

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОГЕОЛОГИИ

АТОМИЗДАТ • 1967

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОГЕОЛОГИИ

Выпуск 2

Сборник статей
Под редакцией Д. Я. СУРАЖСКОГО



АТОМИЗДАТ
МОСКВА 1967

Сборник состоит из статей, посвященных, главным образом, механизму формирования урановых минералов, парагенных минеральных ассоциаций и отдельных типов месторождений урана. В нем приводятся новые материалы по вопросам, касающимся минералогии и кристаллохимии радиоактивных элементов, химизма и последовательности процессов формирования урановых руд, классификации месторождений урана и возможных источников рудного вещества при образовании урановых месторождений.

Книга может быть полезной для специалистов по геологии, минералогии и геохимии радиоактивных элементов, а также для геологов и минералогов более широкого профиля.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второй сборник статей по вопросам прикладной радиогеологии более специализирован, чем первый, изданный под тем же названием в 1963 г.¹ При компоновке книги предпочтение отдавалось работам, направленным главным образом на выяснение механизма формирования урановых минералов, парагенных минеральных ассоциаций и отдельных типов месторождений урана. Соответственно сборник разделен на четыре части.

Первая часть посвящена минералогии урана и тория. Одно из центральных мест в ней занимает статья Ю. М. Дымкова о фазовых переходах в ряду UO_2 — UO_3 , в которой автор на основе анализа имеющихся данных о взаимосвязи между условиями образования окислов урана и параметрами их кристаллической решетки предлагает новую классификацию настуранов и уранинитов. Далее, в статьях В. И. Жуковой, М. Ф. Стрелкина и др., З. А. Некрасовой, В. С. Карпенко и др., Ю. М. Дымкова и др. приводятся новые материалы о форме, составе, внутренней структуре и условиях отложения коффинита, ненадкевита, браннерита, минералов группы торита, монацита, пирохлора и урансодержащего антраксолита, могущие быть полезными для специалистов, работающих в области минералогии и кристаллохимии радиоактивных элементов.

Во второй части сборника излагаются некоторые результаты изучения минеральных комплексов, характерных для различных типов месторождений урана, с упором на выяснение химизма и последовательности процессов формирования руд. Эти вопросы с различной степенью детальности рассматриваются в статьях: В. Л. Барсукова — о кварцево-кальцито-настурановых жилах Рудных гор; Б. В. Бродина — о гидротермальной настуран-коффинит-селенидной ассоциации; Ю. М. Дымкова и др. — о карбонатах ураноносных жил; Н. П. Ермолаева — об ассоциации настурана с ванадиевыми минералами в гидротермальных жилах Рудных гор; Г. А. Тананаевой — об ассоциации настурана и коффинита с глинистыми минералами и флюоритом. Большая часть перечисленных работ отражает все возрастающую тенденцию к ис-

¹ Вопросы прикладной радиогеологии. Сб. статей. М., Госатомиздат, 1963.

следованию минеральных ассоциаций с помощью онтогенического анализа.

Третья часть сборника посвящена геологии урановых месторождений. Обе помещенные в ней статьи (А. Б. Каждана — о месторождениях урано-молибденовой формации и Л. С. Евсеевой и др. — об экзогенных эпигенетических месторождениях урана) представляют собой, по существу, опыт применения формационного анализа для более дробного, чем это принято в настоящее время, расчленения каждой из названных выше генетических групп. Можно думать, что продолжение работ в этом направлении в дальнейшем позволит накопить материал, необходимый и достаточный для создания рациональной классификации промышленных месторождений радиоактивного сырья, отражающей условия их формирования и облегчающей экономическую оценку рудных объектов различного характера и происхождения.

Четвертая часть включает в себе материалы по геохимии урана. Она состоит из двух статей. Первая (А. И. Тугаринова и др.) касается природы браннеритовых месторождений, вторая (А. И. Тугаринова и И. Б. Дьячковой) — общих черт геохимии урана и селена. Не предвосхищая их содержания, укажем, что они иллюстрируют два различных подхода к решению трудного вопроса об источнике рудного вещества в урановых месторождениях. Один из них заключается в прослеживании путей миграции урана методами свинцовой изотопии, другой — в физико-химическом анализе условий совместного накопления урана и сопутствующих ему элементов.

Некоторые статьи, включенные в данный сборник, являются, несомненно, дискуссионными. Это в первую очередь относится к работам, в которых авторы высказывают свои взгляды по таким сложным и запутанным проблемам, как систематика минералов, классификация месторождений и источник рудного вещества. Мы надеемся, что они привлекут внимание читателей и послужат новым толчком для обсуждения этих кардинальных вопросов прикладной радиогеологии.

Д. Суражский

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОКИСЛАХ УРАНА

Ю. М. ДЫМКОВ

Фазовые превращения в процессах окисления и восстановления синтетических окислов урана — предмет многочисленных детальных исследований кристаллохимиков и физиков. В отличие от синтетических продуктов, где процессы превращения происходят обычно ступенчато, природные окислы урана, как предполагают, характеризуются непрерывностью изменения свойств при поверхностном окислении. Дискретность свойств в синтетических и непрерывность в природных окислах служат основанием для их противопоставления. Утверждается [1], что синтетические урановые окислы, за исключением UO_2 , не находят аналогов в природе. Действительно, подавляющее большинство природных окислов урана (уранинит, настуран, урановая чернь) имеет решетку UO_2 . Вместе с тем по составу настуран приближается к закись-окиси урана, что дало возможность рассматривать его как $\text{U}_3\text{O}_8 (= \text{U}_2\text{O}_5 \cdot \text{UO}_3)$ [2—4] или U_2O_5 [2].

Существуют аргументы в пользу первоначального выпадения настурана в виде U_3O_8 или каких-либо иных некубических окислов, восстановленных до кубической UO_{2+x} [5, 6]. Представления о механизме роста сферолитов не противоречат такому предположению, хотя в какой-то мере и допускают первичную кристаллизацию сферолитов волокнистой UO_2 [7].

В предлагаемой работе на основе краткого обзора и анализа опубликованных данных о фазовых превращениях в синтетических и природных окислах урана сделана попытка уточнить представления о природе настурана и отчасти уранинита.

В работе [6] были рассмотрены некоторые вопросы фазовых превращений в окислах урана при восстановлении. Для всестороннего анализа фазовых превращений в окислах урана не менее важное значение имеют данные по их окислению.

ОКИСЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОКИСЛОВ УРАНА

Окисление UO_2 происходит двумя путями [8]: в результате диффузии кислорода в решетку UO_2 без образования новой фазы и в результате образования новой, более окисленной фазы (U_4O_9 ,

U_3O_7 и др.) по UO_2 и диффузии кислорода через переоxygenный слой. Процессы диффузии могут вызывать постепенное изменение состава не только в пределах зерна, но, в случае образования новых фаз, и в пределах зон, сложенных разными фазами [9], как это показано на рис. 1.

Окисление двуокиси урана на воздухе или в атмосфере кислорода начинается с адсорбции кислорода на поверхности зерен. В результате последующей диффузии кислород входит в решетку UO_2 [9, 10], где занимает промежуточ-

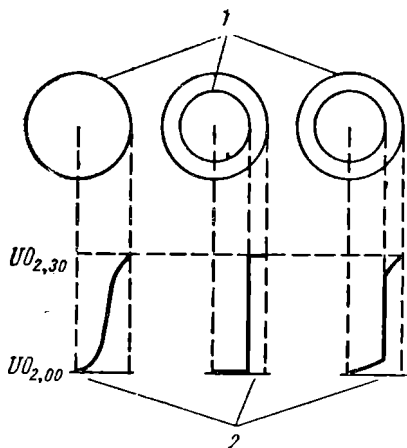


Рис. 1. Модель механизма окисления зерна двуокиси урана [9]:

1 — местоположение реакции между твердым телом и газом; 2 — градиент состава в пределах окисляющейся частицы.

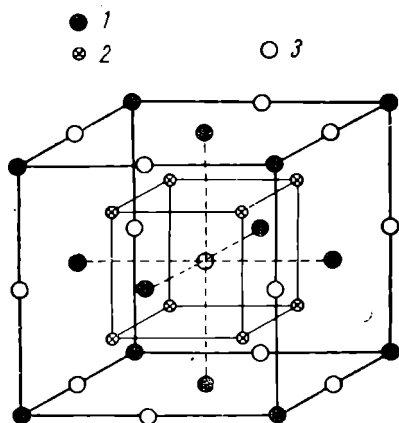


Рис. 2. Решетка UO_2 (тип CaF_2) [11]: 1 — уран; 2 — кислород; 3 — междоузлия решетки.

ные участки на ребрах $\left(\frac{1}{2} \ 00\right)$ и в центре $\left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$ элементарной ячейки (рис. 2). При заполнении всех этих промежутков элементарная ячейка может дойти до состава UO_3 , но фактически при сравнительно низких температурах предел насыщения не превышает $UO_{2,30}$ [12]. При дальнейшем заполнении отмеченных промежутков образуется тетрагональная фаза.

Предполагается [13, 14], что вхождение добавочных ионов кислорода в решетку UO_2 , сопровождающееся сжатием решетки, возможно лишь при окислении $U^{4+} \rightarrow U^{6+} (U^{5+})$, т. е. в результате уменьшения радиусов ионов урана: $R_i U^{4+} = 1,05 \text{ \AA}$; $R_i U^{5+} = 0,91 \text{ \AA}$; $R_i U^{6+} = 0,79 \text{ \AA}$ [15]. Этим можно объяснить уменьшение параметров решетки U_4O_9 при увеличении плотности с $10,7 \text{ г/см}^3$ для UO_2 ($a_0 = 5,47 \text{ \AA}$) до $11,4 \text{ г/см}^3$ для U_4O_9 ($a_0 = 5,44 \text{ \AA}$) [15]. Установлено, что шестивалентный уран в природной $UO_{2,3}$, имеющей примитивную кубическую решетку, находится в виде уранильных групп UO_2^{2+} [16]. Количество избыточных атомов кислорода должно соответствовать числу уранильных групп [16].

Электронная дифракция монокристаллических пленок двуокиси урана с избыточным кислородом ($\text{UO}_{2,19}$) показала, что избыточный кислород не распределяется равномерно по всей решетке (см. рис. 2), а образует группы из трех близко расположенных атомов, не лежащих точно в положении $(\frac{1}{2} 00)$ [11]. Установлено, что при окислении в интервале 250—600° С образуется сверхструктура, элементарная ячейка которой содержит $4 \times 4 \times 1$ основные элементарные ячейки решетки UO_2 с $a_0 = 5,47$ Å. При составе $\text{UO}_{2,19}$ в такой «сверхячейке», содержащей 64 атома урана и 128 атомов кислорода, внедрено 12 дополнительных атомов кислорода. Расположение дополнительных атомов в сверхячейке показано на рис. 3 (за основу взят расчет для $\text{UO}_{2,20}$). При этом добавочные атомы О (обозначены крестиками) располагаются на высоте $\frac{1}{2}a_0$ ($a_0 = 5,44$ Å) при $z = 2,72$ Å, а добавочные атомы О' на высоте $z = 0$. Атомы О (обозначены точками) в плоскости xy смещены из идеальных межузловых точек $(\frac{1}{2} 00)$ в направлении x или $(0) y$ на отрезок $0,037 \cdot 5,47$ Å, т. е. на величину, значительно меньшую по сравнению с нейтронографическими данными¹. Для соединения $\text{UO}_{2,19}$ допускается существование метастабильной упорядоченности кислорода.

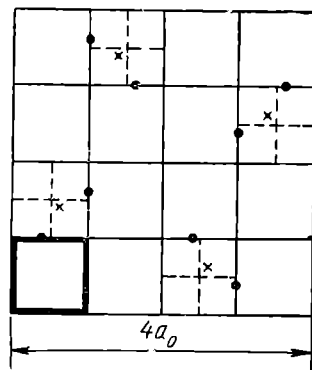


Рис. 3. Положение дополнительных (внедренных) атомов кислорода в решетке $\text{UO}_{2,19}$. Жирной линией выделена одна из подъячеек [11].

Образование сверхструктур при окислении UO_2 связывается [11] с захватом диффундирующими атомами кислорода электронов и восстановлением их до O^{2-} -ионов с одновременным окислением U^{4+} до U^{5+} или U^{6+} . Судя по результатам нейтронодифракционного изучения природного $\text{UO}_{2,33}$ [16], скопления трех атомов кислорода приурочены к U^{6+} , причем два из них входят в уранильную группу, а один (по-видимому, по z) находится в октаэдрических пустотах между атомами урана.

Таким образом, первый путь окисления характеризует постепенные, непрерывные количественные изменения в окислах урана.

В результате внедрения кислорода в гранецентрированную решетку UO_2 появляется сверхструктура. Такая решетка переходит в примитивную кубическую решетку, установленную уже для $\text{UO}_{2,33}$ [16]. При этом последовательно уменьшается параметр элементар-

¹ Атомы кислорода в $\text{UO}_{2,13}$, согласно нейтронной дифракции, смещены примерно на 1 Å [Willis. Nature, 4869, 755 (1963)].

ной ячейки (до $a_0 = 5,368 \text{ \AA}$ у природных окислов [17]), меняются физические и химические свойства минералов без существенного качественного изменения самой решетки, которая остается кубической. Тетрагональная деформация решетки допускается [18] при таком изменении лишь как временное, метастабильное состояние.

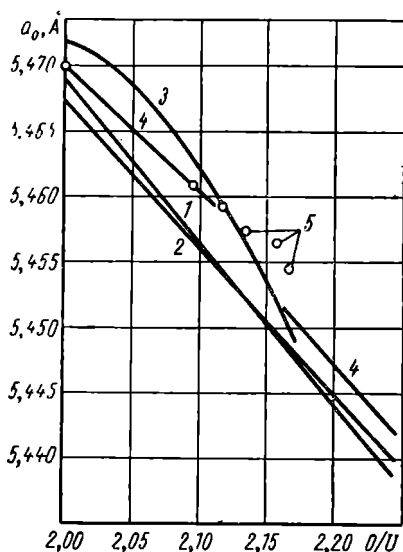


Рис. 4. Изменение параметров решетки синтетических окислов урана при $O/U = 2,00 \div 2,25$ [19]:

1 — данные Перио; 2 — данные Бурдеса; 3 — [20]; 4 — по Янгу; 5 — [19].

или многофазным минеральным веществом, т. е. полиминеральным агрегатом. При рентгеноструктурном изучении находят параметр минимально окисленной фазы, а химический состав определяют для суммы двух и более фаз. В итоге обычно происходит завышение кислородного коэффициента той фазы, параметр которой определяется рентгенографически, но могут быть случаи и занижения кислородного коэффициента, если в пробах присутствует примесь неокисленного коффинита.

Еще больший разброс наблюдается среди значений плотностей природных окислов. Различного рода примеси и многофазность самих окислов служат прямой причиной изменения плотности. Физическая неоднородность кристаллов и сферолитов, вызываемая примесями, приводит к дополнительному снижению плотности. При анализе данных о плотности природных окислов урана предпочтительно использовать максимальные значения, так как они должны принадлежать наиболее чистым и наименее пористым образцам.

Зависимость изменения параметров ячейки от увеличения количества кислорода в решетке UO_{2+x} точно установлена лишь для синтетических окислов урана в интервале $UO_2 - UO_{2,25}$, но даже и здесь нет однозначных данных (рис. 4). Природные окислы также в какой-то мере подчиняются этой закономерности, если исключить богатые торием ураниниты (рис. 5). На графике рис. 5 нанесены параметры решеток настурана (левая группа кружков) и уранинита (правая группа кружков), а также соответствующие параметры синтетических окислов. Данные по настурану и искусственным окислам сопоставимы.

Более точные данные для природных окислов урана, по-видимому, отсутствуют, так как в подавляющем большинстве случаев, если не всегда, настуран является сложным двухфазным

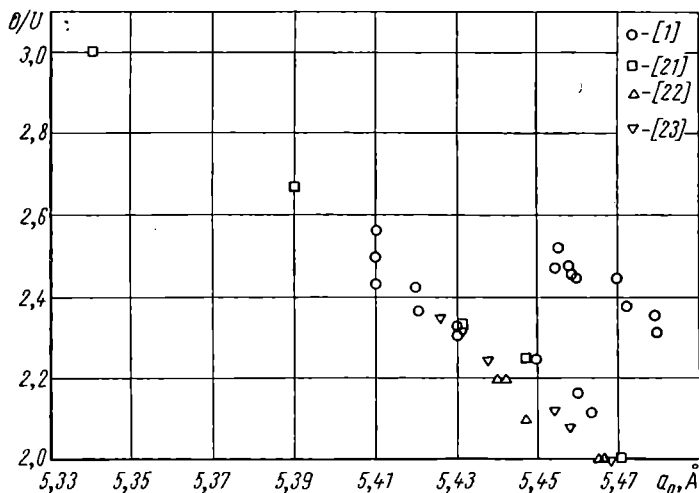


Рис. 5. Изменение параметров синтетических и природных окислов урана в зависимости от изменения O/U.

Сравнение зависимости максимальных значений плотности от состава природных (рис. 6, кривая 4) и синтетических (кривая 3) окислов урана показало удовлетворительное совпадение¹. Как видно из приведенного графика, внедрение кислорода (кривая 1) или уход урана (кривая 2) дают иную картину изменения плотности.

Существование в настуранах двух фаз, в частности аморфной и кристаллической, было установлено еще в 1923 г. [25]. Минерографические наблюдения подтверждают многофазность настуранов, в которых и рентгеноструктурно иногда устанавливают две кубические фазы. Главнейшая и не решенная по-

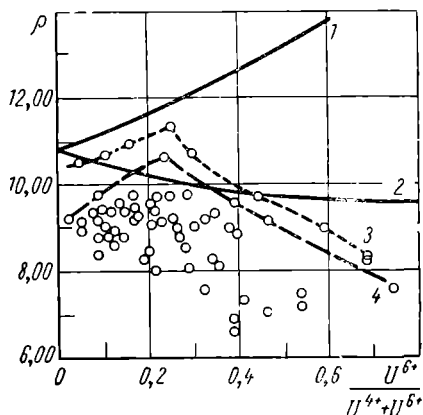


Рис. 6. Зависимость значений плотности природных [14] и синтетических окислов урана:

1 — кривая, рассчитанная на основе предположения о вхождении добавочных атомов кислорода [14]; 2 — кривая, рассчитанная на основе предположения о частичном выносе урана и постоянном содержании атомов [14]; 3 — изменение плотности синтетических окислов; 4 — изменение максимальной плотности уранинита.

¹ Изменение плотности в интервале $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$ при более детальном рассмотрении может быть несколько иным. Вначале плотность UO_{2-x} уменьшается по мере увеличения содержания кислорода до состава $\text{UO}_{2,13}$, затем по мере образования U_4O_9 начинает возрастать [24а].

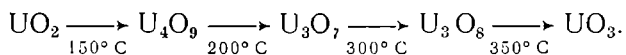
ка задача изучения природных окислов урана — разделение фаз (само по себе наличие нескольких фаз не вызывает сомнений). Среди природных окислов помимо UO_{2+x} установлены UO_3 , U_4O_9 [26], тетрагональные окислы типа U_3O_7 [27], возможны примеси минералов радиогенного свинца [28] и тончайшие включения силиката U^{4+} — коффинита. Точная характеристика непрерывных изменений в природных окислах урана может быть получена лишь в результате исследования однофазных образцов, что приходится учитывать при анализе известных [1, 14, 29] представлений об «окисленности» настуранов и уранинитов.

Второй путь окисления характеризуется образованием серии промежуточных фаз — основных членов гомологического ряда $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$ [30] и иных соединений.

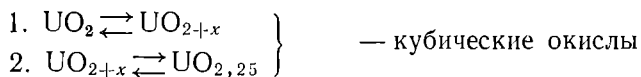
При комнатной температуре кристаллы двуокиси урана покрыты пленкой UO_3 [31]. При высокотемпературном окислении UO_2 вокруг ее выделений образуются пленки U_4O_9 , U_3O_7 или зародыши U_3O_8 . Толщина таких пленок известна. Рассчитано, например, что для куба UO_2 с длиной ребра 1500 Å при образовании пленки $\text{UO}_{2,32}$ (U_3O_7) толщина пленки при суммарном составе двухфазной окиси $\text{UO}_{2,07}$ равна 80 Å, а при составе $\text{UO}_{2,20}$ — 210 Å [32].

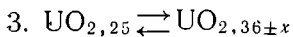
Образование того или иного окисла в качестве поверхностной пленки на UO_2 зависит от температуры окисления и давления кислорода. При низком давлении кислорода и температуре до 175° С конечным продуктом окисления будет U_4O_9 . При большей скорости окисления, когда кислород занимает случайные промежуточные положения, образуются тетрагональные окислы [33]. Тетрагональный U_3O_7 возникает за счет окисления UO_2 при 200—250° С [34]. До появления U_3O_7 окисление происходит путем диффузии через твердую фазу. Прекращение окисления связывается с преодолением химической инертности U_3O_7 , т. е. с периодом образования ядер с ромбической структурой $\text{U}_3\text{O}_8(\text{U}_2\text{O}_5)$ [34]. Рост ромбической фазы (U_3O_{8-x}) происходит при более высокой температуре (260—300° С) [12]. Закись-окись урана U_3O_8 может быть окислена в трехокись UO_3 нагреванием на воздухе в течение 12 ч при 350° С [35].

Таким образом, полный ряд последовательного возникновения промежуточных фаз при высокотемпературном окислении UO_2 включает смену кубических окислов тетрагональными, а затем ромбическими:

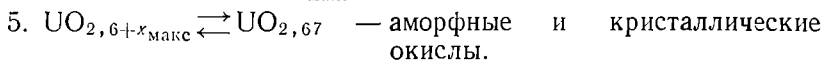
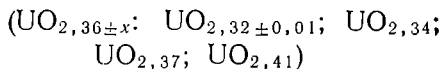


Более детализированная схема фазовых превращений в процессе окисления — восстановления окислов урана включает следующие этапы [36]:





— тетрагональные окислы

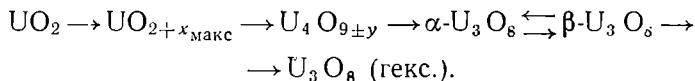


При температуре ниже 100°C окисление заканчивается на первом этапе, в интервале $150\text{—}260^\circ \text{C}$ — на третьем, при температуре более 260°C в процессе окисления осуществляются все указанные переходы [36].

В некоторых экспериментах U_4O_9 не устанавливается и единственной промежуточной фазой; при окислении UO_2 в U_3O_8 ($160\text{—}350^\circ \text{C}$) служит тетрагональный окисел $\text{UO}_{2,34 \pm 0,03}$ [37].

Тетрагональный окисел U_3O_7 появляется в качестве промежуточной фазы при нагревании двуокиси [38], но может возникнуть за счет окисления UO_2 с $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$ и при комнатной температуре [39], поэтому участие его в составе природных окислов весьма вероятно. Вместе с тем тетрагональная фаза неустойчива и с течением времени разлагается на U_4O_9 и U_3O_8 [36]. Представления о тетрагональных окислах противоречивы, что, по-видимому, связано с существованием по меньшей мере трех тетрагональных фаз (γ_1 , γ_2 , γ_3). Одна из последних фазовых диаграмм, характеризующих область развития тетрагональных фаз, приведена на рис. 7. Возможно, в связи с трудностью образования U_3O_7 в торийсодержащих уранинитах из пегматитов, известный [5] предел окисления уранинитов — $\text{UO}_{2,33}$.

Исследования в высокотемпературной рентгенокамере показали [40], что при температуре, превышающей 400°C , тетрагональная фаза не образуется (даже в качестве неустойчивого промежуточного продукта). В интервале $400\text{—}800^\circ \text{C}$ появляется несколько модификаций U_3O_8 , и схема ступенчатого окисления двуокиси урана может быть написана следующим образом [40]:



Окисление и восстановление урана также происходят ступенчато, но сопровождаются гидратацией. В образцах отчетливо

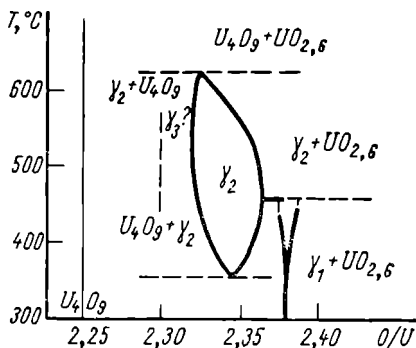


Рис. 7. Фазовая диаграмма окислов урана при $\text{O/U} = 2,25 \div 2,40$ [41].

устанавливается несколько фаз, отсутствие переходов между ними и диффузионный механизм окислительно-восстановительных процессов.

В неизменных поверхностными процессами монокристаллических настуранов с параметром $5,42\text{--}5,43\text{ \AA}$ при больших увеличениях даже без травления иногда удается установить двухфазное строение.

Травление почти повсюду подчеркивает двухфазность настурана: мельчайшие (доли микрона) выделения (игльчатой, линзовидной, изометрической формы — в зависимости от ориентировки среза)

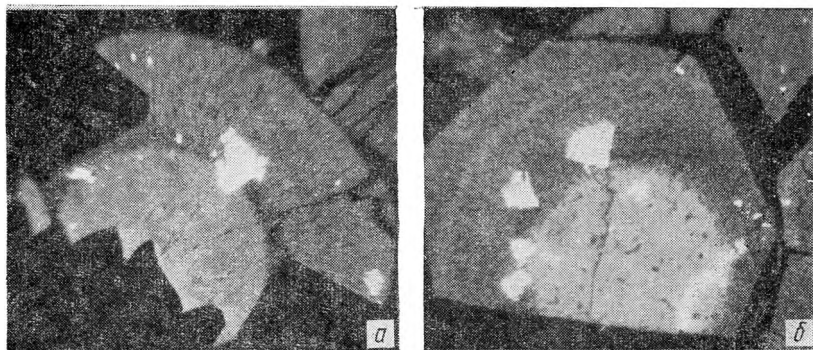


Рис. 8. Метакристаллы галенита с пойкилитовыми вростками главной фазы UO_{2+x} с $a_0 = 5,47\text{ \AA}$; цементирующая фаза замещена коффином (микрофото шлифа; образец В. И. Жуковой; $\times 1000$):

а — продольное сечение волокон сферолитов настурана; б — поперечное сечение.

фазы с более высокой отражательной способностью находятся в массе фазы с относительно низкой отражательной способностью. Фаза с высокой отражательной способностью, более устойчивая по отношению к травлению в слабоокисленных настуранах, резко преобладает. Эта фаза дает дифракционную картину на рентгенограммах и является главной структуроопределяющей фазой. В окисленных настуранах основная фаза — фаза с низкой отражательной способностью.

В отдельных зонах сферолитов низкоотражающая фаза замещена коффином либо выщелочена. Развивающиеся в сферолите настурана метакристаллы галенита вытесняют низкоотражающую фазу, оставляя нетронутыми значительную часть волокон с высокой отражательной способностью (рис. 8). Иногда удается выявить в волокнах цепочки изометрических ромбовидных кристаллов, а в сферолитах в целом сложную периодическую зональность [42].

Структура двухфазных и многофазных настуранов предопределяет многие тонкие детали изменения настурана при его окислении.

Так называемые переходные зоны на контакте неизменного и окисленного настурана представляют собой двухфазный агрегат.

Количество мельчайших (десятые доли микрометра) зерен вторичного серо-желтого (в темном поле) минерала, развивающегося в настурани, постепенно увеличивается, но сам настуран не меняет своих свойств, хотя агрегат в целом постепенно меняет свойства. Нет непрерывного перехода и при регенерации настурана, образовавшегося по продуктам окисления и гидратации раннего настурана. В этом случае агрегат микроскопических зерен окислов урана развивается вдоль трещин в серо-желтом минерале или в гидронастурани. Вначале, обычно в пределах четко очерченного контура (граница гидротермального промачивания [43]), происходит образование агрегата разобренных изометрических зерен. Встречаются участки, где плотность зерен регенерированного настурана увеличивается. Существуют постепенные переходы к участкам, где зерна сливаются, образуя монолитный агрегат.

Резкие границы между фазами в природных настуранах, диффузионная природа окислительно-восстановительных процессов, возможность ступенчатого восстановления окислов урана в природе [6] — все это показывает на реальность существования в природе промежуточных метастабильных окислов урана. Наряду с этим почти все природные настураны в настоящее время имеют структуру UO_2 , а не структуру промежуточных фаз.

В последующих разделах статьи сделана попытка расшифровать отмеченное противоречие с различных позиций.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Механизм непрерывных превращений при окислительно-восстановительных процессах окончательно не установлен. Помимо представлений о диффузии кислорода высказано противоположное предположение о том, что количество кислорода в решетке UO_2 при окислении остается постоянным, в то время как уран уходит из решетки в результате диффузии [14]. Существует хорошо аргументированная гипотеза [44], согласно которой при восстановлении сходных окислов железа атомы металла диффундируют в решетку окисла. Иными словами, процессы окисления — восстановления в окислах урана могут обуславливаться диффузией атомов металла из решетки или в решетку окисла.

Противопоставление диффузии кислорода и диффузии урана при процессах окисления — восстановления в общем случае не оправдано.

При ступенчатом восстановлении на границе раздела фаз могут сосуществовать [44] фаза с минимальным количеством кислорода (например, U_4O_9-x) и фаза с максимальным количеством кислорода (соответственно UO_{2+x}). Продвижение границы идет от внешнего слоя в глубь зерна.

То же самое происходит, по-видимому, и при окислении, например, U_4O_9 . С первых же моментов окисления в стехиометрическом U_4O_9 образуется внешний слой U_4O_{9+x} . В этом слое появляются кати-

нные вакансии — дырки, способствующие диффузии урана. Градиент концентрации вызовет такую диффузию к внешней зоне, которая, соприкасаясь с кислородом, не находится в равновесии. Процесс этот, по-видимому, пойдет автокаталитически: чем больше уйдет урана, тем больше образуется дырок, облегчающих диффузию урана. В итоге все соединение U_4O_9 превращается, пройдя все промежуточные стадии, в $U_4O_{9+x_{\text{макс}}}$.

Следующий возможный слой — образование новой тетрагональной фазы. С $U_4O_{9+x_{\text{макс}}}$ динамически сосуществует U_3O_{7-y} ($UO_{2,3}$). Окисляющаяся фаза U_4O_{9+x} имеет дырки, способствующие диффузии урана в направлении градиента концентрации (к границе раздела фаз). Образующаяся фаза типа $UO_{2,3}$ характеризуется анионными вакансиями, что способствует диффузии кислорода к границе раздела фаз. Более того, $UO_{2,3}$, если в нем недостает кислорода (U_3O_{7-y}), может сам катализировать реакцию окисления [45].

На границе раздела фаз образуется тончайший промежуточный слой, где формируется из поступающих урана и кислорода новая фаза. Новая фаза приобретает, естественно, ту структуру, которая устойчива при соответствующих условиях, т. е. тетрагональную. Тетрагональный слой растет, слой U_4O_{9+x} окисляется за счет ухода атомов урана.

Экспериментально установлено, что процесс окисления U_4O_9 происходит ступенчато [31]: U_4O_9 постепенно заменяется тетрагональной фазой $UO_{2,31}$ ($\frac{c}{a} = 1,016$), которая, в свою очередь, заменяется неупорядоченной тетрагональной $\beta-U_3O_7$ ($\frac{c}{a} = 1,026$; в упорядоченной $\frac{c}{a} = 1,031$); $\beta-U_3O_7$ характеризуется уже некоторым избытком кислорода.

В отмеченных примерах непрерывные превращения происходили в рамках существования твердых растворов на основе дискретных фаз, а также в результате разупорядочения тетрагональной фазы.

Для UO_{2+x} границы твердых растворов могут быть расширены до $UO_{2,75}$, особенно для природных объектов, где процессы взаимодействия идут крайне медленно [22]. В синтетических окислах непрерывность окисления UO_{2+x} в широких пределах вызывает сомнения. Дополнительные исследования показали [31], что в некоторых случаях «кубическая» фаза UO_{2+x} оказалась двухфазной, состоящей из первоначальной UO_2 и тетрагональной $\alpha-U_3O_7$ ($a_0 = 5,46 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,40 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} = 0,989$).

