

## КОКОНИНОИТ И РОДСТВЕННЫЕ АЛЮМО-УРАНИЛ-ФОСФАТЫ

О.А. Дойникова

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

Г.А. Сидоренко

*ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва; vims@df.ru*

Изучение урановых руд в зоне гипергенеза с использованием аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ), привело к новым находкам Al-уранил-фосфата кокониноита. Три его разновидности найдены в нижних горизонтах зоны окисления уран-ванадиевых месторождений в черных сланцах (Кызылкум). В результате их кристаллохимического изучения определены параметрические значения элементарной ячейки минерала. Их сравнение с характеристиками уже известных Al-уранил-фосфатов фурунгита и мороита, позволяет предложить возможность объединения всех названных минералов в единую группу (Al, Fe)-уранил-сульфосфатов. По сходству дифракционных данных для минералов этой группы предлагается единый структурный тип элементарной ячейки и общая формула состава:  $A_n(UO_2)_2B_n(OH)_2 \cdot nH_2O$ , где  $A = Fe, Al, Cr$ ;  $B = PO_4, SO_4$ ;  $n = 8 \div 22$ . Минералы формируются в зоне окисления, обедненной ураном, что отражается в их кристаллохимической формуле, где соотношение  $(UO_2):(PO_4) < 1$ . В статье 4 таблицы, 1 рисунок и список литературы из 16 наименований

Изучение минерального состава зоны окисления уран-ванадиевых месторождений в черных сланцах Кызылкума привело к новым находкам фосфата шестивалентного урана ( $U^{6+}$ ) кокониноита (Белова и др., 1993). Этому предшествовало многолетнее (с конца 70-х гг.) исследование дисперсной урановой минерализации методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ). Изучались урановорудные образцы зон окисления различных месторождений бывшего Союза, которые представлены преимущественно рыхлым радиоактивным веществом. Эти дисперсные выделения урановых минералов сложны для изучения традиционными методами минералогии по причине многофазности образцов. Диагностика урановых фаз в таких полиминеральных порошках осуществлялась высоко локальными методами АПЭМ, основанными на методе дифракции электронов (SAED). Для диагностики и кристаллохимического исследования (определение параметров элементарной ячейки и состава) использовался электронный микроскоп JEM-100C (ЭДС Keveх; гониометр: поворот  $180^\circ$ , наклон  $\pm 60^\circ$ ).

Кристаллохимическое исследование кокониноита, а также анализ опубликованных литературных данных о других Al-уранил-фосфатах – фурунгите и мороите – позволили обнаружить сходство этих минералов, как по условиям образования, так и по дифракционным характеристикам. Выводы с предположением о существовании новой минеральной группы были опубликованы в кратком сообщении (Belova *et al.*, 1994). Данная статья посвящена развернутому обсуждению этого вопроса.

Что объединяет в одну группу названные минералы? Известно, что современные классификации минералов учитывают не только их состав, но и кристаллическую структуру, что ведет к кристаллохимической классификации. Ранее для минералов уранила было показано (Сидоренко, 1978), что тип их кристаллической постройки определяется прежде всего соотношением ионов уранила  $(UO_2)^{2+}$  и аниона ( $SiO_2, PO_4, AsO_4$  и т.д.), содержащихся в их составе. Так в группе фосфатов и арсенатов при соотношении  $(UO_2):(AsO_4) > 1$  формируется слоистая кристаллическая структура типа фосфуранилита, при соотношении 1:1 – структура урановых слюдок (с их политипами и гомеотипами) метаотенита-метаторбернита. При соотношении менее единицы формируется своеобразный малоизученный структурный тип, долгое время представленный лишь парсонситом и его As-аналогом (сюда же отнесены малоизученные ульрихит и вальпургит). Их катионный состав представлен только Pb, а соотношение  $(UO_2):[(As,P)O_4] = 0.5$ . Аналогичное соотношение  $(UO_2):(PO_4) < 1$  характерно и для минералов с иным катионным составом (Al, Fe, Cr), которые рассматриваются далее.

Информация о кокониноите, фурунгите и мороите была в свое время опубликована, однако каждый из них рассматривался обособленно в минеральном сообществе. В современных справочниках (Fleisher, Mandarino, 1991; Минералогические таблицы, 1981) эти минералы представлены как независимые, с различной симметрией. Изучение новых минеральных находок заставило нас обратить внимание на близкие оптические свойства этих минералов и сходные условия их нахождения. Авторские кристаллохимические ис-

следования кокониноита и доказательства подобия элементарных ячеек всех перечисленных минералов явились основой для дальнейшего объединения разрозненных минералов в единую группу (Al, Fe)-уранил-сульфофосфатов.

### Кокониноит, *kokoninoite* – $\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Это первый, ранее других открытый представитель рассматриваемой группы минералов, который в настоящее время в результате наших исследований наиболее изучен по сравнению с фуронгитом и мороитом. В 1966 г. Э. Янг с соавторами (Young *et al.*, 1966) опубликовал данные о новом минерале – кокониноите. Это была вторая находка алюмо-уранил-фосфата после открытого в 1951 году сабугалита  $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  – типичной урановой слюдки. Кокониноит – алюмо-уранил-сульфофосфат, оптически принципиально отличный от урановых слюдок, как это можно видеть из его свойств, приведенных в таблице 1. Минерал представлен в нескольких проявлениях на разных урановых месторождениях США. До настоящего времени в печати не было каких-либо сведений о последующих находках кокониноита помимо наших.

