

Ю.М.Дымков, М.Б.Власов, Г.А.Дымкова, И.Н.Егоров,  
А.Г.Коршунова, Н.Г.Назаренко

### ТИПОМОРФИЗМ ПРИРОДНЫХ ДИОКСИДОВ УРАНА

Типоморфизм - явление взаимосвязи разнородных физических и (или) химических свойств минерала (твердого тела), а также статистически значимого отражения генетических (технологических) параметров и пространственных координат образования минералов в их морфологии, кристаллическом строении, физических или химических свойствах, в парагенезисе, в составе включений и примесей и т.п.<sup>1</sup> В качестве типоморфных признаков могут быть использованы параметры кристаллической решетки, микротвердость, растворимость и такие нетривиальные признаки, как температура гомогенизации газовой-жидких включений или декрепитационные кривые [ 2,3 ] (не обязательно указывающие на температуру процесса минералообразования), изотопические отношения элементов, хорошо известный U-Pb и новый  $Xe_S-Xe_N$  методы [ 4, 5 ] изотопного геологического датирования, нейтронно-активационная радиография минералов [ 6 ] и т.п.

Общие вопросы типоморфизма не раз освещались в трудах ведущих ученых - А.Е.Ферсмана, А.И.Гинзбурга, Ф.В.Чухрова, Н.П.Юшкина и др. Специальные работы по типоморфизму настурана и уранинита посвящены в основном корреляционным связям между отдельными свойствами и составом оксидов урана, а также типоморфным особенностям генераций оксидов из различных типов месторождений.

Ниже дается обзор известных и полученных нами данных о типоморфизме оксидов урана преимущественно в области взаимосвязи свойств; в Заключение приведены новые или уточненные коэффициенты корреляции между свойствами.

#### Типоморфные свойства настурана и уранинита

Настуран рассматривается как морфологическая (сферокристаллическая) разновидность уранинита, отличающаяся формой и строением выделений. Можно найти конкретные примеры настурана и уранинита со сходными свойствами, однако статистически они отличаются по соотношению  $D/U$ , составу примесей, парагенезису, по размеру блоков когерентного рассеяния - "кристаллитов" и (в среднем) элементарных ячеек (см. таблицу).

Природные оксиды урана относятся к высококоррелятивным (по терминологии Н.П.Юшкина [ 9 ]), минералам: они отличаются широким диапазоном колебаний химического состава и связанных с ним изменений физических и химических свойств. Практически все свойства оксидов урана могут нести генетическую информацию, отражающую интервалы температуры и давления, при которых происходила их кристаллизация,  $pH/Eh$ -параметры и т.д., и являются в таких случаях типоморфными признаками [ 10 ].

Непостоянство химического состава и свойств во многом связано с гетерогенностью настурана [ 11 ]. Отдельные фазы, минераграфически определенные как гомогенные, при значительных (десятки тысяч) увеличениях вновь оказываются гетерогенными. Ни в процессе исследования, ни при анализе литературного материала нет уверенности в корректности полученных и приводимых данных: гетерогенность природных оксидов урана многолика и разномасштабна и распознать ее не всегда удается. Привлекая для контроля электронные микроскопы [ 12 ] и микрозонд, можно

<sup>1</sup> В генетическом аспекте типоморфизм минералов - это "их способность отражать условия минералообразования в своей конституции и свойствах" [ 1, с. 20 ].

## Классификация природных оксидов урана

| кислородный коэффициент $O/U$                           | По данным работы [ 7 ]* |                                    |                             | Разновидности | По данным работы [ 8 ]*                  |                                    |   |           |
|---|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------|--|------------------------------------|---|-----------|
|   | Типоморфные свойства    |                                    |                             |               | Типоморфные свойства                     |                                    |   |           |
|   | твердость               |                                    | отражение                   |               | $a_0$ , нм                               | вариант I<br>( $UO_{2+x}$ )<br>O/U | вариант II<br>(дефицит U)<br>$U_{1-y}O_2$ |           |
| по Викнер-су, $H_{V,2}$<br>кгс/мм <sup>2</sup><br>(МПа) | по Моосу,<br>$H_o$      | $R, \%$<br>(сравнение с эталонами) |                             |               |  |                                    |   |           |
| 2,16-2,33   | >600                    | >6                                 | I6-2I                       | Уранинит I    | $\alpha$ -уранинит<br>$\alpha$ -настуран | 0,548-0,545                        | I,75-2,12                                 | I,14-0,94 |
|   | (>6000)                 |                                    | ( $R_{сф} < R_M < R_{MT}$ ) | Настуран I    | $\beta$ -настуран<br>$\beta$ -уранинит   | 0,544                              | 2,25±0,02                                 | 0,89      |
| 2,33-2,62   | 400-600<br>(4000-6000)  | 5-6                                | I3-I6                       | Уранинит II   | $\gamma$ -настуран<br>$\gamma$ -уранинит | 0,543-0,541                        | 2,29-2,40                                 | 0,87-0,83 |
|   |                         |                                    | ( $R_{xp} < R_M < R_{сф}$ ) | Настуран II   | $\delta$ -настуран                       | 0,540-0,537                        | 2,50-2,67                                 | 0,80-0,75 |
| 2,62-2,70   | 200-400<br>(2000-4000)  | 4-5                                | II-I3                       | Уранинит III  | $\delta$ -уранинит                       |                                    |   |           |
|   |                         |                                    | ( $R_{ш} < R_M < R_{xp}$ )  | Настуран III  |  |                                    |   |           |
| 2,70-2,92   | <200<br>(<2000)         | <4,0                               | <II                         | Уранинит IV   | $\tau$ -настуран                         | 0,536-0,535                        | 3,00                                      | 0,67      |
|   |                         |                                    | ( $R_M < R_{ш}$ )           | Настуран IV   | $\tau$ -уранинит                         |                                    |   |           |

Примечание. мт - магнетит; xp - хромат; сф - сфалерит; ш - шеелит; м - минерал (уранинит, настуран).

\* С изменениями.

установить, что многие примеси в оксидах урана, обнаруженные спектральным или химическим анализом, принадлежат тончайшим включениям минералов (кварцу, карбонатам, циркону и т.п.). Идентификация их наталкивается на определенные трудности, так как при микродифракции минерал в электронном микроскопе может претерпевать фазовые превращения [13].

Сложность точного определения степени окисленности (O/U) природных оксидов в связи с влиянием на ход химического анализа примесей железа и других элементов стимулировала поиск косвенных физических методов, способных заменить количественное определение  $U^{IV}$ ,  $U^{VI}$  химическим способом. Ведущим типоморфным свойством<sup>I</sup> оксидов урана оказался параметр кристаллической решетки -  $a_0$ , а при минералогических исследованиях полированных шлифов - форма и строение индивидов и агрегатов, отражение (R%), микротвердость (H кгс/мм<sup>2</sup>). Типоморфными признаками, отражающими природу и генезис минерала, могут служить различия в поведении минералов при растворении [15] и прокаливании [11, 16], а также в составе и свойствах продуктов технической переработки и природного изменения [11]. Рассмотрим некоторые связи между типоморфными свойствами.