Рассмотрим механизм медленного «геологического» окисления UO_2 на основе представлений [14] о выносе урана при окислении. В процессе окисления UO_2 вынос урана увеличивает отклонение от стехиометрического состава UO_2 . Количество катионных вакансий соответственно возрастает. Для достижения электрической нейтральности решетки или участков решетки вблизи катионной вакансии

происходит изменение валентности окружающих ионов урана. Перераспределение электрической плотности вблизи дырки не приводит к изменению валентности каких-то отдельных ионов урана из окружения дырки. Происходит «коллективная поляризация» [44] всей группы атомов урана, окружающих дырку. Эта поляризация приводит к разрежению электронного заряда таким путем, что в среднем в отмеченной группе атомов урана число электронов в периферических оболочках уменьшается на четыре. В связи с этим меняются эффективные радиусы ионов, что, в свою очередь, приводит к соответствующему уменьшению межионных расстояний. Умень-

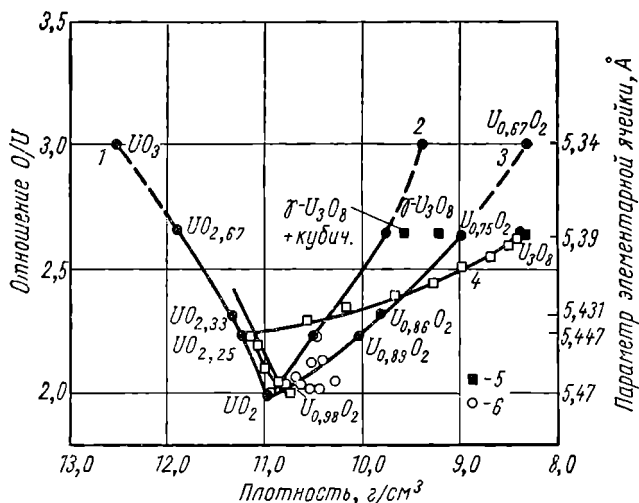


Рис. 9. Расчетная и экспериментальная плотность окислов урана в ряду UO_2 — UO_3 , сопоставленная с дефектами решетки [21].

Расчетная плотность: 1 — внедрение кислорода; 2 — урановые вакансии, содержащие кислород; 3 — урановая вакансия. Экспериментальная плотность (4—6) по данным различных авторов.

шаются в целом и параметры решетки всего кристалла (что фиксируется рентгенографически), а также некоторые физические свойства.

На рис. 9 показаны наблюдаемые и вычисленные плотности окислов урана в ряду UO_2 — UO_3 . Как следует из приводимого графика, окислы в интервале UO_2 — $\text{UO}_{2,25}$ (или $\text{UO}_{2,33}$) полностью соответствуют окислам с избыточным кислородом внедрения. Начиная с $\text{UO}_{2,25}$ вплоть до состава $\text{UO}_{2,67}$ они более соответствуют окислам с недостатком урана, т. е. могут быть обозначены как $\text{U}_{1-y}\text{O}_{2,25}$ при неупорядоченном кислороде и как $\text{U}_{4-y}\text{O}_{9\pm x}$ при упорядоченном «избыточном» кислороде. При окислении U_4O_9 допускается [21] изменение параметра с 5,44 до 5,42 Å.

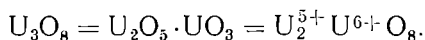
Изложенные представления разработаны [44] для окислов железа, где процессы диффузии металла проявлены более ярко в связи с меньшими радиусами ионов железа. Двусторонняя диффузия

атомов урана и кислорода через плотный слой UO_2 происходит, например, при окислении металлического урана при температуре выше 780°C [46]. Ниже этой температуры окисление урана осуществляется за счет диффузии кислорода через менее плотный (более пористый) слой UO_2 .

Уменьшение параметра UO_2 до $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ происходит при облущении окислов урана в реакторе. Уменьшение, как предполагается, связано с образованием дефектной решетки за счет ухода урана [47].

Постепенное изменение параметров решетки природного бесторийного UO_{2+x} достигает $\Delta a_0 = 0,11 \text{ \AA}$, хотя сама по себе «постепенность» определена не на одном образце или при окислении (восстановлении) одного образца. Представление о ней складывается статистически, на основе изучения разрозненных образцов с различных месторождений [17]. При постепенном окислении природных окислов урана валентность урана в них может быть определена любым дробным или целым числом в интервале значений от 4 до 5, n . При валентности 6 образуется новое соединение — UO_3 .

Состояние внешних электронных оболочек урана является, по-видимому, основной причиной непрерывности или ступенчатости превращений в урановых окислах. Прерывистость изменения связана с образованием стехиометрических метастабильных фаз. Метастабильные фазы в ряду U_4O_9 — U_3O_8 рассматриваются как полупроводники с избытком металла, обладающие электронной проводимостью [48]. Но электронная проводимость может существовать в отмеченных соединениях и без избытка урана в них. Как и для U_3O_8 [49, 50], для метастабильных соединений можно допустить существование урана с различной валентностью, что, с одной стороны, предопределяет их неустойчивость, а с другой — создает характерную для них электронную проводимость в связи с легкостью перехода электронов между разнозаряженными ионами урана [45]. Стехиометрическую U_3O_8 можно расшифровать следующим образом [49]:



Возможно, аналогично расшифровываются и некоторые другие метастабильные гомологи ряда $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$, а входящий в U_3O_7 пятивалентный уран может служить причиной известного распада



Полагая, что U^{4+} , U^{5+} , U^{6+} или U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} в стехиометрических соединениях индивидуализированы, на первый план при объяснении причин прерывистости и непрерывности превращений в процессах окисления — восстановления следует поставить степень электронной упорядоченности решетки, или, иными словами, степень соотношения между непрерывной и дискретной валентностями [50a]. В UO_{2+x} с неупорядоченной дефектной решеткой и со статистической валентностью урана n , где $4 < n < 6$, при окислении или

восстановлении происходят непрерывные изменения, в стехиометрических окислах урана с более высокой степенью упорядоченности решетки — ступенчатые превращения. При ступенчатых превращениях непрерывные изменения допускаются в границах существования фазы (см. рис. 1, справа).

Настуран имеет неупорядоченную дефектную структуру [5] и, казалось бы, должен отличаться постепенным изменением свойств при окислительно-восстановительных превращениях. Однако ни минераграфические, ни рентгеноструктурные данные не подтверждают непрерывный характер процессов.

Это противоречие объясняется тем, что настуран во многих случаях представляет собой многофазное образование, а непрерывные превращения происходят в главной, сохранившейся от замещения структуроопределяющей фазе.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}(U_4O_9)$

В процессе восстановления синтетических окислов урана, как и при окислении, возникают различные промежуточные фазы.

Термический анализ и рентгеносъемка в высокотемпературной камере позволяют получить непрерывную картину ступенчатого восстановления. На рис. 10 показаны кривые дифференциального термического и гравиметрического анализов, фиксирующие ступенчатое восстановление UO_3 с последовательным образованием U_2O_5 , U_4O_9 , U_8O_{17} , UO_2 [51].

Существуют данные [5—7, 42, 52], показывающие возможность первичного образования природного настурана в виде U_3O_8 с последующим восстановлением до UO_{2+x} . Проходит ли дальнейший процесс восстановления U_3O_8 непосредственно в UO_{2+x} или через промежуточные метастабильные фазы? Насколько вероятно выпадение настурана первоначально в виде U_3O_8 ?

В уранинитах и настуранах кислород находится обычно в неупорядоченном состоянии, хотя для синтетических окислов урана известно упорядоченное и неупорядоченное состояние кислорода (U_4O_9 и $UO_{2,25}$). В общем случае окислы урана можно относить к группе фаз или минералов, которые предложено называть упорядочивающимися сериями [53]. Указывается, что неупорядоченная фаза отличается от упорядоченной более высокой симметрией (если изменение симметрии происходит при упорядочении), более высокой температурой образования и максимумом свободной энергии. Вместе с тем высокотемпературные модификации в гидротермальных условиях кристаллизуются в широком интервале температур, чего нельзя сказать о низкотемпературных модификациях. Последние не всегда удается синтезировать даже при достижении условий, соответствующих полям их устойчивости.

В соответствии с диаграммой состояния [54] к высокотемпературным соединениям в интервале составов $UO_{2,0} — UO_{2,32}$ относится смесь UO_2 и U_4O_9 , а при составе $UO_{2,33} — UO_{2,6}$ — смесь

U_4O_9 и ромбической U_3O_8 . В соответствии с другой диаграммой состояния [48] смесь U_4O_9 и U_3O_8 существует до состава $UO_{2,25}$. При уменьшении содержания кислорода сосуществуют UO_{2+x} и U_4O_9 -у. Тетрагональную фазу (U_3O_7 и др.) можно рассматривать как низкотемпературное соединение.

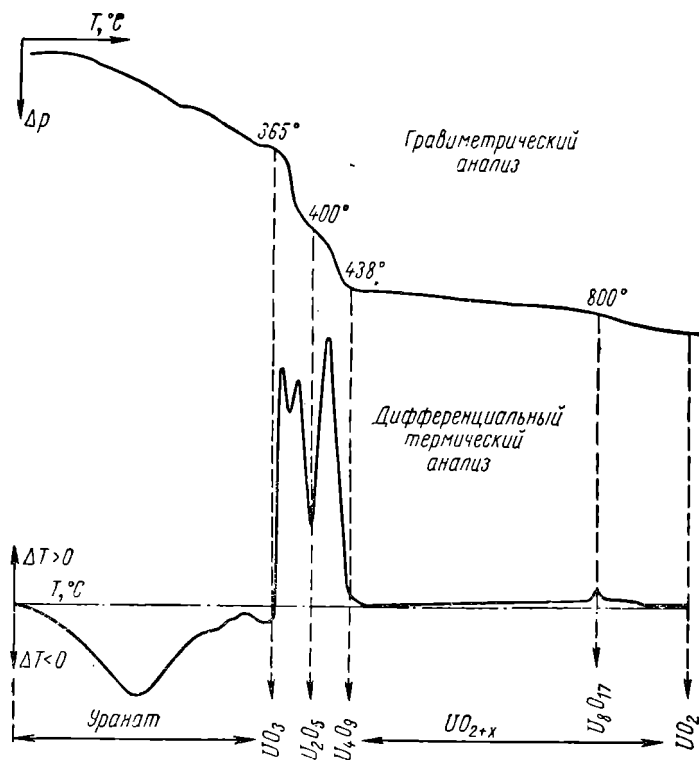


Рис. 10. Этапы восстановления ураната аммония $(NH_4)_2UO_4$ в двуокись [51].

Новые исследования системы UO_2-UO_3 в высокотемпературной области показали [55], что к стабильным окислам урана относятся UO_{2+x} , $U_4O_9 \pm x$, $U_5O_{13 \pm x}$ (ромб.), U_3O_{8-x} (ромб.), U_3O_{8-x} (гекс.) и $\gamma = UO_3$ (рис. 11). Остальные окислы урана образуются при низких температурах и фиксируются при определенной скорости превращений. Образование метастабильных фаз ставится в определенную зависимость от структур устойчивых исходных окислов: UO_{2+x} (включая U_8O_{17}) и U_3O_7 близки по структуре к UO_2 ; фазы $\alpha-UO_3$ и $\epsilon-UO_3$, U_2O_5 имеют структуру, близкую к U_3O_8 [55].

Природные настураны соответствуют интервалу $UO_{2,25}-UO_{2,7}$. Основываясь на изложенном [53], наиболее вероятной первичной

формой образования природных окислов урана можно считать U_3O_8 и U_4O_9 , а при процессах восстановления $U_3O_8 \rightarrow U_4O_9$.

Образование U_3O_8 при восстановлении U(VI) из растворов представляет собой лишь определенную ступень в процессе восстановления до UO_{2+x} . Указывается [56], что реализация правила ступеней превращения Оствальда происходит лишь при большом пересыщении, при малом образовании метастабильных фаз термодинамически не выгодно, в связи с чем в первую очередь возникают наиболее стабильные фазы. Сфероиды настурана, образующиеся в результате непрерывных расщеплений или непрерывной садки и агрегации в волокна большого числа мельчайших зародышей-кристаллитов, свидетельствуют о кристаллизации настурана из истинных лабильных растворов в условиях существенного пересыщения [7], что показывает на возможность образования метастабильных фаз.

Можно предположить, что зародышевые ядра UO_2 образуются на поверхности частиц U_3O_8 при сравнительно низких температурах [57].

При восстановлении $U_3O_8 \rightarrow U_4O_9$ в соответствии с правилом ориентационного и размерного соответствия [58, 59] решетка ядер U_4O_9 будет в значительной степени сориентирована с решеткой U_3O_8 , т. е. можно ожидать эндотаксию. Кубическая решетка образующихся зародышей может быть ориентирована в ромбической решетке U_3O_8 таким образом, что L_3 кубической решетки U_4O_9 будет параллельна удлинению U_3O_8 , т. е. параллельно [001] [42].

Если провести плоскость (111) через атомы урана, находящиеся в вершинах кубической ячейки, то окажется, что атомы урана расположены в вершинах равностороннего треугольника. В кубической ячейке U_4O_9 с $a_0 = 5,44 \text{ \AA}$ стороны уранового треугольника равны $7,69 \text{ \AA}$. Аналогично расположены атомы урана в плоскости (001) решетки U_3O_8 , где стороны уранового треугольника равны $2/3b$ при $b = 11,95 \text{ \AA}$ [49], т. е. $7,96 \text{ \AA}$ (рис. 12), а при температуре $205-250^\circ \text{ C}$ — $7,90 \text{ \AA}$ [18].

Эндотаксия еще более полно должна проявляться при восстановлении U_3O_8 до UO_2 в связи с тем, что расстояние между атомами урана в сетке (111) решетки UO_2 с $a_0 = 5,47 \text{ \AA}$ увеличивается до

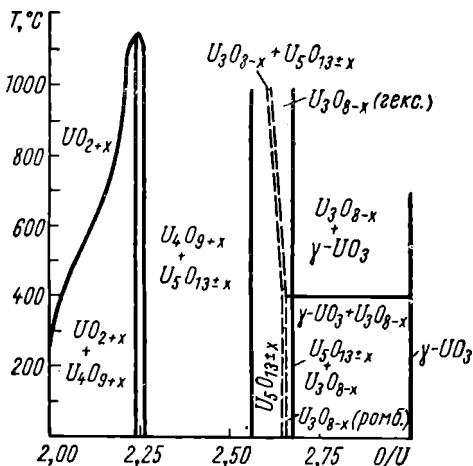


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $UO_2 - UO_3$ [55] (пунктиром указаны предполагаемые границы двухфазной области).

7,73—7,74 Å, однако настураны с кислородным коэффициентом ниже 2,25 весьма редки.

При образовании U_4O_9 или UO_{2+x} по U_3O_8 волокнистый кристалл с ромбической решеткой в итоге превращается в волокнистый кристалл с кубической решеткой, удлиненный перпендикулярно (111). Такое представление об эндотаксии замещения $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$ находит косвенное подтверждение в кристаллографии [7, 42].

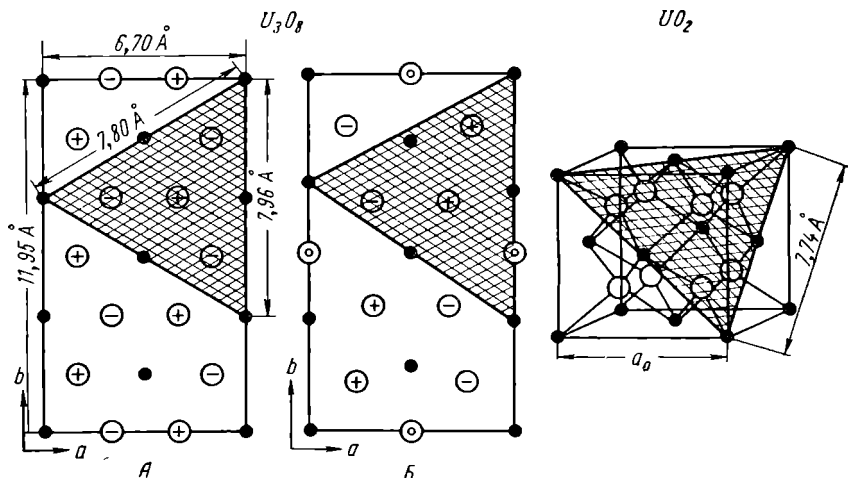


Рис. 12. Схема ориентационного и размерного соответствия урановых плоских сеток U_3O_8 и UO_2 [42]. Штриховкой выделены урановые треугольники. Каждый атом урана имеет по 2 атома кислорода $\pm 0,5c$ (не показаны); другие атомы кислорода имеют высоту $\pm 0,17c$, по Захариасену (А), и $\pm 0,08c$, по Андресену (Б).

К числу дополнительных доводов в пользу эндотаксии при восстановлении U_3O_8 относятся факты унаследования некоторых свойств закись-окиси образующейся по ней двуокиси. Известно [60], что большая величина частиц U_3O_8 обуславливает большую величину кристаллов UO_2 . Плотность UO_2 зависит от плотности U_3O_8 . Так, при восстановлении U_3O_8 плотностью 8,0 г/см³ (на 5% ниже теоретической) образуется UO_2 плотностью 10,48 (на 5% ниже теоретической).

Таким образом, получено еще одно подтверждение возможности первичного отложения U_3O_8 и его последующего восстановления до U_4O_9 или UO_{2+x} . Но в интервале U_3O_8 — U_4O_9 существует серия тетрагональных окислов, окружающих U_3O_7 . Возможно ли появление фазы U_3O_7 в настуранах и уранинитах?

Установлено [56], что метастабильные фазы могут возникать, если при превращениях образуются напряжения, связанные с объемными изменениями. Объемные изменения, выраженные в образовании трещин, широко развиты в настуранах, и весьма возможно,

что они образовались в результате уплотнения при ступенчатом восстановлении [6]. Явления аномальной анизотропии настурана и уранинита также связываются с внутренними напряжениями [61].

Природный материал указывает на возможность образования U_3O_7 . Как отмечалось выше, $UO_{2,33}$, или так называемый лабораторный предел, служит своего рода барьером окисления уранинита. В настуранах при селективном выщелачивании легкорастворимой фазы труднорастворимый остаток приближается по составу к $UO_{2,33}$ [5].

Появление метастабильного U_3O_7 реально для природных процессов восстановления и окисления урановых окислов. Восстановление могло заканчиваться, например, на тетрагональном U_3O_7 , а последний со временем, по-видимому, переходил в кубический UO_{2+x} либо распадался (диспропорционировался) на структурно сосуществующие U_4O_9 и U_3O_8 — своего рода гибридные кристаллы [53]. Могут быть также установлены области сосуществования тетрагональной и кубической, а также тетрагональной и ромбической фаз (см. рис. 7).

Отсутствие фазы U_3O_8 в синтетических настуранах [62], получение которых осуществлялось за короткие промежутки времени, объясняется большой скоростью фазовых превращений в системе $UO_3 - UO_2$ [55]. Особо тонкие волокна или дисперсные выделения U_3O_8 , сохранившиеся от замещения, определить рентгеноанализом, по-видимому, не удастся.

Следует отметить, что представление о первичном образовании настурана в виде U_3O_8 на первый взгляд противоречит данным о синтезе настурана [62], согласно которым ромбическая U_3O_8 и кубический уранинит отлагаются в кислой среде, а почковидный сферолитовый настуран — в щелочной среде. Это кажущееся противоречие объясняется следующим образом.

Известно, что в состав U_3O_8 входит U^{5+} [49]. В кислой среде $UO_2^+[U(V)]$ быстро диспропорционирует, в то время как в щелочной среде устойчивость UO_2^+ резко возрастает [63]. При диспропорционировании $U(V)$ не создается пересыщения, и в кислой среде возникают сравнительно крупные, хорошо образованные кристаллы U_3O_8 . В щелочной среде благодаря повышенной устойчивости UO_2^+ создается пересыщение, и U_3O_8 выпадает в виде мельчайших кристаллов, группирующихся в волокна сферолитов. Исключительно малая величина волокон U_3O_8 послужила одной из причин быстрого в условиях эксперимента восстановления до UO_{2+x} .

Поскольку величина кристаллов UO_2 зависит и вместе с тем мало отличается от величины кристаллов U_3O_8 [60], по величине кристаллитов, слагающих сферолиты настурана, можно в какой-то степени судить о pH растворов. Более того, в связи с тем что определяющим моментом в осаждении настурана первоначально в виде U_3O_8 является восстановление $U(VI)$ до $U(V)$, могут измениться представ-

ления о потенциалах реакций восстановления. Известно, например, что в кислой среде нормальный окислительно-восстановительный потенциал Eh_0 для UO_2^{2+}/UO_2^+ равен 0,05 в, а для UO_2^+/U^{4+} 0,334 в [64].

Валентность 5^+ рассматривается как максимально устойчивая валентность для изолированных атомов урана в решетке типа флюорита [64а]. Высказывалось также предположение о нахождении всего урана, входящего в уранильные группы природных окислов, в пятивалентной форме [65].

В какой-то мере реально и первичное отложение настурана в виде U_2O_5 . Этот окисел может выпадать из водных растворов [66].

Уточним некоторые представления о механизме восстановления. Стабильность окислов в водных растворах зависит, с одной стороны, от окислительно-восстановительного потенциала растворов или от избытка электронов на границе фаз. С другой стороны, возможность существования окисла зависит от парциального давления кислорода при данной температуре [67]:

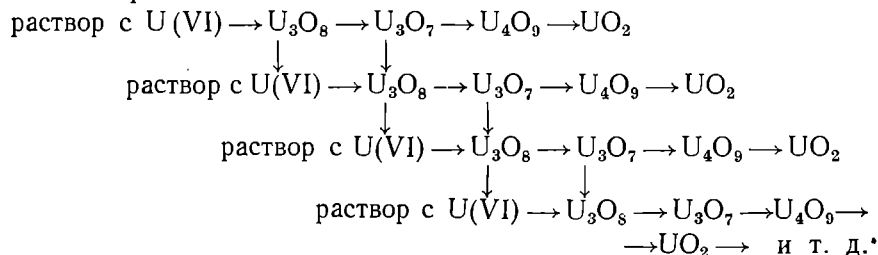
$$\ln \frac{1}{p_{O_2}} = \lg K' = f(T).$$

В среде, где существует более активный поглотитель кислорода, например органические вещества, высшие окислы урана могут диссоциировать вплоть до образования UO_2 . Хорошим подтверждением этому служат данные о восстановлении реликтов настурана среди антраксолита, установленном по повышению параметра до $a_0 = 5,44 \text{ \AA}$ [37].

Определено [67], что в гомологическом ряду окислов каждый окисел диссоциирует на те вещества, которые стоят справа и слева от него. Для окислов урана такая диссоциация известна, например для $U_3O_7(U_3O_7 \rightarrow U_3O_8 + U_4O_9)$. Образующийся U_3O_8 должен диссоциировать на U_3O_7 и UO_3 . В карбонатных растворах трех-окись хорошо растворима [68]:



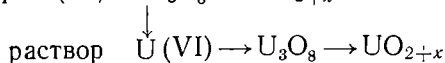
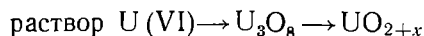
Таким образом, для гидротермальных условий можно говорить, что часть U_3O_8 растворяется, а часть переходит в U_3O_7 . Последний диссоциирует на U_3O_8 и U_4O_9 . В целом схема образования окислов путем последовательной диссоциации могла бы выглядеть следующим образом:



В принципе таким путем может образоваться настуран любого состава, так как пределом восстановления может быть и U_4O_9 и U_3O_7 . В гидротермальных условиях состав настурана обычно не превышает $UO_{2,25}(U_4O_9?)$ и ближе всего стоит к $UO_{2,33}(U_3O_7?)$. При медленном взаимодействии (низкая температура диагенеза) настураны долго сохраняют тетрагональность. Сообщение о тетрагональном настуране поступило из Италии [27]. Настораживает сходство отмеченного тетрагонального окисла с двухфазными образцами [6], однако факт распада этого окисла при высокой температуре на U_3O_8 и U_4O_9 служит доказательством существования первичного U_3O_7 .

Эндотаксия при восстановлении $U_3O_8 \rightarrow U_3O_7$ так же вероятна, как и для переходов $U_3O_8 \rightarrow U_4O_9$ и $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ (тетрагональная деформация кубической решетки незначительно нарушает ориентационное и размерное соответствие урановых сеток) [42]. Остается нерешенным другой вопрос: какова причина отсутствия некубических фаз при неполном первичном восстановлении, предел которого лимитируется температурой и наличием кислорода. Ответ на этот вопрос можно получить, используя, с одной стороны, представление о многофазности настуранов [25, 42], с другой — представления о явлениях разупорядочения в окислах урана.

Естественно, существует альтернатива, допускающая прямое восстановление до UO_{2+x} через одно промежуточное соединение типа $U_3O_8(U_5O_{13}, U_2O_5)$ или непосредственную кристаллизацию UO_{2+x} [8]. При таком механизме обратный переход $UO_{2+x} \rightarrow U_3O_8$ в восстановительных условиях маловероятен:



Поэтому в твердой фазе будут находиться лишь два соединения: UO_{2+x} и $U_3O_8 \rightleftharpoons$ раствор с $U(VI)$.

Наконец, необходимо учесть существование фазовых переходов в самой закись-окиси урана. При $150-200^\circ C$ происходит преобразование ромбической U_3O_8 , существующей при комнатной температуре, в гексагональную. Процесс этот обратим при тех же температурах, хотя гексагональная фаза может переохлаждаться [69]. Если выпадение метастабильного окисла из раствора происходило при температуре выше $150^\circ C$, что весьма вероятно для большинства настуранов, то в качестве первого окисла должна была отлагаться гексагональная U_3O_8 . По мере понижения температуры гексагональная U_3O_8 переходит в ромбическую U_3O_8 . Этот процесс мог сопровождаться перекристаллизацией, а в таком случае расшифровка описанных цепочных структур волокон и наличие ромбовидных блоков из четырехугольных «кирпичиков», входящих в волокна

сферолитов настурана [42], неоднозначна. Волокна могут состоять из кристаллов ромбической U_3O_8 , эпитаксиально выросших на тончайшие иглы гексагональной U_3O_8 .

Естественно, что расшифровка такого рода структур имеет большое значение, так как последние могут служить довольно точным «геологическим термометром». Следует оговориться, что фазовые переходы в U_3O_8 изучены в «сухих» экспериментах и еще не известно, как будет вести себя закись-окись в условиях гидротермального синтеза.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ ОКИСЛАХ

Настуран иногда рассматривается [70] как продукт метамиктного распада или двойного — радиогенного и химического — окисления уранинита. Представления о метамиктном распаде настурана связывались с явлениями реставрации кубической структуры UO_2 при прокаливании. Появление при прокаливании U_3O_8 рассматривается как показатель окисления [71]. Возможность существования метамиктных форм в последующих работах не опровергается [22, 72], но доказательства, основанные на диффузности линий, признаны неубедительными, так как диффузность линий может быть вызвана уменьшением кристаллитов при окислении и другими причинами.

В природных настуранах, как отмечалось, в ряде случаев устанавливается не менее двух окислов урана. Один из них обычно известен — это UO_{2+x} . Другой не определен. Часть существующих фаз, возможно, относится к коффиниту или продуктам его распада, поскольку они представлены окислами с параметром $a_0 = 5,39 \div 5,38 \text{ \AA}$.

Возможно использование несколько иных путей для расшифровки результатов прокаливания на основе представлений о метамиктности. Первый из них допускает неполное восстановление U_3O_8 до UO_{2+x} . С течением времени сохранившаяся (реликтовая) U_3O_8 подвергается под воздействием внутреннего облучения [52] метамиктному распаду. При прокаливании структура ее восстанавливается.

В том случае, когда вторая фаза принадлежит к аморфной UO_3 , на основе представлений о метамиктности следует допустить различные типы диспропорционирования под воздействием радиоактивного облучения, например $5U_3O_7 \rightarrow 3U_4O_9 + U_3O_8$, известные для повышений температуры [10, 12]. Предполагается, что U_3O_8 в природных условиях может окисляться до UO_3 [35], а U_4O_9 тем или иным путем перейдет в UO_{2+x} . Известно [31], что устойчивый окисный слой на UO_2 при 25°C сложен из UO_3 . Иными словами, фаза UO_3 в том или ином количестве присутствует во всех природных окислах¹ с UO_{2+x} .

¹ При окислении в природных условиях важную роль играет вода, отсутствующая при «сухих» экспериментах, и многие соединения в связи с этим находятся в виде гидратов.

В результате диспропорционирования образуется многофазная система. Многофазные системы возникают также при окислении и восстановлении окислов вне зависимости от того, способствует отмеченным процессам радиоактивный распад или нет. При окислении двуокиси уже на дебаеграммах окисла с составом $\text{UO}_{2,30}$ появляются линии фазы U_3O_8-x , а фаза U_4O_9 фиксируется от $\text{UO}_{2,05}$ до $\text{UO}_{2,60}$. Между $\text{UO}_{2,30}$ и $\text{UO}_{2,50}$ сосуществуют фазы U_4O_9 и U_3O_8-x [18]. При окислении обычные две фазы. Так, при $\text{O/U} = 2,09 \div 2,26$ сосуществуют фазы UO_2 ($a_0 = 5,468 \div 5,466 \text{ \AA}$) и $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ ($a_0 = 5,472 \div 5,458 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,417 \div 5,394 \text{ \AA}$); при $\text{O/U} = 2,28 \div 2,33$ сосуществуют $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ с $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ ($a_0 = 5,391 \div 5,378 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,520 \div 5,560 \text{ \AA}$); при $\text{O/U} = 2,34 \div 2,60$ сосуществуют $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$ и U_3O_8 [31]. При восстановлении UO_3 до UO_2 в растворе также определенное время сосуществуют фазы U_3O_8 , U_4O_9 и UO_2 [73].

Наконец, следует отметить представления [74], согласно которым начиная с состава $\text{UO}_{2,25+x}$ и вплоть до U_3O_8 существует область гомогенного твердого раствора $\text{U}_4\text{O}_9 \cdot \text{U}_3\text{O}_8$. Продуктами распада такого рода раствора, по-видимому, могут быть как U_4O_9 , так и U_3O_8 .

Метамиктный распад в природных настуранах возможен и весьма вероятен для метастабильных фаз, в частности U_3O_8 . Однако наличие сферолитов настурана с правильно ориентированными волокнами UO_{2+x} [72], унаследовавшими структуру U_3O_8 [42], свидетельствует об отсутствии отчетливой метамиктности в главной фазе UO_{2+x} .

Существует мнение [75], согласно которому отсутствие метамиктного состояния в настуранах вызвано непрерывным восстановлением структуры UO_2 в участках, где решетка была разрушена облучением. Непрерывное перемещение атомов и электронов, вызванное процессами распада, приводит к постоянному обновлению решетки.

При облучении синтетической двуокиси наблюдаются значительные искажения решетки UO_2 , что объясняется образованием промежуточных вакантных пар (вакансий и атомов в междоузлиях) [24a].

Подобным механизмом в какой-то мере можно объяснить и природу настурана, первично отложившегося в виде U_3O_8 и впоследствии восстановленного до U_3O_7 или U_4O_9 . В процессе обновления возникает наиболее устойчивая решетка UO_2 .

Последующие сообщения о явлениях разупорядочения в природных окислах урана [5, 76] практически детализируют и уточняют отмеченные [75] представления. Упорядочение кислорода в природных окислах урана происходит при нагревании их в инертной атмосфере в течение 24 ч при 550°C . Линии на рентгенограммах окислов становятся более четкими, а размер элементарной ячейки уменьшается на $0,04 \text{ \AA}$. В более окисленных пробах появляются линии U_3O_8 или $\text{UO}_{2,8}$.