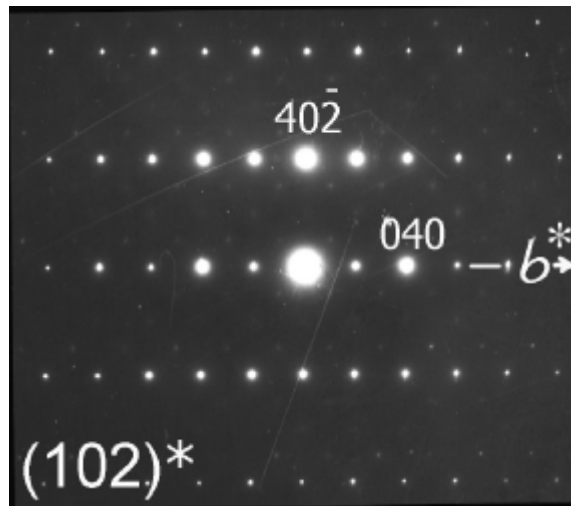
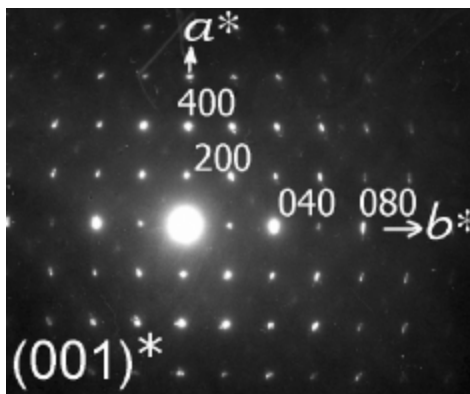
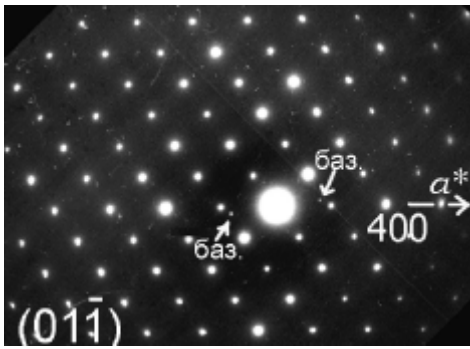
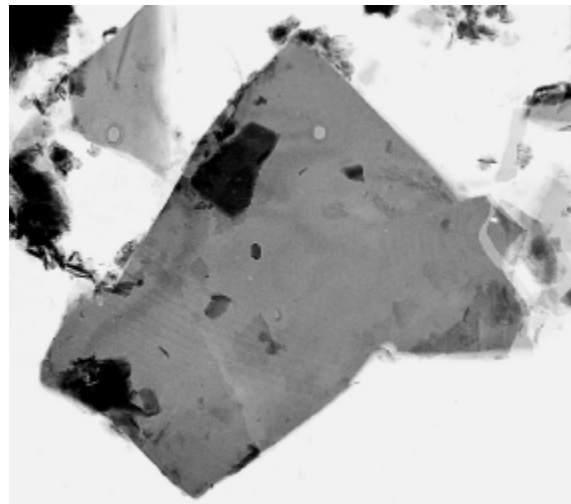
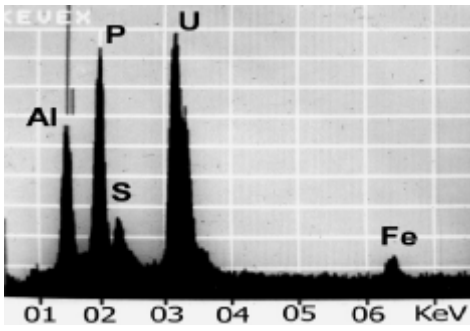
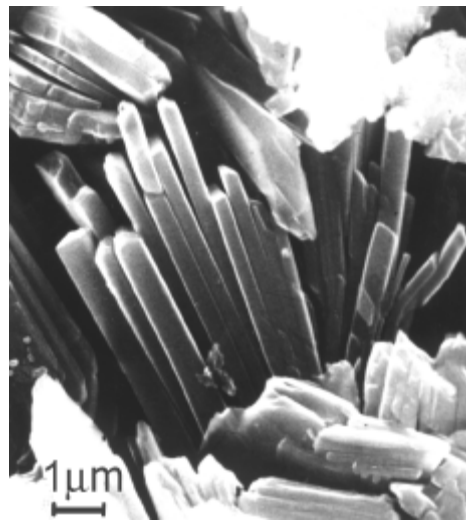
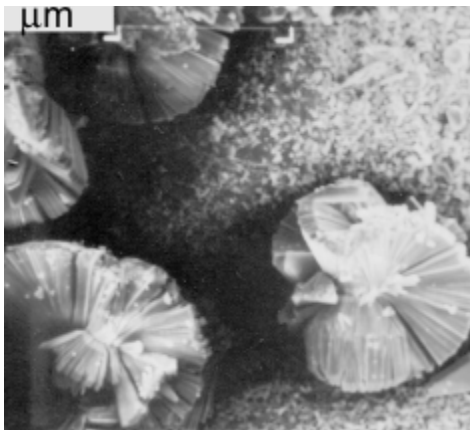
Кокониноит проявлен в зоне окисления урановых месторождений песчаникового типа в триасовых отложениях плато Колорадо в ассоциации с гипсом, ярозитом, лимонитом, углефицированной древесиной. В сходных геологических условиях кокониноит был обнаружен в рудниках округа Коконино, Аризона.