Состав-параметр  $a_0$ . Для синтетического  $UO_{2+x}$  давно установлена зависимость  $a_0 = f(x)$  или  $a_0 = f(O/U)$ . По данным [17], эта зависимость выражается прямой (закон Вегарда) от значения  $a_0 = 0,547$  нм при  $x = 0(UO_{2,0})$  до  $a_0 = 0,539$  нм при  $x = 0,6$ . В.А.Леорова [18] на примере уранинитов Карелии установила, что в среднем увеличение значения  $x$  на 0,01 вызывает уменьшение  $a_0$  на 0,00003 нм. Согласно более поздним экспериментальным и расчетным данным В.А.Алексеева и др. [19], зависимость  $a_0 = f(x)$  в  $UO_{2+x}$  может быть описана уравнением прямой:  $a_0(\text{нм}) = 0,54696 - 0,01495x$ . В оксидах урана из китайских месторождений между величинами  $a_0$  и O/U определена корреляция  $r = -0,751$ ,  $r_{0,05} = 0,304$  [20]. По 95 пробам установленная нами корреляционная зависимость между  $a_0$  и O/U  $r = -0,545$ , а зависимость  $a_0 = f(x)$  выражается уравнением  $a_0 = 0,568 - 0,011x$ .

Отметим, что при определении O/U в оксидах урана обычно не исследуется гомогенность анализируемых проб (наличие более окисленных фаз в синтетических продуктах или природных минералах), что приводит к неконтролируемому завышению O/U. Не всегда учитывается дефектность кристаллической решетки оксидов урана и ее влияние на понижение значения  $a_0$ . Известно [21], что даже для синтетических оксидов начиная с  $UO_{2,25}$  плотность более соответствует дефектной структуре  $U_{1-y}O_2$  и только в интервале O/U от 2,00 до 2,25 - структуре внедрения кислорода ( $U_4O_9$ ). Предполагается, что при облучении в реакторе  $UO_{2+x}$  образование дефектов приводит к уменьшению  $a_0$  с 0,547 до 0,541 нм, по-видимому, за счет выхода из решетки атомов урана [22]. Неопределенность природы связи  $a_0 = f(O/U)$  снижает ее информативную ценность [12].

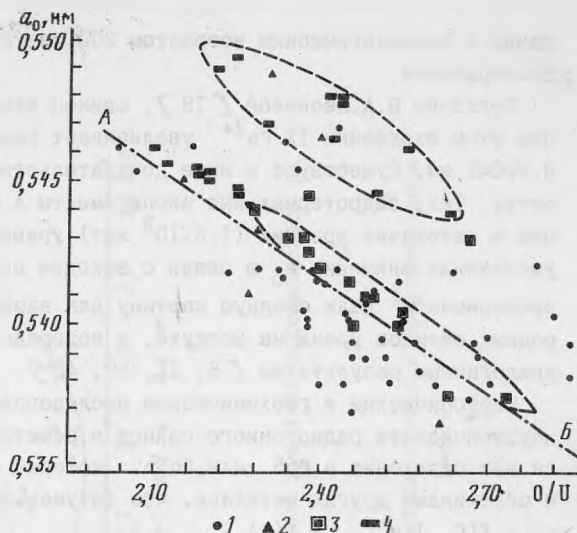
В работе Г.А.Сидоренко [23] на графике  $a_0 = f(x)$  показаны две линейные зависимости: одна - для настуранов ( $a_n$ ), другая - для уранинита ( $a_y$ ). Прямые, отражающие закон Вегарда, параллельны, причем  $a_n < a_y^2$ ; сходные результаты получены и на более представительном материале (рис. 1). Повышенные значения  $a_0$  для уранинитов связываются с примесью Th и Pb [23, 24]. Показана [25] полная изоструктурность уранинита и торианита из пегматитов Канады: при соотношении Th:U=

<sup>I</sup> В понимании Е.В.Рожковой [14].

<sup>2</sup> Исследованные в те годы ураниниты поступали с протерозойских месторождений, в то время как настураны - преимущественно из герцинских.

Р и с. 1. График  $a_0/U$  - коэффициент параметр кристаллической решетки для синтетических (линия АБ) и природных оксидов различного геологического возраста

1 - до 100 млн лет; 2 - 100-250; 3 - 250-420; 4 - древнее 420 млн лет



= 2,3 оно равно 0,556 нм. Для уранинитов из пегматитов вхождение в кристаллическую решетку 1 ат.%  $\text{Th}^{4+}$  приведет к увеличению  $a_0$  на 0,00012 нм (вхождение 1 ат.%  $\text{Th}^{3+}$  ( $\gamma$ ), наоборот, уменьшает  $a_0$  на 0,00010 нм) [18]. 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  $a_0$  (нм) =  $0,55975 - 0,0140x - 0,0127y$  [26].

Природные оксиды урана меняют свой химический и изотопный состав в зависимости от длительности существования (геологического возраста). По мере старения минерала с различной скоростью уменьшается содержание в нем  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , накапливаются радиогенный свинец  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ , а также радий и другие короткоживущие продукты распада. Соотношения изотопов  $\text{Pb}/\text{U}$ ,  $\text{Pb}/\text{Pb}$ ,  $\text{Xe}/\text{Xe}$  и др. в связи с постоянством распада используются для определения "абсолютного" радиологического изотопного возраста минералов (Т). Радиологический возраст минералов [4, 5, 27], даже если он не соответствует истинному, но характерен для определенных групп минералов, уточняет время-последовательность, т.е. позволяет четко разделить поколения и генерации минералов, и тем самым является важным типоморфным признаком, а в связи, определяемые известными функциями (например, зависимость содержания свинца от геологического возраста  $C_{\text{Pb}} = f(T)$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = f(T)$  и т.д.), - типоморфными связями.

Вопрос о форме нахождения свинца в кристаллической решетке уранинита и настурана ( $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{4+}$ ;  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}^0$ ) - предмет дискуссий [18, 29-31]; сам факт такого вхождения в ненарушенных образцах [20, 33] подтверждается новыми исследованиями, а если и отрицается [12, 28] или ставится под сомнение [34], то как будет показано ниже, недостаточно обоснованно.

Предположение Вассерштейна [35, 36] о том, что в процессе радиоактивного распада  $\text{U}^{4+}$  ( $r_i = 0,097$  нм) замещается  $\text{Pb}^{4+}$  ( $r_i = 0,084$  нм) и в связи с этим уменьшаются размеры элементарной ячейки ( $a_0$ ), не подтвердилось. Сообщение В.Берглоера (цит. по [37]), показавшего по пяти образцам тенденцию к понижению параметра с возрастом (от  $a_0 = 0,5421$  нм для 60 млн лет до  $a_0 = 0,5386$  нм для об-

<sup>1</sup> Примесь редких земель цериевой группы  $\text{TR}(\text{Ce}^{4+})$  также снижает параметр решетки (твердые растворы  $\text{UO}_2$  с  $a_0 = 0,547$  нм и  $\text{CeO}_2$  с  $a_0 = 0,541$  нм) [28].

разца с радиологическим возрастом 200 млн лет), не может изменить оценки идеи Вассерштейна.

Согласно В.А.Леоновой [18], свинец входит в виде  $Pb^{2+}$  в решетку уранинита, при этом вхождении 1%  $Pb^{2+}$  увеличивает размеры ребра элементарной ячейки  $a_0$  на 0,00042 нм. Существуют и иные доказательства влияния Pb на кристаллическую решетку. Так, гидротермальные эксперименты А.И.Тугаринова и др. [38] по нагреванию в автоклаве древних ( $1,8 \cdot 10^9$  лет) уранинита и настурана показали на резкое уменьшение значения  $a_0$  в связи с выходом свинца из решетки. Проведенные новые эксперименты<sup>1</sup> дали сходную картину для варисских оксидов урана. Прокаливание природных оксидов урана на воздухе, в водороде и в инертной атмосфере приводило к аналогичным результатам [8, II, 39, 40].

