



УДК 549.514.87

© 2008

А. А. Вальтер, А. И. Писанский

## О природе кальцийсодержащего уранинита

(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

*The investigation of calcium-bearing uraninite from ores of the Severinskoe deposit of albitite-uranium formation of the central part of the Ukrainian shield is performed. On the electron microscopy level of investigation, the mineral is homogeneous and has the stoichiometric atomic ratio, Ca : U = 1 : 2. The powder diffraction pattern is the same as that for uraninite with  $a_0 = 0.537(\pm 0.001)$  nm. The identity of the mineral with artificial compound  $\text{CaU}_2\text{O}_6$  with the fluorite-type structure is assumed.*

Кальцийсодержащая разновидность уранинита впервые установлена Е. В. Копченовой с соавторами [1] в рудах Северинского и некоторых других месторождений урана альбититовой формации центральной части Украинского щита. Этот минерал является поздним для руд и характеризуется тонкокristаллическим строением; имеет уранинитовую структуру с меньшими размерами элементарной ячейки. Кальцийсодержащий уранинит характерен для верхних горизонтов месторождений, однако встречается и до глубины 1000 м от поверхности. Данные о строении физико-химической системы  $\text{CaO}-\text{UO}_3$  [2, 3] свидетельствуют о наличии в ней соединения  $\text{CaU}_2\text{O}_6$  (со структурой флюорита), изоструктурного с уранинитом и характеризующегося постоянной ячейки  $a_0 \approx 0,537$  нм, т. е. такой же, как у кальцийсодержащего уранинита, описанного в работе [1].

В рудах месторождений Центрально-Украинской урановой провинции было установлено широкое распространение явления радиоактивного неравновесия [4], возникновение которого можно датировать геологически недавним временем (около 100 тыс. лет назад). В одной из проб Северинского месторождения (образец № 12/326 — шахта РЕ-3, горизонт 550 м, штрек 9, репер 64, рудное тело 6Б-II) встречен минерал, который отвечает по составу и свойствам кальциевому ураниниту [1], оказавшемуся для этого образца одним из главных носителей урана и неравновесных отношений изотопов в цепочках распада  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ . Более детально обнаруженный минерал был нами изучен, в частности, с целью возможного соответствия его соединению постоянного состава  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ .

Кальцийсодержащий уранинит образует прожилки в альбитите. Минерал развит вдоль сколов разных направлений и слагает пленки толщиной от 1 до  $\sim 100$  мкм вдоль поверхности альбитовых кристаллов и по трещинкам в них. Встречаются пленочные ростки Са-уранинита в альбите вдоль систем трещин спайности (рис. 1, 2).

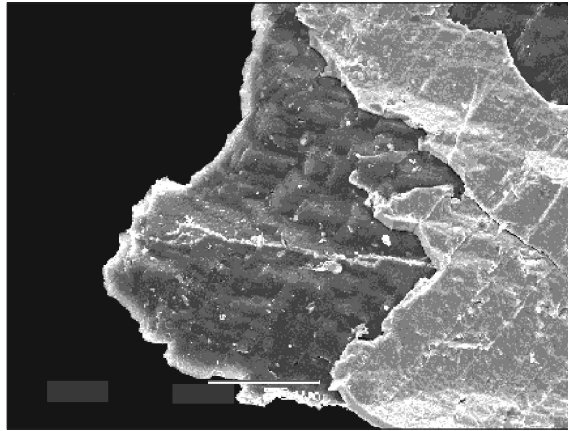


Рис. 1. Пленка Са-уранинита (светлое) на поверхности альбита (серое). Перпендикулярно к плоскости выходит тонкий прожилок Са-уранинита, преимущественно глобулярного строения. Сканирующий электронный микроскоп-микроанализатор JSM 6060 LA, снято в отраженных электронах, аналитик Д. П. Деменко. Масштабная линейка — 50 мкм

Минерал иногда ассоциирует с Са-болтвудитом, который часто находится между альбитом и уранинитом. Ассоциирует также с тонкими зернами кальцита и смектита. Свежие сколы по толщине прожилков блестящие, черные, с алмазным блеском. Поверхность пленок обычно матовая из-за скоплений глобул уранинита, развивающихся на контакте с альбитом и слагающими самые тонкие прожилки (см. рис. 2). Пленки легко раскалываются, образуя преимущественно частицы прямоугольных очертаний. Эти частицы были проанализированы методом электронного зонда с кристаллическими детекторами (прибор SX-50). Всего было сделано (аналитик В. М. Верещака) 18 определений. Среднее соотношение атомных количеств Са : U (1,0 : 0,5) составило  $1 \pm 0,02$  при разбросе значения этой величины 0,91–1,09. В качестве эталонов использовали чистый кальцит и металлический уран.

