «Ж. неорган. химии», 1966 6, № 10, с. 2325.
488. Кузнецов А. Н. В сб.: Физико-химические основы производства чугуна. Свердловск, Металлургиздат, 1956, с. 80.
489. Власов В. Г., Козлов В. А. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, № 3, с. 660.
490. Островский И. А. Тр. И-та геол. рудн. мест. петр. минерал. и геохимии. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1956.
491. Рафальский Р. П., Осипов Б. С. «Геол. рудн. месторождений», 1967, 9, № 2, с. 4.
492. Рехарский В. И., Розбинская А. А., Мельников И. В., Яровая В. С. В кн.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970, с. 137.
493. Рехарский В. И., Плят Н. Д. «Геол. рудн. месторождений», 1967, 9, № 3, с. 16.
494. Мельников И. В. В сб.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 368.
495. Мишин И. В., Феодотьев К. М. В сб.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970, с. 102.
496. Пельмский Г. А., Кашпиров С. Н. «Геол. рудн. месторождений», 1962, 4, с. 77.
497. Пельмский Г. А. «Геол. рудн. месторождений», 1959, 6, с. 39.
498. Пельмский Г. А. В сб.: Геофизическая разведка. Вып. 11. М., Госполтехиздат, 1963, с. 65.

499. Альтер, Фoa, Маркус, Трокер. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, с. 199.
500. Барабошкин А. И., Каляев К. А. «Атомная энергия», 1968, 25, № 3, с. 193.
501. Гинзбург И. И., Ольшанский Я. И., Беляцкий В. В. Тр. И-та геол. рудн. мест. петр. минерал. и геохимии. Вып. 59. М., Изд-во АН СССР, 1961.
502. Keil K. N. *Ib. Mineral.*, 1933, 66A, S. 407.
503. Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во ЛГУ, 1967.
504. Бетехтин А. Г. В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 453.
505. Федорчук В. П. В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968, с. 544.
506. Шлыгин А. Е. В сб.: Метасоматическое изменение боковых пород и их роль в рудообразовании. М., «Недра», 1966, с. 37.
507. Баранов Э. Н., Григорян С. В. «Атомная энергия», 1966, 20, № 6, с. 498.
508. Кононов В. И. В сб.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М., ВИМС, 1968, с. 76.
509. Барсуков В. Л., Беляев Ю. И., Сергеева Э. И., Соколова Н. Т. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 8, с. 66.
510. Наумов Г. Б., Ачев Б. Н., Ермолаев Н. П. «Геол. рудн. месторождений», 1968, № 4, с. 29.
511. Германов А. И. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 290.
512. Керр П. Ф. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, с. 11.
513. Бетехтин А. Г. «Геол. рудн. месторождений», 1959, № 6, с. 124.
514. Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. 1. Изд. 3. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 214.
515. Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н. Текстуры и структуры руд. М., Госгеолтехиздат, 1958.
516. Чухров Ф. В. «Сов. геология», 1965, № 2, с. 3.
517. Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н. Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М., «Недра», 1964.
518. Черепанов В. А. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1951, 86, № 3, с. 214.
519. Григорьев Д. П. «Природа», 1949, 3, с. 59.
520. Бродин Б. В. «Тр. Минералог. музея АН СССР», 1961, вып. 11, с. 157.
521. Мозгова Н. Н. В сб.: Онтогенические методы изучения минералов. М., «Наука», 1970, с. 98.
522. Gruner J. *Econ. Geol.*, 1933, 28, p. 773.
523. Keit H. D., Padden F. J. *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, p. 1—1270, p. 2—1286.
524. Щербина В. В., Наумов Г. Б. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139.
525. Muto T., Tsuboya T., Yokosawa N., Murase T. *J. Nucl. Mat.*, 1971, 38, N 3, p. 267.
526. Икорникова Н. Ю. В сб.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968, с. 11.
527. Рехарская В. М. «Атомная энергия», 1971, 31, вып. 1, с. 61.
528. Рафальский Р. П., Власов А. Д. В сб.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Госатомиздат, 1963, с. 189.
529. Курильчикова Г. Е., Барсуков В. Л. «Геохимия», 1970, № 1, с. 35.
530. Чернов А. А., Любов Б. Я. В сб.: Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, с. 11.
531. Кузнецов В. А. В сб.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., «Наука», 1968, с. 77.
532. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. «Геохимия», 1969, 2, с. 131.