Изотопические и геохимические исследования [32, 41] говорят об определенной неустойчивости радиогенного свинца в решетке оксидов урана: свинец выщелачивается или переходит в  $PbS$  или  $PbSe$ , которые затем нередко замещаются сульфидами и селенидами других металлов, что затушевывает или стирает информацию о связях  $a_0 = f(C_{Pb})$  и  $C_{Pb} = f(T)$ .

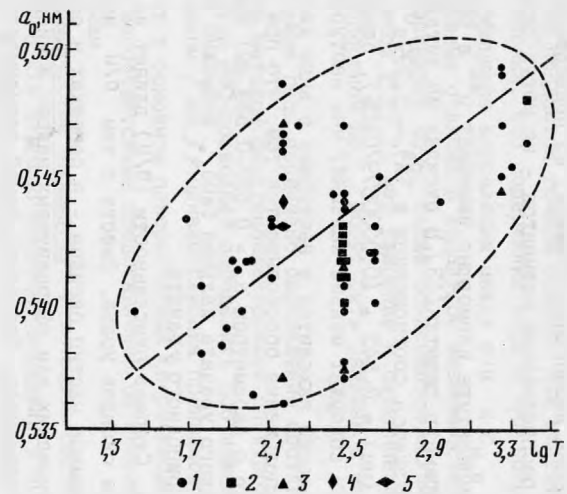
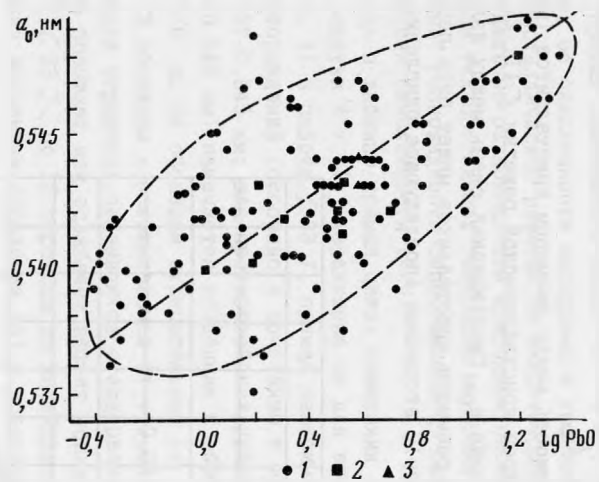
В отличие от данных [35-37] обширные материалы показывают на отчетливую тенденцию увеличения параметра  $a_0$  с возрастом, что вытекает из установленной прямой зависимости размеров элементарной ячейки настурана от количества содержащегося в нем свинца [II, 31, 33]. Потеря свинца при последующих явлениях перекристаллизации оксидов урана приводит к уменьшению параметра  $a_0$  без изменения кислородного коэффициента [31]. Для оксидов урана китайских месторождений также установлена [20] прямая зависимость между значением  $a_0$  и содержанием  $PbO$  ( $r = 0,667$ ;  $r_{0,05} = 0,304$ ), отражающим геологический возраст минералов (T). Приведенные средние значения параметра  $a_0$  для оксидов из протерозойского (0,5449 нм), палеозойского (0,5445 нм), мезозойского (0,5407 нм) и кайнозойского (0,5402 нм) возраста. Определена положительная корреляция  $a_0 \times T$  ( $r = 0,494$ ;  $r_{0,05} = 0,381$ ).

Суммируя известные данные, можно получить достаточно детальную картину влияния возраста свинца ( $PbO$ ) на параметр кристаллической решетки природных оксидов урана (рис. 2). Таким образом, в синтетических и природных оксидах урана из относительно молодых (до  $100 \cdot 10^6$  лет) месторождений при полном отсутствии или малом содержании свинца параметр  $a_0$  прежде всего меняется от соотношения O/U, а в древних - от содержания свинца<sup>2</sup>. Явление увеличения размеров элементарных ячеек  $UO_{2+x}$  с увеличением времени радиоактивного распада (см. рис. 1, 3) предлагалось использовать для ориентировочной оценки радиологического возраста метаморфизма руд природного ядерного реактора Окло [13], однако объект для этого нельзя считать пригодным: часть  $^{235}U$  "выгорела" в реакторе около  $1,8 \cdot 10^9$  лет назад и в последующем не могла дать адекватное возрасту количество  $^{206}Pb$ , что, естественно, могло снизить значение параметра  $a_0$ .

Исследование уранинитов (34 анализа) из природного ядерного реактора Окло [50] показало на положительную корреляцию между свинцом и кальцием ( $r = 0,80$ ).

<sup>1</sup> Эксперименты проводились в лаборатории роста кристаллов ИГ Коми УО АН СССР (г.Сыктывкар) А.Ф.Кунцом. Параметр решетки Прибрамского настурана с  $a_0 = 0,543$  нм после двухсуточного прогрева в медных вкладышах в растворе сернокислого уранила при  $300^\circ C$  снизился до 0,541-0,542 нм, характерного [40] для рудногорского настурана, претерпевшего киммерийский и альпийский метаморфизм.

<sup>2</sup> Это влияние определяется соотношениями  $a_0 = 0,0046 \lg PbO + 0,54$  и  $a_0 = 0,0036 \lg T + 0,53$ .



Р и с. 2. Зависимость размеров элементарной ячейки природных диоксидов урана от содержащегося в них свинца

I-3 - число совпавших значений

Р и с. 3. График параметр  $a_0$ -время (Т), показывающий, что основная масса свинца в природных диоксидах урана имеет радиогенное происхождение

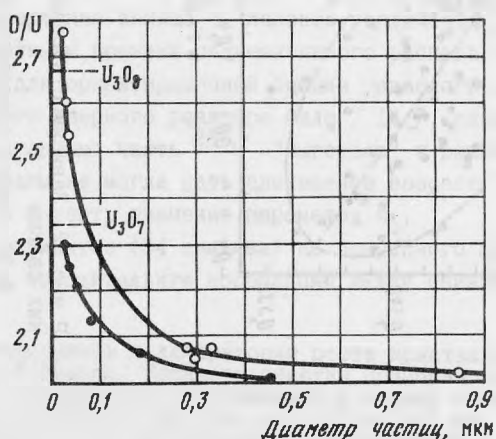
I-5 - число совпавших значений

Примесь кальция. При исследовании природных оксидов урана на микрозонде обращает на себя внимание постоянное присутствие и равномерное распределение в них кальция, особенно обильного в низкоотражающих настуранах. Предполагалось [ 42 ], что кальций образует в оксидах урана изоморфные примеси, но приведенные аргументы - растровые картины и кривые распределения элементов - не могут служить подтверждением изоморфизма.

В принципе Са при высокой температуре изоморфно замещает  $U^{4+}$  в решетке диоксида и соответственно меняет параметр решетки [43]. В оксидах из китайских месторождений это изменение характеризуется соотношением  $a_0 (\text{Å}) = 5,399e^{0,00059/CaO\%}$  [ 20 ], по нашим данным:  $a_0 (\text{нм}) = 0,542 + (0,0000679/CaO\%)$ , однако известно что высокотемпературные ураниниты содержат меньше кальция, чем настураны [ 20, 37, 42 ]. Предполагается, что кальций находится в настуране в виде дисперсного ураната кальция [ II ]. Это предположение обосновывается тем, что при прокаливании таких оксидов урана (особенно с параметром  $a_0 = 0,537-0,539$  нм) выше  $1150^\circ\text{C}$  появляются четкие линии кубического ураната кальция  $CaUO_4$ , возможно за счет перекристаллизации дисперсного природного ураната.