В середине 80-х годов при изучении вещественного состава руд уран-ванадиевых месторождений Косчека и Джантуар в черносланцевой формации Кызылкума были ис-

Таблица 1. Диагностические свойства минералов группы кокониноита (алюмо-уранил-сульфофосфаты)

Свойства	КОКОНИНОИТ		ФУРОНГИТ		МОРОИТ
	Аризона <sup>1</sup>	Кызылкум <sup>2</sup>	Фурунг <sup>3</sup>	Кобокобо <sup>4</sup>	Кобокобо <sup>5</sup>
Форма кристаллов	Планковидные, пластинчатые	тонкие пластинки	таблитчатые	пластинчатые	пачки пластинок, листочки
Оптические константы:	оливково-зеленый				
$n_g$	1.590	1.590	1.570	1.566	1.558
$n_m$	1.585	1.569	1.564	1.558	1.552
$n_p$	1.550	1.548	1.543	1.538	1.540
2V	40 (–)	(–)	65-80 (–)	64 (–)	70 (–)
Цвет	желтовато – кремевый	оливково-зеленый, зеленовато-желтый, кремовый, палевый	ярко-желтый, лимонно-желтый	бледно-желтый, палевый	яркий зеленовато-желтый
Блеск	стеклянный	стеклянный	стеклянный	стеклянный	стеклянный
Плотность	2.7 <sub>изм.</sub> 2.68 <sub>выч.</sub>	2.75 <sub>выч.</sub>	2.82-2.9 <sub>изм.</sub> 2.848 <sub>выч.</sub>	3 <sub>изм.</sub> 2.75 <sub>выч.</sub>	2.64 <sub>изм.</sub> 2.61 <sub>выч.</sub>
Твердость	мягкий	мягкий	–	хрупкий	–
Спайность	совершенная по (001)	(001) - весьма совершенная	весьма совершенная и совершенная	совершенная	совершенная по (001)
Флюоресценция в УФ	–	–	сильная желто-зеленая	слабая бледно-зеленая	сильная зеленая
Плеохроизм	$\alpha$ – бесцветный $\beta = \gamma = \text{св.}$ -желтый	слабый	в желтых тонах	–	дихроизм до бесцветного
Сингония	моноклинная (?)	моноклинная	триклинная	триклинная	моноклинная

Примечание: 1 - Young *et al.*, 1966; 2 - авторские данные; 3 - Hunan team, 1976; 4 - Deliens, Piret, 1977; 1985; 5 - Deliens, Piret, 1977; 1985.



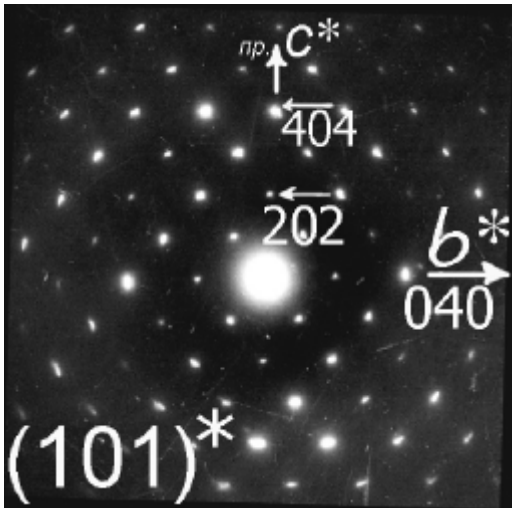
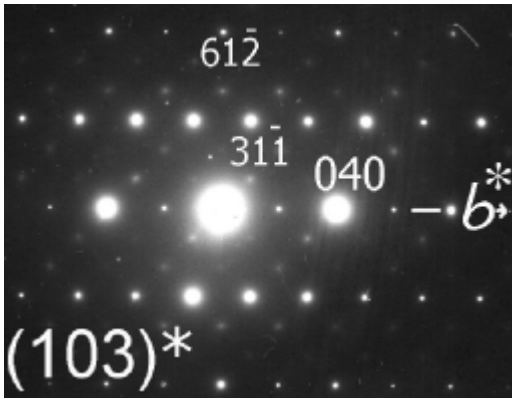


Рис. 1. Кокониноит. Выделения пластинчатых микрокристаллов в форме микросферолитов и агрегатов, SEM-изображение во вторичных электронах (а,б); изображение на просвет пластинки размером 2х3,5 мкм (на врезке) и EDS-спектр состава (с), электронограмма с базальными рефлексами 001 (d), серия электронограмм с общей осью b\* (e,f,g,h)

следованы мельчайшие зеленые сферолиты кокониноита. В образцах из месторождения Косчека, кроме зеленого, был изучен зеленовато-желтый минерал, любезно предоставленный нам минералогом Краснохолмского ПГО Л.И. Лизоркиной, диагностированный ею как кокониноит. Позднее в этом же образце установлена и изучена новая чисто Al разновидность кокониноита кремового цвета (Белова и др., 1996). Крайне малые количества материала во всех наших находках позволили провести только оптические и электронно-микроскопические исследования; лишь Al разновидность была изучена химическим анализом. Во всех случаях кокониноит обнаружен в участках зоны окисления уранового месторождения среди многообразного про-

Таблица 2. Данные рентгеновской дифрактометрии кокониноита из Кызылкума

I	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>высл.</sub> , Å	hkl	I	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>высл.</sub> , Å	hkl
10	11.02	11.02	002	<1	3.78	3.82	310
0.5	8.94	8.84	-111	1	3.72	3.71	-133
0.5	8.75	8.80	110	1.5	3.687	3.67	006
–	7.85	7.71	-112	0.5 ш	3.58	3.58	204
<1ш	7.55	7.64	111	<0.5	3.44	3.47	223
–	6.50	6.49	020	1	3.368	3.38	-315
<0.5	6.26	6.27	112	2.3	3.336	3.34	312
<0.5	6.16	6.22	021	1.4 дв	3.251	3.24	040
<1	5.96	6.04	-202	1	3.14	3.13	-224
1	5.86	5.99	200	0.5 ш	3.07	3.06	313
3.5	5.512	5.51	004	1	3.010	3.02	-404
1	4.935	4.86	023		2.996	2.99	400
<0.5	4.82	4.79	204	<1	2.977	2.97	043
1.1	4.521	4.50	-221	<0.5 ш	2.91	2.93	330
<1	4.41	4.40	220	<1	2.842	2.85	240
1.1	4.256	4.28	114	1	2.806	2.81	-422
<0.5	4.12	4.15	221	<1	2.769	2.79	044
0.5ш	4.06	4.07	131	<1	2.758	2.76	008
1 ш	3.994	4.07	130	<0.5	2.72	2.72	-420
		3.96	-312				
1 дв	3.93	3.94	131	0.5 ш	2.642	2.64	425
		3.93	132				
1	3.86	3.86	-224				

Примечание: ш – широкая линия; дв – двойная линия

явления различных минералов уранила и, в первую очередь, фосфатов и ванадатов.