Большая часть пегматитовых уранинитов кристаллизуется в пределах стабильности искусственного UO_{2+x} (до $\text{UO}_{2,33}$). В резуль-

тате обжига обнаруживается переход из окисленного UO_{2+x} с беспорядочно разбросанными промежуточными ионами кислорода в U_4O_9 , кислород в котором упорядочен. Переход характеризуется сокращением элементарной ячейки от 5,469 до 5,435 Å.

Допускается [5], что в пробах, которые до отжига имели размеры ячеек, промежуточные между UO_2 и U_4O_9 (а после прокалики U_4O_9), кислород был частично упорядочен. Как предполагается, чем больше упорядочена проба в своем первоначальном состоянии, тем меньше элементарная ячейка после отжига. Размеры элементарной ячейки зависят от примесей. В частности, установлена зависимость степени упорядоченности от отношения TR/ThO_2 .

В отличие от уранинита настуран не содержит ThO_2 , но характеризуется несколько повышенным количеством CaO . Из 32 анализов настурана состава UO_{2+x} двадцать один дал значение $x < 0,50$, один анализ $x = 0,52$ и семь проб дают значение $x = 0,60 \div 0,70$, т. е. приближаются по составу к $\text{U}_3\text{O}_8(\text{UO}_{2,667})$. Утверждается, что настураны первоначально кристаллизировались как U_3O_8 [5].

Наиболее интересен в этом отношении настуран из Саскачевана, описанный как метамиктный [71]. Он не дает линий на рентгенограмме, но после прокаливания в инертной атмосфере приобретает структуру U_3O_8 . Судя по составу, настуран кристаллизовался первоначально как U_3O_8 , но затем распался. Предполагалось, что распад U_3O_8 вызывается химическими изменениями, а не радиоактивностью, так как α -частицы могут лишь разупорядочить промежуточные ионы кислорода, но структурные ионы кислорода остаются при этом на месте [5]. В последующем сообщении [52] тот же автор, учитывая факты перехода U_3O_8 в аморфное состояние при интенсивном облучении в атомном реакторе, сильно окисленные настураны $\text{UO}_{2,6-2,7}$, не дающие дифракционной картины, более решительно относит к метамиктной U_3O_8 .

Настуран рудных жил имеет параметр решетки примерно 5,425 Å. При отжиге решетка у настурана сжимается, подобно уранинитам, на 0,035 Å, достигая 5,39 или 5,40 Å. Осадочный настуран с плато Колорадо имеет до отжига $a_0 = 5,40$ Å, а при нагревании параметр сокращается незначительно — на 0,01 Å, что указывает на полную или частичную упорядоченность настурана. Жильный настуран при отжиге ведет себя как окисел урана с беспорядочными или почти беспорядочными промежуточными ионами кислорода [5,76].

Уменьшение параметра элементарной ячейки при прокаливании, по-видимому, связано с уходом свинца из решетки UO_2 [28]. Молодые настураны с плато Колорадо практически не содержат свинец в решетке, и при прокаливании их параметр не уменьшается.

Приведенные примеры изучения упорядоченности кислорода в природных окислах не основаны на прямых определениях упорядоченности и трактуются неоднозначно. Это одно из наиболее слабых звеньев гипотезы об отложении настурана первоначально в виде U_3O_8 . Как уже отмечалось, в соответствии с этой гипотезой в процессах восстановления соединений U(VI) при существенных пересыще-

ниях, начиная с первого образующегося окисла (U_3O_8 , U_5O_{13} , U_2O_5 ?), все последующие (до U_4O_9) метастабильны и с течением времени приобретают устойчивую решетку UO_2 . Эта стабильная фаза, максимально устойчивая по времени, характеризуется непрерывными изменениями параметра ячейки и соответствующих физических и химических свойств.

Естественно возникает вопрос: возможен ли переход $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$ только в восстановительных условиях путем отдачи кислорода или приобретения урана, либо он может происходить при постоянном соотношении O/U. Этот вопрос можно поставить по-другому: можно ли рассматривать соединение $UO_{2,67}$ как кубический аналог U_3O_8 и возможны ли переходы $UO_{2,67}$ (куб.) $\rightleftharpoons U_3O_8$?

Восстановление U_3O_8 в приближающийся к UO_2 окисел UO_{2+x} давно известно. По величине x можно судить об интенсивности такого восстановления и в природных условиях. Например, переход $U_3O_8 \rightarrow UO_{2,33}$ свидетельствует о более высокой степени восстановления, чем $U_3O_8 \rightarrow UO_{2,5}$.

В приведенных примерах особенно остро встает вопрос—не проходило ли восстановление еще одну ступень: $U_3O_8 \rightarrow U_3O_7$ (тетр.) $\rightarrow UO_{2,33}$ (куб.) и $U_3O_8 \rightarrow U_2O_5$ (гекс.) $\rightarrow UO_{2,5}$ (куб.). Пока нет экспериментальных данных о превращениях известных метастабильных окислов U_3O_8 , U_5O_{13} , U_2O_5 , U_3O_7 и других тетрагональных фаз в устойчивые разупорядоченные кубические фазы соответственно $UO_{2,67}$, $UO_{2,6}$, $UO_{2,5}$, $UO_{2,33}$.

Превращения упорядоченных метастабильных фаз в стабильную нестехиометрическую фазу с неупорядоченным кислородом или вакансиями урана в дефектной структуре UO_2 рассматриваются как переходы порядок — беспорядок: $U_4O_9 \rightleftharpoons UO_{2,25}$ или $U_4O_9 \rightleftharpoons U_{0,89}O_2$; $U_3O_7 \rightleftharpoons UO_{2,33}$ или $U_3O_7 \rightleftharpoons U_{0,86}O_2$ и т. д.

При такого рода переходах можно ожидать не только перемещений атомов урана или кислорода в решетке, но и более глубоких изменений всего электронного «хозяйства» кристалла. Пятивалентный уран метастабильных фаз (он пока более или менее твердо установлен лишь в U_3O_8) диспропорционирует ($2U^{5+} \rightarrow U^{4+} + U^{6+}$) при таких переходах, в связи с чем, например, при переходе $U_3O_8 \rightarrow UO_{2,67}$ за счет появления U^{4+} может возникнуть решетка UO_{2+x} .

О существовании такого рода переходов пока можно лишь догадываться. Вместе с тем доказательство возможности переходов метастабильных фаз в соответствующие кубические аналоги имело бы большое значение, так как по параметру стабильного окисла с дефектной структурой можно было бы при известных условиях¹

¹ Поскольку настуран в природе может быть окислен, такие определения допустимы лишь для слабоизмененных разновидностей. И, наоборот, учет возможности первичного образования настурана с повышенным кислородным коэффициентом [76] должен предостерегать от не обоснованного минераграфическими наблюдениями отнесения всех богатых кислородом настуранов к окисленным образцам.

определять любой его метастабильный аналог и восстановить условия генезиса.

Поиски признаков переходов порядок — беспорядок, естественно, должны учитывать различные условия зарождения новой фазы.

По-видимому, возможен путь возникновения неориентированных зародышей неупорядоченной фазы в упорядоченной решетке. При постоянстве состава метастабильному окислу, например U_3O_7 , будет соответствовать окисел с дефектной решеткой состава $UO_{2,33}$ с параметром $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$.

Более вероятен путь эндотаксиальных превращений. В соответствии с принципом ориентационного и размерного соответствия при химических превращениях атомы в решетке исходной метастабильной фазы стремятся сохранить свое расположение и в новой кубической фазе. Кубическая фаза сопрягается с кристаллической решеткой метастабильного окисла подобными плоскостями, параметры которых минимально отличаются друг от друга. Так, при высокотемпературном окислении UO_2 в интервале температур $230\text{—}275^\circ \text{C}$, начиная с состава $UO_{2,25}$ и до $UO_{2,35}$, образуется тетрагональная фаза с параметром $a_0 = 5,41 \div 5,38 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5,50 \div 5,55 \text{ \AA}$ [37]. При эндотаксиальном образовании ядер разупорядоченной фазы, как и при трансформации тетрагональной ячейки в кубическую, параметр кубического эквивалента будет близок $a_0 = 5,41 \div 5,38 \text{ \AA}$. Вместе с тем устойчивая разупорядоченная UO_{2+x} состава $UO_{2,33}$ имеет параметр $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$.

Если это так, то в образующихся подобным путем окислах создаются внутренние напряжения, ускоряющие процессы превращения, а также способствующие резкому возрастанию диффузионных процессов [77]. Следует добавить, что напряжения возникают и за счет искажения контактирующих решеток. Например, решетка тонкого слоя U_3O_7 искажается смежной решеткой UO_2 таким образом, что она стремится к кубической и к понижению отношения c/a [10]. Вероятно, в связи с этим не удается обнаружить U_3O_7 среди природных окислов. Существовая, например, в виде тонкой пленки при окислении, эта фаза близка к кубической; толстые же пленки U_3O_7 не образуются, так как по мере продвижения слоя в глубь кубического окисла внешняя часть U_3O_7 распадается.

Существует еще одно обстоятельство, которое пока не поддается учету при оценке вопроса о сопоставимости параметров. Для тетрагональной фазы установлено изменение параметров решетки при повышении температуры таким путем, что при 500°C она постепенно переходит в кубическую с параметром $a_0 = 5,40 \text{ \AA}$ [78]. Многие процессы при высоких температурах протекают с большей скоростью, чем при низких. В геологических процессах, где время не лимитировано, превращение тетрагональных окислов в кубическую фазу с низким параметром допустимо даже при температуре гипергенных процессов.

Точность установленной зависимости параметра стабильной UO_{2+x} от значения x также еще недостаточна, и многие данные нельзя

считать окончательно установленными [12]. От прогресса исследований в этой области будет зависеть дальнейшее уточнение данных о постоянной решетки разупорядоченной UO_{2+x} , эквивалентной определенным метастабильным окислам.

Уменьшение параметров ячейки UO_{2+x} до $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ при $\text{UO}_{2,34}$ [13] сомнительно [18]. Вместе с тем известно снижение постоянной решетки до $a_0 = 5,426 \text{ \AA}$ при $\text{UO}_{2,35}$ [23]. Нагревание природной UO_{2+x} с $a_0 = 5,414 \text{ \AA}$ в течение восьми дней при 300°C в закрытой трубке привело к снижению постоянной решетки до $a_0 = 5,392 \text{ \AA}$ при составе окисла $\text{UO}_{2,83}$. В окисле появились также следы слабо окристаллизованной U_3O_8 [8]. На основе изучения магнитной восприимчивости установлено, что $\alpha\text{-UO}_2$ может существовать при низкой температуре до состава $\text{UO}_{2,31}$ [11]. В определении параметров решетки существенное значение могут иметь данные о природных окислах с поправкой на многофазность проб [1, 14, 16, 29 и др.].

Таким образом, если допустить существование переходов поря-
док — беспорядок, то по параметру решетки кубического окисла можно приближенно определить не только максимальную степень восстановления U_3O_8 , но и возможный метастабильный окисел главной фазы.

ВОПРОСЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ОКИСЛОВ УРАНА

Существует два диаметрально противоположных толкования связи изменения кристаллической структуры с изменением степени окисленности природных окислов урана. В соответствии с одним из них, основанном на принципе непрерывности Н. С. Курнакова [79], UO_{2+x} следует рассматривать как однородную фазу в любом интервале переменного состава от UO_2 до $\text{UO}_{2,5}$. В связи с возрастанием окисленности допускаются непрерывные изменения в числе и расположении атомов в решетке UO_{2+x} ($x \leq 0,5$). Другое толкование допускает существование среди природных окислов дискретных фаз, принадлежащих к высшим гомологам ряда $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$ [65].

Трудно согласиться с тем, что все природные окислы лежат по составу в интервале $\text{UO}_{2,00} — \text{UO}_{2,50}$. Вместе с тем представление о двойственной природе урановых окислов [65], безусловно, требует своего дальнейшего развития.

Реальность существования основных метастабильных окислов урана в природе в настоящее время в какой-то мере доказана, поэтому можно рассматривать их как самостоятельные минеральные виды ряда настурана и ряда уранинита. Вместе с тем группу окислов урана можно было бы в соответствии с ранее принятой [79] терминологией разбить на две подгруппы — минералов-бертоллидов и минералов-дальтони-
дов. Бертоллиды включают все окислы, изменение состава которых происходит в результате беспорядочного внедрения кислорода (UO_{2+x}) и (или) потери урана (U_{1-y}O_2). Дальтони-
ды включают четко индивидуализированные соединения, отличающие-
ся стехиометрической формулой и определенной структурой.

В соответствии с новыми представлениями [50a] окислы урана типа UO_{2+x} или U_{1-y}O_2 — химические соединения переменного состава и их следует относить к дальтонидам, образующим фазы с переменным числом атомов в ячейке (фазы II рода). Солеобразные бертоллиды и дальтонидные фазы имеют много общего [50a], и границы между ними недостаточно точно определены. Если считать доказанной сингулярную точку на кривой 4 (см. рис. 6), показывающей зависимость плотности природных уранинитов от их состава, то природные окислы урана следует отнести к дальтонидам II рода. При отсутствии сингулярных точек на кривых состав — свойство сохраняется возможность отнести ряд $\text{UO}_{2\mp x}$ к бертоллидам.

Многие вопросы кристаллохимии природных окислов урана пока не решены [65], поэтому попытку разбить все природные и синтетические окислы на подгруппы бертоллидов (фаз переменного состава?) и стехиометрических дальтонилов (собственно дальтониды) следует рассматривать как весьма предварительную.

Для окислов урана дальтонид одновременно было предложено две классификации. Их отнесли к гомологическому ряду $\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$ [30] и к ряду $\text{U}_n\text{O}_{2n+1}$ [51]. В первом случае остаются вне ряда окислы U_8O_{17} , U_4O_7 , U_5O_{13} , во втором — U_7O_{16} , U_5O_{13} , U_5O_{17} , и U_3O_8 (?). В связи с этим в предлагаемой классификации (табл. 1) дальтониды обозначены общей формулой $\text{U}_n\text{O}_{2n\mp p}$, где n и p — целые числа, причем p имеет значение —1, 0, 1, 2, 3, 4, 5. При p от —1 до 1 окислы имеют кубическую решетку, при p , равном 2, — тетрагональную, а при p , равном 3 и 4, — гексагональную и ромбическую.

Если считать, что неупорядоченными являются все фазы переменного состава при концентрации компонентов, отличных от идеальной формулы [80], из группы бертоллидов (фаз переменного состава) надо исключить все соединения стехиометрического состава. Трудно сказать, насколько это положение справедливо для окислов урана, особенно природных, для которых вопросы упорядоченности атомов кислорода (урана) в решетке практически не изучены. В табл. 1 в подгруппе фаз переменного состава (бертоллидов?) кубические эквиваленты стехиометрических фаз (дальтонилов) поставлены лишь как условные границы: в этой подгруппе при окислении и восстановлении происходят непрерывные превращения.

Для дальтонилов характерны ступенчатые изменения, но в определенных интервалах могут происходить непрерывные изменения, как это показано, например, на рис. 13.

Дальтониды рассматриваются как преимущественно упорядоченные, так как частичная неупорядоченность может существовать и в тетрагональных и в ромбических фазах. Фазы переменного состава (бертоллиды) — это практически неупорядоченные фазы.

Все природные окислы урана можно разделить на два ряда: ряд уранинита и ряд настурана.

Все окристаллизованные окислы урана кубической сингонии, а также зернистые агрегаты, прошедшие стадию роста кубического кристалла, отнесены к ряду уранинита вне зависимости от способа

Таблица 1

Классификация природных окислов урана

ФАЗЫ ПЕРМЕННОГО СОСТАВА БЕРТОЛЛИДЫ (?)				К О Н С Т И Т У Ц И Я			СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ДАЛЬТОНИДЫ					
РЯД НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАСТУРАНОВ (УРАНИНИТОВ)	БЕСПОРЯДОК >			ГЕНЕЗИС ↑ = ? = ↓ НЕПРЕРЫВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ↑ ОКИСЛЕНИЕ = ВОССТАНОВЛЕНИЕ ↓ СТУПЕНЧАТЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	< ПОРЯДОК		СИГ- НИИ КУБИЧЕСКАЯ ТЕТРАГОНАЛЬ- НАЯ ГЕНСАГОНАЛЬНАЯ И РОМБИЧЕСКАЯ	ПАРАМЕТРЫ, Å			РЯД УПОРЯДОЧЕННЫХ НАСТУРАНОВ (УРАНИНИТОВ)	
	$a_0, \text{Å}$	UO_{2+x}	U_{1-y}O_2		ГОМОЛОГИЯ $\text{U}_n\text{O}_{2n+p}$	ФОРМУЛА		a_0	b_0	c_0		
α -НАСТУРАН (α -УРАНИНИТ)	{ (α') (α'') (α''')	$\geq 5,48$	$\text{UO}_{\sim 1,75}$	$\text{U}_{\sim 1,14}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n-1}$	U_4O_7	КУБИЧЕСКАЯ	5,48	—	—	α' (ЭПИУРАНИНИТ)	
		5,47	$\text{UO}_{\sim 2}$	$\text{U}_{\sim 1,0}\text{O}_2$	U_nO_{2n}	UO_2		5,47	—	—	α'' (ОРТОУРАНИНИТ)	
		5,46	$\text{UO}_{\sim 2,12}$	$\text{U}_{\sim 0,94}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+1}$	U_8O_{17}		5,45	—	—	α''' (ГИПОУРАНИНИТ)	
		5,45	$\text{UO}_{\sim 2,25}$	$\text{U}_{\sim 0,89}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$	U_4O_9		5,44	—	—	β (ТЕТРАУРАНИНИТ)	
β -НАСТУРАН (β -УРАНИНИТ)		5,44	$\text{UO}_{\sim 2,25}$	$\text{U}_{\sim 0,89}\text{O}_2$					$c:a$			
γ -НАСТУРАН (γ -УРАНИНИТ)	{ (γ') (γ'') (γ''')	5,43	$\text{UO}_{\sim 2,29}$	$\text{U}_{\sim 0,87}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+2}$	U_7O_{16}	ТЕТРАГОНАЛЬ- НАЯ		1,010		γ'	МЕТАНАСТ- УРАНЫ
		5,42	$\text{UO}_{\sim 2,33}$	$\text{U}_{\sim 0,86}\text{O}_2$		U_3O_7		5,436	0,991 1,016	5,389	γ''	
		5,41	$\text{UO}_{\sim 2,40}$	$\text{U}_{\sim 0,83}\text{O}_2$		U_5O_{12}		5,364	1,031	5,531	γ'''	
δ -НАСТУРАН (δ -УРАНИНИТ)	{ (δ') (δ'') (δ''')	5,40	$\text{UO}_{\sim 2,50}$	$\text{U}_{\sim 0,80}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+3}$	U_2O_6	ГЕНСАГОНАЛЬНАЯ И РОМБИЧЕСКАЯ	3,885	1,055	4,082	δ'	ПРОТОНАСТ- УРАНЫ
		5,39	$\text{UO}_{\sim 2,60}$	$\text{U}_{\sim 0,77}\text{O}_2$	U_5O_{13}	6,733		3,665	4,142	δ''		
		5,38	$\text{UO}_{\sim 2,67}$	$\text{U}_{\sim 0,75}\text{O}_2$	$\text{U}_n\text{O}_{2n+4}$	U_3O_8		6,713	3,990	4,147	δ'''	
		5,37			$\text{U}_n\text{O}_{2n+5}$	UO_3						
ϵ -НАСТУРАН (ϵ -УРАНИНИТ)		5,36 $\leq 5,35$	$\text{UO}_{\sim 3}$	$\text{U}_{\sim 0,67}\text{O}_2$								ОКСИНАСТУРАНЫ

образования. В связи с этим среди дальтони́дов к ураниниту отнесены четыре разновидности, которые могли бы получить самостоятельные названия: тетрауранинит U_4O_9 ; гипоуранинит U_8O_{17} (соединение, существование которого пока недостаточно доказано); ортоуранинит UO_2 ; эпиуранинит U_4O_7 . Предполагается [81], что к U_4O_7 могут быть отнесены ураниниты с параметром (после вычитания тория) $a_0 = 5,488 \text{ \AA}$, но данные об упорядоченности таких уранинитов отсутствуют.

Редкие кубические модификации U_3O_8 и UO_3 не отнесены к ряду уранинита, так как представляют собой метастабильные фазы и для отмеченных соединений не характерны.

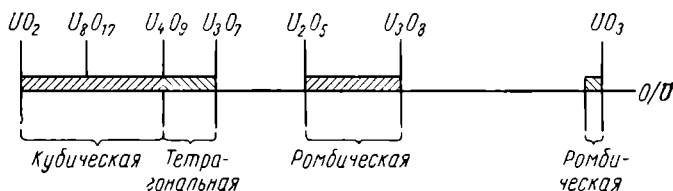


Рис. 13. Области непрерывных изменений в ряду $U_n O_{2n+1}$ [51].

Среди фаз переменного состава (бертоллидов?) в ряду уранинита выделяются α -уранинит состава UO_{2+x} (где $x < 0,20$), β -уранинит (близкий к $UO_{2,25}$), γ -ураниниты (близкие по составу тетрагональным фазам), δ - и τ -уранинит¹.

Происхождение неупорядоченных уранинитов может быть различным, например: переход α - или β -уранинита в γ - или δ -уранинит путем радиоактивного выгорания или окисления; первичное образование дефектного γ -уранинита и т. д.

К ураниниту должны быть отнесены не только кубические кристаллы, но и сферолиты, выросшие в виде первичных волокон UO_2 .

К ряду настурана отнесены все окислы урана, не имеющие кристаллографических признаков принадлежности минералов к кубической сингонии, а также все окислы с некубической решеткой. В соответствии с принятым определением к ряду настурана принадлежат все некубические дальтони́ды независимо от способа их образования и степени упорядочения и псевдоморфозы кубических окислов — упорядоченных и неупорядоченных — по некубическим окислам урана. Среди дальтони́дов в ряду настурана допускается возможность существования, применяя новую терминологию, оксинастурана [76], протонастурана [5,6] и метанастурана [27]. Судя по резкому увеличению микротвердости в некоторых β -настуранах, можно предположить существование β -гипернастурана.

¹ Буквы α , β , γ ранее широко употреблялись для обозначения соответствующих искусственных окислов: α -фаза (UO_2), β -фаза (U_4O_9), γ -фаза (U_3O_7).

Соображения, изложенные в предыдущих разделах обзора, позволяют трактовать подавляющее большинство природных настуранов как псевдоморфозы фаз переменного состава (бертоллидов?) по протонастурану, возможно, прошедшие стадию метанастурана. Это несколько меняет прежние представления [82].

Среди фаз переменного состава (бертоллидов?) в ряду настурана трудно выделять какие-либо определенные разновидности. Вместе с тем если учесть, что любое разделение позволяет более четко анализировать природный процесс, то такое разделение кажется необходимым. В приведенной схеме (см. табл. 1) предлагается выделить в качестве узловых такие разновидности, которые бы по составу примерно соответствовали основным дальтонидам. В пользу такого выделения говорит обсуждавшаяся на предыдущих страницах возможность превращений типа порядок — беспорядок (дальтонид — бертоллид) в природных окислах. Установление отдельных фаз переменного состава (бертоллидов?) производится по параметру решетки a_0 (в табл. 1 даны основные значения параметров). Провести более четкие границы пока трудно: требуются дополнительные исследования.

Разделение природных окислов урана по параметрам решетки — необходимая предпосылка для детального анализа и сравнения урановых месторождений.

Установлена прямая зависимость параметра решетки окислов урана от условий образования [5]. Среднее значение размера элементарной ячейки для уранинита из пегматитов $a_0 = 5,470$ Å. Окислы урана из жильных месторождений (настураны) имеют пониженную среднюю величину $a_0 = 5,437$ Å. Средний размер ячейки для окислов урана из осадочных месторождений $a_0 = 5,406$ Å. Данные по окислам урана из месторождений Аргентины [83] согласуются с американскими. Уранинит из пегматитов имеет параметр 5,462—5,431 Å (средний 5,449 Å); жильные окислы урана (настураны) 5,435—5,395 Å (средний 5,413 Å); осадочные 5,425—5,394 Å (средний 5,407 Å). Аргентинские данные ближе к первичным параметрам, чем американские. Средняя величина параметра жильных настуранов 5,437 Å, по-видимому, завышена за счет уранинита, образовавшегося по коффинуиту при регенерации настуран → коффинит → уранинит [85]. Следует заметить, что подобного рода средние величины скрывают многие важные особенности генезиса настуранов. Изученные автором настураны с различных жильных месторождений, образовавшиеся предположительно по схеме $U_3O_8 \rightarrow UO_{2+x}$, согласно измерениям Н. Г. Назаренко, имели более или менее постоянный параметр $a_0 = 5,42$ Å, отчасти колеблющийся в пределах 5,43—5,41 Å, т. е. относятся преимущественно к γ -настуранам.

Специфические окислы урана образуются по коффинуиту. Взаимоотношения окислов урана и коффинита требуют специального анализа и здесь не рассматриваются. Достаточно отметить, что различ-

ным типам псевдоморфоз по коффинуиту соответствуют определенные виды и разновидности окислов урана.

Намечается два типа псевдоморфоз окислов урана по коффинуиту из жильных образований [84].

Первый тип — образование по сферолитам и кристаллам коффинита агрегата кристаллов α -уранинита [85] сферолитов настурана, а также монокристаллических псевдоморфоз, состоящих преимущественно из одного окисла. Для уранинита в таких псевдоморфозах параметр решетки колеблется в пределах 5,46—5,49 Å [85] (α -уранинит); для сферолитов настурана и для монокристаллических образцов параметр обычный или повышается до 5,44 Å (β -настуран и β -уранинит) [84]. Значительное повышение параметра окислов урана объясняется образованием их за счет замещения неокисленного силиката урана, содержащего в основном четырехвалентный уран.

Второй тип псевдоморфоз по коффинуиту представлен сложным агрегатом пылевидных выделений окислов урана в стекловатом минерале. Параметр решетки окисла урана $a_0 = 5,38 \text{ Å} \div 5,40 \text{ Å}$ [86]. Образование отмеченного типа псевдоморфоз по коффинуиту связано с метамиктным распадом коффинита $\text{USiO}_4 \rightarrow \text{UO}_2 + \text{SiO}_2$. При метамиктном распаде в массе коффинита возникают зародышевые ядра двуокиси урана. Эти ядра очень малы [12, 38]. Известно, какое большое влияние на окисление окислов урана оказывает размер частиц. UO_2 , приготовленная в виде очень мелких кристаллов, окисляется при более низких температурах и легче переходит в метастабильную фазу U_3O_7 [38]. Резкое снижение параметра UO_2 находится в непосредственной зависимости от окисленности частиц окислов урана, обусловленной дисперсностью их выделений.

На рис. 14 показана зависимость между размерами частиц и отношением O/U. Как следует из кривых, δ -уранинит (настуран) — характерная форма существования частиц окислов урана с диаметром порядка 0,05 мкм.

Выше отмечалось, что многие настураны двухфазны или многофазны. Многофазность иногда проявляется самым наглядным образом, например: зоны γ -настурана в сферолитах чередуются с более трещиноватыми зонами β -настурана. В большинстве же случаев многофазность удается установить лишь при максимально возможных для световых микроскопов увеличениях, после структурного травления.

В наиболее совершенной классификации природных окислов урана [29] выделенные в группе настурана минеральные виды могут быть интерпретированы на основе изложенных данных следующим образом:

настуран I: преимущественно γ -настуран или β -настуран;

настуран II: смесь γ - или β -настурана и продуктов изменения U_3O_8 ;

настуран III: преимущественно U_3O_8 (δ -настуран или метамиктный протонастуран);

настуран IV: смесь различных видов настурана с UO_3 , а также продукты изменения коффинита.

Все перечисленные настураны могут быть определены по параметру решетки. В общем случае увеличение параметра решетки свидетельствует о восстановлении, уменьшение — об окислении.

В восстановительных условиях увеличение параметра решетки UO_2 , согласно экспериментальным исследованиям, связано с по

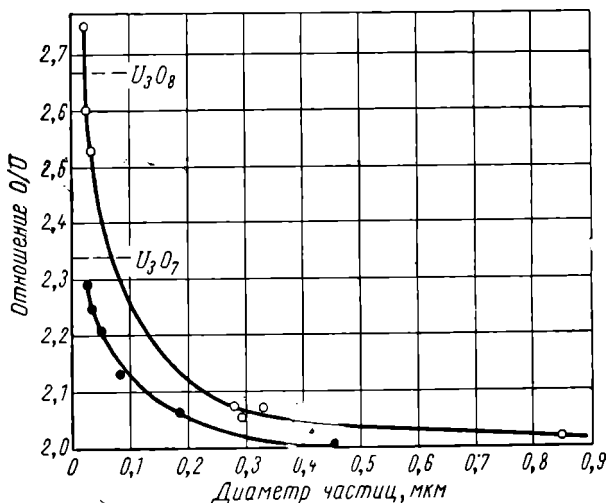


Рис. 14. Зависимость отношения O/U от величины частиц окислов урана, по данным различных авторов [78].

вышением температуры гидротермального синтеза [62, 87]. Приведенный в работе [62] обширный фактический материал позволяет также наметить зависимость параметра решетки от состава осадителя (табл. 2) и в какой-то мере от дисперсности выделений. В табл. 2 сопоставлены параметры окислов урана с условиями гидротермального синтеза. Особый интерес вызывает появление бесториевых окислов урана с параметром $a_0 = 5,48 \div 5,50 \text{ \AA}$. Такой параметр в отсутствие в составе окисла ThO_2 принадлежит окислу, близкому к U_4O_7 или $\text{U}_{1,14}\text{O}_2(\text{UO}_{1,75})$, что свидетельствует о возможности образования гидротермальным путем α' -настурана (уранинита) или α' -гипернастурана (эпиуранинита).

Второй интересный момент — получение окислов с крайне низким параметром решетки ($a_0 = 5,35 \div 5,40 \text{ \AA}$). Появление таких окислов хорошо увязывается с переходом тонкодисперсной U_3O_8 в $\text{UO}_{2,6}$ [7], но это предположение не однозначно, так как, согласно приведенным данным (см. рис. 14), окисел, образующий частицы крайне малых размеров, может находиться лишь в интенсивно окисленном состоянии. Отрывочные сведения [62] в какой-то мере подтверждают эту закономерность. Так, при осаждении H_2S частицы

Зависимость параметра синтезированного UO_{2+x} от вещества-восстановителя при различных условиях [62]

Растворимое соединение урана	Восстановитель	Параметр решетки a_0 , Å
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	H_2S	5,40—5,48 (5,42; 5,48)
UO_2SO_4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,44—5,45
UO_2SO_4	FeS_2 (пирит)	5,40—5,49
UO_2SO_4	PbS (галенит)	5,47—5,49
UO_2SO_4	FeCO_3 (сидерит)	5,39—5,46
		5,35—5,40; 5,46 (тонкодисперсный)
UO_2SO_4	As (мышьяк самородный)	5,45—5,48
		5,47—5,50

окислов урана размером 0,1 мкм имеют $a_0 = 5,40$ (5,41) Å, а частицы размером 0,3—1,2 мкм — $a_0 = 5,42$ Å. Тонкодисперсный материал, образованный на сидерите, имеет параметр $a_0 \leq 5,35$ Å.

Весьма возможно, что установленная [62] связь увеличения параметра решетки UO_2 с повышением температуры синтеза отражает в основном зависимость роста частиц от температуры. Так, например [78], двуокись, образованная при 350°С, имеет кристаллиты размером 200 Å, при 800°С — 1000 Å. В природных окислах урана отношение $\text{U}^{6+} : \text{U}^{4+}$ линейно возрастает с уменьшением величины частиц [72].

Как отмечалось, в природных настуранах часто устанавливаются две фазы. Одна из них по параметру ($a_0 = 5,38 \div 5,39$) соответствует δ -настуранам, т. е. кубическому аналогу U_3O_8 — протонастурану. δ -Настуран (δ -уранинит) также образуется при распаде коффинита, что осложняет поиски исчезнувшей U_3O_8 . В этом отношении представляет интерес тот факт [88], что в большинстве случаев при нагревании U_3O_8 с UO_2 образуются две фазы со структурами флюорита, но с различными параметрами. И лишь дальнейшее нагревание приводит к получению одной фазы с промежуточным параметром.