Окисленность и размеры частиц. Степень окисленности (O/U) влияет на многие химические и физические параметры оксидов урана. Вместе с тем O/U находится в функциональной зависимости от размера частиц оксидов - в порошках и осадках, от удельной поверхности, в кристаллических или сферолитовых макро- и микровыделениях от размера слагающих их кристаллитов. Появление такой зависимости связано с процессами диффузии кислорода с поверхности к ядру частицы. Д.С.Андерсон [ 44 ] привел несколько моделей механизма диффузионного окисления зерна окисла  $UO_2$ . Суммарный эффект такого окисления частиц порошков на воздухе отображен на хорошо известном [ 45 ] графике (рис. 4).

Существует также прямая зависимость между размером кристаллитов (микроблоков когерентного рассеяния) и параметром кристаллической решетки [ II, 23 ]: чем меньше размер кристаллитов, тем ниже  $a_0$ . Генетическая связь между явлениями здесь неоднозначна, так как уменьшение размеров кристаллитов может быть первичным (образование при высоких pH, например), вторичным (последующее окисление, диспергация) или гетерогенным.



Р и с. 4. Зависимость отношения O/U от величины частиц оксидов урана (на воздухе), по данным различных авторов (из [ 45 ])

Дисперсность определяет многие физические свойства, в частности снижает температуру фазового превращения  $UO_{2+x} \rightarrow U_3O_8$  при прокаливании минерала на воздухе [ II ]. С дисперсностью связано не только повышение отношения  $O/U$ , но и количество в минерале воды. Природные оксиды гетерогенны, и содержание воды в отдельных фазах не поддается точной оценке. Для синтетических оксидов В.А.Алексеев [ 46 ] установил, что содержание воды в них возрастает по мере увеличения  $O/U$ , причем коэффициент корреляции между  $O/U$  и  $c_{H_2O}$  очень высок ( $r = 0,93$ ).

Определенные отличия в характере зависимости  $a_0 = f(O/U)$  для дисперсной и окристаллизованной  $UO_{2+x}$  также объясняются наличием переоxygenного слоя [ 19 ]. Предполагается [ 47 ], что уширение и смещение дифракционных линий в рентгенограммах дисперсной  $UO_{2+x}$  могут быть связаны с ее гетерогенностью и многофазностью.

В последние годы проведено определение состава синтетических и природных оксидов урана методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [ 48, 49 ]. Полагают, что метод РЭС позволяет определить соотношение ионов  $U(IV)$ ,  $U(V)$  и  $U(VI)$  в оксиде в целом [ 49 ], однако глубина проникновения (и соответственно анализа) захватывает в основном поверхностный (переоxygenный) слой частицы. Этим можно объяснить несоответствие представлений об окисленности  $UO_{2+x}$  по химической и РЭС методикам.

Минераграфические параметры. Физическое состояние и химизм оксидов урана (прежде всего  $O/U$ ) можно косвенно определить по таким минераграфическим параметрам, как показатель отражения ( $R\%$ ) и значение микротвердости ( $H$ ) минерала. С первых же шагов минераграфического исследования была установлена четкая обратная зависимость между  $R$ ,  $H$ , с одной стороны, и  $O/U$  - с другой [ 7 ] и соответственно прямая зависимость между  $R$ ,  $H$  и  $a_0$ . По отражению и микротвердости можно судить об окисленности настурана и уранинита и ориентировочно определить параметр кристаллической решетки. По микротвердости и отражению иногда выделяются [ 7 ] отдельные разновидности природных оксидов урана, обозначенные римскими цифрами (чаще так обозначают генерации минерала) (см. таблицу). В таблице "минераграфические" разновидности сопоставлены с "рентгенографическими" разновидностями по степени окисленности ( $O/U$ ).

Показанная в таблице прямая связь повышения отражения оксидов с увеличением параметра решетки  $R = f(a_0)$  характерна не для всех природных оксидов. Судя по данным (рис. 4) в работе [ 33 ], прямая зависимость проявляется лишь для герцинских месторождений (особенно в сочетании с третичными минералами) в интервале  $a_0 = 0,537-0,545$  нм; для протерозойских уранинитов (в интервале параметров  $a_0 = 0,544-0,548$  нм) намечается тенденция к обратной зависимости. Корреляция между  $R$  и  $O/U$  по 24 образцам отрицательная ( $r = -0,573$ ;  $r_{0,05} = 0,423$ ), между  $R$  и  $a_0$  по 23 образцам - положительная ( $r = 0,645$ ;  $r_{0,05} = 0,423$ ) [ 20 ]. Колебания показателя отражения связываются с содержанием примесей:  $Ca$ ,  $Th$  и  $Si$  понижают, а  $Pb$  повышает или ослабляет эффект понижения  $R\%$  по мере увеличения в оксидах  $U^{6+}$  [ 33 ]. По 18 образцам из китайских месторождений установлена зависимость между значением отражения ( $R$ ) и содержанием в оксидах урана  $PbO$ , характеризующаяся уравнением  $R = 14,2573 + 2,91261 \log PbO\%$  [ 20 ].

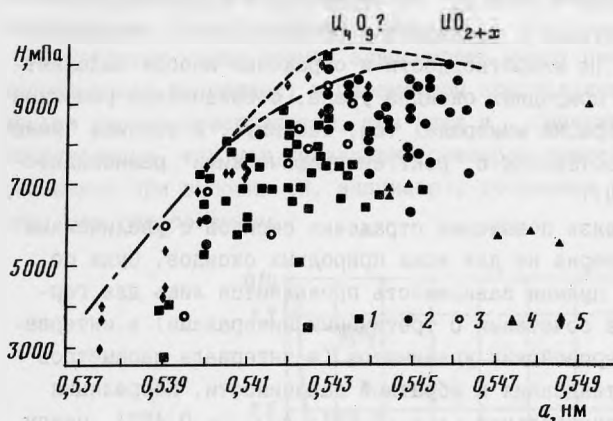
Некоторые древние минералы с большим количеством свинца при значении  $a_0 = 0,548$  нм имеют пониженное отражение (возможно, за счет примеси коффинита). Кривые отражения для всех изученных настуранов по форме близки (имеют небольшое повышение  $R\%$  в области 450-460 нм) [ II ].



Диаметр светового зонда 5 мкм слишком велик для оценки отражения отдельных фаз гетерогенных настуратов, так как величина измененных или сохранившихся мельчайших субиндивидов или кристаллических волокон сферокристаллов обычно не превышает 1 мкм. Однако с помощью спектрофотометра можно интегративно количественно оценить загрязненность оксидов микровключениями, повышающими (галенит и другие сульфиды) или понижающими (коффинит, вторичные минералы) показатели отражения [51].

Зависимость между отражением и микротвердостью для оксидов урана, согласно В.А.Алексееву [46], может быть выражена уравнением прямой (для  $\lambda = 580$  нм):  $R = 0,0137 H + 7,71$  (R%; H кгс/мм<sup>2</sup>). Микротвердость не только характеризует степень окисленности настурата и уранинита, но является также показателем физического состояния минералов (дисперсность, наличие микродефектов, дислокаций и др.) и именно через него связана с коэффициентом  $O/U$  (и соответственно с  $a_0$ ).