По данным Э. Янга (Young *et al.*, 1966), минерал встречается в виде корочек толщиной не более 1 мм на гипсе; образует агрегаты микрокристаллических пластинчатых зерен размером от 6 до 20 мкм. В наших находках (Белова и др., 1993; Belova *et al.*, 1994) минерал встречается в виде мельчайших сферолитов, не более 0.2 мм в поперечнике; плотных корочек и налетов. По цвету выделены три разновидности минерала: оливково-зеленая, зеленовато-желтая, кремовая; каждая детально изучена методами АПЭМ. Оптические константы и физические свойства для разных находок приведены в таблице 1. Для самой светлой кремовой разновидности N = 1.549–1.556; более точному определению оптических данных препятствовал крайне мелкий размер частиц.

**Кристаллохимические характеристики**

Первооткрыватели кокониноита (Young *et al.*, 1966) привели представительные данные порошковой рентгенографии: набор измеренных межплоскостных расстояний d/n

\* в отечественной геологии используется термин – черневая урановая руда

Таблица 3. Данные рентгеновской дифрактометрии кокониноита из Аризоны

Young <i>et al.</i> , 1966		Наши данные	
I / I <sub>0</sub>	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>выч.</sub> , Å	hkl
100	11.05	11.05	002
8	8.66	8.83	-111
3	8.40	8.78	-110
8	7.66	7.72	-112
3	7.28	7.62	111
оч. сл.	6.52	6.48	028
2	6.24	6.22	
6/22	021		
3	5.91	5.97	200
18	5.61	5.59	022
42	5.52	5.52	004
9	5.02	5.13	113
14	4.59	4.71	202
3	4.497	4.49	-221
10	4.31	4.39	220
2	4.21	4.20	024
4	4.17	4.14	221
7	4.05	4.06	130
3	3.96	3.95	-312
6	3.91	3.93	131
5	3.82	3.81	222
7	3.77	3.80	310
12	3.70	3.68	006
2	3.46	3.46	223
5	3.39	3.38	-315
22	3.30	3.24	040
6	3.18	3.20	026
3 ш	3.12	3.12	-402
сл.	3.04	3.05	313
		3.01	-404
5	3.00	2.99	400
7	2.84	2.84	-208
4	2.80	2.79	044
оч. сл.	2.77	2.76	008
7	2.67	2.67	242
3 ш	2.56	2.57	226
3	2.50 и др.	—	—

из 80 рефлексов для трех образцов в естественном полноводном (стабильном) состоянии. Попытки индирования рефлексов были безуспешными; минерал предположительно был отнесен к моноклинной сингонии.

С целью определения неизвестных ранее параметров моноклинной ячейки этого мно-

говодного Al, Fe-уранил-сульфофосфата нами использованы данные электронной дифракции (базисные рефлексы  $hk0$ ) и данные порошковой рентгенографии (базальные  $00l$  рефлексы). Здесь необходимо подчеркнуть, что для изучения слоистых U минералов с межслоевой водой необходимо применять сочетание электронной дифракции с рентгеновской из-за удаления межслоевой воды в вакууме прибора. Наше изучение кокониноита АПЭМ-методами (SAED + EDS-анализ отдельных частиц) позволило установить моноклинную симметрию минерала, рассчитать параметры элементарной ячейки и определить его состав. По данным электронной микроскопии микросферолиты зеленой разновидности состоят из отдельных пластинчатых кристаллов (рис. 1a,b). В суспензионном препарате кокониноит представлен тонкими пластинчатыми частицами (рис. 1c), демонстрирующими совершенную спайность минерала по (001). Точечные картины микродифракции от пластинчатых частиц характеризуют монокристалл. Серия электронограмм, полученная при повороте микромонокристалла вокруг оси  $b^*$  (рис. 1d-i), позволила определить параметры ячейки кокониноита в вакууме электронного микроскопа:  $a = 12.45(6)$ ,  $b = 12.96(3)$ ,  $c = 17.22(5)$  Å,  $\beta = 105.7^\circ$  (уточнение МНК по 19 рефлексам,  $R_f = 0.6$ ). Пространственная группа  $C2/c$ ,  $Cc$ . Полученное от загиба частиц базальное расстояние  $d_{002}^{3\lambda} = 8.34$  Å уменьшено по сравнению с данными рентгеновской дифракции:  $d_{002}^{\text{рентг.}} = 11.02$  Å, что свидетельствует о его сжатии в вакууме, вероятнее всего, в результате частичного обезвоживания.

С учетом слоистости структуры, ярко выраженной в совершенной спайности, а также многоводности минерального состава, расчет параметров неизмененного (полноводного) кокониноита был проведен по аналогии со слоистыми силикатами. Аналогия заключается в предположении, что при обезвоживании в вакууме изменение структуры выражается лишь в сжатии межслоевых промежутков, а базисные параметры  $a$  и  $b$  остаются неизменными в плоскости слоя. Для определения базальных расстояний кокониноита в естественном полноводном состоянии была проведена съемка ориентированного препарата на рентгеновском дифрактометре (со специальным уточнением в малоугловом диапазоне). Получено 4 порядка базальных отражений ( $d$ Å;  $hkl$ ;  $l$ ): 11.02 (002)10, 5.512(004)3.5, 3.678(006)1, 2.76(008)0.5. Индирование рефлексов рентгеновских порошкограмм исследуемого кокониноита проведено на

основе этих базальных расстояний и базисных параметров, полученных методом микродифракции электронов (табл. 2). Параметры моноклинной элементарной ячейки коконинита (при уточнении МНК по 50 рефлексам,  $R=0.85$ ) приведены в таблице (табл. 4), пространственная группа  $C2/c$ ,  $Cc$ .

