

УДК 550.41: 549.514.87+549.12

ГИМОЛЫ — ГИГАНТСКИЕ U-O-H-Ca-P-Si-Al-МОЛЕКУЛЫ ПЕРВИЧНЫХ ЗАТВЕРДЕВШИХ КОЛЛОИДОВ ГЕЛЬ-НАСТУРАНОВ ИЗ ХОХЛОВСКОГО УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАУРАЛЬЕ, РОССИЯ). ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ



Ю. М. Дымков, А. С. Салтыков

Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва
asalt52@mail.ru

При электронно-микроскопическом изучении образцов затвердевшего природного ураноксидного геля из Хохловского уранового месторождения (Зауралье, Россия) [8] обнаружены и предварительно охарактеризованы морфологически индивидуализированные скопления гигантских ампулоподобных молекул (гимолов), образующие тетрагонально-подобные призматические квазикристаллы.

Ключевые слова: *гель, настуран, ампула, гимол, квазикристалл.*

GIMOLE — GIANT U-O-H-Ca-P-Si-Al-MOLECULE OF PRIMARY SOLIDIFIED COLLOIDS OF GEL- PITCHBLLENDE OF KHOHLVSKY URANIUM DEPOSITS IN THE TRANS-URALS, RUSSIA (PRELIMINARY DATA)

Yu. M. Dymkov, A. S. Saltykov

Scientific-Research Institute of Chemical Technology, Moscow

Electron-microscopic study of the samples of solidified uranium oxide natural gel from the Khokhlovsky uranium deposit (Trans-Urals, Russia) [8] has discovered and preliminarily previously morphologically characterized by individualized concentrations of giant ampulla like molecules (called gimole) forming tetragonal prismatic quasicrystals.

Keywords: *gel, pitchblende, ampulla, gimole, quasicrystal.*

Предлагаемая нами попытка расшифровки отдельных моментов онтогенезиса кристаллоидных молекулярных зародышей — гимолов¹ — из уран-оксидного природного геля стимулирована методическими подходами ранней классической работы Н. П. Юшкина [9].

В рудах осадочно-гидротермальных урановых месторождений Хохловское и Далматовское, представленных русловыми осадками мелового возраста, найдены единичные включения, микро- и макропрожилки, гидротермально-метасоматические гнезда и штоки с гель-настура-

ном и сопутствующими гидротермальными минералоидами. Электронно-микроскопические исследования выполнены д. г.-м. н. О. А. Дойниковой (ИГЕМ РАН).

В природе гимолы встречаются в двух состояниях: в индивидуализированном молекулярном и в агрегатном квазикристаллическом, в виде “ограниченного” псевдотетрагональной капсулой пучка или иных упорядоченных агрегатов — квазикристаллов. Многие моменты микроморфологии гимолов не удалось зафиксировать или рассмотреть, и данная работа лишь начало исследования.

В составе ураноксидного природного геля нам известны два структурно-морфологических типа гимолов. Назовем их по особенностям формы молекулярных индивидов: **глобульный и ампульный типы.**

Глобульный тип представлен глобулами и их агрегатами, а также особыми ассоциирующимися с ними индивидами — трубками, торами, спиралями [7], широко развитыми в гидротермальных телах Далматовского месторождения. На Хохловском месторождении глобулы ураноксида и цепочки из них были впервые установлены В. Т. Дубинчуком [3].

¹ Название «гимол» предложено Ю. М. Дымковым для обозначения нового объекта микроминералогии. Состоит из начальных слогов двух слов: **G**igantic + **m**olecule = **G**imole (гимо'л) и (д з ж е й м э л).



Ампульный тип внешне более сложный и необычный. По размерам ампульные гимолы как молекулярные индивиды могут превышать 2 мкм в длину (при продольном срастании — сдвоенные и строенные до 4 и 6 мкм) и рассматриваются как объекты микроминералогии, тем более что они способны образовать квазикристаллы — кристаллоподобные формы в геле — и затвердевать как псевдоморфозы, сохраняя внутреннюю текстуру.

В результате предварительных исследований выявилась одна топоминералогическая особенность в распределении типов гимолов ураноксидов: глобульные гимолы приурочены к интенсивным гидротермально-метасоматическим проявлениям на Далматовском месторождении [7], в то время как ампульные гимолы встречаются преимущественно на Хохловском — в тонких миллиметровых и микронных прожилках, преимущественно крустификационных (заполненных открытых трещин). В данной работе приведены новые результаты по наименее изученным ампульным гимолам.