Для синтетических оксидов микротвердость повышается по мере окисления диоксида до  $UO_{2,25}$  [52] в связи с появлением в кристаллической решетке  $UO_{2+x}$  зародышей упорядоченной фазы  $U_4O_9$ , а затем - с полным переходом оксида в  $U_4O_9$ . Дальнейшее окисление, вызывающее усиление дефектности решетки приводит к падению значения микротвердости. В природных оксидах урана установлены признаки заметного повышения микротвердости при составах, близких к  $UO_{2,25}$  ( $a_0 = 0,543 - 0,544$  нм), что рассматривается как подтверждение предположения Бермана [27] и др. [8, II] о существовании  $U_4O_9$  в природе. Новые данные об оксидах урана с высокими параметрами решетки из Mo-U месторождений (рис. 5) не противоречат этому предположению, но показывают, что высокие значения твердости присущи и сравнительно молодым ( $145 \cdot 10^6$  лет) минералам с минимальным  $O/U$ .



Р и с. 5. Зависимость микротвердости минералов (H) от параметра кристаллической решетки

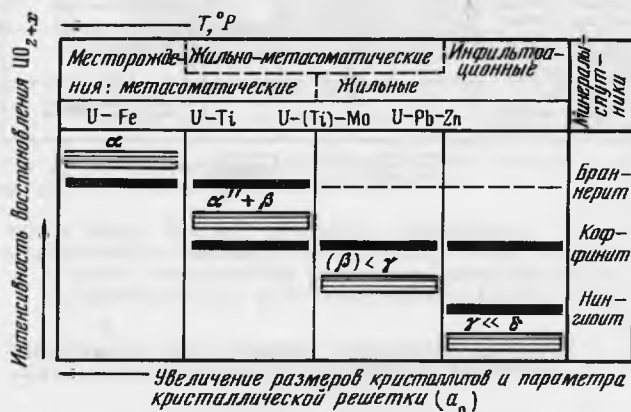
1 — из мезозойских U-Mo жил; 2 — из герцинских U-Mo жил; 3 — Желтореченское U-Fe-месторождение; 4 — Рудные горы; 5 — Пришрам, Чехословакия

Микротвердость, отражение и параметр решетки важны для оценки многих технологических свойств и прежде всего способности к растворению [15], но они могут быть различными для отдельных зон в одном и том же сферолите настурата. Для сравнительной интерпретации типоморфных признаков необходимо изучение "анатомии" кристаллов и сферолитов оксидов урана и четкое представление об их онтогенезе [1].

#### Типоморфизм оксидов урана и рудообразование

Состав и свойства оксидов урана не только тесно связаны между собой, но в целом отражают условия образования минералов. Более того, сами оксиды урана можно использовать как типоморфные признаки рудообразующих процессов различных масшта-

бов или как "реперные" минералы. На рис. 6 показана попытка обобщения данных по типоморфным особенностям настурана в масштабе групп эндогенных месторождений; здесь же приведены типоморфные ассоциации главнейших минералов урана ("генетический типоморфизм" Н.П.Юшкина [9]). Многие месторождения имеют длительную геологическую историю и по мере изменения P-T-C-параметров процесса минералообразования, в них могут появляться и более низкотемпературные (а при реювенации и высокотемпературные) разновидности. Особенно наглядны различия в свойствах оксидов урана из различных эпох [20, 33, 53] ("хронотипоморфизм" [9]).



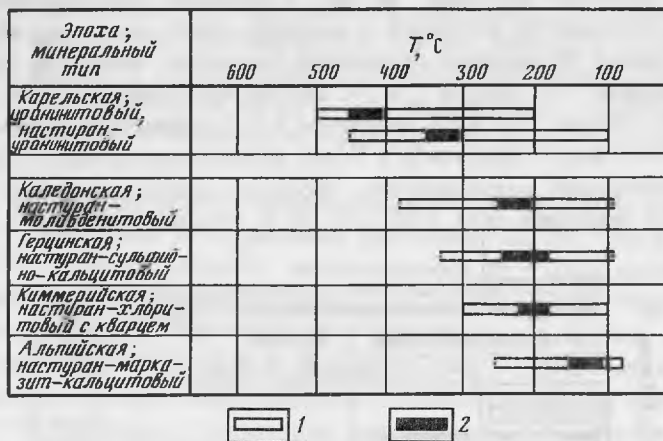
Р и с. 6. Типоморфизм оксидов урана, образованных в месторождениях различных генетических типов [53]

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  - разновидности диоксидов (см. табл. 1)

Минералогические эксперименты показали на прямую зависимость величины  $O/U$  в оксидах урана от pH раствора: кислородный коэффициент оксидов увеличивается по мере возрастания щелочности растворов [54-56], несмотря на рост фугитивности водорода [56]. Подобного рода явление, очевидно, связано с увеличением дисперсности частиц в осадках: при высокой фугитивности водорода возрастает пересыщение, резко растет число зародышей и, следовательно, уменьшаются их размеры. С уменьшением размера частиц  $UO_{2+x}$  растет их окисленность ( $O/U$ ) (см. рис. 3).

Интервалы температур формирования оксидов урана, выявленные декрепетационными и гомогенизационными способами [3], показывают, что в металлогенетическом плане температура служит типоморфным признаком эпох минералообразования (рис. 7). Поскольку размер кристаллитов оксидов увеличивается с температурой, при прочих равных условиях, параметр  $a_0$  также служит указателем температуры минералообразования. Так, в китайских месторождениях размеры  $a_0$  уранинитов, образовавшихся в гранитах и пегматитах в интервале  $500-550^\circ C$ , обычно колеблются в пределах  $0,5466-0,5488$  нм, в интервале  $300-400^\circ C$  -  $0,5445-0,5460$  нм. Настураны, образовавшиеся при  $t < 150^\circ C$  в кремнисто-карбонатно-глинистых породах и песчаниках имеют  $a_0 = 0,5364-0,5405$  нм [20].

Эволюцию физических и химических признаков минералов во времени, подобно онтогенезу минералов (развитие индивидов), можно было бы определить как типогенез минералов. С позиций "вещественного" понимания понятия "парагенезис" типоморфизм можно определить как парагенезис признаков, но в отличие от парагенезиса минералов или парагенезиса кристаллографических форм, где мы имеем дело со ста-



Р и с. 7. Температуры отложения окислов урана и температурный режим формирования урановых гидротермальных месторождений различного минерального типа в основные металлогенические эпохи рудообразования [ 3 ]

1 - интервал температур формирования месторождений; 2 - интервал температур отложения окислов урана

тистически устойчивыми ассоциациями однородных объектов (минеральных видов в первом случае или кристаллических индивидов - во втором), в нем увязываются признаки, нередко принадлежащие к различным видам и классам объектов или явлений.

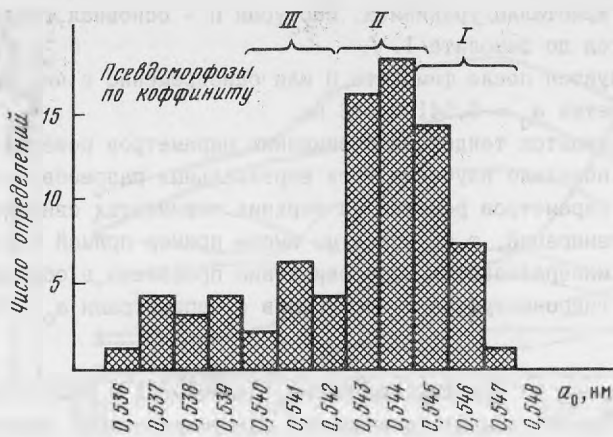
Минерал, имеющий четкие и постоянные парагенетические координаты<sup>I</sup> в минеральных ассоциациях, может быть сам использован как типоморфный признак ("типоморфный минерал", "минералогический репер" и т.д.) для индивидуализации более крупных минералогических объектов: рудных жил, месторождений, формаций, а также для выделения этапов, стадий и ступеней минералообразования. В этом плане известны многочисленные исследования по минералогии урановых месторождений, особенно жильных, где поколения и генерации настурана выделены не только по парагенетическим параметрам, по морфологии и структуре выделений,  $a_0$  и т.п., но и по изотопному (преимущественно U/Pb) возрасту.