На основе полученных данных нами проведено индифференцирование набора межплоскостных расстояний коконинита, приведенных первооткрывателями (Young *et al.*, 1966) – таблица 3, и рассчитаны параметры моноклинной элементарной ячейки (табл. 4) для минерала первой находки из Аризоны (МНК по 29 рефлексам,  $R=1.1$ ).

Химический состав был определен методами качественного и полуколичественного спектрального анализа; предложена формула:  $Fe_2Al_2(UO_2)_2(PO_4)_4SO_4(OH)_2 \cdot 20H_2O$  (Young *et al.*, 1966). Поскольку элементарная ячейка не была определена, формула не могла быть проверена. Данные термогравиметрии этих же авторов показали, что потеря воды минералом хорошо согласуется с её определением в химическом анализе; дополнительная потеря массы при  $T$  около  $800^\circ C$ , соответствующая потере  $SO_2$ , сопоставима с определением  $SO_3$  по химическим анализам.

Образец из Кызылкума в количестве, достаточном для химического анализа, был отобран лишь из наиболее светлых участков образца кремневого, палевого оттенка. Результаты химического анализа (мас. %):  $Al_2O_3$  13.78;  $UO_3$  38.73;  $P_2O_5$  19.52;  $SO_3$  4.96;  $H_2O$  23.97; сумма 100.96. Они приводят к формуле  $Al_4(UO_2)_2(PO_4)_4SO_4(OH)_2 \cdot 18H_2O$ , которая почти идеально отвечает кокониниту, где катионная часть представлена только алюминием. Этот же материал изучен микродифракционно.

Другие две разновидности, различные по цвету, были проанализированы только с помощью АПЭМ-метода количественного энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа частиц на просвет (Мохов, 1986). Результаты (мас. %): для зеленых микрокристаллов  $Al_2O_3$  9.48,  $Fe_2O_3$  16.09,  $Cr_2O_3$  1.86,  $UO_3$  42.98,  $P_2O_5$  23.68,  $SO_3$  5.92; для зеленовато-желтых –  $Al_2O_3$  18.0,  $Fe_2O_3$  3.94,  $UO_3$  45.23,  $P_2O_5$  25.95,  $SO_3$  6.48 (данные А.В. Мохова, ИГЕМ РАН). Соответствующие формулы:  $(Al,Fe,Cr)_{3.11}(P,S)_{3.14}U_{0.99}O_{15.75}$  и  $(Al,Fe)_{2.97}(P,S)_{3.13}U_{0.99}O_{15}$ . В пересчете составов на кристаллохимическую формулу оба анализа приблизительно соответствуют выражению  $(Al,Fe,Cr)_3(UO_2)_2(PO_4)_4SO_4(OH)_2$  в безводной её части. Эти результаты рассматриваются как ориентировочные, если учитывать методическую сложность проведения анализа в вакууме ЭМ. Результат химическо-

го анализа, как наиболее надежный, взят за основу общей формулы минерала:  $A_4(UO_2)_2B_3(OH)_2 \cdot nH_2O$ , где  $A=Fe, Al, Cr$ ;  $B=PO_4, SO_4$ ;  $n=8 \div 22$ . Установлена зависимость окраски минерала от катионного состава (A), приведенная ниже.

катионы	цвет	соотношение
Al	кремовый	
Al >>> Fe	зеленовато-желтый	Al:Fe = 4:1
Al < Fe, Cr	оливково-зеленый	(Al + Cr):Fe = 1:1

АПЭМ-исследование показало идентичность форм кристаллов и микродифракционных картин для изученных нами трех образцов. Параметры моноклинной элементарной ячейки аналогичны для трех образцов минерала (в пределах точности метода). Полная идентичность микродифракционных картин позволяет отнести все разновидности к одному минеральному виду – кокониниту. Тогда правомерно рассматривать кокониниты как ряд минералов с широко проявленным изоморфизмом Al, Fe и, в меньшей степени, Cr в катионной части состава. Новая Al разновидность этого алюмо-уранил-сульфофосфата может рассматриваться как новый минерал (Белова и др., 1996), однако заявка на открытие не подавалась, поскольку необходимо проведение дополнительных исследований, требующих большего количества материала.

Как указывают первооткрыватели (Young *et al.*, 1966), ассоциация коконинита с гипсом, ярозитом и лимонитом отмечает обстановку пиритового окисления *низковалентной урановой руды*, которая установлена на плато Колорадо. По их мнению, «коконинит более вероятно проявляется в урановых месторождениях, которые содержат мало ванадия или меди, или совсем не содержат их». Наши исследования полностью опровергают это заключение, поскольку все разновидности коконинита обнаружены именно в U-V месторождении, в черносланцевой формации с повышенным фоновым содержанием ванадия.

### Фурунгит, *furongite* – $Al_2(UO_2)_2(PO_4)_3(OH)_2 \cdot 13.5H_2O$

Минерал открыт китайскими минералогами в зоне окисления уранового месторождения «иллювиального типа» провинции Фурунг, Китай (Hunan team, 1976); позднее вышли публикации о второй находке фурунгита М. Дельеном в образцах ураноносной части зоны окисления пегматитов Кобокобо, Заир (Deliens, Piret, 1977; 1985.).

Фуронгит из Кобокобо, как и из Фуронга, представлен табличатыми кристаллами гексагонального габитуса, встреченными в виде корочек или плотных криптокристаллических агрегатов. Оптические константы и свойства для минералов двух находок приведены в таблице 1.

### Кристаллохимические характеристики

Первые монокристалльные исследования фуронгита (Hunan team, 1978) показали, что минерал триклинный, пр.гр. P1 (P1̄). Были приведены только 11 наиболее сильных линий рентгенограммы порошка без индексов. Позднее опубликовано краткое сообщение об определении кристаллической структуры минерала (Jinchuan, Zhizhong, 1981). Основной структурный компонент – слой из уранил- и (PO<sub>4</sub>)-групп; выбрана новая ориентация элементарной ячейки с направлением слоя перпендикулярно (001); между слоями много воды. Параметры такой ячейки приведены в таблице 4.