При восстановлении уранила сероводородом [62] получен двухфазный агрегат, содержащий окислы урана с $a_0 = 5,42$ Å и $a_0 = 5,48$ Å. Если это не тетрагональная фаза¹, то здесь мы имеем сосуществование окислов состава $\text{UO}_{2,33}$ и $\text{UO}_{1,75}$ — сочетание пока совершенно непонятное.

Таким образом, накопилось много примеров из минералогических и экспериментальных работ, которые указывают на большое генетическое значение параметра кристаллической решетки урановых окислов. Высокая чувствительность параметра к условиям образования и возможность определения по параметру состава окисла

¹ Установлен метанастуран с $a_0 = 5,428$ Å и $c_0 = 5,485$ Å [27].

лишний раз подчеркивают необходимость разделения урановых окислов на соответствующие виды и разновидности. Табл. I иллюстрирует один из вариантов такого разделения.

Автор выражает свою благодарность Е. С. Макарову и Е. Ф. Горюнову за просмотр рукописи, замечания и советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоренко Г. А. «Геохимия», № 1, 22 (1958).
2. Шубникова О. М. Минералы редких элементов и их диагностика. М.-Л., Госгеолиздат, 1945.
3. Ферсман А. Е. В кн. «Избранные труды». Т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 332.
4. Годлевский М. Н. В кн. «Курс минералогии». Под ред. А. К. Болдырева и др. Л.-М., ОНТИ, 1936, стр. 294.
5. Верман Р. М. Amer. Mineralog., 42, 705 (1957).
6. Дымков Ю. М. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 113.
7. Дымков Ю. М. «Атомная энергия». № 3, 256 (1966).
8. Perio P. Bull. Soc. Chim. France, № 9, 840 (1953).
9. Anderson J. S. Bull. Soc. Chim. France, № 9, 784 (1953).
10. Blackburn B. E. et al. J. Phys. Chem., 62, 902 (1958).
11. Steeb S., Mitsch P. J. Nucl. Material., 15, 81 (1965).
12. Alberman K. B., Anderson J. S. J. Chem. Soc. Suppl., 2, 303 (1949).
13. Gronvold F., Haraldsen H. Nature, 162, 69 (1948).
14. Леонова В. А. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 88, 21 (1959).
15. Жуковский В. М., Власов В. Г. «Физ. металлов и металловедение». 15, 210 (1963).
16. Макаров Е. С., Меликьян А. «Геохимия», № 3, 193 (1960).
17. Fronzel C. Geol. Surv. Bull., 1064, 1 (1958).
18. Gronvold F. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 357 (1955).
19. Belbeoch B. et al. J. Nucl. Material., 13, 100 (1964).
20. Shaner B. E. J. Nucl. Mat., 2, 110 (1960).
21. Wilson W. B. J. Inorg. and Nucl. Chem., 19, 212 (1961).
22. Brooker E. J., Nuffield E. W. Amer. Mineralogist, 37, No. 5—6, 363 (1952).
23. Hoering' H., Perio P. Bull. Soc. Chim. France, № 3—4, 351 (1952).
24. Жуковский В. М., Лебедева А. Г. «Физ. металлов и металловедение», 14, 319 (1962).
- 24а. Металловедение реакторных материалов. Обзоры ин-та Бэттла. Кн. 1. Ядерно-горючие материалы. М., Госатомиздат, 1961.
25. Goldschmidt V. M., Thomassen L. Norske Videnskapsselskapet Kristiania, skrifter Matematisk-naturvidenskabelig Klasse, № 2, 1 (1923).
26. Фрондель К., Уикс Э. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 147.
27. Garavelli C. L. Rend. Soc. mineral. ital., 15, 355 (1959).
28. Киркинский В. А., Макаров Е. С. В сб. «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965, стр. 463.
29. Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Справочник. М., Госгеолтехиздат, 1957.
30. Макаров Е. С. «Докл. АН СССР», 139, 612 (1961).
31. Hoekstra H. R. et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 166 (1961).
32. Perio P. Bull. Soc. Chim. France, № 20, 256 (1953).
33. Anderson M. et al. J. Chem. Soc., 11, 3946 (1955).
34. Jolibois P. Compt. rend., 224, 1395 (1947).

35. Biltz W., Muller H. Z. anorg. und allgem. Chem., **163**, 257 (1927).
36. Бессонов А. Ф., Власов В. Г., Стрекаловский В. Н. «Ж. прикл. хим.», **3**, 657 (1962).
37. Agonpson S. et al. J. Chem. Phys., **27**, 134 (1957).
38. Джонсон, Кертис. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 9. Л., Госхимиздат, 1958, стр. 210.
39. Бессонов А. Ф. и др. «Физ. металлов и металловедение», **11**, 959 (1961).
40. Бессонов А. Ф., Стрекаловский В. Н., Устьянцев В. М. «Кристаллография», **10**, 570 (1965).
41. Belbeoch V. et al. J. Nucl. Mat., **3**, 60 (1961).
42. Дымков Ю. М. «Докл. АН СССР», **157**, 583 (1964).
43. Поспелов Г. Л. В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. II. М., Изд-во АН СССР 1963, стр. 129.
44. Архаров В. И. В сб. Физико-химические основы производства чугуна. Свердловск, Металлургиздат, 1956, стр. 93.
45. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
46. Бессонов А. Ф., Власов В. Г. «Физ. металлов и металловедение», **15**, 477 (1963).
47. Kопобеевski S. T. et al. New nuclear Mater. including non-metall. Fuels., **1** (1963).
48. Willardson R. K. et al. J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 13 (1958).
49. Andresen A. F. Acta crist., **11**, 612 (1958).
50. Блинова Н. И., Толмачев Ю. М. «Радиохимия», **4**, 447 (1962)
- 50а. Макаров Е. С. «Ж. неорг. химии», **1**, 2032 (1956).
51. Margotin P., Durand R. Energia Nucl., **3**, 406 (1961).
52. Bergman R. Bull. geol. Soc. America, **71**, 1825 (1960).
53. Марфунин А. С. Тр. Ин-та геол. рудных месторождений петрограф., минерал. и геохимии. Вып. 78. М., Изд-во АН СССР. 1962.
54. «Атомная энергия», **4**, 215 (1958).
55. Рачев В. В. и др. «Докл. АН СССР», **156**, 1371 (1964).
56. Сирота Н. И. «Ж. техн. физ.», **18**, 1136 (1948).
57. Sato R. et al. J. Nucl. Mat., **15**, 146 (1965).
58. Данков П. Д. «Докл. АН СССР», **23**, 548 (1939).
59. Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964.
60. Anderson J. S. et al. AERE C/R 886, 1952.
61. Klemm D. D. Anisotropieeffekte bei kubischen Erzminerale. N. Jb. Mineral., Abh., **97**, 337 (1962).
62. Рафальский Р. П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
63. Щербина В. В., Наумов Г. Б. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 5.
64. Лати мер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
- 64а. Хукстра Г., Зигель С. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955», Т. 7. М., Гостехиздат, 1958, стр. 482.
65. Макаров Е. С. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 27.
66. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1954.
67. Байков А. А. Восстановление и окисление металлов. Избранные труды. М., Металлургиздат, 1961, стр. 35.
68. Bachelet M. et al. Bull. Soc. Chim. France, № 1—2, 55 (1952); No. 5—6, 565 (1952).
69. Ermischer W. J. et al. Nucl. Mat., **16**, 341 (1965).
70. Поваренных А. С. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. **85**, 593 (1956).
71. Conybeare C. E. B., Ferguson R. B. Amer. Mineralogist, **35**, 401 (1950).

72. Croft W. J. Ann. N. Y. Acad. Sci., 62, 451 (1956).
73. Warren J. H., Forward F. A. Canad. Mining and Metallurg. Bull., 54, 743 (1961).
74. Sudo K., Kigoshi A. Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., A.13, No. 1, 31 (1961).
75. Doelter C., Leitmeier H. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 4, T.2. Dresden — Leipzig, 1929.
76. Frondel C. Amer. Mineralogist, 42, 125 (1957).
77. Сирота Н. Н. В кн. Кристаллизация и фазовые переходы. Т. 1. Минск, Изд. АН БССР, 1962, стр. 11.
78. Belle J. (Ed). Uranium dioxide: properties and nuclear applications. US Atomic Energy Commission. Washington, 1961.
79. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4. М. — Л., Изд. АН СССР, 1940, стр. 20, 136.
80. Пинскер З. Г. «Кристаллография», 5, 627 (1960).
81. Wasserstein B. Nature, 174, 1004 (1954).
82. Дымков Ю. М. «Геохимия», № 7, 640 (1960).
83. Linages E., Toubes R. O. Sobre algunas uraninitas argentinas. Bol. Acad. nac. cienc., 42, 273 (1961). Цит. по РЖГеол., 1963, 3В 127.
84. Дымков Ю. М. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 128.
85. Дымков Ю. М., Соловьева Ф. И., Назаренко Н. Г. «Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва», 92, 242 (1963).
86. Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г. «Геохимия», № 4, 305 (1962).
87. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. «Геол. рудн. местор.», № 6, 461 (1962).
88. Rundle R. E. et al. J. Amer. Chem. Soc., 70, 99 (1948).

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГИПОГЕННЫХ СИЛИКАТАХ УРАНА

В. И. ЖУКОВА

Первые опубликованные сведения о силикатах урана относятся к 1955—1956 гг.: в 1955 г. был описан коффинит [1, 2], в 1956 г. — ненадкевит [3]. В дальнейшем появилось сразу большое число сообщений о новых находках коффинита в месторождениях США, Западной Европы, СССР и Японии [4—13 и др.]. Описанию свойств и парагенезисов коффинита и ненадкевита посвящено много специальных работ, характеристику их можно найти и в соответствующих справочниках [14—28].

Судя по опубликованным данным, коффинит по сравнению с ненадкевитом изучен более полно, причем исследовались как природные, так и синтезированные разновидности этого минерала [29, 30].

Неравноценность сведений о коффините и ненадкевите, недостаточно выясненная природа ненадкевита [31] и другие факторы позволили некоторым исследователям высказать сомнение относительно существования ненадкевита как самостоятельного минерального вида [8, 32—34]. Одни склонны рассматривать ненадкевит как «кристаллическую разность коффинита» [8], другие считают ненадкевит «измененной разновидностью коффинита» [34]:

В настоящей статье приведены новые данные об условиях нахождения, минеральных ассоциациях и парагенезисах коффинита и ненадкевита, а также сравниваются отдельные свойства указанных минералов.

1. УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ НЕНАДКЕВИТА И КОФФИНИТА

Особенностью условий нахождения ненадкевита и коффинита на рассматриваемом месторождении является то, что они пространственно разобщены и концентрируются в метасоматических породах, образование которых связано с двумя разновременными стадиями единого процесса. Ненадкевит встречается в натровых метасоматитах, представленных альбититами, скарноподобными породами, в различной степени альбитизированными кварцево-биотитовыми и кварцево-магнетито-куммингтонитовыми сланцами, железистыми роговиками и железными рудами, образование которых связывается с ранней (натровой) стадией метасоматоза. Коффинит пространст-

венно тяготеет к зонам развития метасоматитов карбонатной стадии, которая во времени сменяет натровую, и концентрируется как в самих карбонатных метасоматитах, представленных магнетито-мартито-доломитовыми породами и в той или иной степени доломитизированными магнетито-родуситовыми сланцами, так и в тектонических нарушениях, секущих карбонатные и натровые метасоматиты.

Минеральные ассоциации с ненадкевитом и коффиномитом определяются главным образом составом вмещающих метасоматических пород. Обычно поля (зоны) развития натровых и карбонатных метасоматитов пространственно разобщены. В случае их совмещения формируются сложные телескопированные минеральные ассоциации; совместное нахождение ненадкевита и коффинита в таких случаях не наблюдалось.

Ниже рассматриваются минеральные ассоциации с ненадкевитом и коффиномитом.

1. Минеральные ассоциации с ненадкевитом

Ненадкевит в альбититах. Альбититы являются продуктами полного метасоматического преобразования кварцево-биотитовых сланцев. Это массивные плотные породы, светло-серые в безрудных и буро-красные в рудных участках, состоящие в основном из альбита. В резко подчиненном количестве в них присутствуют эгирин, щелочные амфиболы типа кроссита и кроссито-родусита, кальцит, мартитизированный магнетит и гематит.

Амфиболы и эгирин образуют тесные сростания в виде пучков тонкоигльчатых кристаллов, располагаются в интерстициях альбита и прорастают последний. Центральная часть пучка обычно сложена эгирином, от которого растут иголки амфибола; амфибол в свою очередь обрастает эгирином. Кальцит выполняет трещины и цементирует раздробленные зерна альбита.

Ненадкевит в таких «чистых» альбититах редок. Обычно он ассоциируется со сфеном и реже с малаконом, апатитом и магнетитом. Среди альбититов указанные минералы образуют гнездовые и прожилковидные скопления, а в пределах гнезд — вкрапленность отдельных кристаллов или сростков кристаллов между зернами и по трещинкам в альбите. В очень редких случаях ненадкевит обрастает зерна малакона, залечивает трещины в апатите и сфене. Сфен в свою очередь корродирует ненадкевит. Случаи сростания наблюдаются также у ненадкевита и сфена с магнетитом и гематитом (рис. 1.)

Размеры выделений ненадкевита — сотые и реже десятки доли миллиметра. В проходящем свете прозрачный лимонно-желтый или буровато-коричневый; иногда зональный (рис. 2). При увеличении в 1350 раз удается увидеть, что темная окраска обусловлена пылевидной вкрапленностью гидроокислов железа. Гидроокислы железа слагают также «плеохроичные дворики» вокруг выделений ненадкевита, выполняют волосовидные трещины, расходящиеся от кристаллов ненадкевита. Иногда плеохроичные дворики сложены

биотитом или ярко-зеленым хлоритом и весьма напоминают описанные В. С. Карпенко [35] радиоактивные ореолы вокруг выделений уранинита (рис. 3).

Ненадкевит в альбитизированных породах. Альбитизированные породы являются продуктами неполного метасоматического пре-

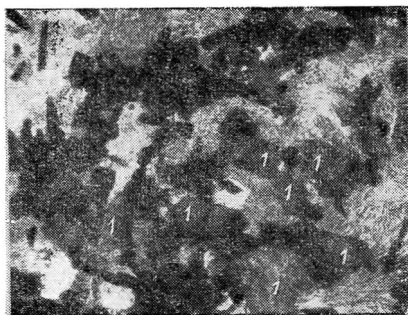


Рис. 1. Сростание ненадкевита (1) с гематитом (прозрачный шлиф; $\times 220$).

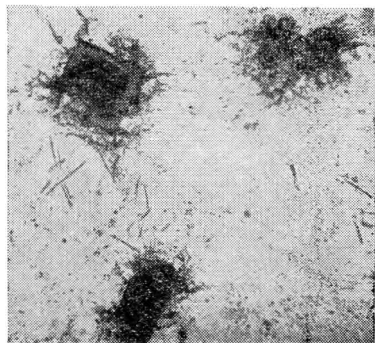


Рис. 2. Зональный кристалл ненадкевита в альбите (вокруг кристалла вкрапленность гидроокислов железа; прозрачный шлиф; при одном николе; $\times 200$).

образования кварцево-магнетито-куммингтонитовых сланцев и роговиков и железорудных залежей. В них представлены как минералы исходных пород (магнетит, куммингтонит, частично или полностью замещенный рибекитом), так и новообразованные — альбит,

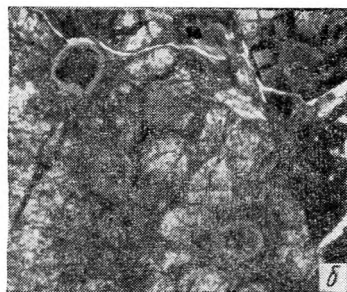
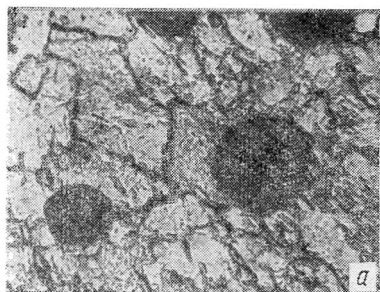


Рис. 3. Плеохроичные дворники вокруг выделений ненадкевита (прозрачный шлиф; $\times 200$):
а — хлоритовый ореол в альбите; б — ореол из криптокристаллического хлорита в гранате.

волокнистый щелочной амфибол (кроссито-родусит), эгирин, гидрослюда. В отличие от альбититов в составе альбитизированных пород резко преобладают силикаты.

Ненадкевит встречается с урансодержащим сфеном. В данной ассоциации В. А. Поликарповой [3, 16] отмечался браннерит.

Ненадкевит образует прожилковидные скопления или густую равномерно распределенную вкрапленность в кроссито-родусите, располагаясь вдоль направлений спайности, между волокнами или в послыйных трещинах. Очень редко вкрапленность ненадkevита наблюдается за пределами амфибола в альбите. Внутри амфибола ненадкевит тяготеет к выделениям магнетита. Он обрастает и частично корродирует магнетит, выполняет промежутки между зернами (см. рис. 1). На границе с ненадкевитом в магнетите всегда наблюдается кайма мартита. Размеры выделений ненадkevита



Рис. 4. Срастание уранинита (1) с мартитом и гематитом (2) (в гематите видны реликты магнетита; $\times 340$).

составляют сотые доли миллиметра. В наиболее богатых рудах скопления ненадkevита различимы невооруженным глазом в виде полосок желто-зеленого цвета с буроватым оттенком и сильным алмазным блеском. В проходящем свете минерал окрашен в бурый цвет различной интенсивности или в желто-зеленый. Наиболее интенсивная окраска наблюдается вблизи магнетита.

Ненадкевит в скарноподобных породах. Скарноподобные породы имеют незначительное распространение. Они состоят из граната (андрадита), эгирин-диопсида, альбита, щелочного амфибола и карбоната. Ненадкевит в них образует вкрапленность единичных кристаллов в гранате, альбите и амфиболе. Выделения ненадkevита окружены плеохроичными двориками, сложенными хлоритом (см. рис. 3).

Ненадкевит в прожилках. Прожилки ненадkevита, секущие альбититы и альбитизированные породы, имеют незначительное развитие и характерны только для небольших глубин. Мощность прожилков 3—5 см (реже больше), протяженность — несколько десятков сантиметров. Характерным для ненадkevита прожилков

является непостоянство окраски, которая меняется от оранжевой и светло-бурой до темно-коричневой и черной в пределах одного прожилка и даже отдельного штуфа. Черный ненадкевит нередко



Рис. 5. Зональные кристаллы уранинита (отраженный свет; $\times 200$).



Рис. 6. Характер выщелачивания кристаллов уранинита (белое — галенит; отраженный свет; иммерсия; $\times 1350$).

окружен цветными разностями, которые образуют также гнезда в черной массе. Взаимоотношения ненадкевита с другими минералами прожилков охарактеризованы в разделе минералогии.

Ненадкевит в натрово-карбонатных (телескопированных) метасоматитах. Телескопированные метасоматиты представляют собой альбититы и альбитизированные породы, претерпевшие изменения в результате наложения карбонатной стадии метасоматоза. В них наряду с минералами, характерными для натровых метасоматитов, присутствует доломит, тальк, эгирин II и уранинит, который является основным урановым минералом карбонатной стадии метасоматоза.

В собственно карбонатных метасоматитах уранинит образует вкрапленность единичных кристаллов или сростков кристаллов среди доломита и железорудных минералов, нарастает на магнетито-мартит, тесно сростается с магнетитом и гематитом (рис. 4).



Рис. 7. Смена кристаллографической формы в процессе роста кристалла уранинита (белое — галенит; отраженный свет; иммерсия; $\times 1000$).

Размеры выделений уранинита не превышают 0,05 мм в поперечнике. Весьма примечательны зональные формы кристаллов (рис. 5). Зональность обусловлена выщелачиванием или замещением отдель-

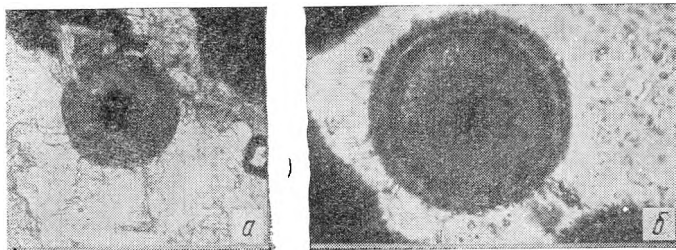


Рис. 8. Плеохроичные дворики вокруг включений уранинита (прозрачный шлиф; иммерсия):
а—в карбонате, $\times 200$; *б*—в альбите, $\times 600$.

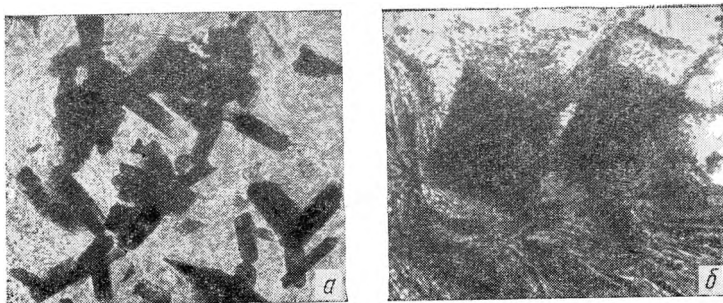


Рис. 9. Кристаллы ненадkevита в амфиболе (прозрачный шлиф; при одном николе; иммерсия):
а— $\times 200$; *б*— $\times 650$.

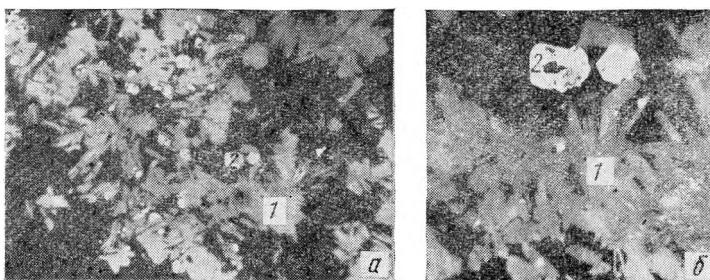


Рис. 10. Форма и характер сrostков кристаллов ненадkevита:
а—общий вид (отраженный свет, $\times 200$); *б*—фрагменты (иммерсия, $\times 575$);
 1—ненадkevит; 2—уранинит.

ных зон кристаллов. При далеко зашедшем процессе выщелачивания возникают формы, показанные на рис. 6. Нередко в зональных кристаллах наблюдается смена кристаллографических форм в процессе роста (рис. 7). Включения уранинита окружены плеохроичными ореолами, сложенными хлоритом (рис. 8).

Ненадкевит и уранинит — ассоциация достаточно редкая. Они встречаются среди слабо карбонатизированных альбититов вблизи контакта альбититов и карбонатных метасоматитов. Ненадкевит представлен пучкообразными и гребенчатыми сростками призматических кристаллов. Иногда это сплошные массы в виде пятен, по периферии которых отчетливо видны отдельные пластинчатые кристаллы. Поперечные сечения кристаллов ненадкевита имеют форму ромбов с вогнутыми или прямолинейными гранями (рис. 9). Уранинит занимает промежутки между пластинками ненадкевита, выполняет мелкие трещины и пустоты в ненадкевите. Идиоморфные кристаллы уранинита нарастают на пластинчатые кристаллы ненадкевита (рис. 10).

2. Минеральные ассоциации с коффиномитом

Коффицит был встречен в зоне брекчирования в натровых метасоматитах, выполненной продуктами карбонатного метасоматоза,

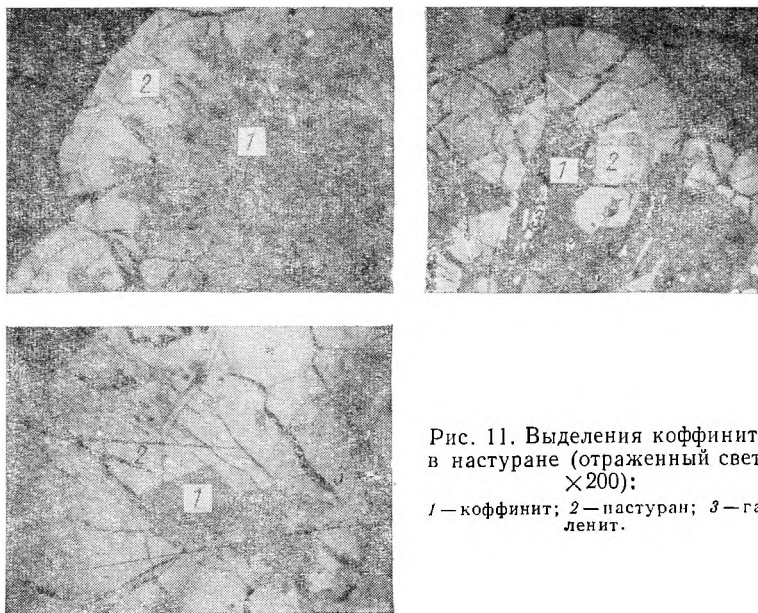


Рис. 11. Выделения коффицита в настуране (отраженный свет; $\times 200$):

1 — коффицит; 2 — настуран; 3 — галенит.

в мелких трещинах, секущих карбонатные метасоматиты, и в самих карбонатных метасоматитах, представленных доломитизированными

магнетито-куммингтонитовыми сланцами и железными рудами. Во всех случаях в тесном парагенезисе с коффином присутствовал настуран, хлорит, гидробиотит, тальк, магнетит, мушкетовит и

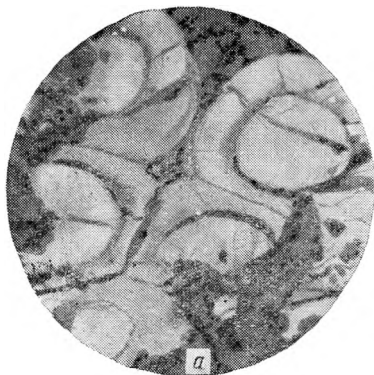


Рис. 12. Сферолиты настурана (отраженный свет):
а — зональные, $\times 200$; б — чистые, $\times 340$; 1 — гематит.

иногда уранинит. В этих же условиях, но в отсутствие в изучаемых образцах коффинита отмечены пирит и халькопирит.

Внутри тектонического нарушения минералы коффинито-настуранового парагенезиса выполняют мелкие прожилки, образуют



Рис. 13. Зональные сферолиты. Внутренние зоны сложены настураном, наружные — смесью настурана и коффинита (отраженный свет; $\times 340$):

1 — настуран; 2 — коффинит; 3 — галенит.

гнездообразные и линзообразные скопления. По характеру выделений различаются две разновидности коффинита. Первая разновидность представлена сноповидными лучистыми сростками и приз-

матическими кристаллами внутри колломорфных выделений настурана. В продольных разрезах (шлифах) кристаллы коффинита имеют форму пластин, заканчивающихся пирамидальными головками или срезанных под острым углом. В поперечных срезах форма их ромбовидная (рис. 11). Вторая разновидность коффинита обнаружена среди сферолитов настурана — полых или с четко выраженным зональным строением (рис. 12). В отдельных сферолитах внутренняя зона сложена плотным настураном, тогда как для настурана в наружной зоне характерно зернистое или радиально-лучистое строение. Иногда здесь различаются тонкие прожилки настурана, аналогичного настурану центральной зоны (рис. 13). В отдельных сферолитах радиально-лучистое строение характерно и для центральной зоны, где оно подчеркивается вкрапленностью галенита. Внутренняя и наружная зоны отличаются друг от друга по отражательной способности. Как показали рентгено-структурные исследования, центральная зона сложена настураном с параметром решетки $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$. В пробах, отобранных из наружных низкоотражающих зон, наряду с линиями настурана видны дополнительные (слабые) линии, отвечающие наиболее характерным линиям коффинита.

В мелких трещинах, секущих карбонатные метасоматиты, выделения коффинита образуют гнезда, мелкие линзы среди гидрослюд и хлорита.

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ НЕНАДКЕВИТА И КОФФИНИТА

Малые размеры зерен мономинеральных фракций не позволили получить материал для всех необходимых минералогических и специальных исследований коффинита и ненадкевита, поэтому изучались главным образом те свойства, в которых отчетливо проявляется несходство этих минералов. В процессе работы наиболее разносторонне изучались свойства ненадкевита, как минерала менее известного. Для большей наглядности характеристика соответствующих свойств ненадкевита и коффинита дается в порядке сравнения.

1. Физические свойства

Одними из признаков, которые отличают ненадкевит от коффинита, как это отмечала В. А. Поликарпова [3, 16], являются цвет и прозрачность. Коффинит черный с металлическим блеском или черный матовый. Цвет порошка темно-серый. Коффинит рассматриваемого месторождения непрозрачный. Ненадкевит — прозрачный минерал. Для него характерны два типа окраски — черная и цветная, включающая целую гамму цветов от желто-зеленого и оранжевого через все оттенки буро-красных и коричневых до темно-коричневого. Нередко изменение окраски наблюдается в одном

штуфе и даже в одном кристалле. Предполагалось, что изменение окраски ненадkevита (и других физических свойств) объясняется существованием непрерывного ряда минералов, различающихся вариациями химического состава [3, 16]. Для проверки данного предположения нами были изучены пробы трех цветовых разновидностей ненадkevита: светло-зеленой, коричневой и черной. Материалом для проб служили как вновь отобранные образцы (в основном с глубоких горизонтов вскрытия зон натрового метасоматоза), так и образцы из коллекции В. А. Поликарповой.

Светлый желто-зеленый ненадkevит в порошке имеет белый цвет с желто-зеленым или оранжевым оттенком. В шлифах и иммерсионных препаратах наблюдается тонкое срастание двух прозрачных компонентов: лимонно-желтого ненадkevита и стекловатого халцедоноподобного вещества, слабо окрашенного в розоватый цвет.

Коричневый ненадkevит в порошке имеет красно-бурую окраску. В проходящем свете наиболее светлоокрашенные разности напоминают описанную выше светлую разновидность — это тонкое взаимопрораствание лимонно-желтого ненадkevита и халцедоноподобного вещества. Последнее отличается более интенсивной розовой или буроватой окраской по сравнению с халцедоноподобным веществом желто-зеленой разновидности ненадkevита и сильнее ирризирует. Иногда в нем наблюдается пылевидная вкрапленность гидроокислов железа. Более интенсивно окрашенные (коричневые и темно-коричневые) разновидности в проходящем свете представляют собой прозрачную массу, просвечивающую густым бурым или кроваво-красным цветом. В этой массе наблюдаются тонкие полоски, веретенообразные скопления, гнезда и мельчайшие точечные включения полностью прозрачного изотропного ненадkevита, тонко проросшего халцедоноподобным веществом. Окраска ненадkevита меняется от лимонно-желтой до слегка буроватой. Среди буро-красной массы можно наблюдать единичные кристаллы и сростки непрозрачных кристаллов гетита. На радиографиях образцов коричневого неравномерно окрашенного ненадkevита хорошо фиксируется пятнистое засвечивание пленки. Наиболее сильное засвечивание соответствует скоплениям чистого лимонно-желтого ненадkevита, более слабое — буро-красной массе с включениями лимонно-желтого минерала и едва заметное засвечивание и темные пятна соответствуют положению интенсивно окрашенной полупрозрачной буро-красной массы и гетита (рис. 14).

Черный ненадkevит в проходящем свете слабо просвечивает темно-зеленым цветом. Иногда в нем в виде точечных включений или гнезд присутствует лимонно-желтый ненадkevит, червеобразные и клочковидные вроски настурана или прожилковидные скопления гетита, гематита и буро-красных гидроокислов железа.