Для относительно молодых Mo-U месторождений типоморфные особенности выявлены (с учетом отбраковки экзогенно-окисленного материала) по параметрам кристаллической решетки (рис. 8) и морфогенетическим признакам (см. также: Д н м к о в Ю.М. и др. // Геохимия. 1990. № 8. С.1084).

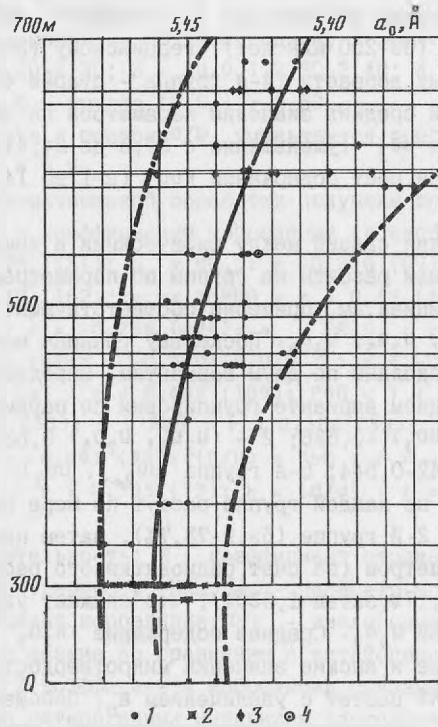
Настуран I (и уранинит I) - кривогранные (округлые) и плоскогранно-кривогранные кристаллы с концентрической зональностью и мелкие сферокристаллы, ассоциирующиеся с браннеритом и коффинитом, имеют параметр кристаллической решетки  $a_0 = 0,547-0,546$  нм.

Настуран II и уранинит II представляют собой сферокристаллические сферолиты, сферолитовые почковидные корки с  $a_0 = 0,543-0,544$  нм. Параметр решетки настурана повышается от центра к внешним зонам, где на СЭМ обнаружены мельчай-

<sup>I</sup> Парагенетические координаты - место в общем ряду последовательности, т.е. временная позиция минерала в минеральной ассоциации [ 53 ]



Р и с. 8. Типоморфизм генераций (I-III) диоксида урана из U-Mo -ассоциации. Гистограмма



Р и с. 9. Схема зональности участка U-Mo месторождения по образцам В.М.Вампилова, В.С.Воробьева, И.Н.Егорова

1 - трахиандезиты; 2 - граниты; 3 - фельзиты; 4 - андезитобазальты

шие октаэдрические кристаллы уранинита. Настуран II - основная генерация прожилковых руд, образуется до фемолита I.

Настуран III образуется после фемолита II или одновременно с ним, имеет параметр кристаллической решетки  $a_0 = 0,541-0,542$  нм.

В целом устанавливается тенденция к снижению параметров решетки во времени (типогенез) и, как показало изучение трех вертикальных разрезов, в пространстве (рис. 9). Снижение параметров решетки на верхних горизонтах свидетельствует о появлении поздних генераций, т.е. здесь мы имеем пример прямой "пульсационной" зональности рудной минерализации. Зона окисления проявлена в образовании на верхних горизонтах гидронастурана и настуранов с параметрами  $a_0 = 0,540$  нм.

### Заключение

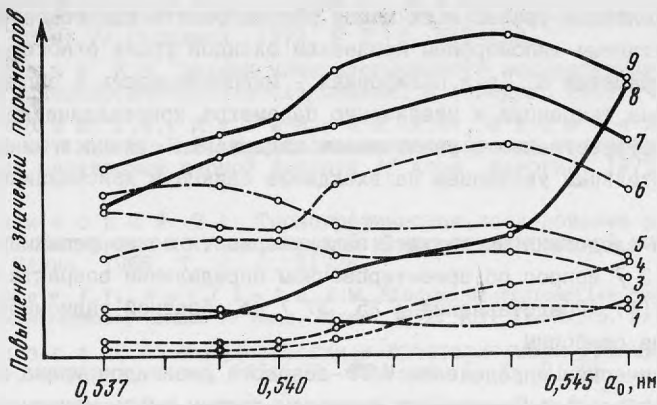
Аналитические данные из большинства работ, включенных в обзор, были статистически обработаны<sup>1</sup>. Массив данных не включает материалы старых известных исследований в этой области и ограничен сведениями из цитированных работ [II, 20, 33] с добавлениями [57-60]. Исходная совокупность состояла из 184 проб, охарактеризованных 15 параметрами. Некоторые признаки не являлись сквозными, т.е. для ряда проб не определялись. Такие "пропущенные" значения особым образом помечались и далее исключались из рассмотрения.

Для статистического анализа природные оксиды урана разбиты на возрастные группы, примерно соответствующие альпийскому (I-я группа - моложе 100 млн лет), киммерийскому (2-я группа - 100-250 млн лет), герцинскому (3-я группа - 250-420 млн лет) и более древнему возрасту (4-я группа - старше 420 млн лет). Определенная тенденция изменений средних значений параметров по группам с увеличением возраста выявляется для  $UO_3$  (уменьшение с 39,3 до 24,4%),  $TR_2O_3$  (увеличение с 0,45 до 1,01%), заметен рост содержания  $PbO$  (с I до 14,5%), рост  $a_0$ , R, уменьшение микротвердости.

Для выявления или уточнения связей между физическими и химическими свойствами оксидов урана минералы были разбиты на группы по параметрам кристаллической решетки и кислородным коэффициентам, примерно соответствующие стехиометрическим оксидам  $UO_2$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_2O_5$ ,  $U_3O_8$ . Поскольку граница между группами недостаточно четкая, расчеты сделаны по двум вариантам. Определенные закономерности выявляются лишь при одном варианте группировки по параметру кристаллической решетки ( $a_0$ , нм): I - ( $UO_3$ )  $< 0,536$ ; 2 - ( $U_3O_8$ ,  $U_2O_5$ )  $0,536-0,540$ ; 3 - ( $U_3O_7$ )  $0,540-0,542$ ; 4 - ( $U_4O_9$ )  $0,542-0,544$ ; 5-я группа ( $UO_{2+x}$ ,  $UO_2$ )  $> 0,544$ .

Средние содержания урана по каждой группе растут по мере повышения  $a_0$ , как это характерно для  $U_4O_9$  во 2-й группе (65,9-73,7%), затем падает (до 63,8%) у оксида с более высоким параметром (за счет радиоактивного распада). Однако также ведет себя и  $ThO_2$  (0,09-2,17%, затем 1,330%), что снижает уверенность во влиянии на параметр упорядоченной  $U_4O_9$ . Среднее содержание  $TR_2O_3$  растет с увеличением  $a_0$  (0,27-3,17%). Средние и высшие значения микротвердости растут до  $a_0 = 0,544$  нм, затем снижаются, R% растет с увеличением  $a_0$ . Обобщенные значения (по двум группам) дают еще более наглядную картину изменений (рис. 10).