Бельгийскими минералогами были изучены обе находки фуронгита (Deliens, Piret, 1985<sub>1</sub>). Параметры фуронгита из Кобокобо определены методом Вайсенберга, их значения в новой ориентации (уточнение МНК по 15 рефлексам) приведены в таблице 4. Был получен богатый набор из 71 рефлекса. Результаты ( $d_{hkl}$ ,  $I_{hkl}$ ) сопоставляются с первоначальными данными лишь частично (42 рефлекса). Отмечено, что очень интенсивный рефлекс ( $d = 8.62 \text{ \AA}$ ,  $I = 95$ ), отсутствующий в данных первооткрывателей минерала, может быть обусловлен присутствием метаотенита.

Таким образом, несмотря на достаточно высокую точность измерения межплоскостных расстояний минерала, до начала наших исследований оставалась некоторая неопределенность в результатах.

При сравнении рентгеновских характеристик изученного нами кокониноита с опубликованными для фуронгита нельзя было не отметить их сходство. Близки значения межплоскостных расстояний для наиболее сильных рефлексов ( $d \text{ \AA}$ ,  $I$ ): 10.2(100); 8.62(80); 5.553(30); 5.096(30); 4.31(50); 3.639(40); 3.517(30); 3.448(25); 3.264(30); 2.868(35); 2.817(30). Самый сильный рефлекс расположен в малоугловой области. С учетом такого сходства дифракционных характеристик были рассчитаны параметры фуронгита. Приведенные в литературе межплоскостные расстояния фуронгита из Китая (Deliens, Piret, 1985<sub>1</sub>) были нами успешно проиндексированы (кроме двух слабых и 5 дальних слабых отра-

жений) на базе моноклинной ячейки кокониноита. Параметрические значения ячейки фуронгита (МНК по 11 рефлексам,  $R = 4.8$ ) приведены в таблице 4. Расчет параметров был проведен в предположении, что фуронгит является изоморфной разновидностью кокониноита, учитывая сходство оптических и дифракционных характеристик.

Количественный анализ фуронгита из Кобокобо выполнен на зонде Camebax с расчетным значением кислорода (Deliens, Piret, 1985<sub>1</sub>). Данные термогравиметрии сходны с приведенными для китайской находки (Hunan team, 1978). Формулы минералов двух находок приведены в таблице 4. Несогласованность этих двух формул, как отмечалось (Deliens, Piret, 1985<sub>1</sub>), снимется лишь при полном определении кристаллической структуры минерала. Результаты китайских авторов (Jinchuan, Zhizhong, 1981) заявлены в кратком резюме без комментариев к химической формуле минерала. В дальнейшем более подробной публикации о фуронгите не было.

Проведенное нами успешное индцирование практически всех рефлексов порошковой рентгенограммы, характеризующей первую находку фуронгита в Китае, на базе моноклинной элементарной ячейки, установленной нами для кокониноита, подтверждает предположение о структурной близости названных минералов. В отличие от кокониноита в составе фуронгита отсутствует сера, однако близость химического состава в совокупности с дифракционными данными позволяют рассматривать эти минералы как изоструктурные разновидности.

Анализ геологической локализации фуронгита и его минеральных ассоциаций указывает на образование минерала в условиях проявления последней (третьей) стадии процесса окисления урановых скоплений в зоне гипергенеза по классификации Л.Н. Беловой (2000). Проявление фуронгита и кокониноита в сходных геологических условиях – в зонах окисления урановых месторождений – позволяет говорить о сходных условиях образования этих минералов.

### Мороит, moreauite – $\text{Al}_3(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Алюмо-уранил-фосфат мороит (в оригинале moreauite) назван по имени бельгийского минералога, профессора Жюля Моро. Минерал обнаружен через 10 лет после открытия кокониноита, когда М. Дельеном началось изучение образцов ураноносных пегматитов месторождения Кобокобо (За-

Таблица 4. Кристаллохимические данные минералов группы кокониноита  
 $A_4(UO_2)_2 B_2(OH)_2 \cdot n H_2O$ , (A = Fe, Al, Cr; B = PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>)

Название (место находки)	Формула	Сингония, пр.гр., параметры ячейки A	Источник данных	Сингония, пр.гр., параметры ячейки A (по нашим данным)
(Аризона)	Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	моноклинная (?) —	Young et al., 1966	*моноклинная C2/c, Cc a = 12.47 b = 12.96 c = 23.08 β = 106.76°
<b>КОКОНИНОИТ</b> Coconinoite				
(Кызылкум)	Al <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O		Белова и др., 1993 Belova et al., 1994	моноклинная C2/c, Cc a = 12.50 ± 0.06 b = 12.97 ± 0.03 c = 23.00 ± 0.02 β = 106.6° ± 0.05°
(Фуронг)	Al <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	триклинная; P1, a = 19.227, α = 67.205 b = 14.094, β = 115.642 c = 12.102, γ = 94.506° V = 2709.9 Å <sup>3</sup> , Z = 1(7?)	Hunan team, 1976; Jinchuan, Zhizhong, 1981	*моноклинная C2/c, Cc a = 12.50 b = 12.80 c = 22.86 β = 104.9°
<b>ФУРОНГИТ</b> Furongite				
(Кобокобо)	Al <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)·13.5H <sub>2</sub> O	триклинная P1, P1 a = 19.271, α = 67.62 b = 14.173, β = 115.45 c = 12.136, γ = 94.58° V = 2754 Å <sup>3</sup> , Z = 4	Deliens, Piret (1977, 1985 <sub>1</sub> )	—
<b>МОРОИТ</b> Moreauite				
	Al <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ·13H <sub>2</sub> O	моноклинная, P2 <sub>1</sub> /c a = 23.41, b = 21.44, c = 18.34, β = 92° V = 9199 Å <sup>3</sup> , Z = 16	Deliens, Piret (1977, 1985 <sub>2</sub> )	*моноклинная C2/c, Cc a ≈ 11.8 b ≈ 12.2 c = 22.54 β ≈ 106–107°

Примечание: \* — пересчитано по данным нашего индирования

ир) на новом уровне аналитических возможностей – с помощью аналитической сканирующей ЭМ. В результате последовала публикация статей по знаменитой серии алюмофосфатов уранила, содержащей около 10 новых минералов (Deliens, Piret, 1977; 1985 и др.); два минерала этой серии мороит и фурунгит очень близки по ряду свойств к кокониноиту (табл. 1).