Поскольку минералогические исследования показывают постоянные механические примеси в ненадkevите окислов и гидроокислов железа, были проведены химические определения содержания железа в разноокрашенных пробах. Результаты анализов

(табл. 1) показывают, что наиболее низкое содержание железа в желто-зеленом ненадкевите, а интенсивность окраски коричневых разностей находится в прямой зависимости от количества присутствующего в них железа. Черная окраска не может быть объяснена только примесью железорудных минералов и является, по-видимому, собственной окраской минерала. Факт нахождения железа в ненадкевите в виде минеральной примеси подтверждается и данными избирательного растворения ненадкевита смесью Скотта (смесью ледяной уксусной и азотной кислот в соотношении 19 : 1). Анализировались исходные пробы и фильтраты после обработки проб смесью Скотта. Микрохимические анализы выполнены И. И. Злобиной по методике Е. П. Левандо и Ю. Н. Книпович¹.

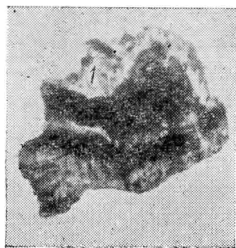


Рис. 14. Радиография образца (натуральная величина):
1 — ненадкевит.

В условиях опыта помимо ненадкевита частично растворяются гидроокислы и кальцит. Результаты анализов (табл. 2) показыва-

Т а б л и ц а 1

Результаты химического определения содержания железа в ненадкевите

Цвет минерала	Содержание Fe_2O_3 , вес. %	Цвет минерала	Содержание Fe_2O_3 , вес. %
Желто-зеленый . . .	1,40	Коричневый	5,85
Оранжевый	1,80	Темно-коричневый . . .	31,17
Светло-коричневый . .	4,91	Черный	8,56

ют, что при растворении ненадкевита (полном переводе урана в раствор) основная масса железа остается в нерастворимом остатке. Отношение растворенного железа к общему содержанию его в исходной пробе в обоих случаях характеризуется практически одинаковыми величинами: 0,25 для темно-коричневого и 0,20 для светло-коричневого. Таким образом, переход железа в раствор происходит строго пропорционально содержанию его в исходной пробе и обусловлен, как отмечалось выше, частичным растворением гидроокислов железа.

Результаты исследований разноокрашенных ненадкевитов позволяют сделать заключение о двух собственных окрасках ненадкевита: желто-зеленой и черной. Все разновидности бурых и коричневых ненадкевитов представляют собой желто-зеленую разность, в той или иной степени загрязненную механическими примесями окислов и гидроокислов железа.

¹ Устное сообщение.

Результаты микрохимического анализа исходных проб ненадквита и фильтратов после обработки смесью Скотта, %

Окисел	Темно-коричневый ненадквит		Светло-коричневый ненадквит		Пересчет анализов фильтратов на 100%	
	исходная проба	фильтрат	исходная проба	фильтрат	темно-коричневый	светло-коричневый
U ₃ O ₈	33,38	33,11	46,66	46,51	59,8	59,7
SiO ₂	9,87	6,41	16,62	9,38	11,5	12,0
CaO	4,70	4,05	7,25	7,02	7,3	9,0
PbO	5,62	5,60	8,91	8,66	10,2	11,1
MgO	0,61	Не обна- ружен	4,81	3,79	—	4,9
Al ₂ O ₃	0,99	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	31,17	6,14	4,91	2,59	11,2	3,3
ΣPЗЭ	1,35	—	—	—	—	—
H ₂ O ^{-110°C}	5,30	—	5,66	—	—	—
H ₂ O ^{+110°C}	6,33	—	4,77	—	—	—
CO ₂	1,73	—	2,06	—	—	—
Нерастворимый остаток	—	38,09	—	10,10	—	—
Сумма . . .	99,32	93,40	99,59	88,05	100,0	100,0

Действие реактивов. Ненадквит в растворе 10%-ной HCl постепенно обесцвечивается. На месте зерен остается белесый силикатный каркас. В тех же условиях коффинит не обесцвечивается.

2. Оптические свойства

Коффинит в тонких срезах слегка просвечивает густым коричнево-красным цветом, но в основном непрозрачен. Оптически изотропен. Иногда наблюдаются буро-красные внутренние рефлексy и очень слабое двуотражение. Отражательная способность заметно ниже, чем у настурана, и в отдельных образцах приближается к отражательной способности нерудных минералов. При больших увеличениях в воздухе (еще лучше это видно в иммерсии) поверхность коффинита имеет неровное зернистое строение и характеризуется неравномерной пятнистой отражательной способностью, обусловленной тем, что на фоне общей темно-серой массы коффинита выступают мельчайшие светло-серые точки окислов урана. Более крупные выделения окислов урана имеют форму сферолитов, агрегатов сферолитов, которые равномерно или гнездами распределены в массе коффинита или нарастают на грани кристаллов коффинита. В темном поле микроскопа коффинит — серо-черный, мерцающий, со слабо заметным буроватым оттенком.

Ненадкевит (желто-зеленый) в проходящем свете имеет нежный лимонно-желтый цвет. Изотропен или слабо анизотропен. Цвета интерференции низкие (серые с аномальным синеватым оттенком). В силу очень тонкого срастания ненадкевита с халцедоновидным веществом и слишком малого двупреломления замерить оба показателя не представляется возможным. В изотропном сечении показатель преломления $1,741 \pm 0,002$ (показатель преломления изотропного халцедоновидного вещества $1,526 \pm 0,001$).

Коричневый ненадкевит в проходящем свете имеет бурую и красно-бурую окраску или слабо просвечивает густым бурым или кроваво-красным цветом. Изотропен или слабо анизотропен. Густо окрашенные разновидности в скрещенных николях сохраняют собственную буро-красную или бурую окраску. Показатель преломления бурых масс $1,775 \pm 0,005$.

Черный ненадкевит в проходящем свете просвечивает темно-зеленым цветом, изотропен, в отраженном свете серый. Его отражательная способность около 6%.

3. Кристаллическая структура

Кристаллическую структуру минералов определяли методом порошкограмм. Рентгеноструктурная съемка порошковых проб выполнена Н. Г. Назаренко камерой РКД диаметром 57,3 мм на трубке с железным анодом. Анализировали исходные (в естественном состоянии) минералы и продукты их прокаливания в воздухе (в муфельной печи) и в токе водорода. Тонкоизмельченный порошок минералов в кварцевой лодочке вводили в трубку из кварцевого стекла. Трубку помещали в специально смонтированную (А. Д. Власовым) круглую нагревательную печь, снабженную термопарой. К одному концу трубки под небольшим давлением подводили водород, на втором (суженном) водород поджигали. Нагревание проводили стadiйно до 600°C с выдержкой при заданных температурах в 30 мин. Одну пробу ненадкевита нагревали до 800°C и выдерживали при данной температуре 75 мин. По истечении срока нагрева и выдержки трубку выдвигали из печи и охлаждали водой. Затем водород отключали, от проб отбирали навески для анализов; остальную часть проб нагревали тем же способом до следующей заданной температуры. Конечную температуру в 800°C выбрали исходя из того, что рекристаллизация ненадкевита происходит при 760°C [16].

Для создания максимально сходных условий прокаливания все пробы помещали в печь одновременно.

Кристаллическая структура в естественном состоянии

Коффинит. Большинство проб в естественном состоянии дает картину аморфного вещества, и только на отдельных порошкограммах видны очень слабые линии, отвечающие наиболее характерным

линиям коффинита. К сожалению, из-за малых размеров выделений или присутствия тонкой укрепленности настурана не удалось выделить чистых мономинеральных фракций коффинита, хотя отбор проб проводился под бинокляром при помощи бормашины или под микроскопом в отраженном свете путем выкрошивания минерала стальной иглой. Почти на всех порошкограммах наряду с линиями коффинита фиксируются линии кубической фазы.

Ненадкевит. Рентгеноструктурным исследованиям было подвергнуто свыше 20 проб разноокрашенного ненадкевита. Во всех случаях исходные пробы дали картину рентгеноаморфного вещества. На отдельных порошкограммах коричневого ненадкевита видны линии гетита и, реже, гематита, а на порошкограммах черного ненадкевита — линии UO_2 с $a_0 = 5,41 - 5,42 kX$, реже, гетита и гематита. Эти данные подтверждают минералогические наблюдения о наличии в пробах ненадкевита примесей железорудных минералов.

Кристаллическая структура продуктов прокаливания

Коффинит. Поскольку все отобранные пробы представляли смесь коффинита и настурана, проводить с ними опыты по прокаливанию было нецелесообразно. Чтобы сравнить поведение ненадкевита и коффинита, в опытах прокаливания в токе водорода использовали коффинит из Рудных гор, свойства которого изучались Ю. М. Дымковым и Н. Г. Назаренко. По их данным [28], в исходном состоянии он обладает тетрагональной структурой с параметрами $a_0 = 7,01 kX$ и $c = 6,26 kX$. После прокаливания на воздухе при $500^\circ C$ получена фаза U_3O_8 , которая сохраняется до температуры $900-1000^\circ C$.

Характеристика продуктов прокаливания в токе водорода помещена в табл. 3.

Ненадкевит после прокаливания на воздухе при $500-800^\circ C$ рентгеноаморфен. При $900^\circ C$ появляются слабые, а при $1000-1100^\circ C$ довольно отчетливые линии фазы X. Одна из проб желто-зеленого ненадкевита после прокаливания при $600^\circ C$ дала структуру UO_2 с параметром $a_0 = 5,35 kX$. На некоторых порошкограммах присутствуют линии гематита.

Для прокаливания в токе водорода были взяты пробы оранжевого, темно-коричневого и черного ненадкевита. Характеристики проб и продуктов их прокаливания сведены в табл. 3, куда для сравнения помещены и данные коффинита.

Из данных табл. 3 видно, что по мере возрастания температуры нагрева желто-зеленая в проходящем свете окраска ненадкевита становится более интенсивной зеленой, а при $600^\circ C$ — густой темно-зеленой, как у черного ненадкевита в исходном состоянии. Показатель преломления возрастает более чем до 1,780.

Таблица 3

Характеристика исходных проб ненадkevита и коффинита и продуктов прокаливании в токе водорода

Минерал	Цвет порошка						
	исходная проба	200°	300°	400°	500°	600°	800°
Оранжевый ненадkevит	Оранжевый	Оранжевый (по-светлел)	Светло-оранжевый	Темно-оранжевый	Серый с желтым оттенком	Серый	Черный с сильным блеском
Темно-коричневый ненадkevит	Бурий	Бурий	Темно-бурий	Черный с бурым оттенком	Черный с бурым оттенком	Черный	Не исследовался
Черный ненадkevит	Серый	Серый	Серый	Черный	Бархатно-черный	Черный блестящий	То же
Коффинит	»	Серый с зеленоватым оттенком	Серый с зеленоватым оттенком	Серый	Серый	Темно-серый с буроватым оттенком	»

Продолжение

Минерал	Оптические свойства (в проходящем свете)						
	исходная проба	200°	300°	400°	500°	600°	800°
Оранжевый ненадкевит	Желто-зеленый изотропный $n = 1,741 \pm 0,002$	Желто-зеленый, слабо анизотропный, $n > 1,775$	Зеленый, слабо анизотропный, $n > 1,775$	Ярко-зеленый, слабо анизотропный, $n > 1,780$	Зеленый, слабо анизотропный, $n > 1,780$	Темно-зеленый. $n > 1,780$	Непрозрачный
Темно-коричневый ненадкевит	Желто-зеленый или бурокрасный, изотропный, $n = 1,737 - 1,745$	Бурокрасный, $n > 1,780$	Слабо просвечивает темно-бурым	Слабо просвечивает бурым	Непрозрачный	Непрозрачный	Не исследовался
Черный ненадкевит	Темно-зеленый, изотропный	Темно-зеленый, изотропный	Непрозрачный				
Коэффициент	Непрозрачный						

Минерал	Кристаллическая структура						
	исходная проба	200°	300°	400°	500°	600°	800°
Оранжевый ненадkevит	Рентгеноаморфный				Очень слабые линии UO_2	Слабые линии UO_2 , $a_0=5,35 \text{ кХ}$	UO_2 , $a_0=5,46 \text{ кХ}$, элементарное железо и неопределенные линии
Темно-коричневый ненадkevит	»				Элементарное железо и слабые линии UO_2	Элементарное железо и слабые линии UO_2	Не исследовался
Черный ненадkevит	UO_2 , $a_0 = 5,41 \div 5,42 \text{ кХ}$					UO_2 , $a_0=5,39 \text{ кХ}$	То же
Коффинит	Тетрагональная, $a_0=7,01 \text{ кХ}$, $c = 6,26 \text{ кХ}$, линии четкие	Тетрагональная, линии четкие	Появляется диффузность линий		Тетрагональная, линии диффузные		»

4. Особенности химического состава

Данные химического состава ненадkevита и коффинита [3, 12, 16, 28] показывают, что в коффините уран находится или только в четырехвалентном состоянии (устное сообщение Ю. М. Дымкова), или в двух степенях валентности (U^{4+} и U^{6+}), но количество четырехвалентного резко преобладает [12, 28]. В ненадkevите устанавливаются также две степени валентности, но четырехвалентная форма (особенно в светлых разностях) находится в резко подчиненном количестве.

В состав ненадkevита (в отличие от коффинита) входят редкие земли, кальций и магний.

Нами было проанализировано несколько проб на содержание четырех- и шестивалентного урана. Чтобы избежать ошибки при определении четырехвалентной формы, анализировались пробы, в которых содержание общего железа не превышало 1—2%, т. е. пробы желто-зеленого и наиболее чистые пробы черного ненадkevита. В большинстве проб четырехвалентная форма урана не обнаружена, и лишь в единичных пробах установлено наличие U^{4+} в количествах (в пересчете на UO_2) 0,62—2,81% в светло-зеленых

разновидностях и до 12,71 % в пробах черного ненадkevита. В работе В. А. Поликарповой [16] приведен анализ черного ненадkevита с содержанием UO_2 21,72 %.

На порошкограммах проб с содержаниями U^{4+} больше 2—5 % фиксируются линии кубической фазы UO_2 . Отсюда можно сделать вывод, что уран в ненадkevите находится только (или преимущественно) в шестивалентном состоянии, а наличие четырехвалентной формы объясняется присутствием в качестве примеси окислов урана, что подтверждается и результатами минералогических исследований.

Для уточнения данных о вхождении в состав ненадkevита кальция и магния были проанализированы исходные пробы темно-коричневого и светло-коричневого ненадkevита и фильтраты после обработки этих проб смесью Скотта. В условиях опыта, как уже отмечалось выше, полностью растворяется ненадkevит и частично гидроокислы железа и кальцит.

Результаты анализов (см. табл. 2) подтверждают минералогические наблюдения в том, что на первый взгляд чистые мономинеральные пробы представляют собой смесь ненадkevита, кремнекислоты в форме халцедоноподобного вещества и железа в виде окислов и гидроокислов. Последние при полном растворении ненадkevита концентрируются в нерастворимом остатке. Весьма показательными являются результаты пересчета анализов фильтратов на 100 %. В пересчет не включена вода, поскольку количество ее, связанное непосредственно с ненадkevитом, установить трудно. По-видимому, какая-то часть воды связана с растворенными гидроокислами. Судя по анализу светло-коричневого ненадkevита, в котором содержание железа невелико, практически всю воду можно считать связанной с ненадkevитом.

Из результатов пересчета анализов видно, что обе разновидности ненадkevита имеют один и тот же элементарный состав и почти одинаковые количественные содержания соответствующих химических компонентов. Некоторые расхождения в содержаниях CaO можно объяснить неодинаковым содержанием в исходных пробах CO_2 , которая связана, как показали минералогические исследования, в кальците. В условиях опыта кальцит растворяется, следовательно, повышенное содержание CaO в фильтрате пробы светло-коричневого ненадkevита обусловлено большей примесью в нем кальцита. При связывании всей углекислоты в кальците CaO остается в избытке (2,5 % в темно-коричневом и 4,68 % в светло-коричневом ненадkevите) и, по-видимому, входит в состав минерала. Форма нахождения магния не ясна.

Определения изотопного состава свинца ненадkevитов показали, что весь свинец радиогенный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что силикаты урана, присутствующие в одном и том же месторождении, заметно отличаются

друг от друга по времени образования, условиям нахождения, минеральным ассоциациям, парагенезисам и другим минералогическим признакам.

1. Ненадкевит концентрируется в метасоматических породах натровой стадии метасоматоза, выделяясь несколько позднее основных минералов метасоматитов (альбита, щелочных амфиболов, эгирина, актинолита, андрадита и пр.). Близкоодновременными с ненадкевитом можно считать сфен, апатит, малакон и браннерит.

Коффинит пространственно тяготеет к метасоматическим породам — продуктам карбонатной стадии метасоматоза, которая во времени сменяет натровую, и выделяется после становления карбонатных метасоматитов, выполняя в них секущие трещины. В парагенезисе с коффинитом встречаются настуран, сульфиды, хлорит, гидробиотит и мушкетовит.

Поля развития натровых и карбонатных метасоматитов, как правило, разобщены, поэтому совместное нахождение коффинита и ненадкевита не наблюдалось.

2. Коффинит — черный минерал, а для ненадкевита характерны две собственные окраски — черная и желто-зеленая. Все разновидности ненадкевита оранжевого и коричневого цвета представляют собой механическую смесь желто-зеленой разности с окислами и гидроокислами железа, количество которых определяет интенсивность окраски. Вопрос о том, какая из двух собственных окрасок ненадкевита является первичной, требует дальнейших исследований, связанных с проблемой генезиса этого минерала. На данном этапе можно лишь говорить о существовании двух фаз, что, однако, не удается подтвердить данными рентгенографического анализа из-за рентгено-аморфности обеих фаз. В этой связи особый интерес вызывает тот факт, что наблюдается развитие цветных разностей по черному ненадкевиту и что оптические свойства черного ненадкевита весьма близки к оптическим свойствам продуктов прокаливания желто-зеленого ненадкевита в токе водорода.

3. Уран в коффините находится преимущественно в четырехвалентном, а в ненадкевите в шестивалентном состоянии. В состав ненадкевита, как показали опыты избирательного растворения, помимо урана и кремния входит кальций.

4. Коффинит в основной своей массе рентгеноаморфен, но отдельные пробы дают структуру кристаллического вещества. Эта структура сохраняется и при прокаливании в воздухе, и в токе водорода. После прокаливании проб линии на порошкограммах становятся более отчетливыми. Продукты прокаливании на воздухе при 600°C дают структуру U_3O_8 , которая сохраняется при нагревании до 900—1000°C.

Ненадкевит в исходном состоянии рентгено-аморфен: Метамиктное превращение ненадкевита, как и других силикатов [36, 37], выражается в деформации SiO_4 -тетраэдров, что устанавливается

при помощи ИК-спектров¹, а полный переход урана в шестивалентное состояние обусловил, по-видимому, необратимое метамиктное превращение минерала [33]: при прокаливании ненадkevита в воздухе и токе водорода рекристаллизации не происходит.

При прокаливании в воздухе при температуре выше 1000°C сразу образуется фаза X, минуя обычную для урановых окислов и коффинита фазу U_3O_8 [38], а в токе водорода примерно при 600°C образуется кубическая фаза UO_2 .

Анализ минеральных ассоциаций позволяет сделать некоторые выводы о составе и характере рудоносных растворов, отложивших ненадkevит и коффинит.

Экспериментальные работы И. П. Иванова по воспроизведению альбитизации кварцево-биотитовых сланцев натрийсодержащими растворами показали, что процесс альбитизации идет только при высоких содержаниях в растворе кремнезема. Высокая концентрация кремнезема, по мнению В. Л. Барсукова и др. [39], указывает на пониженную кислотность и повышенную температуру растворов. По данным А. И. Тугаринова [34], процесс альбитизации протекает при температуре 300—400°C.

Постоянным спутником коффинита выступает настуран. Ассоциация коффинит — настуран характерна не только для рассматриваемого случая, но и для большинства других месторождений, в которых был обнаружен коффинит [8, 9, 39, 40]. Исходя из этого можно считать, что растворы, отложившие коффинит, аналогичны растворам, отлагающим настуран. Пределами колебания температур образования настурановых жил являются 25—300°C [41, 42]. Комплекс минералов-спутников (хлорит, тальк, магнетито-мушкетовит) указывает на восстановительный характер растворов, отложивших коффинит.

Приведенные выше сведения в совокупности с уже опубликованными данными говорят в пользу существования коффинита и ненадkevита как двух самостоятельных минеральных видов, хотя многие вопросы еще далеко не выяснены окончательно. Для их решения, наряду с дальнейшим изучением естественных образцов, необходимы экспериментальные работы по получению синтетического ненадkevита, поскольку известные природные образцы представлены очень сильно измененными (самоокисленными) разностями, свойства которых, по-видимому, сильно отличаются от свойств исходного минерала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stieff L. et al. Science, 121, 3147 (1955).
2. Stern T. W. et al. Geol. Soc. Am. Bull., 66, 1621 (1955).
3. Поликарпова В. А. «Атомная энергия», № 3, 132 (1956).

¹ Съемка ИК-спектров проведена в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР М. В. Ахмановой. В составе ненадkevита установлено наличие сильно деформированных SiO_4 -тетраэдров, группы $[OH]$ и свободной воды.

4. Sims P. K. et al. Coffinite in uranium vein deposits of the Front Range, Colorado. Geol. Surv. Profess. Paper, № 424-B (1961).
5. Rosenzweig A. Econ. Geol., **49**, 351 (1954).
6. Strunz H., Seeliger E. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. **94**, Hf. 2, 681 (1960).
7. Branche G., et al. Compt. rend Acad. sci., Paris, **248**, 2358 (1959).
8. Ramdohr P. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. **95**, 313 (1961).
9. Oelsner O. Geologie, **10**, 818 (1961).
10. Taylor K., Harrison R. K. Nature, **181**, 363 (1958).
11. Pockley R. P. C. Miner Mag., **33**, 1081 (1964).
12. Филипенко Я. С. «Атомная энергия», **4**, 581 (1958).
13. Алексеева М. А., Полупанова Л. И. Бюлл. науч.-техн. информ. Мин-во. геол. и охраны недр СССР, № 3, 26 (1959).
14. Амбарцумян Ц. Л. и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. М., Госатомиздат, 1961.
15. Сидоренко А. Г. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
16. Поликарпова В. А. Прил. к ж. «Атомная энергия», 1957. стр. 55.
17. Мелков В. Г. Сообщение о новых урановых минералах. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 6. Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958.
18. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
19. Geffroy J., Sarcia J. A., Chervet J. Les Minerals uranifères Français. Paris, 1960.
20. Frondel C. et al. U. S. Geol. Surv. Bull., **1036-G**, 1 (1956).
21. Frondel C. Amer. Mineralogist, **42**, 125 (1957).
22. Frondel C. Geol. Surv. Bull., **1064**, 1 (1958).
23. Мелков В. Г., Сергеева А. М. Некоторые данные о коффините. «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», вып. 3, 1962.
24. Тишкин А. И. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 101.
25. Gross E. B. Econ. Geol., **51**, 632 (1956).
26. Abdel-Goward A. M., Kerr P. F. Amer. Miner., **46**, 402 (1961).
27. Murakoshi T., Koseki K. Summary of geology and Mineralogy of the Uranium and Thorium Deposits in Japan. GEN, P/1360, 1958.
28. Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г. «Геохимия», № 4, 304 (1962).
29. Hoekstra H. R., Fuchs L. H. Science, **123**, 105 (1956).
30. Fuchs L. H., Gebert E. Amer. Mineralogist, **43**, 243 (1958).
31. Макаров Е. С. Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 27.
32. Fleischer M. Amer. Mineralogist, **41**, 537 (1956).
33. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
34. Тугаринов А. И. Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 110.
35. Карпенко В. С. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 157.
36. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. «Геохимия», № 5, 401 (1961).
37. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. Тр. Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана. Вып. 14. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3.
38. Сидоренко Г. А. «Геохимия», № 1, 22 (1958).
39. Барсуков В. Л. и др. Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
40. Moench K. R. Amer. Mineralogist, **47**, 26 (1962).
41. Мак-Келви В. и др. В сб. «Проблемы рудных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 426.
42. Суражский Д. Я. «Атомная энергия», № 2, 75 (1956).

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ БРАННЕРИТОВЫХ РУД

М. Ф. СТРЕЛКИН, Н. Н. ЖЕЛЕЗНЯК, А. В. ЗАВАРЗИН, Л. П. КАЩЕЕВ,
А. Л. НИКОЛЬСКИЙ

Исследованиями последних лет установлено, что браннерит и близкие по составу минералы имеют широкое распространение и встречаются в месторождениях урана многих генетических типов. Если ранее браннерит был известен в пегматитах и высокотемпературных гидротермальных жилах, то позднее он был обнаружен в метаморфогенных месторождениях, а в последние годы — в средне-температурных гидротермальных и осадочных месторождениях. Условия нахождения, свойства и некоторые особенности генезиса браннерита в некоторых месторождениях новых типов рассматриваются ниже.

Для правильного понимания генезиса браннеритовых руд нам представляется целесообразным изложению фактического материала по отдельным месторождениям предпослать некоторые соображения о химической природе браннерита и близких ему по составу минералов.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА БРАННЕРИТА

В настоящее время имеются две точки зрения на химическую природу браннерита и подобных ему минералов. Одни исследователи рассматривают браннерит как сложный окисел, другие — как титанат урана.

Известно, что титан относится к четвертому периоду, в котором элементы с порядковыми номерами 22—28 (семейство железа) компенсируют увеличение заряда ядра путем заполнения внутренней оболочки. Такой мотив строения электронных оболочек обнаруживается у элементов, входящих в семейство редкоземельных элементов (57—71) и семейство актинидов (89—103), включающее уран. Как титан, так и уран располагаются в начале ряда элементов, входящих в соответствующие семейства, и обладают хорошо выраженными литофильными свойствами, в связи с чем природные минералы их представлены кислородными соединениями. Титан в этих соединениях встречается только в форме четырехвалентного катиона.

Двуокись титана относится к группе амфотерных окислов, причем ее кислотные свойства несколько слабее основных. По-

видимому, это обстоятельство послужило одной из причин включения многих титановых минералов в класс сложных окислов. Однако для решения вопроса о роли титана в природных минералах следует рассмотреть некоторые парагенезисы титановых минералов и поведение этих минералов в различных минералообразующих процессах.

Среди минералов титана широким распространением пользуется ильменит, наибольшие концентрации которого образуются при остывании габброидной и щелочной магм. В последних отсутствует избыточный кремнезем (нет кварца), кислотные свойства которого проявлены сильнее, чем у двуокиси титана. Парагенетические ассоциации, возникающие в этих условиях, показаны на диаграмме (рис. 1). Известно, что чем выше валентность катиона, тем слабее основные и сильнее кислотные свойства соответствующего кислородного соединения. Поэтому наиболее сильными основными свойствами обладает закись железа, а кислотными — двуокись титана. Очевидно, что при наличии указанных трех компонентов реакция в первую очередь должна быть направлена на соединение FeO и TiO_2 . Следовательно, до тех пор пока вся двуокись титана не будет связана в ильменит FeTiO_3 , магнетит образоваться не может. Действительно, согласно диаграмме, парагенезис магнетит — рутил существовать не может, эта комбинация минералов является неравновесной, а наблюдаются парагенезисы магнетит — ильменит и магнетит — ильменит — гематит. Указанные факты дают основание считать ильменит титанатом железа, т. е. солью метатитановой кислоты (H_2TiO_3).

Этот вывод подтверждается следующими соображениями. При воздействии на соль какой-то кислоты (например, титаната) другой, более сильной кислотой первая выделяется в свободном виде (или образуется соответствующий ангидрид). Достаточно часто наблюдаемое замещение ильменита FeTiO_3 и перовскита CaTiO_3 соответственно агрегатами пирита — рутила и кальцита — рутила при действии сероводородной и угольной кислот указывает на проявление двуокисью титана слабых кислотных свойств. Таким образом, ильменит, перовскит и лопарит следует считать солями метатитановой кислоты.

Титан входит в состав многих силикатных минералов. В. В. Бакакин и Н. В. Белов [1] весьма убедительно показали, что Si-

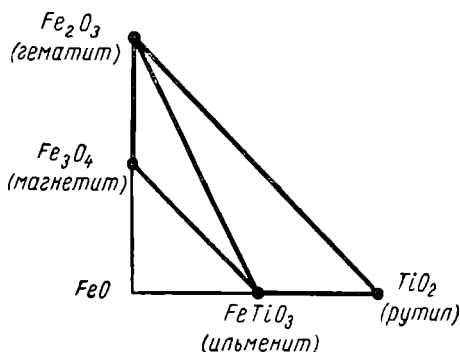


Рис. 1. Диаграмма составов минералов системы $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

тетраздры совместно с Ti-октаэдрами в силикатах выполняют анионную функцию. Описывая структуру минерала бафертисита $\text{BaFe}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_2$, эти авторы указывают: «В структуре бафертисита ... впервые показана чисто анионная (анионообразовательная) функция титана, который в бафертисите строит совместно с кремнием комплексный анион». Установлено также, что в сфере, наиболее распространенном из титаносиликатов, титан входит в комплексный анион $[\text{TiSiO}_5]^{2-}$.

Итак, из рассмотрения различных природных титановых минералов со всей убедительностью вытекает, что во всех этих соединениях четырехвалентный титан (двуокись титана) проявляет свои кислотные, а не основные свойства.

Рассмотрение состава природных титанатов показывает, что в них входят лишь определенные катионы. В табл. 1 для отдельных катионов приведены ионные потенциалы¹ и соответствующие титановые минералы, образуемые этими катионами. Как следует из табл. 1, катионы, для которых ионные потенциалы равны или превышают 4,88, оказываются неспособными образовывать титанаты. Такая формальная закономерность отражает важную химическую сущность. В самом деле, в изовалентном ряду $\text{Be}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ бериллий обладает наименьшими основными свойствами. Такая же закономерность наблюдается и в рядах $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{PЗЭ}^{3+}$ и $\text{Zr}^{4+} - \text{U}^{4+} - \text{Th}^{4+}$.

Т а б л и ц а 1

Ионные потенциалы катионов в природных и искусственных титанатах

Катион	Ионный радиус	Ионный потенциал	Минерал
Be^{2+}	0,34	5,88	—
Mg^{2+}	0,74	2,70	Гейкилит $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$
Fe^{2+}	0,80	2,50	Ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Mn^{2+}	0,91	2,20	Пирофанит $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$
Ca^{2+}	1,04	1,92	Перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$
Ba^{2+}	1,38	1,45	Искусственный минерал $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$
Al^{3+}	0,57	5,26	—
Fe^{3+}	0,67	4,47	Псевдобрукит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$
PЗЭ^{3+}	0,80—1,02	2,94—3,75	Титаниты PЗЭ с Nb и Ta
Zr^{4+}	0,82	4,88	—
U^{4+}	0,89	4,49	Уранотитанаты
Th^{4+}	0,95	4,21	Торий-уранотитанаты

¹ Ионный потенциал представляет собой частное от деления заряда (валентности) иона на его радиус.

Следовательно, для образования природных титанатов необходимо, чтобы образующий их катион обладал в соединении с кислородом достаточной силой основности и тем самым обеспечил у амфотерной двуокиси титана проявление ее кислотных свойств. Следует далее отметить, что в ряду катионов, входящих в природные титанаты, — Ca^{2+} — Mg^{2+} — Fe^{2+} — $\text{PZ}\mathfrak{E}^{3+}$ — Th^{4+} — U^{4+} —, четырехвалентный уран обладает наибольшим ионным потенциалом, что является отражением наименьшей основности двуокиси урана. Если не учитывать влияние концентрации катионов в минералообразующей системе, то величину ионного потенциала можно считать одним из важнейших факторов, определяющих последовательность вхождения того или иного катиона в состав титанатов.