Ампульные гимолы

Полностью «созревший» гимол имеет форму ампулы — прозрачной (для электронов) цилиндрической трубки, «запаянной» с двух сторон и заполненной гелем (рис. 1). В центральной, осевой части гимола расположена цилиндрическая полость. Поперечные срезы гимолов имеют форму зональных колец; общая тол-

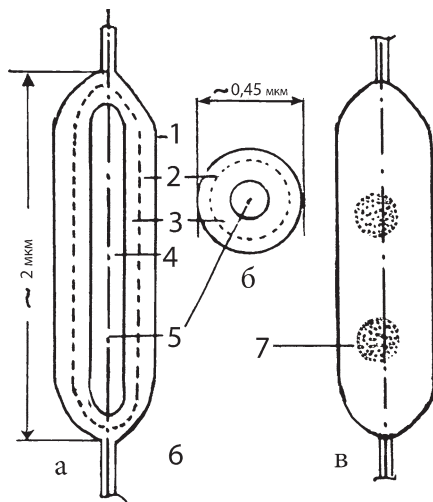


Рис. 1. Гимол: а — продольный разрез, б — поперечный срез, в — центральная часть ампулы; 1 — ампула; 2 — оболочка; 3 — внешний слой; 4 — внутренний слой; 5 — полость (р-р); 6 — штырь; 7 — темные пятна

щина их зон примерно такая же, как в далматовских глобулах [7], 2/3 диаметра ампулы. В поперечных и продольных срезах видна отчетливая двухфазность: в отраженных электронах вторая фаза иногда имеет оттенок сепии по сравнению с чисто белой фазой для зоны у стенки ампулы [4]. В центре ампулы видны расположенные на некотором расстоянии друг от друга два небольших темных изометричных пятна неопределенной формы, находящихся внутри, по-видимому, на небольшом расстоянии от прозрачного чехла ампулы.

Ампулы на концах округлые и обычно с тонким выступом, по-видимому, меняющим размер (в нанометрах) и форму от штыря до бугорка в зависимости от объекта срастания. Размеры ампулы цилиндра: диаметр ~ 0.4 мкм, длина 2 мкм. Встречались сходные по разрезам торы диаметром 0.5 мкм. Не исключено, что форма штырей нанотрубчатая — детали не изучены.

Признаков гимолов в сопутствующих настуранах нет — всё перекристаллизовано. Данных о физических свойствах настуранов нет. Химический состав определен на энергодисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе. При электрическом освещении цвет гимолов, как и цвет затвердевшего геля, чёрный; в электромагнитном поле ярко анизотропен (до черного).

Элементы онтогенезиса. Ампульные гимолы в начальные моменты массового появления в ураноксидном геле — это россыпи тонких, очень мелких (десятки-сотни нанометров в длину) светлых игл, которые по мере роста образуют разные и весьма специфические агрегаты, в том числе упорядоченные. Индивиды по мере роста и увеличения размеров (длины и диаметра) ампулы меняют свою структуру и, по косвенным признакам, свои электрические свойства. Агрегация начинается с появления в ураноксидном геле сростков зародышевых наноразмерных игл будущих гимолов, которые прирастают друг к другу концами, образуя под небольшими углами сростки из двух-трех ампул. Отсутствие соединения с противоположными концами, возможно, связано с наличием на свободных концах одноименных зарядов или с их отсутствием. В массе геля с такими угловатыми сростками игольчатые зародыши, имеющие на концах микроампул разные заряды, образо-

вали довольно правильные небольшие ($D > 2$ мкм) шарообразные клубки спирального роста [4]. У «зрелых» гимолов такой гибкости нет. В более позднем возрасте гимолы образуют многочисленные параллельные сростки.

Судя по одинаковым (и наиболее крупным) размерам гимолов в квазикристаллах, построенных ими, и одновременно по наличию заметных концентраций более мелких гимолов в окружающих гнёздах, отдельные группы гимолов имели различную степень зрелости, как-то связанную и со стадией (степенью) сгущения, и временем «раскристаллизации» обособлений (гнёзд) ураноксидного геля. «Кристаллизация» гимолов начинается при достижении гимолом определенной степени зрелости — необходимых размеров и накопления электромагнитной и иной (вандерваальсовской, кристаллизационной?) энергии. Предположительно, энергетические блоки в каждом из них находятся внутри ампул, но на небольшом расстоянии друг от друга, в виде двух темных точек, различимых сквозь прозрачную (для электронного пучка) внешнюю оболочку. Наиболее вероятно, что они сложены агрегатом кватаронов (может быть, упорядоченных), несущих, согласно представлениям А. М. Асхабова [2], большие электрические заряды.