Минерал встречен (Deliens, Piret, 1977; 1985<sub>2</sub>) в виде налетов из скоплений мельчайших табличек в ассоциации с другими алюмоуранил-фосфатами, преимущественно в рудопроявлениях фурунгита и ранункулита, иногда непосредственно на корочках фосфатов Fe и Mn. Диагностические свойства приведены в таблице 1.

#### Кристаллохимические характеристики

По данным М. Дельена и П. Пире (Deliens, Piret, 1985<sub>2</sub>), рентгенограммы вращения Вайсенберга характеризуют моноклинную симметрию минерала. Порошковая диаграмма из 26 рефлексов была проиндиро-

вана ими на базе интенсивных рефлексов монокристалльных дифракционных картин. Наиболее интенсивные линии (*d*Å, (*l*), *hkl*): 14.02 (60)011; 11.69 (80)200; 10.80 (100)020; 9.13 (70)002; 5.43 (40)040; 4.51(40)104; 3.895 (40)052; 3.486 (40)044; 3.043 (60)106; 2.931 (70)206. Параметры ячейки, полученные МНК по линиям порошкограммы, и формула приведены в таблице 4.

Исходя из близости оптических констант и предположения изоструктурности с кокониноитом и фурунгитом, нами был критически проанализирован опубликованный набор рефлексов рентгенограммы мороита. Учитывая весьма совершенную спайность и легкость расщепления минерала на тонкие листочки, уплощенные по (100), максимально интенсивный рефлекс на порошковой диаграмме должен характеризовать периодичность структуры именно в этом направлении. Это базальное расстояние *h00* в ориентировке осей М. Дельена и П. Пире. Однако в приведенной ими таблице наиболее интенсивному рефлексу с *d* = 10.8 Å приписан индекс 020. По этой причине индиро-



рование представляется нам недостаточно убедительным. Кроме того, авторы отмечали присутствия примесей, что проявлено на некоторых порошковых рентгенограммах. Вышеназванные факты позволили нам усомниться в трактовке приведенных рентгеновских данных и предложить свой вариант индцирования. Следует отметить, что в наших исследованиях в отличие от бельгийских выбрана иная ориентировка кристаллографических осей: ось  $c^*$  – перпендикулярно плоскости пластинок (направление совершенной спайности), оси  $b$  и  $a^*$  – в плоскости пластинок.

На базе установленной для кокониноита моноклинной элементарной ячейки, сохраняя выбранную нами установку осей, максимально интенсивному рефлексу приписан индекс 002, т.е.  $d_{002} = 10.8\text{\AA}$ . Тогда в экспериментальном наборе  $d/n$  мороита можно выделить 3 порядка базальных отражений ( $d\text{\AA}$ ,  $(hkl)$ ,  $l$ ): 10.80(002)100, 5.43(004)40, 3.614(006)5, 2.667(008)3. Соотношение интенсивностей в базальном ряду рефлексов хорошо соответствует таковому для кокониноита – 10, 3.5, 1, 0.5 соответственно.

Из сравнения с нашими рентгеновскими данными, сопоставляя относительные интенсивности рефлексов, индексы 200 и 400 были приписаны соответственно межплоскостным расстояниям 5.65 и 2.82, т.е.  $d_{200} = 5.65$ ,  $d_{400} = 2.82\text{\AA}$ . Рефлексом, характеризующим параметр  $b$ , вероятнее всего является расстояние 3.043 с индексом  $hkl$  040, т.е.  $d_{040} = 3.043\text{\AA}$ . Таким образом рассчитаны параметры мороита (табл. 4), по которым с хорошим соответствием  $d_{hkl}$ , индцируются все интенсивные рефлексы.

Количественный состав мороита определялся на зонде Camebax (Deliens, Piret, 1977; 1985<sub>2</sub>). Производилась термогравиметрия. Измеренное значение плотности (табл. 1) соответствует минералу с содержанием воды 29%. Полученная формула минерала приведена в сводной таблице 4.

Проявление мороита в зоне окисления урановых скоплений в геологических условиях, характерных для кокониноита, указывает на сходные условия образования этих минералов. Сходны формы выделения мороита и кокониноита (в виде корочек, налетов); близки их диагностические характеристики (табл. 1). В совокупности с кристаллохимическими данными (см. табл. 2, 4) это позволяет предполагать изоструктурность этих минералов.

В составе мороита (как и в фурунгите) в отличие от кокониноита отсутствует сера. То есть из возможных изоморфных преобразо-

ваний в анионной части состава ( $\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_4$ ) представлена «чисто» фосфатная составляющая. По составу катионной части, где допускается замена  $\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}$ , мороит рассматривается нами как крайняя разность. По отношению к урану количество Al в мороите существенно (почти в 2 раза) превышает количество Al в фурунгите.

## Обсуждение

При сравнении дифракционных характеристик разновидностей кокониноита, приведенных его первооткрывателями и изученных нами, с опубликованными данными для фурунгита и мороита четко проявляется их сходство. В результате можно говорить о существовании изоморфизма в этой группе Al-уранил-фосфатов с возможными замещениями  $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow (\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+})$  в катионной части и  $\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_4$  – в анионной. Возможность замены тетраэдров  $[\text{PO}_4]$  на  $[\text{SO}_4]$  давно известна в структурной минералогии (Белов, 1976).