К аналогичному выводу можно прийти, рассматривая значения электроотрицательности, вычисленные Поваренных А. С. [2] и приведенные в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения электроотрицательности элементов
(по А. С. Поваренных)

Элемент	Электроотри- цательность	Элемент	Электроотри- цательность
Be^{2+}	210	Al^{3+}	220
Fe^{2+}	185	$\text{PZ}\mathfrak{E}^{3+}$	150
Mg^{2+}	175	Zr^{4+}	200
Mn^{2+}	170	U^{4+}	190
Ca^{2+}	137	Th^{4+}	170
Ba^{2+}	115	Ti^{4+}	260

Катионы Be^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , не образующие титанатов, имеют наибольшие значения электроотрицательности в рассматриваемой группе катионов. Четырехвалентный уран и по величине электроотрицательности оказывается на фланге: он обладает наибольшим значением электроотрицательности по сравнению с другими катионами, образующими титанаты, и в ряду последовательности вхождения в титанаты находится на конце. Следовательно, образование титанатов урана может произойти только в том случае, если в минералообразующей среде все катионы, предшествующие в указанном ряду четырехвалентному урану, будут связаны кислотами более сильными, чем титановая.

Образование уранотитанатов может происходить также при разложении каких-либо иных титансодержащих минералов и титанатов других элементов при действии на упомянутые минералы более сильных анионов, чем $[\text{TiO}_3]^{2-}$. Так, разрушение сфена CaTiSiO_5 происходит при воздействии на него углекислоты и ионов фтора, в результате чего образуется кальцит и флюорит, а разрушение ильменита FeTiO_3 и образование пирита — при действии анионов серы, связывающих закисное железо. Все эти процессы

приводят к высвобождению двуокиси титана, которая может вступить в новую реакцию, приводящую к образованию уранотитанатов. Наблюдения показывают, что при этом уранотитанаты, как правило, замещают упомянутые минералы. Вместе с тем обнаружение уранотитанатов вне псевдоморфоз по сфену и ильмениту свидетельствует о незначительной миграции титана в условиях воздействия более сильных кислот.

Разложение сфена может происходить также при натриевом метасоматозе в результате связывания кальция в плагиоклазы. В этих случаях отмечается значительное перемещение титана. Данные аналитической химии указывают на то, что катионы щелочных металлов почти не действуют на TiO_2 . По-видимому, реакция соединения четырехвалентного титана с ионами щелочных металлов проходит через стадию образования комплексных анионов, включающих титан, благодаря чему повышается его миграционная способность.

Образование уранотитанатов при разрушении титановых минералов может идти только при определенных условиях, так как известны случаи обрастания настураном агрегатов рутила. По-видимому, выкристаллизовавшаяся двуокись титана в виде минерала рутила оказывается химически мало активной. Процессы образования уранотитанатов и разложения сфена, ильменита или другого титанового минерала должны сопутствовать друг другу, так как именно в момент распада химическая активность титана будет выше. В случае несовпадения во времени этих процессов образование уранотитанатов, очевидно, потребует затрат дополнительной энергии. Косвенно это подтверждается получением синтетического браннерита путем спекания настурана с рутилом при 900°C [8]. Интересно также отметить, что реакция соединения двуокиси титана с окислами других элементов (бария, кальция, железа), являющимися более сильными основаниями, чем UO_2 , в природных условиях всегда протекает до конца.

Как следует из изложенного, для выяснения генезиса уранотитанатов необходимо тщательно изучить конкретные формы разложения титанатов и титаносиликатов. Ниже делается попытка частично решить эту задачу для браннерита, образовавшегося в различных генетических условиях.

ОБ УСЛОВИЯХ НАХОЖДЕНИЯ БРАННЕРИТА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

1. Гидротермальные месторождения

До недавнего времени браннерит гидротермального происхождения был известен в высокотемпературных кварцевых и кварцево-полевошпатовых жилах, содержащих молибденит и берилл. В настоящем разделе рассмотрены браннеритовые месторождения, сформирова-

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ (I) И МЕЖПЛОСКОСТИ

№ линии	А. Пабст (1954)				Р. В. Гецева, К. Т. Савель- ева (1956)		М. В. Собо- лева и И. Л. Пудов- кина (1957)		М. Д. Карк- ханавала (1959)		О. Отцунали (1959)		(1961 обр. М)	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	4	6,03	3	5,88	—	—	—	—	26	6,000	5	6,06	—	—
2	6	4,73	5	4,70	3	4,73	4	4,656	82	4,720	8	4,756	—	—
3	3	4,32	2	4,29	1	4,30	—	—	22	4,310	5	4,281	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	3,9
5	10	3,41	10	3,41	10	3,43	7	3,381	100	3,418	10	3,452	7	3,4
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,351	6	3,3
7	6	3,32	6	3,29	3	3,34	5	3,322	60	3,308	2	3,288	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	13	3,243	1	3,254	—	—
9	—	—	—	—	—	—	2	3,178	7	3,19	2	3,142	10	3,1
10	3	3,02	3	2,98	5	3,04	2	3,000	7	3,04	4	3,029	2	3,0
11	—	—	—	—	—	—	—	—	28	3,001	7	2,995	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	15	2,944	—	—	3	2,9
13	5	2,92	5	2,90	7	2,911	5	2,881	45	2,905	—	—	—	—
14	4	2,75	4	2,74	6	2,761	4	2,788	27	2,755	6	2,772	3	2,7
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,729	—	—
16	—	—	—	—	9	2,635	—	—	—	—	—	—	1	2,6
17	4	2,508	4	2,491	5	2,523	—	—	5+	2,55	4	2,536	—	—
18	—	—	—	—	—	—	4	2,499	22	2,504	—	—	8	2,5
19	6	2,462	7	2,449	3	2,456	5	2,448	29	2,455	5	2,466	8	2,4
20	1	2,432	2	2,429	1	2,433	—	—	14	2,429	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,307	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2,294	—	—
23	6	2,276	6	2,270	8	2,278	6	2,258	24	2,275	4	2,281	6	2,2
24	2	2,161	2	2,158	3	2,166	3	2,148	4	2,160	2	2,151	—	—
25	1+	2,078	1	2,067	1	2,104	4 ш.	2,091	7	2,075	2	2,084	—	—
26	4	2,032	4	2,021	4	2,037	4 ш.	2,023	16	2,027	2	2,050	—	—
27	2	2,014	1	2,000	2	2,013	—	—	12	2,010	2	2,025	3	2,0
28	—	—	—	—	5	1,950	—	—	—	—	1	1,925	3	1,9
29	8	1,903	7	1,903	8	1,906	9	1,902	21	1,906	2	1,907	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	22	1,901	—	—	3	1,8
31	—	—	—	—	—	—	—	—	11	1,892	—	—	—	—
32	6	1,864	5	1,857	5	1,861	7	1,859	15	1,863	2	1,886	4	1,8
33	1	1,778	1	1,779	10	1,768	2	1,782	3	1,774	1	1,797	3	1,7
34	3	1,735	3	1,731	3р (1 735)	3	1,726	5+	1,734	—	—	2	1,7	—
35	3	1,702	2	1,704	4	1,704	4	1,699	8	1,707	—	—	—	—
36	—	—	2	1,684	4	1,686	2	1,662	12	1,692	—	—	6	1,6
37	6	1,625	7	1,618	9	1,625	10 ш.	1,623	17	1,620	—	—	2	1,6
38	2	1,609	2	1,598	4	1,609	—	—	12	1,603	—	—	—	—
39	1	1,588	—	—	—	—	—	—	10	1,599	—	—	2	1,5
40	5	1,570	—	—	—	—	—	—	11	1,570	—	—	1	1,5
41	—	—	6	1,565	7Д	1,563	—	—	11	1,567	—	—	—	—
42	2	1,557	2	1,545	—	—	10 ш.	1,557	9	1,552	—	—	—	—
43	—	—	—	—	—	—	4	—	3+	1,486	—	—	—	—
44	2Д	1,484	3Д	1,477	3	1,480	5	1,482	5+	1,480	—	—	4	1,4
45	2	1,458	2	1,457	3	1,457	—	1,433	4	1,456	—	—	—	—
46	3	1,444	2	1,441	3 ш	1,441	—	—	7	1,440	—	—	2	1,4
47	1+	1,413	2	1,410	—	—	4	1,406	—	—	—	—	—	—
48	5Д	1,370	4Д	1,369	5	1,374	7	1,368	—	—	—	—	2	1,3
49	2	1,311	3	1,308	3	1,309	3	1,306	—	—	—	—	1	1,3
50	2	1,287	2	1,286	2	1,289	2	1,282	—	—	—	—	—	—
51	1	1,267	1+	1,263	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	3	1,253	3	1,247	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	5	1,250	—	—	—	—	1	1,2
54	3	1,229	4	1,227	—	—	3	1,228	—	—	—	—	1	1,2

Д. Карк- ханавала (1959)		О. Отцунали (1959)		Данные авторов										Е. З. Бурья- нова и др. (аутигенный браннерит)		Г. А. С. ренко (19 (давид) T = 900	
(1961) обр. № 1		(1963) обр. № 2		(1964) обр. № 3		(1964) обр. № 4		(1964) обр. № 5									
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
26	6,000	5	6,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	4,720	8	4,756	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	4,310	5	4,281	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	7	3,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
00	3,418	10	3,452	7	3,45	8	3,378	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	3,351	6	3,33	—	—	—	—	4	3,36	10	3,33	1	3,33	—	—
30	3,308	2	3,288	—	—	6	3,270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	3,243	1	3,254	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3,24	6	3
7	3,19	2	3,142	10	3,17	—	—	10ш	3,314	4	3,35	1	3,21	4	3,18	—	—
7	3,04	4	3,029	2	3,04	—	—	7	3,016	10	3,07	—	—	—	—	3	3
28	3,001	7	2,995	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	2,944	—	—	3	2,90	—	—	2	2,878	—	—	1	2,95	—	—	—	—
15	2,905	—	—	—	—	5	2,888	—	—	8	2,87	—	—	—	—	10	2
27	2,755	6	2,772	3	2,74	—	—	3	2,755	—	—	2	2,75	3	2,75	—	—
—	—	1	2,729	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	2,61	—	—	—	—	—	3	2,69	3	2,61	4	2,65	2	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	2,55	4	2,536	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	2,504	—	8	2,51	—	—	—	—	—	4	2,54	2	2,49	6	2,50	7	2
29	2,455	5	2,466	8	2,46	4	2,454	10ш	2,479	—	—	—	—	—	—	3	2
4	2,429	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	2,38	2	2,41	—	—
—	—	1	2,307	—	—	—	—	—	—	4	2,30	—	—	—	—	—	—
—	—	3	2,294	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2,29	—	—
4	2,275	4	2,281	6	2,275	6	2,269	10	2,275	4	2,24	1	2,27	—	—	7	2
4	2,160	2	2,151	—	—	—	—	1	2,115	—	—	1	2,19	—	—	4	2
7	2,075	2	2,084	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,10	2	2,08	—	—
6	2,027	2	2,050	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
2	2,010	2	2,025	3	2,017	—	—	3	2,014	5	2,02	2	2,02	3	2,01	1	1
—	—	1	1,925	3	1,961	5	1,902	—	—	4	1,995	1	1,922	3	1,953	2	1
1	1,906	2	1,907	—	—	—	—	4	1,902	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,901	—	—	3	1,897	—	—	—	—	9	1,886	—	—	—	—	—	—
1	1,892	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,891	—	—
5	1,863	2	1,886	4	1,859	—	—	4	1,851	—	—	1	1,872	—	—	2	1
—	1,774	1	1,797	3	1,773	—	—	8	1,764	—	—	2	1,790	4	1,763	2	1
—	1,734	—	—	2	1,732	—	—	—	—	—	—	9	1,729	2	1,724	8	1
8	1,707	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,686	9	1,694	3	1,691	8	1
2	1,692	—	—	6	1,667	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,660	1	1
7	1,620	—	—	2	1,628	7	1,615	6	1,622	—	—	—	—	2	1,614	—	—
2	1,603	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	1,599	—	—	2	1,598	—	—	—	—	6	1,590	1	1,599	1	1,591	9	1
1	1,570	—	—	1	1,569	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1
1	1,567	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,562	2	1
9	1,552	—	—	—	—	—	—	5	1,555	—	—	2	1,540	3	1,540	1	1
—	1,486	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,480	—	—	4	1,478	—	—	—	—	5	1,490	2	1,483	—	—	—	—
4	1,456	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	1,440	—	—	2	1,447	—	—	—	—	5	1,448	4	1,447	2	1,443	9	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,366	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	1,315	—	—	10ш.	1,369	5	1,376	4	1,372	3	1,363	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,309	1	1,307	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,284	—	—	1	1,277	2	1,280	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,256	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	1,246	3	1,247	—	—	4	1,250	1	1,254	1	1,241	—	—
—	—	—	—	1	1,233	—	—	3	1,226	6	1,224	—	—	1	1,228	—	—

Данные авторов						Е. З. Бурьянова и др. (аутигенный браннерит)		Г. А. Сидоренко (1960) (давидит. $T = 900^{\circ}\text{C}$)		Г. А. Сидоренко (1960) (ферулит. $T = 900^{\circ}\text{C}$)		Г. А. Сидоренко (1960) (уфертит. $T = 900^{\circ}\text{C}$)		
3) № 2	(1964) обр. № 3		(1964) обр. № 4		(1964) обр. № 5									
t/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4,47	—	—
—	—	—	—	—	2	4,3	2	4,3	—	—	6	4,15	—	—
—	—	—	—	—	4	4,2	2	4,1	—	—	—	—	4	3,761
378	—	—	—	—	2	3,43	2	3,43	6	3,42	9	3,40	5	3,44
—	—	—	4	3,36	10	3,33	1	3,33	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	3	3,24	6	3,25	8	3,23	1	3,20
—	10ш	3,314	4	3,35	1	3,21	4	3,18	—	—	—	—	—	—
—	7	3,016	10	3,07	—	—	—	—	3	3,08	8	3,05	2	3,08
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	2	2,878	—	—	1	2,95	—	—	—	—	—	—	—	—
888	—	—	8	2,87	—	—	—	—	10	2,86	10	2,87	9	2,89
—	3	2,755	—	—	2	2,75	3	2,75	—	—	—	—	1	2,749
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	3	2,69	3	2,61	4	2,65	2	2,65	3	2,62	1	2,627
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4	2,54	2	2,49	6	2,50	7	2,49	8	2,48	6	2,476
454	10ш	2,479	—	—	9	2,38	2	2,41	3	2,44	3	2,42	—	—
—	—	—	4	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	4	2,29	—	—	—	—	—	—
269	10	2,275	4	2,24	1	2,27	—	—	7	2,26	8	2,25	9	2,244
—	1	2,115	—	—	1	2,19	—	—	4	2,20	3	2,19	—	—
—	—	—	—	—	1	2,10	2	2,08	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,04	1	2,03	—	—
—	3	2,014	5	2,02	2	2,02	3	2,01	1	1,97	2	1,96	1	1,96
902	—	—	4	1,995	1	1,922	3	1,953	2	1,92	4	1,91	3	1,917
—	4	1,902	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	9	1,886	—	—	1	1,891	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	4	1,851	—	—	1	1,872	—	—	2	1,85	2	1,84	1	1,84
—	8	1,764	—	—	2	1,790	4	1,763	2	1,78	1	1,78	—	—
—	—	—	—	—	9	1,729	2	1,724	8	1,71	9	1,70	7	1,708
—	—	—	5	1,686	9	1,694	3	1,691	8	1,69	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1	1,660	1	1,65	—	—	1	1,639
615	6	1,622	—	—	—	—	2	1,614	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	6	1,590	1	1,599	1	1,591	9	1,60	5	1,60	10	1,597
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,58	1	1,57	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2	1,562	2	1,55	1	1,55	2	1,550
—	5	1,555	—	—	2	1,540	3	1,540	1	1,51	3	1,51	3	1,515
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5	1,490	2	1,483	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5	1,448	4	1,447	2	1,443	9	1,44	7	1,44	10	1,439
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	10ш.	1,369	5	1,376	4	1,372	3	1,363	—	—	4	1,38	—	—
—	—	—	4	1,309	1	1,307	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1	1,284	—	—	1	1,277	2	1,280	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	2	1,256	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
247	—	—	4	1,250	1	1,254	1	1,241	—	—	—	—	—	—
—	3	1,226	6	1,224	—	—	1	1,228	—	—	2	1,222	—	—

рованные главным образом метасоматическим путем в условиях, приближающихся к среднетемпературным.

Месторождение I. Это месторождение, описанное А. В. Заварзиным [3], приурочено к толще девонских осадочно-вулканогенных пород, представленных главным образом альбитофирми, их туфолитами и туфами и в меньшей степени алевритами и песчаниками. Согласно простираю пород, главным образом вблизи контактов горизонтов различного литологического состава, прослеживается серия разрывных нарушений, местами пересеченных поперечными зонами дробления.

К участкам пересечения согласных и поперечных нарушений приурочено большинство рудных тел. Они представляют собой



Рис. 2. Скопление тонкопластинчатых кристалликов браннерита, заместивших решетчатый сросток рутила (полированный шлиф; $\times 175$).

Изометрические зерна: 1 — циркон; 2 — пирит.

оруденелые породы, в которых в виде прожилков, вкрапленности и гнездообразных скоплений присутствуют серицит, кварц, пирит, флюорит, браннерит и другие минералы. Нередко наблюдается выполнение кварцем и серицитом трещин в раздробленных агрегатах пирита, образование в «теньях давления» около пирита сростков удлиненных зерен флюорита, изгиб пластинчатых кристаллов кварца и альбита, а также другие факты, свидетельствующие о воздействии направленного давления. Рудные тела сопровождаются широким ореолом гидротермально измененных пород.

Браннерит образует включения в кварцево-серицито-пиритовых прожилках, а также в гидротермально измененных породах в непосредственной близости к ним. Количественно резко преобладает браннерит, вкрапленный в измененных породах. Последний образует неправильные, таблитчатые или, реже, ромбовидные выделения, размер которых составляет в среднем 0,20—0,30 мм (рис. 2). Эти вы-

деления состоят из тонкопластинчатых кристалликов длиной 0,01 мм. Браннерит, находящийся в кварцево-серицито-пиритовых прожилках образует зерна неправильной формы размером 0,02—0,10 мм. Отражательная способность браннерита заметно ниже, чем у рутила, и составляет примерно 15%. Браннерит изотропен; он обладает желто-бурыми рефлексам, хорошо заметными в воздухе. Межплоскостные расстояния описываемого браннерита (табл. 3, обр. № 1) в общем соответствуют опубликованным данным. Спектральными анализами в рудных образцах установлено повышенное содержание иттрия, церия, лантана, тория. Количество TiO_2 в руде колеблется в пределах 0,30—0,50% и в 1,5—2 раза превышает содержание TiO_2 в неизменных породах (0,25—0,30%).



Рис. 3. Решетчатые сростки рутила (по ильмениту) в измененном альбитофиге. Ромбовидные зерна — циркон (полированный шлиф; $\times 175$).

Браннерит образует сростания с кварцем, серицитом и рудными минералами — пиритом, рутилом и цирконом. Характер сростания браннерита и пирита свидетельствует о том, что пирит отлагался как до выделения браннерита, так и позже. Возможно, что некоторое количество пирита образовалось одновременно с браннеритом. Изучение взаимоотношений браннерита и рутила показало, что рассеянные в породе скопления рутила (рис. 3) вблизи кварцево-серицито-пиритовых прожилков замещались браннеритом, причем реликты решетчатого строения агрегатов рутила сохраняются в расположении кристалликов браннерита (см. рис. 2). Сравнение гидротермально измененных пород с их неизменными разностями показало, что скопления рутила, в свою очередь, образуются путем замещения вкраплений ильменита, который является аксессуарным минералом альбитофиров, под воздействием гидротермальных растворов, содержащих ионы $[S_2]^{2-}$ (с рутилом ассоциирует пирит). Аксессуарный циркон сохранялся неизменным как при образовании рутила, так и браннерита. По-видимому, весь приносимый растворами уран связывался в браннерит, так как настурана в рудах не обнаружено, а ассоциация браннерита и рутила наблюдалась неоднократно.

Месторождение II. Площадь месторождения сложена в различной степени мигматизированными и гранитизированными докембрийскими кристаллическими сланцами и гнейсами, которые прорываются штоками древних биотитовых и биотито-амфиболовых гранитов. Гнейсы представлены следующими разновидностями: биотито-амфиболовыми, пироксено-амфиболовыми и гиперстено-диопсидовыми. Все перечисленные породы характеризуются отчетливой тонкополосчатой текстурой.

Толща древних кристаллических пород в пределах месторождения слагает пологую синклиналиную складку, осложненную складчатостью высоких порядков, направление которой совпадает с

направлением основной складки. Разрывные нарушения распространены довольно широко. Они хорошо выдержаны по простиранию, имеют значительные протяженность и мощность и несут следы длительного многоэтапного формирования.

К разрывным нарушениям приурочены следующие основные типы гидротермальных образований (от ранних к поздним):

1) жильноподобные тела метасоматитов, образовавшиеся главным образом за счет дробленого материала, который выполняет разрыв-



Рис. 4. Призматические кристаллы и колеччатые двойники рутила (?) в браннерите (электронно-микроскопический снимок; $\times 8000$).

ные нарушения (в состав метасоматитов входят: карбонат, серицит, сульфиды железа, калиевый полевой шпат);

2) прожилки дорудного серого кварца с вкрапленностью рутила и пирита;

3) линзообразные тела с брекчиевидной текстурой, сложенные обломками измененных вмещающих пород и более ранних гидротермальных образований, которые сцементированы тонкозернистым агрегатом карбонатов, кварца, серицита, калишпата, марказита, пирита и браннерита;

4) прожилки дымчатого гребенчатого кварца с вкрапленностью пирита и марказита;

5) кварцево-карбонатные прожилки;

6) прожилки карбоната и флюорита с вкрапленностью сульфидов железа.

Урановое оруденение локализуется в пределах линзовидных тел брекчиевидной текстуры. В составе рудных брекчий отмечаются следующие минералы (в порядке распространенности): в) жильные — кальцит, доломит, кварц, серицит, калишпат; б) рудные — марказит, пирит, браннерит, рутил, гематит, блеклая руда, галенит, халькопирит, арсенопирит, ильменит, магнетит¹; наблюдаются единич-

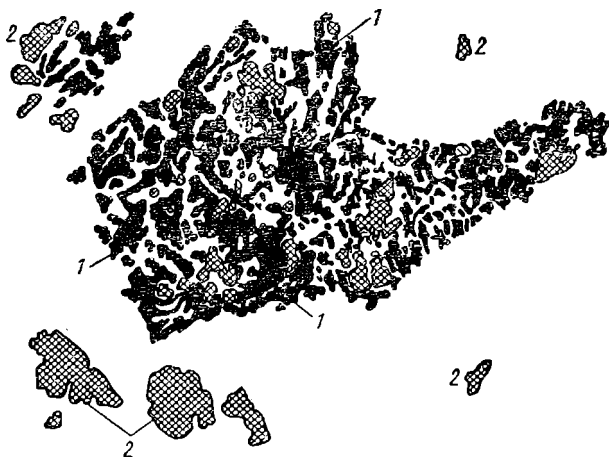


Рис. 5. Зерно ильменита, замещенное браннеритом (1) и пиритом (2). $\times 200$.

ные зерна настурана. Ниже приводится описание некоторых рудных минералов, встречающихся в сростании с браннеритом.

Рутил образует микроскопические выделения, относительно равномерно рассеянные в массе микропрожилкового браннерита, имеющего метакolloидное строение. Еще более мелкие выделения рутила отмечены на электронно-микроскопических снимках скола браннерита (рис. 4). Помимо этого, скопления рутила замещают зерна ильменита и сфена в обломках вмещающих пород. В этом случае рутил образует лапчатые или облакоподобные агрегаты в сростании с зернами пирита или марказита. Аналогичные образования рутила и анатаза были описаны в работах [4, 5] для урановых метаморфогенных месторождений Африки и Канады.

Пирит в виде отдельных идиоморфных зерен размером 0,1—1,0 мм и скоплений неправильной формы присутствует среди метакolloидных выделений браннерита и жильных минералов рудной брекчии, а также замещает вкрапленники ильменита (рис. 5).

Марказит образует вместе с рутилом псевдоморфозы по ильмениту, причем зерна марказита располагаются обычно по периферии зерен ильменита. Размер зерен марказита составляет 0,005—0,1 мм.

¹ Минералы, захваченные из вмещающих пород в рудную брекцию.

Наблюдаются пленки марказита вокруг зерен ильменита. Сrostки неправильной формы и отдельные идиоморфные кристаллики марказита размером в тысячные и сотые доли миллиметра отмечаются в жильных минералах, а звездчатые сrostки — в тонкопрожилковом браннерите.

Блеклая руда в виде единичных зерен размером 0,01—0,04 мм присутствует в тонкопрожилковом браннерите. Около нее обычно наблюдается сгущение кристалликов марказита и пирита.

Халькопирит и галенит образуют включения размером 0,001—0,01 мм среди скоплений браннерита.

Браннерит является главным гипогенным урановым минералом месторождения. Макроскопически описываемый браннерит имеет черный или черно-коричневый цвет, жирный блеск, в тонких сколах просвечивает темно-зеленым или темно-бурым цветом. В зоне окисления выделения браннерита покрываются темно-коричневой «рубашкой», которая со временем становится зелено-желтой, причем сохраняется жирный блеск неокисленного минерала.

Микротвердость браннерита¹, определенная на установке ПМТ-3, колеблется в пределах 340—370 кг/мм². Под микроскопом в браннерите наблюдаются светло-бурые и буро-коричневые внутренние рефлексy; отражательная способность его примерно такая же, как у настурана. Минерал метамиктен. Ниже приводятся результаты некоторых специальных исследований браннерита.

Термические исследования производились при нагревании мономинеральной фракции неокисленного браннерита¹. В качестве эталона применялся Al₂O₃. Нагревание производилось в электропечи в двухкамерном фарфоровом тигле с замером температуры платинородиевой термопарой. Регистрация температур нагревания велась при помощи фоторегистрирующего пирометра Курнакова. Скорость нагревания 80 град/мин. Кривая нагревания показана на рис. 6; на ней отчетливо фиксируется эндотермический (210—220° С) и экзотермический (720° С) пики. Первый пик, вероятно, обусловлен потерей сорбционной воды. Экзотермический пик фиксирует температуру (720° С), при которой происходит рекристаллизация метамиктного браннерита. Относительно плавный характер кривой, по-видимому, обусловлен сравнительно большой скоростью нагревания (80 град/мин). Тем не менее положение экзотермического пика в интервале температур нагревания (0—900° С) совпадает или очень близко значениям, приводимым некоторыми авторами [9, 11].

Рентгенометрические исследования браннерита проводились в лаборатории Московского геологоразведочного института им. С. Орджоникидзе методом Дебая — Шерера и методом дифрактометрии.

Исследования методом Дебая — Шерера с непрокаленным материалом показали отсутствие каких-либо линий на порошкограмме. После прокаливании браннерита при температуре 900° С в течение

¹ Исследования проведены А. Л. Никольским и В. Н. Кузиным.

² Термический анализ браннерита выполнен Ц. Л. Амбарцумян.

1,5 ч были получены принадлежащие браннериту¹ линии (см. табл. 3, обр. № 2), которые вполне удовлетворительно согласуются с данными отечественных и зарубежных авторов [6, 7].

Дешифрирование полученных дифрактограмм браннерита показало следующее [9a]:

1) непрокаленный минерал полностью метамиктен, но в нем отмечаются очень слабые линии сфена и рутила. Наличие включений

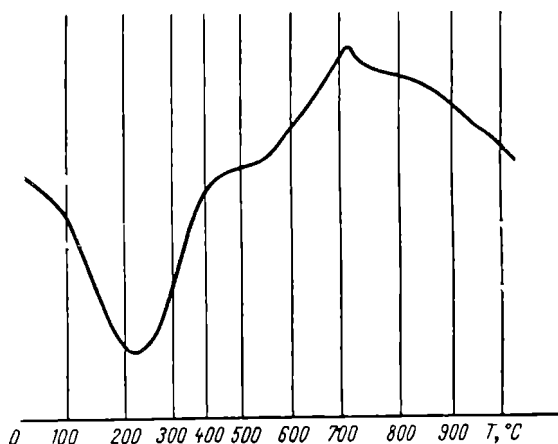


Рис. 6. Кривая нагрева браннерита.

сфена и рутила в анализированном материале подтверждается электронномикроскопическими исследованиями (см. рис. 4);

2) прокаленный до 450° С браннерит остается метамиктным, на дифрактограммах фиксируются те же слабые линии сфена и рутила, т. е. при эндотермическом эффекте (220° С) структурных изменений в метамиктном браннерите не отмечается;

3) браннерит, прокаленный при 800° С, обнаруживает при дифрактометрических исследованиях явное кристаллическое строение. Интенсивность линий сфена и рутила довольно резко возрастает, что позволяет предположить возможность укрупнения включений этих минералов.

Исследованию под электронным микроскопом типа ЭМ-3 методом самооттениющихся угольных реплик с отрывом их при помощи желатины был подвергнут непрокаленный браннерит и для сравнения такой же давидит [10]. Было установлено, что скульптура поверхности сколов исследованных уранотитанатов (браннерита и давидита) различна и настолько характерна, что иногда позволяет диагностировать минерал. Для давидита характерен ступенчато-раковистый излом, а для браннерита — раковистый. В обоих уранотитана-

¹ Съемка проводилась на камерах типа РКД и РКУ при напряжении 45 кВ и силе тока 6—8 мА на железном излучении с марганцевым фильтром,

тах обнаружены включения, неразличимые под световым микроскопом. Наибольшее количество включений установлено в браннерите, в котором чаще всего наблюдаются скопления сравнительно мелких клиновидных кристалликов (сфен?), образующих крестообразные сростки. В других, более редких случаях наблюдаются призматические кристаллы с характерными для рутила коленчатыми двойниками (см. рис. 4) и относительно изометричные включения, окруженные своеобразным ожерельем мелких недиагностируемых кристалликов. Некоторые авторы [9] отмечают также изометричные,



Рис. 7. Псевдоморфоза браннерита по рутилизованному зерну сфена (вкрапленный пирит показан штриховкой; $\times 170$).

неправильной формы включения в браннеритах и относят их предположительно к ураниниту.

В рудах установлен браннерит двух разновидностей: вкрапленный и прожилковый. Эти разновидности развиты примерно в равных количествах.

Вкрапленный браннерит замещает рутилизованные зерна ильменита, сфена и темноцветных минералов, форма которых определяет и форму выделений браннерита (рис. 7). Размер скоплений браннерита составляет сотые и десятые доли миллиметра. Помимо браннерита в состав псевдоморфоз входят сульфиды железа, кварц и карбонаты, образующие с браннеритом тонкозернистую смесь. При этом наблюдается замещение раннего марказита браннеритом. Внутри псевдоморфоз отдельные зерна браннерита значительно лучше выкристаллизованы, чем с периферии зерен.

Часто браннерит образует микропрожилки длиной 2—10 мм и мощностью 0,07—2,0 мм. Более крупные прожилки, длиной до нескольких сантиметров и мощностью до 2—3 см, встречаются значительно реже. Сближенные микропрожилки образуют зоны брекчиевидного строения, причем в обломках присутствуют жильные минералы и сульфиды железа. Для таких микропрожилков характерны своеобразные трещины, напоминающие трещины усыхания; они

пересекают сразу все микропрожилки, находящиеся поблизости. Крупные прожилки браннерита отмечены на верхних горизонтах месторождения, среди наиболее богатых рудных участков. Эти прожилки представляют по существу тонкообломочную брекчию с соотношением обломков (жильных минералов) и цемента (браннерита) 1 : 1. Рассматриваемые крупные прожилки не выходят за пределы тел рудных брекчий. Браннерит в таких прожилках пересечен трещинами усыхания, выполненными карбонатом, и напоминает метакolloидные образования (рис. 8). В браннеритовой массе отмечается

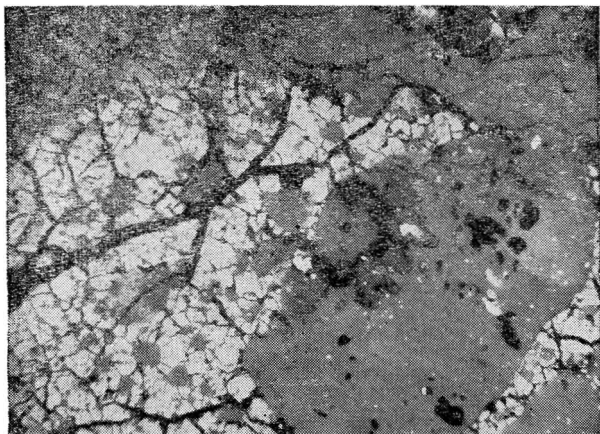


Рис. 8. Скопления браннерита в рудной брекчии, подобные метакolloидным образованиям (полированный шлиф; $\times 170$).