Ампульные гимолы *развиваются*, усложняя свою форму, структуру и возможности поведения, а не просто растут по какой-либо «кристаллографической программе», хотя такие программы, по-видимому, возможны.

Можно думать, что здесь наряду с кристаллизацией проявляются и элементы наследственности, а в таком случае индивиды ампульных гимолов можно рассматривать как промежуточные создания между живой природой и твёрдым телом — кристаллом. В любом случае рост гимолов и квазикристаллов из них в жидком геле был возможен до достижения определенной степени вязкости; с увеличением вязкости и затвердеванием геля рост прекращался.

Установлено, что пачки параллельно-ориентированных ампульных гимолов покрываются субтетрагональной плоскогранной капсулой, по составу (особенностям поверхности их разлома) предположительно кватаронитовой [1], при условии осевой упорядоченности и равной дли-

ны гимолов. Там, где вершины или одна вершина возвышаются над другими, «границы» призмы заканчиваются «изломанными», незавершенными краями, признаков ребер нет. (В полных кристаллах известна плоская «грань» 001?). Неупорядоченные по параллельности или по длине и дефектные гимолы с недоразвитыми ампулами и прилипшими игольчатыми обломками образуют большую часть беспорядочно распределенных пачек в гнезде геля и в «квазикристаллы» не попадают.

В образцах из скважины 5070 удалось наблюдать более полную картину заполнения ампульными гимолами тетрагонального квазикристалла в перпендикулярном срезе. Несколько квадратных площадок («граней» 001?) и срезов размером $\sim 4 \times 4$ мкм в параллельной ориентации и внешней эндотаксии уцелели в пластинчатом ромбовидном кристалле гель-настурана (~ 60 мкм) хохловского типа, заведомо некубического (рис. 2). В одном из таких квадратов четко сохранилась первичная ориентировка ампульных гимолов в

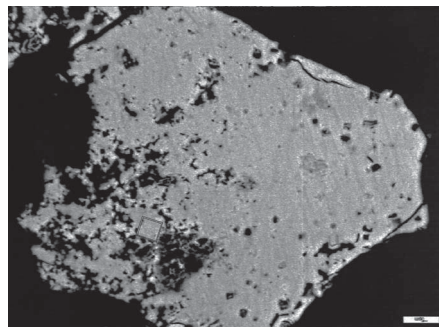


Рис. 2. Пластинчатый кристалл гель-настурана с включениями квадратных в срезе квазикристаллов (один из них выделен рамкой). Микроснимок АСЭМ О. А. Дойниковой, ИГЕМ

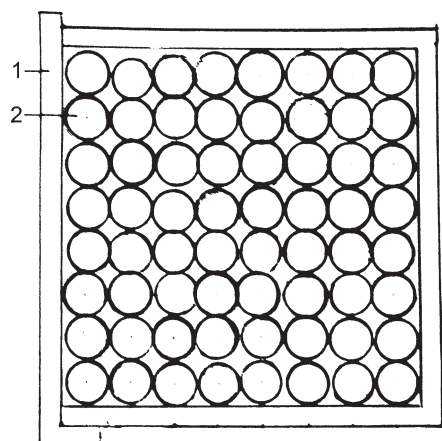


Рис. 3. Упорядоченная микротекстура столбчатого агрегата 48-ми гимолов в квазикристалле

поперечном разрезе (перпендикулярно оси симметрии L_4). В квадратной оболочке находилось 64 гимола, плотно сложенных по 8 штук в рядах, параллельных «граням» (рис. 3). Все они в срезе идеально круглые, $D \sim 0.5$ мкм, с одной четко очерченной внутренней точечной зоной пунтирно более восстановленного подобно «интрагенерациям» [6] оксида (на рис. 3 не показано).