Из предлагаемого разнообразия химических формул, которые приведены для рассмотренных минералов в указанных выше публикациях (табл. 4), наибольшего доверия заслуживает формула кокониноита, основанная на изучении шести различных находок минерала (Young *et al.*, 1966). Из двух находок фурунгита в Китае и Заире только состав первой, который определен традиционным химическим анализом, очень близок кокониноиту. Состав второй находки фурунгита, как и состав единственной находки мороита, определялся зондовым анализом, где допустимы определенные ошибки, связанные с методическими трудностями.

Химический анализ образца палевого кокониноита из Кызылкума соответствует замене всего Fe на Al в формуле первооткрывателей (табл. 4), то есть полностью Al разности минерала. Поэтому общей формулой для всей группы предлагается обобщенная формула кокониноита:  $\text{A}_4(\text{UO}_2)_2\text{B}_5(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{A} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$ ;  $\text{B} = \text{PO}_4, \text{SO}_4$ ;  $n = 8 \div 22$ . Существующее в настоящее время несоответствие формул минералов, которые предлагается объединить в группу, обусловлено ограниченностью надежных данных о количественном составе минералов, что связано с дисперсностью минеральных выделений и многообразием составов. Этот вопрос снимется при дальнейших находках или при полном определении кристаллической структуры минералов.

При обсуждении необходимо упомянуть еще один Al-уранил-фосфат сянцинит

(xiangjiangite), установленный в Китае (Hunan team, 1978), оптические и физические характеристики которого близки рассмотренной группе минералов. Сянцзянит  $(\text{Fe,Al})(\text{UO}_2)_4\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})22\text{H}_2\text{O}$  обнаружен в сходных геологических условиях. Индексирование опубликованного набора из 9 наиболее интенсивных отражений порошковой дифрактограммы на базе моноклинной ячейки кокониноита приводит к параметрам, близким для минералов рассматриваемой группы. Однако для сянцзянита соотношение ураниланион в составе типично «слодковое» (4:4), как и предложенная первооткрывателями псевдотетрагональная симметрия ячейки.

## Выводы

Приведенные данные свидетельствуют о кристаллохимическом родстве кокониноита, фуронгита и мороита, что позволяет предположить их принадлежность к единой минеральной группе. Члены этой группы имеют единый структурный тип элементарной ячейки (моноклинная,  $C2/c$ ,  $Cc$ ;  $a = 11.8 \div 12.50$ ;  $b = 12.2 \div 12.97$ ;  $c = 22.54 \div 23.08 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 105^\circ \div 107^\circ$ ). Таким образом, нам представляется целесообразным выделение единой минеральной группы Al,Fe-уранил-сульфофосфатов, состоящей из ранее разобщенных минералов. С позиций кристаллохимии они расширяют группу уранильных минералов, в составе которых отношение  $(\text{UO}_2):(\text{PO}_4) < 1$ ; до сих пор эта группа была представлена в кристаллохимической классификации только парсонситом.

Рассмотренные минералы образуются в сходных геологических условиях – в нижних горизонтах зоны окисления урановых рудопоявлений. Обстановка минералообразования по классификации Л.Н. Беловой (2000) соответствует поздней стадии гипергенного процесса окисления малосульфидных урановых руд.

## Литература

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра. 1976. 344 с.  
Белова Л.Н. Условия образования зон окисления урановых месторождений и скопления урановых минералов в зоне ги-

пергенеза // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 2. С. 113–121.  
Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Сивцов А.В., Мохов А.В., Трубкин Н.В. Новые данные о кокониноите // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 6. С. 772–775.  
Белова Л.Н., Дойникова О.А., Горшков А.И., Сивцов А.В. Новая разновидность в минеральной группе кокониноита: Al-кокониноит // Тезисы докладов на годичной сессии ВМО «Минералогия на пороге XXI века». М. 1996. С. 76а.  
Минералогические таблицы. Справочник. М.: Недра. 1981. 399 с.  
Мохов А.В. Метод анализа микрочастиц минералов в просвечивающем электронном микроскопе // Изв. АН СССР. 1986. Сер. геол. № 4. С. 99–104.  
Сигоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат. 1978. 216 с.  
Belova L.N., Gorshkov A.I., Doynikova O.A., Sivtsov A.V. A new mineral group: coconinoite and other (Al-Fe)-uranyl-sulphophosphates // 16<sup>th</sup> IMA General meeting. Abstracts. Pisa. 1994. P. 36.  
Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. I. Donnees preliminaries // Bull. Soc. Belg. Geol. 1977. V. 86, № 3/4, P. 183–190.  
Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. VIII. La Furongite // Ann. Soc. Geol. Belg. 1985. V. 108. P. 365–368.  
Deliens M., Piret P. Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. VII. La moreauite,  $\text{Al}_3\text{UO}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , nouveau mineral // Bull. Mineral. 1985. V. 108. № 1, P. 9–13.  
Fleischer M., Mandarino J.A. Glossary of mineral species. Tucson. 1991.  
Hunan team. Furongite – a new uranium mineral found in China // Acta Geol. Sinica. 1976. V. 2. P. 203–204.  
Hunan team. Xiangjiangite – a new uranium mineral discovered in China // Sci. Geol. Sinica. 1978. № 2. P. 183–188 (in Chinese with English abstract).  
Jinchuan Shen, Zhizhong Peng. The crystal structure of furongite // Acta Cryst. 1981. Suppl. V. A 37. P. 186.  
Young E., Weeks A., Meerowitz R. Coconinoite, a new uranium mineral from Utah and Arizona // Amer. Miner. 1966. V. 51. № 5/6. P. 651–663.