I Все статистические расчеты были выполнены на ЭВМ ЕС-1035 с помощью пакета программ SAS ; использовались следующие процедуры пакета: печать таблицы исходной совокупности PRINT ; расчет статистических характеристик выборки MEANS ; графическое отображение зависимости двух переменных PLOT; линейная регрессия REG ; расчет парных коэффициентов корреляции CORR .



Р и с. 10. Зависимость значений средних содержаний и осредненных значений параметров (O:U, H) от величины  $a_0$

1 -  $\text{ThO}_2$ ; 2 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 -  $\text{UO}_3$ ; 4 -  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ; % - O:U;  
6 -  $\text{UO}_2$ ; 7 -  $\text{H}_{\text{ср}}$ ; 8 -  $\text{PbO}$ ; 9 -  $\text{H}_{\text{макс}}$

Из двух вариантов разделения по O/U наиболее соответствует известным закономерностям следующая разбивка по кислородному коэффициенту (O:U): 1 -  $(\text{UO}_{2+x}) < 2,20$ ; 2 -  $(\text{U}_4\text{O}_9)$  2,20-2,30; 3 -  $(\text{U}_3\text{O}_7)$  2,30-2,40; 4 -  $(\text{U}_2\text{O}_5)$  2,40-2,50; 5 -  $(\text{U}_8\text{O}_{21})$  2,50-2,60; 6 - группа  $(\text{U}_3\text{O}_8) > 2,60$ .

При такой разбивке с ростом O/U уменьшается среднее содержание в группах  $\text{UO}_2\%$ , снижаются  $a_0$ , R и H.

В результате математической обработки получены графики (часть из них приводится на рис. 1-3) и коэффициенты корреляции (в скобках - величина выборки):  
 $a_0 \times \text{UO}_2$  :  $r = 0,173$  (151);  $a_0 \times \text{UO}_3$  :  $r = -0,316$  (97);  $a_0 \times \text{ThO}_2$  :  $r = 0,400$  (61);  
 $a_0 \times \text{PbO}$  :  $r = 0,647$  (152);  $a_0 \times \lg \text{PbO}$  :  $r = 0,69$  (152);  $a_0 \times \text{CaO}$  :  $r = -0,245$  (124);  
 $a_0 \times \lg \text{CaO}$  :  $r = -0,268$  (124);  $a_0 \times \text{TR}_2\text{O}_3$  :  $r = 0,447$  (53);  $a_0 \times \lg T$  :  
 $r = 0,64$  (111); O:U -  $\lg T$  :  $r = -0,420$ ; O:U - T :  $r = -0,356$ ;  $a_0 \times (O/U)$  :  $r = -0,545$  (95);  
 $\text{PbO} \times \lg T$  :  $r = 0,689$  (109);  $\text{PbO} \times T$  :  $r = 0,343$  (167);  
 $R \times \lg \text{PbO}$  :  $r = 0,550$  (53);  $R \times \text{PbO}$  :  $r = 0,508$  (53);  
 $(O/U) \times \lg \text{PbO}$  :  $r = -0,443$  (95);  $(O/U) \times \text{PbO}$  :  $r = -0,341$  (95);  $a_0 \times R$  :  $r = 0,702$  (57);  
 $a_0 \times H$  :  $r = 0,305$  (33);  $H \times (O/U)$  :  $r = -0,57$  (26);  $\text{PbO} \times \text{CaO}$  :  $r = 0,162$  (80).

Здесь T - время-длительность; R - коэффициент отражения от полированной поверхности, %; H - микротвердость, КПа;  $a_0$  - параметр кристаллической решетки оксида, нм; r - коэффициент корреляции; O/U - кислородный коэффициент.

Некоторые, более низкие по сравнению с китайскими (кстати, более ограниченными) данными [20] коэффициенты корреляции связаны с более широким вовлечением в рассмотрение гетерогенных индивидов диоксидов урана. В связи с гетерогенностью минералов не рассматривался и такой обычный для характеристики оксидов урана параметр, как плотность.

Обзор опубликованных в последнее десятилетие работ по типоморфизму диоксидов урана показал:

I. На материале, включающем и обширные новые данные, подтверждены и статистически уточнены почти все известные ранее зависимости между основными свойствами

(параметрами) диоксидов урана, и их можно рассматривать как основополагающие. К наиболее информативным типоморфным признакам оксидов урана относится параметр кристаллической решетки  $a_0$ , а в полировках - микротвердость и отражение.

2. Подтверждена тенденция к увеличению параметра кристаллической решетки  $a_0$  с возрастом и соответственно с увеличением содержания свинца в минералах, что является дополнительным указанием на вхождение свинца в кристаллическую решетку  $UO_{2+x}$ .

3. В качестве следствия предыдущей закономерности можно реанимировать ранее поставленный [13] вопрос об ориентировочном определении возраста по прямой зависимости  $a_0 = f(T)$ . Представления [35, 37] об обратной зависимости между  $a_0$  и  $T$  в общем плане ошибочны.

4. При изотопическом определении U/Pb-возраста диоксидов урана из древних месторождений наиболее сохранившиеся минералы должны иметь максимально высокий параметр  $a_0$ ; для молодых месторождений этот показатель не является решающим.

5. Ближайшая и все еще не решенная задача исследования природных и синтетических оксидов урана - разработка методов получения монофазного вещества. Необходимо более широкое привлечение нетривиальных (для минералогии) физических методов и выявление новых типоморфных признаков и связей. Постоянная задача в общем плане - выявление связей между типоморфными свойствами оксидов урана и геологическими, геохимическими, парагенетическими и физико-химическими условиями их образования.

Авторы признательны Л.И.Ивановой за участие в математической обработке статистического материала.

#### Л и т е р а т у р а

1. Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А. Онтогенетический метод в минералогии. Киев: Наук. думка, 1988. 120 с.
2. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Термобарические условия формирования гидротермальных урановых месторождений // Геохимия. 1969. № 2. С. 131-147.
3. Котов Е.И., Тимофеев А.В., Мельников И.В., Крылова Т.Л. Температурные условия формирования гидротермальных оксидов урана в различные эпохи рудообразования // Известия АН СССР. Сер. геол. 1987. № 11. С. 115-124.
4. Шукольков Ю.А., Мешик А.П., Ассонов С.С., Голубев В.Н. Применение  $Xe_{5-}Xe_N$  метода для датирования молодой урановой минерализации // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 1. С. 203-208.
5. Shukolukov Yu.A., Meshick A.P. Application of xenon isotopes for dating pitchblendes // Chemical. Geol. 1987. Vol. 66. P. 123-136.
6. Попова В.И. Основы метода нейтронно-активационной радиографии минералов. Свердловск: УО АН СССР. 1988. 61 с.
7. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 408 с.
8. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. М.: Атомиздат, 1973. 240 с.
9. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
10. Черников А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 207 с.
11. Дымкова Г.А., Прибытков П.В., Назаренко Н.Г. и др. Исследование гетерогенности настуранов и продуктов их термической переработки // Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983. Вып. 31. С. 51-65.
12. Сидоренко Г.А., Горобец Б.С., Дубинчук В.Т. Современные методы минералогического анализа урановых руд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 184 с.