533. Linages E., Toubes R. O. Цит. по РЖ «Геология», 1963, ЗВ127.
534. Бородин С. А. В сб.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 91.
535. Рогова В. П., Никитин А. А., Наумов Г. Б. Тезисы докладов Междунар. геохим. конгресса. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1971, с. 377.
536. Канурков Г. Списание на Болгарско геологическо дружество. 1968, 29, кн. 3, с. 309.
537. Коржинский Д. С. Сб.: Проблемы генезиса руд. МГК, XXII, сессия. Докл. сов. геол. Проблема 5. М., «Недра», 1964, с. 9.
538. Коржинский Д. С. В сб.: Конференция «Проблемы постмагматического рудообразования». Т. 2. Прага. Изд-во АН ЧССР, 1965, с. 305.
539. Омеляненко Б. И. В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 275.
540. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. «Атомная энергия», 1959, 7, вып. 4, с. 333.
541. Gruner J. W. US A. E. C. Ann. Report, 1951—1952, RMO, 983.
542. Белюстин А. А. В сб.: Рост кристаллов. Вып. IV. М., «Наука», 1964, с. 10.
543. Хитаров Н. И. «Геохимия», 1967, № 9, с. 1130.
544. Котельников Г. Н. «Атомная энергия», 1970, 29, вып. 5, с. 382.
545. Kraus M. Sonderabdruck aus «Bergbau u. Hutte», Wien, 1916, No. 1—10.
546. Hoiles K. G. Canad. Min. J., 1953, 74, No. 5.
547. Белюстин А. В., Рогачева Э. Д. В сб.: Рост кристаллов. Вып. IV. М., «Наука», 1964, с. 5.
548. Бунь Б., Зогович Б. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, с. 22.
549. Zogovic V. «Recovery Uranium». IAEA, Vienna, 1971, 287.
550. Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Госатомиздат, 1963.
551. Спицин В. И., Зимаков И. Е., Добросельская Н. П. В сб.: Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, с. 212.
552. Наумов Г. Б. В кн.: Тр. 6-го совещ. по экспериментальной минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 88.
553. Байков А. А. Избр. труды. М., Металлургиздат, 1961, с. 35.
554. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Свердловск, Metallurgizdat, 1962.
555. Рафальский Р. П., Власов А. Д., Кудинова К. Ф. «Атомная энергия», 1962, 13, вып. 2, с. 181.
556. Сирота Н. Н. «Ж. техн. физ.», 1948, 18, с. 1136.
557. Klemm D. D. N. Jb. Miner. Abh. 1962, 97, № 3, S. 337.
558. Капустинский А. Ф. В сб.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 37.
559. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
560. Маллинз В., Секерка В. В сб.: Проблемы роста кристаллов. М., «Мир», 1968, с. 89.
561. Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. «Атомная энергия», 1966, 21, вып. 6, с. 483.
562. Сузуки Т. В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М., «Наука», 1971, с. 64.
563. Прохоров В. Г. Геохимические особенности пород, руд и минералов-индикаторов колчеданных месторождений. М., «Наука», 1970.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Часть первая

УРАНОВАЯ СМОЛЯНАЯ РУДА: НАСТУРАН И КОФФИНИТ

Глава 1. <i>Урановая смоляная руда</i>	5
Основные компоненты	5
Форма рудных скоплений	7
Парагенезис настурана и коффинита	13
Глава 2. <i>Эндогенные окислы и силикаты урана</i>	20
Развитие представлений о природе настурана	20
Основные сведения о коффините	27
Псевдоморфозы по коффиниту	34

Часть вторая

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОКИСЛАХ УРАНА

Глава 3. <i>Синтетические окислы урана</i>	42
Трехокись урана UO_3	42
Захись-окись урана U_2O_8	42
Окислы урана типа U_5O_{13}	49
Пятиокись (полупятиокись) урана U_2O_5	50
Тетрагональные окислы типа U_3O_7	51
β -Фаза — окисел урана U_4O_9	55
Кубические окислы UO_{2+x}	56
Глава 4. <i>Восстановление окислов урана</i>	60
Ступенчатость восстановления окислов урана	60
Восстановление компактной U_3O_8	62
Эндотаксия превращений $U_3O_8 \rightleftharpoons UO_{2+x}$	65
Глава 5. <i>Окисление окислов урана</i>	67
Диффузия кислорода в решетку UO_2	67
Поведение урана при окислении	69
Окисление и размеры частиц	71
Механизм превращений	73
Окисление и радиоактивный распад (автоокисление)	74
Глава 6. <i>Фазовые превращения в природных окислах</i>	75
Метамиктность и разупорядоченность	76
Термография настурана и уранинита	80
Восстановление настурана и уранинита водородом	89

Глава 7. Классификация окислов урана	91
Бертоллиды и дальтониды	91
Изменение состава и параметра решетки	95

Часть третья.