Для понимания электрической природы гимолов интересны их параллельные и продольные сrostки. Поперечно-параллельные сrostки, местами прямолинейные или слабо-изогнутые, в виде однослойных поперечно-столбчатых лент из сросшихся боковыми стенками ампул гимолов (рис. 4, А), в длину достигают более 10 мкм. Двусторонняя попе-

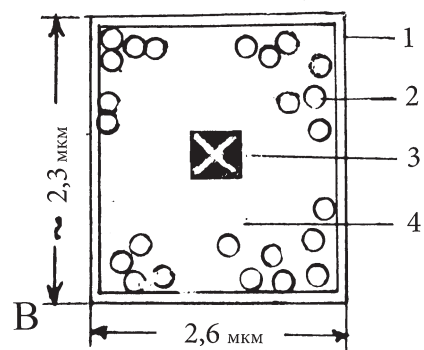
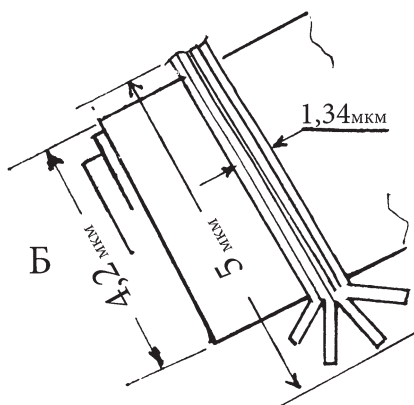
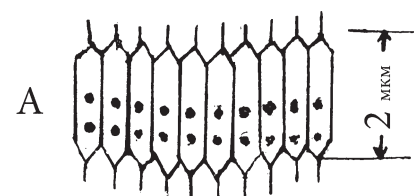


Рис. 4. Упорядоченные сrostки гимолов при росте (А, Б) и разупорядоченные при перекристаллизации (В): А — фрагмент поперечно-столбчатого сrostка; Б — пачка нанотонких спайных листов гель-настурана пересечена кривой трещиной, заполненной четырьмя лентами продольно сросшихся гимолов; В — квазикристалл (1) с разупорядоченными гимолами (2) и кубический кристалл гель-уранинита (3) в неопределенной затвердевшей массе (4)

речно-столбчатая лента украшена сверху и снизу частокотом острых конических (?) выступов со штырями, а посередине (с одной стороны?) — двумя параллельными рядами из темных точек, свидетельствующими об одноименной структурной (кристаллографической?) ориентации.

Образование и прочность таких лент — показатель весьма высокой молекулярной энергетики гимолов. Действительно, наиболее длинная часть ампулы гимола имеет цилиндрическую форму, изолирующую предполагаемые электромагнитные точки, а острые концы ампул — штыри, выступающие и не создающие подобно ребрам зародышевых кристаллов [8] ориентированное электропритяжение к другим гимолам, максимально разобщены.

Продольные сrostки — многорядные, узкие, из нескольких лент (в нашем примере из четырех) продольно сросшихся вершинами гимолов. Они обнаружены как заполнение трещины, рассекающей пачку расщепившихся по спайности на плоские нанотонкие прямоугольные листы (молекулярно-кристаллическая сетка) кристаллических зерен гель-настурана. Полосы ленты имеют одинаковое расположение элементов гимолов, но конец отрезка у выхода из трещины в гель радиально расщепляется, что свидетельствует о взаимном отталкивании одноименных электрических зарядов гимолов в ленте (рис. 4, Б).

В этом же (с пластинами и единичным тором) скоплении геля встречен разупорядоченный псевдоквазикристалл в рамке $\sim 3.8 \times 4.1$ мкм с центральным прямоугольным ядром зародышевого кристалла уранинита, разделенным по диагонали (на пирамиды роста?) (рис. 4, В). Псевдоморфоза по квазикристаллу разупорядочена, и сохранившиеся в нем наноторы (поперечные срезы ампул) образуют беспорядочные скопления вблизи граней. Здесь мы наблюдаем распад квазикристалла (или перекристаллизацию гимолов в кубическое ядро) одновременно с «пробным» построением решетки гель-настурана, не имеющей ничего общего с «псевдокристаллической» гимольной упаковкой. Процессы перекристаллизации происходили в плотном диспергированном «массивном» ураноксиде, о чем свидетельствуют отсутствие признаков гравитации в жидкой фазе и сохранение центрального положе-



ния вырастающего кристалла уранинита в центре псевдоморфозы.