тонкозернистый рутил, редкая вкрапленность блеклой руды, галенита и халькопирита.

Содержание титана в рудах месторождения колеблется от 0,5 до 3,0% (в неизменных породах оно не превышает 1,5%). По данным спектрального анализа, браннерит содержит повышенные количества меди, свинца, мышьяка, серебра и таллия.

Таким образом, основными парагенетическими ассоциациями руд являются браннерит — рутил (в прожилковых выделениях браннерита с метакolloидной текстурой) и браннерит — сульфиды железа (в псевдоморфозах и прожилковых выделениях браннерита). Процесс образования браннерита протекал в условиях относительно высоких концентраций сульфидной серы и углекислоты, о чем свидетельствует насыщенность сульфидами железа рудных брекчий и выполнение трещин усыхания в минерале карбонатами. Отложение браннерита происходило, с одной стороны, путем псевдоморфного замещения рутилизованных титановых минералов, а с другой — в открытых полостях в результате распада каких-то комплексных урано-титановых соединений.

Месторождение III. Месторождение приурочено к нижнепалеозойской свите конгломератов, аргиллитов и алевролитов с прослоями гравелитов и полимиктовых песчаников. Породы смяты в складки с крутым падением и пересекаются крупным тектоническим нарушением, представляющим собой внутриформационную сколовую зону. Вдоль последней осадочные породы прорваны дайками и жерловыми телами диабазов и габбро-диабазов. Этой же зоной контролируются

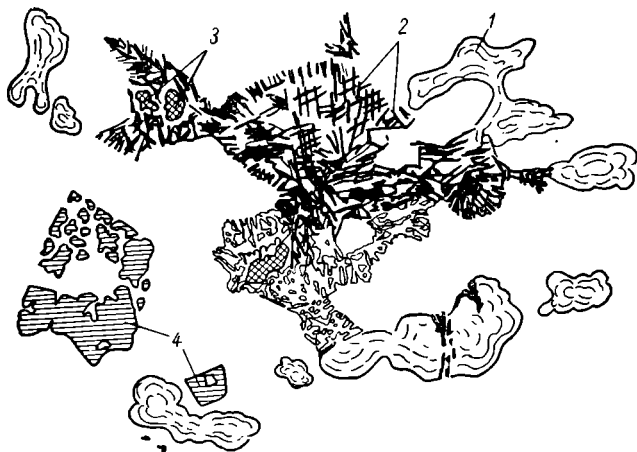


Рис. 9. Прорастание почковидного скопления настурана агрегатом тонкопластинчатых кристаллов браннерита и зерен галенита (полированный шлиф; $\times 330$):
1 — настуран; 2 — браннерит; 3 — галенит; 4 — ильменит.

рудные тела, залегающие в породах любого состава в участках максимального развития трещиноватости. Рудные тела представляют собой метасоматические образования, сложенные главным образом альбитом, биотитом, хлоритом, анкеритом, кальцитом и кварцем с вкрапленностью ураносодержащего апатита, настурана и браннерита.

Браннерит образует скопления неправильной формы с поперечником от сотых до десятых долей миллиметра, иногда тонкие прожилки. Длина отдельных пластинчатых кристалликов, составляющих упомянутые скопления, достигает 0,01—0,03 мм. Отражательная способность браннерита составляет 17—18%; он изотропен, имеет желто-бурые внутренние рефлексy.

В большинстве случаев браннерит тесно ассоциирует с настураном и лейкоксенизированным титано-магнетитом или ильменитом. На рис. 9 показано прорастание почковидного выделения настурана агрегатом тонкопластинчатых зерен браннерита, в сростании с которым находится галенит. Характерно, что мелкие кристаллики браннерита нигде не выходят за контуры скопления настурана. Указанные выше факты могут свидетельствовать о псевдоморфном развитии

браннерита по настурану, причем источником титана мог быть ильменит, вкрапленники которого присутствуют рядом с настураном. На рис. 10 можно видеть замещение пластинчатого зерна ильменита агрегатом удлиненных мелких кристалликов браннерита. При этом железо, входящее в состав ильменита, по-видимому, связывается в гематит, который образует зерна неправильной или пластинчатой



Рис. 10. Пластинчатые зерна ильменита (1), частично замещенные агрегатом кристаллов браннерита (2) и гематита (3) (полированный шлиф; $\times 350$).

формы, рассеянные в массе браннерита. В рудах наблюдается также замещение ильменита агрегатом браннерита и пирита. Таким образом, браннерит встречается в двух парагенетических ассоциациях: браннерит — гематит и браннерит — пирит.

2. Осадочные месторождения

В последнее время появились данные о находках браннерита в осадочных месторождениях. Так, Е. З. Бурьяновой и Е. Н. Барановой [12] в цементе песчаников была установлена вкрапленность аутигенного минерала, содержащего титан, уран и кальций и по составу близкого браннериту. Ниже приводится описание титаната урана из осадочного месторождения, приуроченного к континентальной песчано-туфовой свите нижнекаменноугольного возраста.

Рудовмещающая толща сложена аллювиальными отложениями, выполняющими погребенные палеодолины. Среди этих отложений были выделены образования фации стрежня и фации поймы. Первые представлены мощными отложениями грубозернистых осадков коричневато-серого и красновато-коричневого цветов, среди которых

обычно преобладают гравелиты. Вторые характеризуются чередованием линз гравелитов и крупнозернистых песчаников с средне- и мелкозернистыми песчаниками. Последние среди пород месторождения явно преобладают. Окраска песчаников в основном сероцветная, а красноцветы имеют подчиненное значение.

Урановое оруденение приурочено к отложениям фации поймы, в то время как в отложениях фации стержня содержания урана резко понижены. Участки с повышенным содержанием урана характеризуются постоянным присутствием углефицированных растительных остатков.

При микроскопическом изучении полированных шлифов, изготовленных из песчаников фации поймы, не было обнаружено ни одного уранового минерала, хотя образцы содержали до 0,1 % урана. Правда, лишь в некоторых случаях вызывал сомнение изотропный минерал с отражательной способностью $R = 7 \div 8\%$ и внутренними рефлексами темно-коричневого и бурого цветов, находящийся в межклеточном пространстве растительных тканей. Радиогрaфии пришлифовок и полированных шлифов, изготовленных из пород, содержащих подобные минералы, при экспозиции 20 суток на стандартной рентгеновской пленке позволили сделать вывод о том, что фюзенизированное органическое вещество является радиоактивным.

Микрорадиогрaфии прозрачных шлифов позволили дополнительно установить, что наряду с ураном, ассоциирующим с углефицированными органическими остатками, некоторое его количество находится также и в карбонатном цементе. На это указывает распределение α -треков в эмульсии толстослойных пластинок. Рассеянные α -треки соответствуют участкам карбонатного цемента, а скопления α -треков — углефицированным растительным остаткам, представленным фюзенизированным веществом.

Исследования формы нахождения урана и связи его с органическими веществами, проведенные в последние годы, показали, что он может находиться в сорбированной форме и образовывать самостоятельные окисные соединения типа уранинита или сложные урано-органические соединения.

Для спектральных и рентгеноструктурных анализов, а также для раздельного определения U^{4+} и U^{6+} были отобраны пробы углефицированного растительного материала из различных песчаников фации поймы, обладающих аномальной радиоактивностью.

Спектральными анализами в углефицированных растительных остатках было обнаружено до 10 % железа, 1 % титана, 0,1—0,3 % иттрия, 0,01—0,03 % лантана, а также марганец, свинец, кальций, молибден, ванадий, медь, никель, цирконий, стронций, хром (по 0,01—0,001 %). Согласно химическим анализам, отношение U^{4+} к U^{6+} составляет приблизительно 10 : 1, т. е. резко преобладает U^{4+} .

Для получения рентгенограмм использовались эти же пробы, часть из которых была подвержена предварительному прокаливанию на воздухе при температуре 800—900° С.

На рентгенограммах из непрокаленных проб отсутствуют линии, соответствующие ураниниту и окислам титана. Межплоскостные же расстояния, рассчитанные по данным рентгенограмм прокаленных проб, в общем, находятся в соответствии с опубликованными данными для титанатов урана, причем ближе всего они подходят к линиям браннерита и уфертита (см. табл. 3, обр. № 4 и 5). В естественном состоянии эти минералы рентгеноаморфны, поэтому и на рентгенограммах непрокаленных проб не наблюдается отражений этих минералов. С другой стороны, отсутствие окислов титана и уранинита в непрокаленных пробах исключает возможность синтеза титанатов урана при прокаливании.

Таким образом, данные спектральных и рентгеноструктурных анализов и раздельного определения четырех- и шестивалентного урана позволяют предположить присутствие в углефицированных растительных тканях титанатов урана.

Образование титанатов урана происходило в самом конце стадии диагенеза или в стадию катагенеза, после образования сульфидов, которые к моменту возникновения титанатов урана заполняли межклеточные пространства растительных тканей.

3. Метаморфогенные месторождения

В зарубежной геологической литературе [5, 13 и др.] описываются некоторые метаморфогенные месторождения, в которых браннерит является основным урановым минералом (Блайнд-Ривер, Жакобина). Ниже рассматривается одно из месторождений этого типа.

Месторождение расположено в пределах древней складчатой зоны. Породы, вмещающие месторождение, представляют собой осадочные метаморфизованные образования докембрийского возраста, для которых характерно преобладание терригенных осадков и фациальная невыдержанность целого ряда горизонтов. Степень метаморфизма рудовмещающих пород невысокая и характеризуется ассоциацией серицита, хлорита, хлоритоида, доломита и аксессуарных (турмалина и рутила). Они образуют тонкочешуйчатые массы, которые густо пропитаны тонкодисперсным, слабо раскристаллизованным пелитовым осадочным продуктом и характеризуются развитием лепидобластовой и бластосаммитовой структур. В соответствии с классификацией Н. П. Семененко [14], породы рудовмещающей толщи относятся к метаморфической группе аспидных сланцев, характерных для начальной ступени динамотермального метаморфизма.

Продуктивная свита сложена горизонтами пестроцветных песчано-сланцевых пород. Они залегают на размытой поверхности кислых эффузивов и кристаллических сланцев и представляют собой отложения области дельты. Мощность продуктивной части разреза 150—180 м.

Урановое оруденение пространственно контролируется зонами распространения песчаников потоковых фаций и приурочено к границам окислительных и восстановительных зон во вмещающих

породах, выраженных в разрезе сменой красноцветных пород на сероцветные и зеленоцветные разности. Структурно-геологические условия и закономерности локализации оруденения позволяют считать первичное накопление урана эпигенетическим инфильтрационно-осадочным. Процессы метаморфизма проявили себя в частичной миграции и перераспределении рудных компонентов, а также в образовании новых минералов.

Оруденелые породы представлены мелкозернистыми кварцевыми песчаниками с параллельной и косослоистой текстурой, окрашенными в розовато- и серовато-зеленый цвета и содержащими вкрапленность халькопирита, браннерита (главный урановый минерал), настурана, рутила, лейкоксена, гидроокислов железа и галенита. В подчиненном количестве встречаются пирит, молибденит, золото. Спектральными анализами в руде установлены иттрий, иттербий, скандий и серебро.

Содержание титана в рудах, составляющее, по данным химических анализов, в среднем 1%, не отличается от содержания его во вмещающих породах рудоносной пачки и не зависит от гранулометрических классов и фациального типа пород.

Особенностью выделений радиоактивных минералов в рудах являются микроскопические размеры, не превышающие обычно 0,01 мм в сечении; среди них встречаются отдельные зерна размером до $0,2 \times 0,1$ мм.

Вкрапленники браннерита имеют округлую или овальную форму и в большинстве случаев представляют собой совокупность сростков мельчайших выделений. В сростании с браннеритом часто наблюдается рутил (рис. 11). Отмечаются выделения браннерита ромбовидной, клиновидной и пластинчатой формы в сечении (рис. 12). Нередко браннерит встречается в виде пластинчато-волокнистых сростков, напоминающих собой агрегаты слюдистых минералов (рис. 13), а иногда выполняет микропрожилки.

Браннерит изотропен; отражательная способность составляет $R = 14,8\%$ для лучей с $\lambda = 530$ мкм (эталон — пластинка с $R = 32\%$)¹. Браннерит обладает густыми светло-серыми рефlekсами. Иногда наблюдаются точечные и пятнистые бурые рефlekсы. Микротвердость браннерита 550 г/мм^2 .

После предварительного прокаливании в вакууме при 800°C была получена порошкограмма² браннерита. Рентгенографические константы его (см. табл. 3, обр. № 3) соответствуют опубликованным данным.

Для получения качественной характеристики химического состава браннерита был использован рентгеновский микроанализатор IXA-3A. Объектами исследований являлись аншлифы размером $8 \times 8 \times 5$ мм. Предварительно участок шлифа с исследуемым зерном браннерита сфотографировали (рис. 14) под микроскопом и оконту-

¹ Отражательная способность замерялась на установке ООС-1 в Лаборатории петрографических методов исследований ВСЕГЕИ.

² Съемка проводилась в стандартной камере РКУ-86.

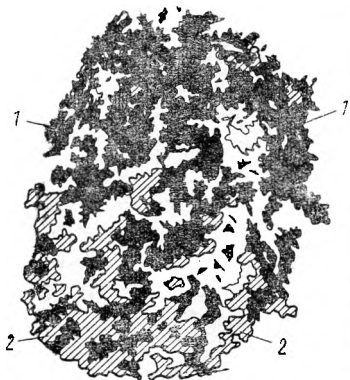


Рис. 11. Псевдоморфоза браннерита (1) и рутила (2) по окатанному зерну ильменита ($\times 140$).

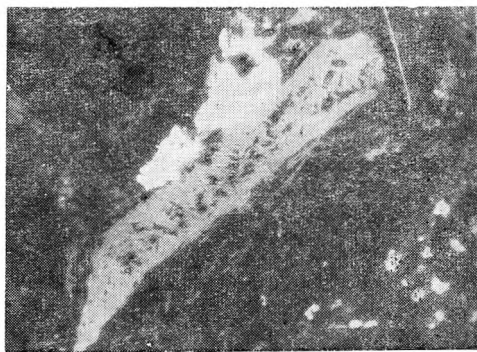


Рис. 12. Псевдоморфоза браннерита по пластинчатому титансодержащему минералу. Друзы кристалликов браннерита растут от периферии к центру. Свободные пространства между друзами заполнены кварцем (белое — халькопирит; $\times 400$).

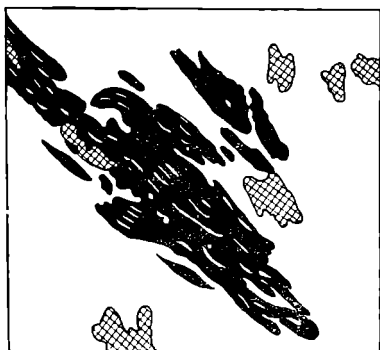
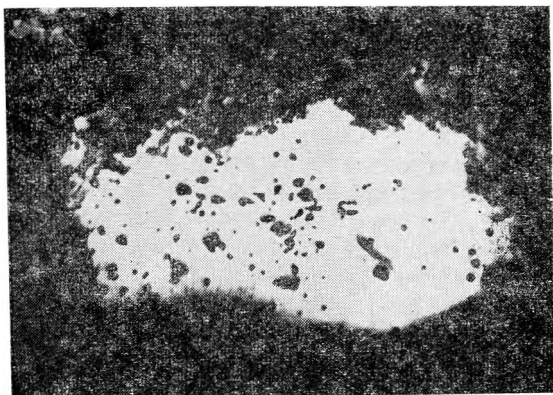


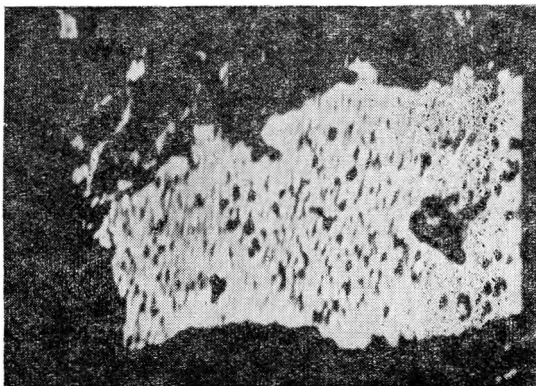
Рис. 13. Псевдоморфоза пластинчато-волокнистых выделений браннерита по титансодержащему биотиту (?). Присутствуют выделения лейкоксена (заштрихован; $\times 450$).

Рис. 14. Оптическое изображение зерна браннерита в отраженном свете ($\times 400$).



рили алмазной иглой. Затем поверхность аншлифа покрыли в вакууме тонкой пленкой графита. После установки исследуемого зерна в центр поля зрения светового микроскопа микроанализатора на экране электронно-лучевой трубки наблюдали и фотографировали изображения, характеризующие степень поглощения электронов (рис. 15) и распределение урана, титана (рис. 16, а, б) и других элементов. На приведенных рисунках обращает внимание полное соответствие между оптическим и электронным изображениями зерна.

Рис. 15. Электронное изображение нижней части того же зерна браннерита, характеризующее степень поглощения электронов ($\times 400$).



Уран и титан являются основными компонентами браннерита, на что указывает высокая плотность белых точек на фотографиях. Другие элементы — торий, иттрий, церий — присутствуют в незначительных количествах.

Особую трудность изучения представляла диагностика радиоактивных зерен размерами до 0,01 мм. Они составляют основную массу рудного вещества в цементе песчаника и фиксируются туманным гашением рентгеновской пленки (в отличие от четко выраженного гашения более крупными зернами). Форма их таблитчатая или неправильная (рис. 17). В отдельных случаях можно было заметить оптические свойства, характерные для браннерита. Исследования при помощи рентгеновского микроанализатора показали идентичность состава зерен браннерита различных размеров. На рис. 18 приведено электронное изображение зерна «мелкого» браннерита. Контур распространения урана и тория (рис. 19, а, б) повторяет контур этого изображения.

В рудах выделения браннерита образуют сростания с кварцем, серицитом, рутилом, галенитом, молибденитом и халькопиритом. Наиболее часто встречается ассоциация браннерита с рутилом. Выделения браннерита наблюдаются среди кристаллов рутила или пересекают и обрастают тончайшей каймой выделения рутила (см. рис. 11). Возможно, что некоторое количество браннерита об-

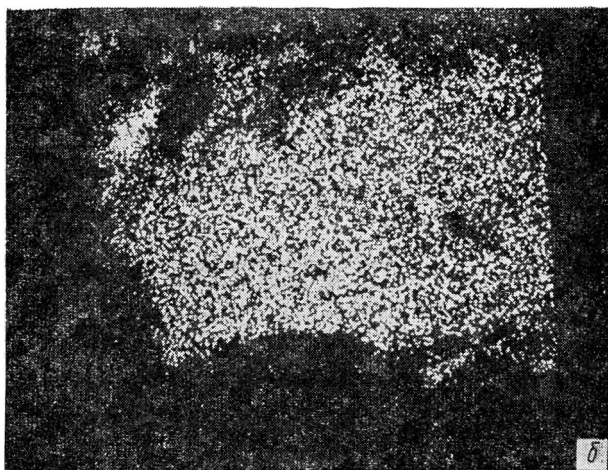
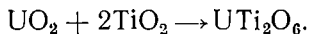


Рис. 16. Распределение урана (а) и титана (б) на участке шлифа с исследуемым зерном (см. рис. 14, 15). Конфигурация совокупности точек соответствует электронному и оптическому изображению зерна браннерита ($\times 400$).

разовалось одновременно с рутилом (включения внутри зерен рутила).

Ассоциация браннерита с настураном встречается сравнительно часто и характерна для наиболее богатых руд. В подобных рудах сростания браннерита с рутилом отсутствуют. Вне рудных тел широко развиты псевдоморфозы рутила по титансодержащим минералам (без образования браннерита).

Исследуемый нами браннерит обладает большим сходством оптических и морфологических признаков с браннеритом из района Блайнд-Ривер (Канада). Рамдор [4, 5] при исследовании браннерита из рудника Пронто (месторождение Блайнд-Ривер) делает заключение, что браннерит образовался в виде псевдоморфоз по рутилу (первоначально развившегося по ильмениту) и ураниниту в результате процесса, названного им пронто-реакцией. Последняя, по его предположению, протекает следующим путем:



По аналогии следует полагать, что в описываемых нами рудах браннерит замещает окатанные зерна ильменита, агрегаты титан-



Рис. 17. Скопление мельчайших выделений браннерита таблитчатой и неправильной формы. Присутствует галенит (заштрихован; $\times 230$).

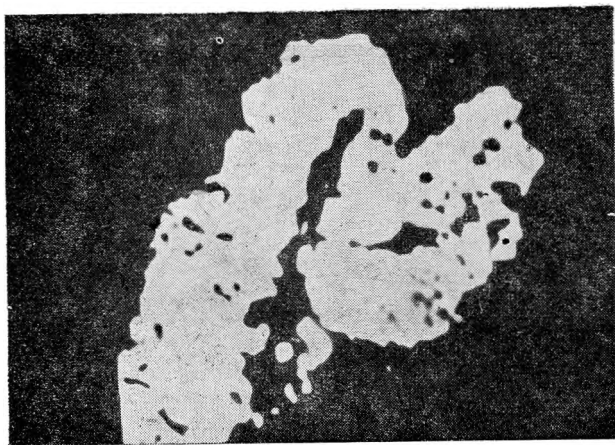


Рис. 18. Электронное изображение «мелкого» браннерита ($\times 4000$).

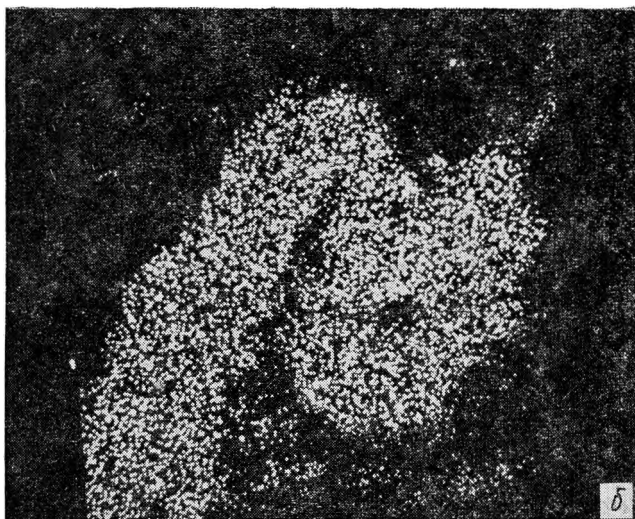
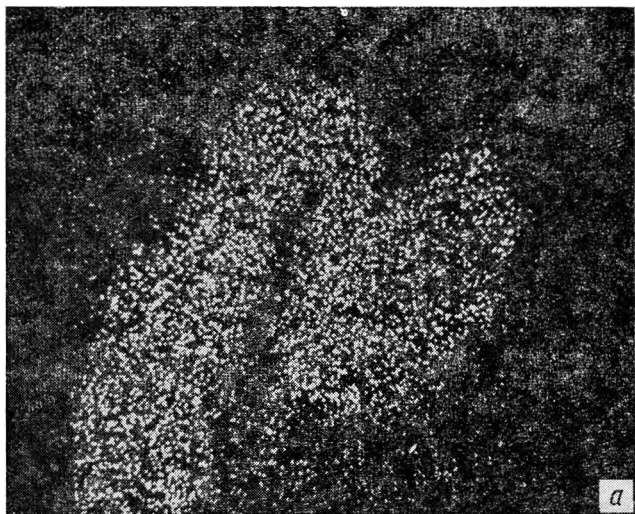


Рис. 19. Распределение урана (а) и титана (б) в зерне
браннерита, изображенного на рис. 18 ($\times 4000$).

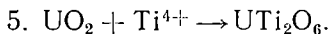
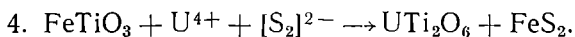
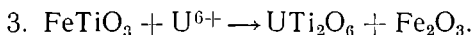
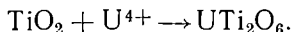
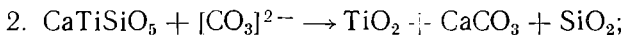
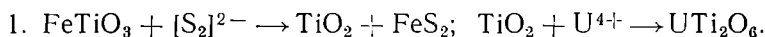
содержащего биотита, а также ромбовидные кристаллы сфена. Субмикроскопическая вкрапленность браннерита, по всей вероятности, также обязана своим происхождением замещению тонкоистертого титансодержащего материала, захороненного при процессах седиментации.

ГЕНЕЗИС БРАННЕРИТОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ

На основании изложенного выше материала представляется возможным наметить некоторые характерные черты генезиса месторождений отдельных генетических групп.

В гидротермальных месторождениях, рассмотренных выше, образование браннеритовых руд происходило в среднетемпературных условиях, на что указывает широкое развитие в рудах серицита, хлорита и карбонатов и присутствие таких минералов, как барит, галенит, сфалерит, халькопирит, блеклая руда.

Преобладающее количество браннерита гидротермальных месторождений было образовано в процессе метасоматоза, и лишь в отдельных случаях можно допустить, что отложение его происходило в открытых полостях (прожилки «колломорфного» браннерита). Браннерит, как правило, формировался путем псевдоморфного замещения акцессорных титановых минералов вмещающих пород. Это замещение происходило как после предварительной рутилизации этих минералов под воздействием более сильных кислот в процессе гидротермального изменения пород (месторождение I и II), так и непосредственно в момент разрушения (месторождение III). В единичных случаях отмечалось замещение скоплений настурана, вблизи которых наблюдались вкрапления ильменита (месторождение III). Реакции образования браннерита (теоретическая формула UTi_2O_6) можно представить в следующем виде:



Как известно, весовые соотношения урана и титана в браннеритах в среднем составляют 2 : 1. Если количество урана, участвующего в реакции, превышает это соотношение, в рудах наблюдается ассоциация браннерита с настураном (месторождения II и III), а при недосыщении ураном — ассоциация браннерита с рутилом.

В некоторых случаях реакция между титансодержащими минералами и ураноносными растворами не приводит к образованию

браннерита, и тогда можно наблюдать обрастание решетчатых сростков рутила настураном (рис. 20).

Во всех случаях основная масса титана, входящего в браннерит, заимствовалась из вмещающих пород, содержание TiO_2 в которых колебалось от 0,2 до 1,5%. Это, по-видимому, относится и к замещению настурана браннеритом. В процессе образования браннерита

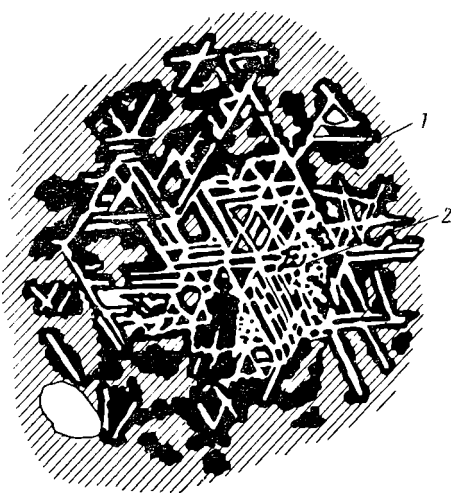


Рис. 20. Настуран (1), обрастающий решетчатый сросток кристаллов рутила (2). Зерно овальной формы циркон (полировальный шлиф; $\times 250$).

титан обладал относительно малой подвижностью, о чем свидетельствует развитие псевдоморфоз браннерита по титановым минералам, а также незначительное различие содержаний титана в рудах и неизменных породах. Такое поведение титана характерно для гидротермального процесса. Исключение составляют прожилковые браннеритовые руды месторождения II, которые сформировались в условиях заметной подвижности титана. Отмеченное на этом месторождении проявление процессов щелочного метасоматоза (калишпатизация) позволяет допускать существование щелочной среды, в условиях которой, как отмечалось выше, возможен пере-

нос титана в составе комплексных анионов.

Для всех гидротермальных месторождений характерно присутствие в рудах значительных количеств пирита, находящегося в тесной ассоциации с браннеритом. Это позволяет полагать, что отложение браннерита происходило в условиях относительно высокой концентрации $[S_2]^{2-}$. Сравнение минерального состава месторождений браннеритовой и давидитовой формаций показывает, что в последней количество сульфидов и, в частности, пирита незначительно, а железо присутствует главным образом в виде кислородных соединений — давидита, ильменита, магнетита и др.

Количество в растворе анионов $[S_2]^{2-}$ (или какой-нибудь кислоты, более сильной, чем метатитановая), которые могут связывать железо, по-видимому, определяет появление в рудах того или иного уранотитаната, бедного железом (браннерит) или богатого им (давидит).

Химические анализы природных браннеритов указывают на присутствие в этих соединениях как четырех- так и шестивалентного урана. В этом отношении браннерит напоминает настуран. Наблюдаемый парагенезис урановой смолки с браннеритом дает осно-

вание для утверждения о близости режима кислорода при образовании этих минералов.

Месторождения I и III, судя по реконструкции кровли в момент рудообразования, сформировались на глубинах более 2,5—3 км. Это обстоятельство, а также резкое преобладание в рудах метасоматических текстур (вкрапленных и гнездовых) и наличие плоскоориентированных текстур и структур (месторождение I) свидетельствуют об относительно высоком давлении в момент рудообразования. Очевидно, что высокое давление на локальных участках может создаваться при тектонических подвижках даже в приповерхностных условиях. Можно полагать, что подобное явление имело место на месторождении II, рудные тела которого приурочены к зонам крупных разломов и характеризуются преобладанием вкрапленных метасоматических скоплений браннерита.

В осадочных месторождениях образование браннерита происходило в специфических условиях. Как указывалось, браннерит обнаруживает тесную связь с углефицированной растительной тканью. Это исключает накопление его в седиментационную стадию, так как в этом случае он должен был бы более или менее равномерно распределиться в осадке. Для выяснения условий образования браннерита целесообразно хотя бы кратко рассмотреть специфику поведения урана, титана и органического вещества в осадочном процессе и предпринять попытку сформулировать предварительные представления о возможности возникновения новообразованных титанатов в диагенетическую или катагенетическую стадию.

Растительные ткани относятся к полимерным соединениям, основу которых составляют азотсодержащие органические соединения в циклических формах и в форме периферических цепочек. В процессе их разложения образуются прежде всего гуминовые кислоты, которые подразделяются на собственно гуминовые кислоты, фульвокислоты и гиматомелановые кислоты. На основе экспериментальных исследований С. М. Манской, Т. В. Дроздовой и М. П. Емельяновой [15] было показано, что при взаимодействии солей уранила с фульвокислотами или гуминовыми кислотами могут образовываться фульваты или гуматы уранила различной степени растворимости, в зависимости от pH растворов. В. В. Щербина [16] указывает, что подобные же соединения образует и титанил-ион, однако титан также может играть роль центрального атома в комплексном гуматном анионе, а катионами являющиеся щелочные металлы. Н. В. Рентгартен [17] считает аутигенный рутил в некоторых угленосных отложениях продуктом распада сложных титаноорганических комплексных соединений. Таким образом, имеются все условия для образования сложных металлоорганических комплексных соединений, в которые входят уран, титан, редкоземельные элементы, железо и кальций.

Экспериментально доказано, что связывание урана в шестивалентной форме из водных растворов обусловлено ионообменными процессами с участием активных функциональных групп органиче-

ского вещества, таких, как карбоксильные, гидроксильные и некоторые другие. Образовавшиеся таким путем гуматы и фульваты уранила, как указывают В. И. Вдовенко [18], Дж. Кац и Е. Рабинович [19], непрочны и способны при некоторых изменениях внешних условий легко разрушаться.