ОНТОГЕНЕЗИС НАСУРАНА

Глава 8. Зарождение сферокристаллов	102
Механизм зарождения сферокристаллов	102
Центры зарождения сферолитов настурана	105
Расщепление кристаллов уранинита	108
Форма и строение кубических зародышей сферолитов	112
Эволюция кристаллографических форм	116
Зародыши сферокристаллов настурана в сопровождающих минералах	118
Глава 9. Рост сферокристаллов и сферолитов настурана	121
Сферокристалл и включения	121
Рост волокон	122
Расщепление волокон	125
Абсолютная и относительная скорости роста	128
Сфероидолиты	129
Унаследованные формы	131
Сферокристаллические сферолиты	132
Совместный рост сферокристаллов двух минералов	134
Совместный рост сферокристаллов с кристаллами	137
Полиминеральные сферолиты и сфероидолиты	139
Бластосферокристаллы и метасферокристаллы	142
Глава 10. Сферолитовые агрегаты настурана	144
Сферолитовые корки	144
Влияние силы тяжести	148
Одновременный рост кристаллов и почковидных корок	151
Сфероидолитовые дендритные агрегаты	153
Сферолитовые корки уранинита	154
Метасоматические конкреции	156
Глава 11. Фазовые превращения и перекристаллизация	159
Законсервированные зародыши и дендриты	160
Признаки восстановления окислов	160
Концентрическая зональность сферокристаллов и сферолитов	164
Фигуры диффузионного окисления	167
Признаки метамиктного состояния	169
Перекристаллизация в псевдосферолитах уранинита	172
Коффинит и фазовые превращения	174
Глава 12. Замещение и растворение сферолитов настурана	175
Влияние состава окружающих минералов	176
Состояние окружающих минералов	176
Дефекты сферокристаллов и метасоматоз	177
Замещение и вытеснение	178
Растворение сферолитов	180
Дезинтеграция и диспергирование	181
Регенерация в сферолитах	182

Часть четвертая

ВОПРОСЫ ФИЛОГЕНЕЗИСА НАСТУРАНА

Глава 13. Перенос и осаждение урана в растворе	185
Эволюция карбонатно-смолкковой минерализации	185
Ураноносные растворы	189
Природные восстановители	192
Электрические явления	195
Локализация зарождения	196
Глава 14. Образование твердой фазы в растворе	199
Условия кристаллизационного роста	199
Образование твердых частиц (осадков) UO_{2+x}	202
Роль воды в образовании настуранов	203
Роль температуры в эволюции природных окислов урана	205
Влияние pH раствора на состав твердой фазы	209
Автокатализ при осаждении UO_{2+x}	211
Глава 15. Метастабильные окислы урана и образование настурана	214
Восстановление окислов урана в растворе	214
Образование кубической U_5O_{13}	216
Зарождение и фазовые превращения	218
Полупроводники как катализаторы восстановления	220
Литература	222

ЮРИЙ МАКСИМОВИЧ ДЫМКОВ

ПРИРОДА УРАНОВОЙ
СМОЛЯНОЙ РУДЫ

Вопросы генетической минералогии

Редактор Г. М. Пчелинцева

Художественный редактор А. Т. Кирьянов

Переплет художника И. Д. Богачева

Технический редактор Е. И. Мазель

Корректор О. Р. Харламова

Сдано в набор 26/VI 1973 г. Подписано к печати 10/VIII 1973 г. Т-08680 Формат 60×90¹/₁₆
Бумага типографская № 1 Усл. печ. л. 15+1,5 л. вклейка Уч.-изд. л. 17,54 с вкл.

Тираж 1050 экз. Зак. изд. 69244 Зак. тип. 259 Цена 1 р. 91 к.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

Из. 91к.

803

АТОМИЗДАТ 1978