Иных катионов, кроме урана и кальция, в зернах уранинита обнаружено не было. Результаты определений состава Са-уранинита в сростках при помощи энергодисперсионного анализатора (прибор JSM 6060 LA, аналитик Д. П. Деменко) показали атомное соотношение Са : U (1,0 : 0,5) в среднем для 6 определений  $1,01 \pm 0,1$ . Присутствовали также около 1% Na, 0,01 — 0,77% Pb и в двух из шести образцов 0,25% V. В анализах работы [1], выполненных химическим методом для относительно крупных образцов, соотношение Са : U (1,0 : 0,5) заметно выше (в среднем 1,3). Присутствуют редкие земли (до 1%), примесь алюминия, железа, кремнезема (2,1–5,7%) и свинца (1–4%). Вероятно, это связано с примесью карбоната и силикатных минералов.

Контуры распределения концентраций урана и кальция во всех исследованных нами зернах совпадают (рис. 3), что свидетельствует о принадлежности этих элементов к одному и тому же минеральному носителю.

Соотношение атомных количеств Са : U примерно 1 : 2 наблюдается и в глобулах. В их анализах обычно присутствует примесь элементов альбитовой подложки. И для глобул контуры распространения кальция и урана совпадают.

Очень тонкозернистое строение Са-уранинита подтверждается тем фактом, что от порошка и целых частиц размером в десятые доли миллиметра получены при съемке по методу Дебая примерно одинаковые рентгенограммы со сплошными несколько уширенными линиями (табл. 1).

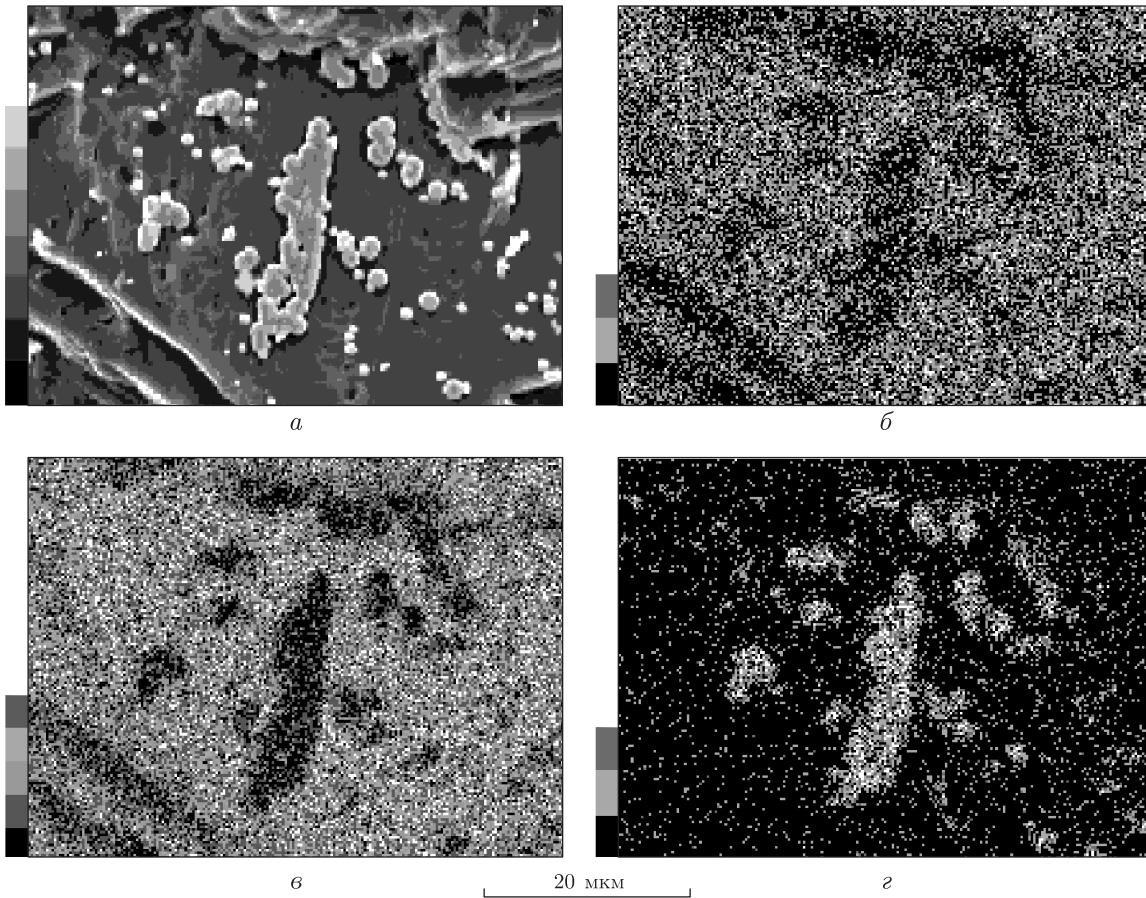


Рис. 2. Прожилочек Са-уранинита глобулярного строения по трещинке в альбите (*a*). Показано распределение элементов: *б* — Al, *в* — Si, *г* — U. (См. также подрисуночную подпись к рис. 1.)