Состав и химическая формула гимолов

Мы основываемся на недостаточно аргументированном предположении, допускающем, что гель-настуран сохранил информацию о составе не полностью перекристаллизованных гимолов неопределенных «престарелых» генераций. Аргументы: места в парагенетическом ряду минералоидов и минералов («парагенетических координат») кристалла гель-настурана (рис. 2) и гель-уранинита (рис. 4, В) показывают, что гель-оксиды образовались непосредственно вслед за квазикристаллами и находятся в связи с перекристаллизацией ампульных гимолов. Каких-либо других минералогических событий между ними не происходило. Выпавшие из близко-одновременных порций ураноксидного геля вслед за гиголами гель-настураны в своем составе (см. таблицу), как предполагается, сохраняют заметную долю памяти о химическом составе гимолов. В пользу этого говорит и типичный для твердых гелей состав примесей. Основные примеси включают Са и Р,

отчасти Si (более 3 ат. %). Исключение (анализ 4) объясняется образованием гель-настурана не в свободном геле или в агрегате гимолов, а метасоматически совместно с кварцем в агрегате полностью перекристаллизованного фрамбоидального пирита. Количество фосфора — 3—2 ат. %, Al не превышает 1 ат. %, остальные редки (Ba, Zr) или целиком не сохраняются при полной перекристаллизации.

В анионной части (см. таблицу) 70—73 ат. % кислорода, что ориентировочно (не удалось получить данные ИКС по H_2O и OH) соответствует соединению (U, Ca, P, Si, Al) $_3O_7$, по-видимому не созревшему (?) до тетрагонального соединения U_3O_7 . Несмотря на многочисленные сообщения, существование в природе этого соединения не доказано, возможно в связи с тем, что его следует искать среди минералоидов, а не среди минералов. Рентгеновские анализы для данной работы выполнить не удалось.

Авторы признательны профессору МГУ Игорю Викторовичу Пекову за детальный просмотр рукописи и полезные редакционные советы и замечания.

Химический состав гель-настуранов из скважины 5070 Хохловского месторождения, по данным микрозондового энерго-дисперсионного анализа (Аналитик О. А. Дойникова, ИГЕМ РАН, 2001)

	Na	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Ba	Zr	U	O	Сумма
1		0.76 1.68	0.46 0.97	1.00 1.94		2.29 3.42	0.45 0.49		2.02 1.32	73.89 18.58	19.14 71.60	100
2	0.44 1.25	1.69 1.68	1.39 3.26	1.45 3.08		3.40 3.92	0.67 0.78	1.08 0.51		76.14 20.98	15.74 64.53	100
3	0.57 1.39	0.50 1.05	1.02 2.05	1.59 2.90	0.32 0.56	2.28 3.21	0.63 0.40	0.96 0.40		72.06 17.07	20.07 70.14	100
4	-	0.15 0.90	0.9 0.20	1.57 3.08	0.73 1.38	0.74 1.12	0.98 0.82			76.60 19.57	19.32 73.44	100
5	0.40 1.03	0.65 1.57	1.31 2.66	1.37 2.52		2.26 3.22	0.64 0.54	1.01 0.42		72.54 17.41	19.61 70.71	100
6			0.30 0.65	1.37 2.74	2.78 4.29					76.83 19.96	18.71 72.35	100

Примечание. Над чертой — содержание в весовых процентах, под чертой — в атомных процентах

Литература

1. Асхабов А. М. Кватеронная концепция в минералогии // Новые идеи и концепции в минералогии: Материалы совещания. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2002. С. 21—23.
2. Асхабов А. М. Кватеронный механизм образования наночастиц и ультрадисперсных материалов // Наноминералогия. Ультра и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 61—90.
3. Дубинчук В. Т., Кочинов А. В., Ружицкий В. В., Мещанкина В. И. Форма выделений урановой минерализации эгзогенного эпигенетического оруденения в осадочных породах по данным электронно-микроскопического изучения // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 3. С. 65—72.
4. Дымков Ю. М., Салтыков А. С. Гель-пирит-настурановая конкреция из Хохловского уранового месторождения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 7. С. 6—8.
5. Дымков Ю. М., Салтыков А. С. Пирит-гель-настурановые микропрожилки из Хохловского уранового месторождения (Зауралье, Россия) // Там же. 2012. № 3. С. 24—26.
6. Дымков Ю. М., Салтыков А. С., Треусов В. И. Фитоморфоза настурана из Хохловского уранового месторождения (Зауралье, Россия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 7. С. 12—14.
7. Дымков Ю. М., Юшкин Н. П., Колпаков Г. А. и др. Гель-настуран из Далматовского месторождения урана (Зауралье, Россия) // Сыктывкарский минералогический сборник. 2010. № 36. С. 78—89. (Труды Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 126).
8. Халезов А. Б. Месторождения урана в речных палеодолинах Уральского региона / Науч. ред. Г. А. Машковцев. М.: ФГУП ВИМС, 2009. С. 60—68.
9. Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с.

Рецензент

д. г.-м. н. И. В. Пеков