13. Дымков Ю.М., Павлов Е.Г., Завьялов Е.Н. Фазовый состав и морфогенетические особенности уранинита из природного ядерного реактора Окло (Габон) // Геохимия. 1979. № 2. С. 217-228.
14. Рожкова Е.В. Задачи минералогического исследования // Современные методы минералогического исследования. М.: Недра, 1969. Ч. I. С. 5-16.
15. Дымкова Г.А., Кузьмина Л.Н., Несмеянова Г.М., Прибытков П.В. Исследование растворения настурана в компактных образцах растворами серной кислоты // Атом. энергия. 1973. Т. 35, вып. I. с. 48.
16. Киркинский В.А. Термографическое исследование уранинитов и настуранов // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1966. Т. 4. С. 21-28.
17. Brooker E.Y., Nuffield E.W. Studies of radioactive compounds: IV. Pitchblende from lake Athabasca, Canada // Amer. Miner. 1952. Vol. 37, N 5/6. P. 363-385.
18. Леонова В.А. К минералогии и кристаллохимии уранинитов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Ч. 88, вып. I. С. 21-25.
19. Алексеев В.А., Ананьева Л.А., Рафальский Р.П. Зависимость параметра кристаллической решетки  $UO_{2+x}$  от состава // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 9. С. 80-89.
20. Guoqing Xu, Aizhen Wang, Qifan Gu et al. Some characteristics of uranium oxides in China // Beijing: Uranium. Geol. Res. Inst. 1980. 15 p.
21. Wilson W.B. High-pressure high-temperature investigation of the uranium-oxygen system // I. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol. 19, p. 212-222.
22. Копобеевский С.Т. New Nuclear Materials including nonmetall Fuels. Vienna: JAEA, 1963, 1. P. 269.
23. Сидоренко Г.А. Рентгенографическое изучение природных окислов урана // Геохимия. 1958. № I. С. 22-38.
24. Хейнрих Э.У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 604 с.
25. Robinson S.C., Sabina A.P. Uraninite and thorianite from Ontario and Quebec // Amer. Mineral. 1955. Vol. 40, N 7/8. P. 624-633.
26. Воронцов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 360 с.
27. Тугаринов А.М. Общая геохимия. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
28. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
29. Bergman R. The role of lead and excess oxygen in uraninite // Amer. Miner. 1957. Vol. 42, N 11/12. P. 705-731.
30. Киркинский В.А. О кристаллохимии природных и искусственных окислов урана // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1967. Т. 5. С. 90-103.
31. Киркинский В.А., Макаров Е.С. Форма нахождения свинца в уранинитах и настуранах по экспериментальным данным // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 463-472.
32. Тарханов А.В., Жукова В.И. Генезис ореолов радиогенного свинца докембрийских месторождений // Атомная энергия. 1973. Т. 34, вып. 6. С. 455-461.
33. Cathelineau M., Simey M., Lerooy J., Ihotte F. et al. Caracteres mineralogiques des pechbendes de la province hercynienne d'Europe // Vein-typ and similar uranium deposits in rocks younger than proterozoic. Vienna: IAEA, 1982. P. 159-176.
34. Ершов В.М., Первухина К.И., Ивонина Т.Ю. О радиогенном свинце в настуранах // Минералогия и петрография Урала. Свердловск, СГИ, 1975. Вып. 106. С. 110-118.
35. Wasserstein B. Cube-edges of uraninite as a criterion of age? // Nature. 1951. Vol. 168. P. 380.
36. Wasserstein B. Ages of uraninite by a new method // Nature. 1954. Vol. 174. P. 1004-1005.
37. Haji-Vassiliou A. Uranium mineralisation-uraninite // Mineral. Rec. 1974. Vol. 5, N 2. P. 79-86.



38. Тугаринов А.И., Бибикова Е.В., Зыков С.И. О метаморфизме урановых месторождений и отдельных урановых минералов // Атом. энергия. 1964. Т. 16, вып. 4. С. 332.
39. Дымков Ю.М., Дымкова Г.А., Назаренко Н.Г., Прибытков П.В. Минералогическое и рентгенографическое изучение продуктов прокаливания и восстановления природных окислов урана // Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат. 1970. С. 274-291.
40. Киркинский В.А. Природа продуктов прокаливания уранинитов и настуранов // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1966. Т. 4. С. 30-47.
41. Павшук В.В., Комлев Л.В., Андерсон Е.Б., Смылова И.Г. Поведение радиогенного свинца в некоторых урановых минералах // Распределение радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. М.: Недра, 1978. С. 84-95.
42. Стрельцов В.А., Боронихин В.А., Тишкин А.И. О составе уранинита из месторождений пегматитового и уран-молибденового типов // Атом. энергия. 1956. Т. 37, вып. 4. С. 306-315.
43. Alberman K.B., Blakey R.C., Anderson I.S. The oxides of uranium. Part II. Binary System  $UO_2$ -CaO // Chem. Soc. London G. 1951. P. 1351-1356.
44. Anderson I.S. Recent work on chemistry of uranium oxides // Bull. Soc. chim. France. 1953. Vol. 20, N 9. P. 781.
45. Uranium dioxide: properties and nuclear application / Ed. I. Belle. US AEC. Wash. (D.C.): USAEC, 1961.
46. Алексеев В.А., Рафальский Р.П. Синтетический настуран: состав, строение и некоторые свойства // Атом. энергия. 1976. Т. 40. Вып. I. С. 73-76.
47. Макаров Е.С. Гомологический ряд окислов урана // Докл. АН СССР. 1961 Т. 139, № 2. С. 612-615.
48. Тетерин Ю.А., Кулаков В.М. и др. Изучение степени окисления урана в настуранах методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Докл. АН СССР, 1980. Т. 255, № 2. С. 434-437.
49. Teterin Yu.A., Kulakov V.M., Melnikov I.V. et al. A study of synthetic and natural uranium oxides by X-ray photoelectron spectroscopy // Phys. and Chem. Miner. 1981. N 7. P. 151-158.
50. Вранске G.R., Chantrat F.C., Guillemant A.P., Pouget R. Donnees chimiques et mineralogiques sur le gisement d'Oklo // The Oklo phenom. Vienna: IAEA, 1975. SM Ref. 204/17. 16 p.
51. Рябева Е.Г. О микронеоднородности настурана // Изв. вузов. Геология и разведка, 1982. № 1. С. 42-46.
52. Shaner W.E. // Metall graphic determination of the  $UO_2$ - $U_4O_9$  phase diagram // J. Nucl. Mater., 1960. Vol. 2, N 2. P. 110.
53. Дымков Ю.М. Парагенезис минералов ураноносных жил. М.: Недра, 1985. 207 с.
54. Фрондель К., Уикс А. Современные успехи в области описательной минералогии урана // Тр. 2-й Междунар. Конф. по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1959. Т. 8. С. 147-160.
55. Рафальский Р.П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М.: Атомиздат, 1973. 278 с.
56. Агапова Г.Ф., Шмариович Е.М., Хитаров Д.Н., Воробьев И.М. Экспериментальное изучение поведения урана в термальных щелочных сульфидно-карбонатных растворах // Геология руд. месторождений. 1981. № 3. С. 87-98.
57. Соловьева Ф.И. Замещение амфибола минералами урана // Конституция и свойства минералов II. Киев: Наук. думка, 1967. С. 155-162.
58. Grandstaff D.E. A kinetic study of the dissolution of uraninite // Econ. geol. 1976. Vol. 71, N 8. P. 1493-1506.
59. Макаров Е.С., Липова И.М., Долманова И.Ф., Мелкьян А.А. Кристаллическое строение уранинитов и настуранов // Геохимия. 1960. Vol. 3. С. 193.
60. Жукова В.И. Минералогия и первичная зональность гидротермально-метасоматического месторождения урана в железорудной формации докембрия // Месторождения урана: Зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат, 1970. С. 5-34.