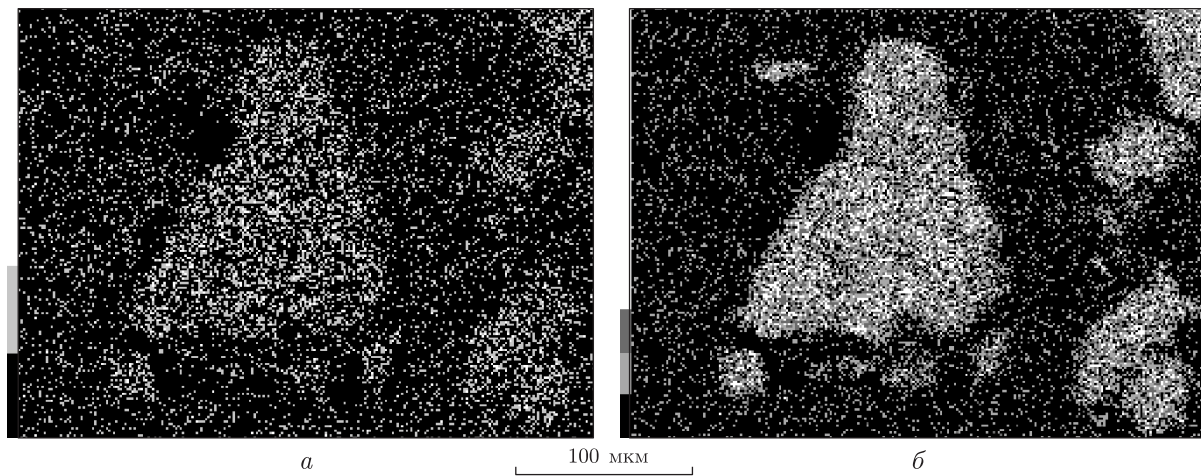


Рис. 3. Контур распределения кальция (*a*) и урана (*б*) в частице Са-уранинита. Масштаб 100 мкм. (См. также подрисуночную подпись к рис. 1.)

Таблица 1. Результаты расчета и расшифровки дебаеграммы Са-уранинита

№	$\Theta_{Cu_{K\alpha}}$ , град	$I$	$d/n$ , нм	Отнесение линий
1	13,20	1	0,338	111 $\beta$
2	14,40	10	0,310	111
3	16,80	5	0,267	200
4	21,60	1	0,2094	220 $\beta$
5	24,00	7	0,1895	220
6	25,55	1	0,1787	311 $\beta$
7	28,30	6	0,1626	311
8	29,85	1	0,1549	222
9	35,00	1	0,1344	400
10	38,90	1	0,1228	331, 420
11	40,05	1	0,1198	420
12	44,60	1	0,1098	422
13	48,15	1	0,1035	333

Примечание. Камера РКД-57,3 мм,  $Cu_{K\alpha}$  +  $\beta$ -излучение. Аналитик А. И. Писанский.

Параметр элементарной ячейки Са-уранинита равен  $(0,537 \pm 0,001)$  нм.

Описанный Са-уранинит является поздним минералом урановых руд, что хорошо видно из соотношений с другими минералами. Его возраст может быть грубо оценен, если принять весь свинец как радиогенный, из соотношения атомных содержаний свинца и урана в интервале от 50 до 800 млн лет.

Эффективный возраст выноса промежуточных продуктов распада может быть оценен [4] в 85 тыс. лет.

Полученные предварительные результаты свидетельствуют о том, что изученный Са-уранинит, по-видимому, вполне может быть ранее неизвестным в природе соединением постоянного состава  $CaU_2O_6$  со структурой флюорита, идентичным искусственно полученному [2, 3]. Для более точного заключения необходимы дополнительные структурные исследования.

Авторы выражают благодарность Д. П. Деменко и В. М. Верещаке за электронно-микроскопические исследования.

1. Копченова Е. В., Авдонин Ф. С., Дубинчук В. Т., Сидоренко Г. А. О кальцийсодержащей разновидности уранинита // Материалы по геологии урановых месторождений. Ураноносность Украины. Информ. сборник № 68. – Москва: ВИМС, 1981. – С. 62–69.
2. Березникова И. А., Ипполитова Е. А., Симанов Ю. П., Ковба Л. М. Безводные уранаты кальция // Исследования в области химии урана / Под ред. В. И. Спицына. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1961. – С. 151–153.
3. Система СаО–UO<sub>3</sub> // Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5; Ч. 5. Под ред. Р. Г. Гребенщикова. – Ленинград: Наука, 1991. – С. 141–143.
4. Valter A. A., Dikiy N. P., Dovbnya A. N. et al. The effect of mineral content of ancient uranium ores of Ukraine on the degree of its deviation from radioactive equilibrium // Probl. Atomic Sci. and Technol. – 2007. – No 5. – P. 69–76.

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы

Поступило в редакцию 04.02.2008