Опыты Салаи [20] по фиксации различных катионов органическими веществами показали, что константа обогащения значительно увеличивается с ростом валентности и атомного веса катиона и что катионы уранила и редкоземельных элементов адсорбируются до крайней высокой степени благодаря их высоким валентностям и атомным весам. Отсюда становится понятным, что органическое вещество, в частности гуминовые и почвенные кислоты, будут реагировать прежде всего с катионами редких земель, уранилом и титаном, образуя с ними комплексные металлоорганические соединения.

П. Ф. Андреев и А. П. Чумаченко [21] указывают, что раз начавшийся процесс окисления органической молекулы развивается с нарастающим эффектом и что при наличии окисленных органических молекул дальнейшее воздействие окислителя — шестивалентного урана — направляется в первую очередь на них. Названные исследователи приводят экспериментальные данные о восстановлении U^{6+} до U^{4+} различными органическими соединениями (табл. 4). Из этих данных видно, что максимум восстановления урана для древесины и ее составляющих наблюдается в кислой области, однако этот же процесс достаточно интенсивно проходит и в слабощелочной среде при более низких значениях Eh.

Таблица 4

Экспериментальные данные о восстановлении U^{6+} до U^{4+}
(по П. Ф. Андрееву и А. П. Чумаченко)

№ опыта	Органический восстановитель	рН водной среды		Еh водной среды		Восстановление, %
		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	
1	Торф	2,18	3,24	+356	+274	97,5
2	»	5,15	4,78	+182	+195	97,0
3	»	7,06	7,36	+51	+57	54,8
4	Древесина	2,55	2,80	+315	+313	93,5
5	»	5,15	5,12	+150	+163	—
6	»	7,71	7,30	—32	+61	78,5
7	Целлюлоза	2,86	3,08	+307	+324	96,4
8	»	5,52	4,83	+141	+201	93,7
9	»	7,36	8,02	+36	—16	93,7

Если нанести на диаграмму Гаррелса [22], составленную в координатах рН — Eh (рис. 21), соответствующие значения экспериментальных данных П. Ф. Андреева и А. П. Чумаченко [21], то окажется, что все они попадают в область устойчивого существования U^{6+} как до, так и после опыта. Вместе с тем из табл. 4 видно, что

в некоторых случаях после опыта в системе практически не остается U^{6+} . Это противоречие объясняется гетеровалентностью и необратимостью систем. Отсюда следует вывод, что окислительно-восстановительные процессы в гетерогенных системах с нерастворимыми органическими веществами проходят не в растворе, а на поверхности твердой фазы, т. е. восстанавливается только тот уран, который перешел из раствора в состав металлоорганического комплекса.

На основании изложенного можно предположить, что возникшие комплексные металлоорганические соединения, содержащие уран, титан и редкоземельные элементы, постепенно разрушались. Причиной их разрушения являлся процесс восстановления урана и, как следствие этого, нарушение валентных связей внутри комплекса. При разрушении комплексных металлоорганических соединений именно в момент распада возникали сложные титанаты урана типа браннерита и уфертита. Этому способствовала наибольшая химическая активность катионов в момент разрушения комплексных соединений.

Общую схему последовательности процессов формирования рассматриваемых руд можно представить в следующем виде. Отложившиеся в области поймы и дельты остатки древесины под влиянием бактерий начинали разлагаться. В это время преобладала физическая сорбция урана на активной поверхности растительных остатков. По мере окисления органического вещества и образования значительных количеств кислотных групп начинали развиваться процессы ионного обмена. Реагируя с активными группами органического вещества, UO_2^{2+} , катионы Ti^{4+} и R_3Z^{3+} переходили в твердую фазу и образовывали комплексные металлоорганические соединения. Продолжавший прогрессивно развиваться процесс окисления органических соединений приводил к возникновению новых активных групп. Вследствие этого из грунтового раствора отлагались новые количества урана, титана и редкоземельных элементов. По мере уплотнения осадка, потери им газовой и жидкой фазы и, главное,

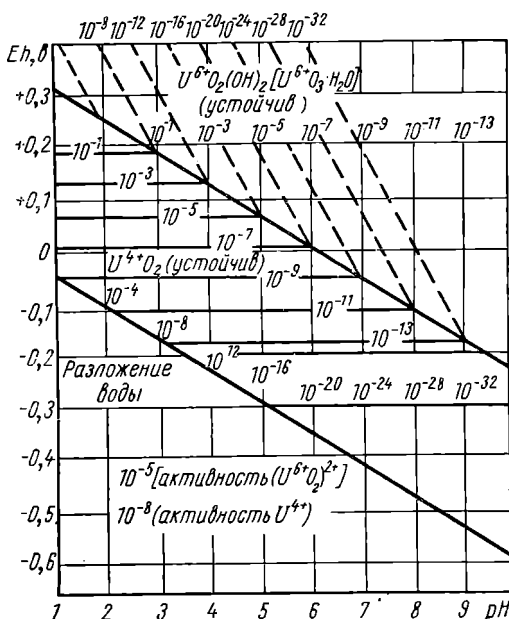


Рис. 21. Поля устойчивости UO_2 и $UO_2(OH)_2$ (по Гаррелсу).

развития окислительно-восстановительных процессов внутри металлоорганических комплексных соединений происходило восстановление U^{6+} до U^{4+} и распад этих соединений. В момент распада и происходило соединение урана, титана, редкоземельных элементов и железа с образованием сложных титанатов урана, содержащих редкоземельные элементы, железо и другие элементы.

Условия образования браннерита в метаморфогенных месторождениях имеют много общего с особенностями генезиса его в гидротермальных месторождениях. Температура образования, судя по широкому развитию серицита и хлорита, была, очевидно, близка к температуре формирования рассмотренных гидротермальных месторождений. Руды метаморфогенных месторождений характеризуются вкрапленными текстурами, указывающими на отложение метасоматическим путем. Преобладающая часть браннерита образовалась за счет псевдоморфного замещения зерен титансодержащих минералов кластического происхождения, т. е. источником титана являлись вмещающие породы. Формирование руд происходило в условиях динамометаморфизма при относительно высоком давлении.

Интересно подчеркнуть, что как рассмотренное метаморфогенное месторождение, так и зарубежные месторождения (Блайнд-Ривер и др.) приурочены к породам, претерпевшим лишь начальную стадию динамометаморфизма.

Образование браннерита, как указывалось, могло происходить путем замещения уже рутилизированных титановых минералов (пронто-реакция). Вместе с тем фактический материал позволяет высказать предположение о возникновении браннерита в момент разложения титановых минералов в условиях метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше примеры месторождений браннеритовых руд, а также литературные данные указывают на широкий диапазон условий образования браннерита и резкие колебания температуры и давления в момент рудообразования. Вместе с тем для всех рассмотренных месторождений следует отметить одну общую особенность: источником титана являются вмещающие породы. Его мигрирующая способность весьма не высока. Преобладающая часть браннерита образуется путем замещения титановых минералов; это определяет большое морфологическое сходство выделений браннерита на всех месторождениях.

О причинах, способствующих образованию браннерита (а не настурана) на рассмотренных месторождениях, могут быть высказаны лишь некоторые предположения.

При формировании метасоматических месторождений ввиду отсутствия открытых полостей распад карбонатных комплексов, в которых может переноситься уран, происходит несравненно медленнее, чем при дегазации растворов. Вследствие этого не произойдет резкого пересыщения растворов ураном, который будет более длительное время находиться во взаимодействии с компонентами вмещающих

пород. Это может привести к возникновению таких минералов, как браннерит, урансодержащий апатит, сфен и циркон.

Одной из причин образования браннерита может являться повышенная реакционная способность титана в момент распада титансодержащих минералов, а также повышение щелочности среды, когда амфотерный титан может находиться в растворе в составе комплексных анионов.

Возникновению браннерита может способствовать также относительно высокое давление, при котором вместо двух минералов простого состава образуется один минерал сложного состава, но обладающий меньшим удельным объемом и более устойчивый в этих условиях. Примером этому служит образование дистена вместо корунда и кварца. Согласно проведенным нами ориентировочным расчетам, подобное явление не исключено и при образовании браннерита за счет рутила и уранинита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В. В., Белов Н. В. «Геохимия», № 2, 91 (1964).
2. Поваренных А. С. Зап. Укр. отд. Всес. минерал. об-ва, 1962, стр. 3.
3. Заварзин А. В. «Геология рудных месторождений», № 6, 54 (1961).
4. Ramdohr P. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., № 10—11, 217 (1957).
5. Ramdohr P. Die Uran und Goldlagerstätten Witwatersrand. Akad. Verlag, Berlin, 1958.
6. Karhanevala M. D. J. Scient. and Industr. Res., No 1, 7 (1959).
7. Rabst A. Amer. Mineralogist, 39, 100 (1954).
8. Öztunalı O. Neues Jahrb. Mineral., No 8, 217 (1957).
9. Павлийтис М. М. Тр. Минерал. музея АН СССР. Вып. 12, 1961, стр. 64.
- 9а. Зачернюк А. П. и др. «Изв. высш. учебн. завед. геол. и разв.», № 12, 36(1966).
10. Ильменев Е. С., Кузин В. Н., Никольский А. Л. «Изв. высш. учебн. завед. геол. и разв.», № 11, 126 (1964).
11. Adler H., Puig J. A. Amer. Mineralogist, 46, 1086 (1961).
12. Бурьянова Е. З., Баранова Е. П. Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та, 1963, стр. 96.
13. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
14. Семенов Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
15. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. «Геохимия», № 4, 10 (1956).
16. Щербина В. В. В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований». Кн. 3 и 4. Изд-во Львовского ун-та, 1956, стр. 27.
17. Рентгартен Н. В. Тр. геол. ин-та АН СССР. Вып. 5, 1956, стр. 125.
18. Вдовенко В. И. Химия урана и трансурановых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1960.
19. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
20. Салаи А. В. в кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 72.
21. Андреев П. Ф., Чумаченко А. П. «Геохимия», № 1, 16 (1964).
22. Мак-Келли В. и др. В сб. «Проблемы рудных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 430.
23. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.

КОЛЛОМОРФНЫЙ УРАНОТОРИТ ИЗ ДЕВОНСКИХ ПЕСЧАНИКОВ

З. А. НЕКРАСОВА

Согласно существующим представлениям, повышенные содержания тория в осадочных породах связаны либо с процессами осадочной его концентрации в корах выветривания, либо с механическим накоплением тяжелых торийсодержащих минералов в россыпях. Так, П. Ф. Керр [1] в обобщающем докладе по месторождениям урана и тория в США отмечал, что в противоположность урановым минералам ториевые минералы не встречаются как продукты кристаллизации в пористых осадочных породах, подобных известным на плато Колорадо. Твенхофел и Бак [2] указывали также, что в осадочных породах псаммитового типа, кроме обломочных минералов, никаких других источников тория не найдено.

В описываемом случае концентрация тория в девонских песчаниках не является результатом процессов гравитационной седиментации устойчивых терригенных минералов, а обусловлена процессами минерализации, имеющей, несомненно, эпигенетический характер.

Поскольку подобный тип оруденения встречен впервые, ниже приводится краткая характеристика рудовмещающих песчаников и описание ториевого минерала.

Ториеносные песчаники по своему составу являются полевошпато-кварцевыми. В составе обломочного материала песчаников преобладает кварц (70—95%), в относительно меньшем количестве присутствуют микроклин (3—28%) и плагиоклаз (единичные зерна до 2%); акцессорные минералы представлены цирконом, сфеном, ортитом. Цемент песчаников частично регенерационный, кварцевый, частично железисто-гидрослюдистый. Из рудных минералов установлены гидрогетит, гематит, гидрогематит, пирит, марказит, галенит, сфалерит, халькопирит.

Эпигенетические изменения песчаников носят метасоматический характер и проявляются в их окварцевании, гидрослюдизации, ожелезнении, частичной хлоритизации и сульфидизации.

Характерной особенностью ториеносных песчаников является их красно-бурая окраска, обусловленная развитием гидроокислов железа.

Ториевое оруденение имеет линзовидно-пластовый характер. Распределение тория внутри пласта неравномерное.

Основная часть тория связана с установленным нами ториевым минералом, который развивается в цементе песчаников, метасоматически замещая его. Количество торийсодержащих акцессорных

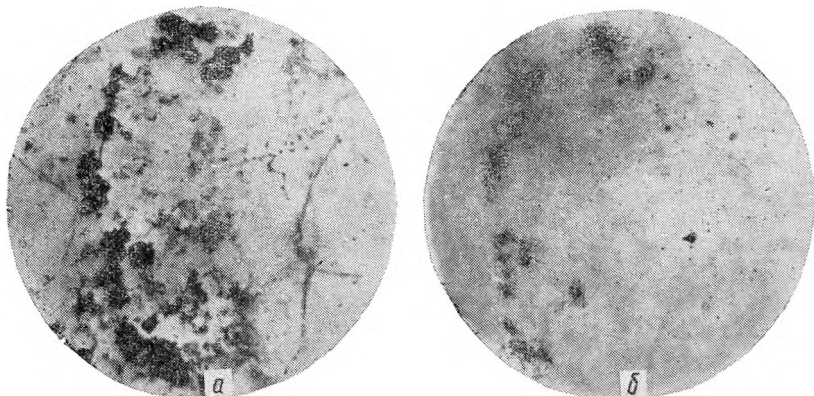


Рис. 1. Точечные выделения ураноторита в цементе песчаника:
а — микрофото (николи параллельны; $\times 75$); б — микрорадиография.

минералов (циркон, ортит) в песчаниках очень небольшое (до 0,1 %), поэтому доля связанного с ними тория незначительна.

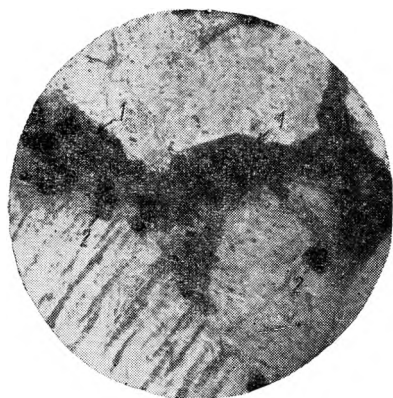


Рис. 2. Замещение цемента песчаников ураноторитом (1) и пиритом (2) (микрофото; николи параллельны; $\times 75$).

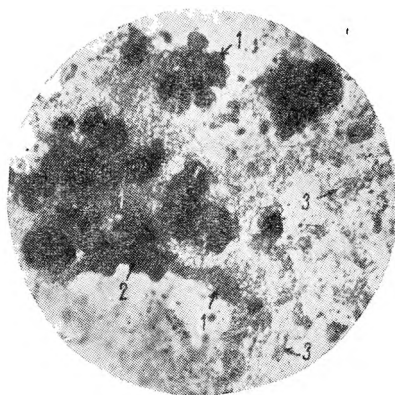


Рис. 3. Колломорфные выделения ураноторита (микрофото; николи параллельны; $\times 75$);
1 — ураноторит; 2 — пирит; 3 — апатит.

Ториевый минерал образует единичные точечные выделения (рис. 1) или неправильной формы скопления в цементе песчаников, в некоторых случаях нацело замещая его (рис. 2). Он обнаружен также вместе с пиритом по трещинам спайности в микроклине.

Размеры выделений от 0,0005 до 0,1 мм. Выделения, большей частью колломорфные, под микроскопом представлены гроздьевидными, почковидными агрегатами или скоплениями сферoidalных зерен (рис. 3). Ториевая природа радиоактивности этих выделений была первоначально установлена методом микрорадиографии. Произведенный подсчет треков для точечных выделений в шлифе позволил рассчитать величину соотношения концентраций тория и урана по формуле

$$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{3,3}{\frac{v_2}{v_1} - 0,8},$$

где v_2 — число треков тория; v_1 — число треков урана; C — концентрация (U и Th). Эта величина оказалась равной 5,3. Известно, что для минералов урана отношение C_{Th}/C_U варьирует в пределах

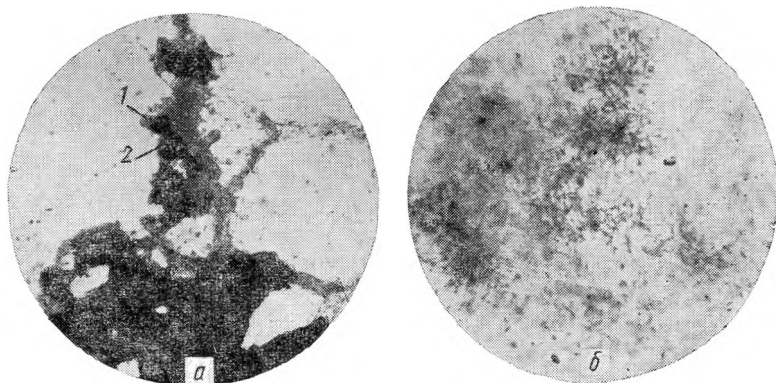


Рис. 4. Выделения ураноторита (1) вокруг пирита (2):
а — микрофото (николи параллельны; $\times 150$); б — микрорадиография.

0,1—0,4; величина отношения, равная 0,4—0,9, соответствует ураноториевой активности; ториевая активность характеризуется величиной $\frac{C_{Th}}{C_U} = 1$ и более. Полученная величина отношения, равная 5,3, свидетельствует о вполне определенной ториевой активности данных выделений.

Ториевый минерал находится в тесной ассоциации с новообразованными гидрослюдами и апатитом. На отдельных участках вместе с ними установлены также псиломелан, марказит, барит, флюорит, хлорит, гематит. Характерной особенностью в локализации минерала является его тесная ассоциация с пиритом. При наличии четкой приуроченности ториевой минерализации к красным железистым песчаникам ториевый минерал устанавливается, как правило, лишь в участках их пиритизации. Он развивается около скоплений и одиночных мелких кристаллов пирита, образуя вокруг них узкую (0,01—0,02 мм) кайму или корродируя их (рис. 4). В некоторых

случаях наблюдается полное вытеснение кристаллов пирита ториевым минералом.

При разделении в тяжелых жидкостях минерал концентрируется в тяжелой фракции (более 3,1), где он представлен бесформенными комочками желтовато-белого, красно-бурого и сине-черного цвета с матовым блеском. Плотность бурой разности 3,64. Минерал электромагнитен. Твердость низкая. При раздавливании осколков не дает, а истирается в глиноподобную массу. В разбавленной HCl (10%-ной) на холоду растворяется слабо. Полное растворение достигается при нагревании в 20%- и 10%-ной HCl с добавлением нескольких капель HF.

Окраска минерала в шлифах изменяется от бледно-зеленой до оранжево-бурой и темно-бурой, почти черной. Сопоставление микро-радиографий и шлифов показало, что темно-бурая разновидность минерала обладает наиболее высокой радиоактивностью (наибольшая плотность треков α -частиц наблюдается в участках развития темноокрашенных разностей, тогда как светло-зеленая разность дает значительно меньшее число треков). Минерал анизотропен, участками изотропизирован. Интерференционная окраска аномальная от светло-серой до белой; $N_d = 1,686 \div 1,702$. Угасание игольчатых индивидов в сферолитах косое, под углом 17° . Удлинение положительное.

Вследствие срастания минерала с пиритом, гидрослюдами и другими минералами выделение его в мономинеральную фракцию практически невозможно. В результате многократно повторенных операций по обогащению механическим и ручным способами было выделено несколько продуктов, обогащенных ториевым минералом¹.

Из выделенных продуктов для рентгено-структурного анализа были тщательно отобраны зерна исследуемого минерала. Для большей гарантии чистоты отбора производилось предварительное диагностическое окрашивание минерала раствором арсеназо III, применяемым при фотометрическом определении тория² [3]. Отобранные зерна минерала истирались на предметном стекле и с помощью ацетонного клея под бинокляром насаживались на кончик стеклянной иглы. Рентгено-структурный анализ приготовленных таким образом образцов белой, бурой и черной разновидностей минерала из проб 0-32 и 0-32бел. показал тетрагональную структуру типа циркона с параметрами $a = 7,12$ и $c = 6,32$. Сопоставление подсчитанных для исследуемого минерала параметров с литературными данными для

¹ Большую помощь в подготовке материала к исследованию нам оказала А. А. Дроздовская, любезно предоставившая один из своих образцов.

² В данном случае нами было использовано свойство арсеназо III окрашивать ториевые минералы в розовый цвет. Навеску минерала на стеклянной пластинке обрабатывали слабым раствором HCl, затем добавляли 1—2 капли раствора арсеназо III. Через 1—2 мин раствор удаляли и навеску промывали водой. Удаление раствора и высушивание навески производили при помощи фильтровальной бумаги. В результате такой обработки зерна ториевого минерала окрашивались в яркий розовый цвет, что значительно облегчало их дальнейший отбор.

торита и ураноторита [4] показало большее сходство с последним, что позволило нам отнести этот минерал к группе ураноторита.

Результаты рентгенометрических исследований приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенометрических исследований ураноторита*

№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	6	4,76	12	2	1,603
2	6	3,58	13	4	1,480
3	2	2,85	14	4	1,435
4	6	2,69	15	3	1,388
5	4	2,23	16	5	1,333
6	4	2,02	17	4	1,277
7	3	1,900	18	5	1,178
8	8	1,844	19	3	1,140
9	1	1,794	20	5	1,116
10	1	1,764	21	2	1,059
11	1	1,676	22	2	1,046

* Съемку проводили в аппарате УРС-60 в камерах диаметром 57,3 мм с Fe-антиматодом без фильтра. Режим съемки: 30 кВ, 3 мА, 2,5 ч (аналитик Н. Г. Назаренко).

Проведенное исследование минерала методом инфракрасной спектроскопии¹ показало, что минерал имеет кристаллическое строение и обладает типичной структурой, отвечающей элементарной формуле ThSiO_4 . ИК-спектры нашего минерала и эталонного торита [5] показаны на рис 5, где отчетливо видна область, характеризующаяся полосами поглощения, принадлежащими колебаниям аниона SiO_4^{4-} .

В ИК-спектре исследуемого минерала установлены следующие полосы поглощения: 450, 540, 620, 880, 990, 1035, 1385, 1480, 1650 см^{-1} и широкая полоса с несколькими максимумами, 3000—3600 см^{-1} .

Полосы поглощения 450, 540 и 620 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы SiO_4^{4-} [6]. Наличие полос поглощения 880, 990 и 1035 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями группы SiO_4^{4-} . Полоса 1650 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям H_2O . Полосы поглощения 300—3600 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям OH-групп. Полосы поглощения 1460 см^{-1} , согласно работе [7], могут быть отнесены к поглощению OH-групп в структуре. Поэтому можно считать, что вода в торитах имеет не только адсорбционный характер, но частично является гидроксильной.

¹ ИК-спектр был получен на двухлучевом спектрометре ИКС-14 в области 400—4000 см^{-1} . Образец для исследования был приготовлен при соотношении минерала и KBr, равном 1 : 100 и 1 : 50. Исследование и расшифровка спектров проведена аналитиком О. В. Щипановой.

Четкая структура полос поглощения валентных и деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдра свидетельствует о высокой степени кристалличности минерала и отсутствии у него метамиктности. Об этом же говорит наличие четко выраженной полосы поглощения 620 см^{-1} , отсутствующей обычно у метамиктных торитов и характерной для слаборадиоактивных цирконов и ортитов [6].

Четкая кристаллическая структура и отсутствие метамиктности при высоком содержании тория позволяет предполагать относительно небольшой абсолютный возраст минерала.

В результате микрохимического анализа образцов, обогащенных минералом, получены данные, приведенные в табл. 2.

Наличие в исследуемых образцах примесей не позволяет рассчитать химическую формулу минерала. Исключив влияние пирита и апатита, минералогически диагностируемых и легко поддающихся расчету по содержанию серы и фосфора, можно лишь приблизительно представить состав минерала и отдельных его разновидностей.

Обращает на себя внимание высокое содержание кремнезема, характерное для всех проб, наличие воды (до 6,7%), урана (0,7—1,8%) и редкоземельных элементов (1,2—2,98%). Железо присутствует в переменных количествах. Так, белая разновидность минерала (пробы Н-58-25 и 0-32бел.) практически не содержит железа; железо же, установленное анализом в этих пробах, обусловлено присутствием пирита. В пробах, в которых преобладает бурая разновидность минерала (пробы 0-32, 0-32а), железо представлено пиритом лишь частично. Бурая окраска минерала, при отсутствии на его дебаграммах линий, принадлежащих минералам железа, а также результаты растворения пробы (табл. 3) позволяют считать, что железо входит в состав бурой разновидности минерала. Количество

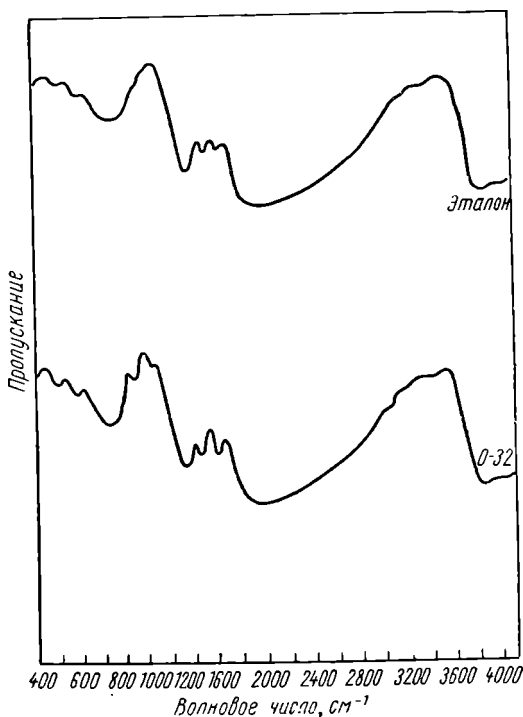


Рис. 5. ИК-спектры исследуемого минерала (проба 0-32) и эталонного торита (по М. В. Ахмановой).

Т а б л и ц а 2

Результаты частичного микрохимического анализа обогащенных ториевым минералом продуктов (аналитик Р. П. Ходжаева)

№ пробы	Состав проб	Содержание, %									
		Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	PbO	ZnO	MnO	BeO	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Н-58-25	Ториевый минерал и пирит (50%)	0,97	0,80	0,33	2,72	0,06	0,02	Не опр.	Не опр.	0,06	0,98
0-32	Ториевый минерал (бурый) и гидрослюда	0,52	2,04	1,269	4,05	0,15	0,38	0,23	0,45	Не опр.	4,5
0-32 бел.	Ториевый минерал (белый), гидрослюда (небольшое количество) и кварц	3,13	3,54	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
0-32а*	Ториевый минерал, апатит и пирит	Не опр.	Не опр.	2,22	11,36	—	—	—	—	—	1,74

№ пробы	Состав проб	Содержание, %												
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Th	U	РЗЭ	P ₂ O ₅	S _{общ}	S _{сульфат}	CO ₂	H ₂ O		п.п.п. (1000°С)	Th/U
											110°С	300°С		
Н-58-25	Ториевый минерал и пирит (50%) .	24,96	18,96	11,0	0,7	0,72	Не опр.	29,07	0,3	Не опр.	2,0	1,3	6,6	16
0-32	Ториевый минерал (бурый) и гидрослюда	17,6	21,9	26,0	1,8	Неопр.	0,22	2,1	0,859	3,0	1,37	1,42	10,81	15
0-32 бел.	Ториевый минерал (белый), гидрослюда (небольшое количество) и кварц	2,4	37,1	23,3	Не опр.	Неопр.	Неопр.	3,0	Не опр.	Не опр.	Неопр.	Неопр.	12,56	Неопр.
0-32а*	Ториевый минерал, апатит и пирит	24,38	17,2	12,2	0,7	2,98	7,86	10,46	Не опр.	0,19	3,1	3,6	17,10	17

* Аналитик И. И. Злобина.

этого железа из-за возможного загрязнения образца гидроокислами железа пока не может быть точно определено. Не представляется также возможным на основании имеющихся данных уточнить количество входящего в состав минерала SiO_2 , поскольку не исключено загрязнение образца кварцем и гидрослюдой.

Т а б л и ц а 3

Результаты стадийного растворения пробы 0-32а

Минерал	Раствор	Выход в раствор, % к навеске		
		Th	Fe_2O_3	SiO_2
Проба 0-32а, непрокаленная	5%-ная HCl	0,38	4,58	3,51
	10%-ная HCl	0,80	7,34	5,80
	10%-ная HCl + 2 капли HF	10,64	9,5	6,5
	20%-ная HCl + 2 капли HF	10,70	9,5	6,5
	5%-ная HCl	0,07	0,67	0,4
Проба 0-32а, прокаленная при 1000°C	10%-ная HCl	0,15	1,56	0,35
	10%-ная HCl + 2 капли HF	1,15	1,70	Не опр.
	То же	—	0,55	—
Пирит непрокаленный	»	—	4,55	—

Совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что исследуемый минерал представляет собой колломорфную разновидность ураноторита с относительно невысоким содержанием урана ($\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 15 \div 17$) и с переменным количеством железа. Безжелезистая разность соответствует ураноториту, бурая железистая разность — ферриураноториту. Для минерала характерно наличие редких земель, изоморфно замещающих торий, а также примеси некоторых элементов, которые обычны для торитов, образовавшихся из коллоидных растворов.

Обнаруженная в минерале вода имеет различную природу. Вода, удаляющаяся при $20\text{--}200^\circ\text{C}$, по мнению Ц. Л. Амбарцумян, проводившей термическое исследование минерала, является гигроскопически цеолитной; вода, удаляющаяся при $700\text{--}900^\circ\text{C}$ (установленная термически и при помощи ИКС в количестве до 4,9%), имеет гидроксильный характер.

В химически выделенном из образца Н-58-25 концентрате тория и редких земель рентгено-спектральным анализом установлено наличие следующих элементов: Th (основа); 0,8% Ce; 0,3% La; 0,9% Nd; 0,2% Pr; 1,2% Dy; 0,15% Gd; 0,07% Er; 0,04% Ho; 0,4% Sm; 0,9% Y. Характерно большое разнообразие редкоземельных элементов при общем заметном преобладании элементов цериевой подгруппы. Соотношение элементов цериевой подгруппы выражается формулой $\text{Nd} > \text{Ce} > \text{La} > \text{Pr}$, что резко отличает

данный минерал от известных ториевых минералов, в которых соотношение элементов следующее: $Ce > La > Nd > Pr$. Отношения между отдельными элементами выражаются величинами:

$$Ce/La = 2,66; \quad Nd/Pr = 4,5; \quad Sm/Er = 5,9,$$

что также резко отличается от отношений, характерных для гранитоидов и содержащихся в них акцессорных минералов.

Спектральным анализом в составе обогащенных ториевым минералом продуктов установлено наличие до 0,001 % Be; до 0,01 % As; 0,3—1,0 % Zr; 0,3—1,0 % Pb; 0,001—0,1 % Bi; 0,003—0,1 % Ni; 0,001—0,01 % Co; 0,001—0,3 % Ti; 0,001—0,01 % Mo; 0,003—0,03 % Zp.

В целях дальнейшего изучения минерала было проведено стадийное растворение¹ обогащенной ураноторитом пробы 0-32а (см. табл. 3).

Результаты исследования показали, что минерал довольно слабо растворялся в 5—10 %-ной HCl. Добавление к 10 %-ной HCl нескольких капель HF приводит к почти полному растворению минерала. После прокаливания растворимость минерала резко снижается. Проведенный параллельно опыт с растворением пирита показал, что имеющийся в пробе в качестве механической примеси пирит практически не влияет на выход железа, которое поступает в раствор в основном за счет растворения ферриураноторита и примесей гидроокислов железа.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что повышенные концентрации тория в девонских песчаниках обусловлены проявлением в них ториевой минерализации, представленной ториевым минералом из группы ураноторита. Генезис ториевого оруденения окончательно не установлен, однако имеющиеся данные (характер выделений ураноторита, его ассоциация с апатитом, гематитом и гидрослюдами и пр.) позволяют с уверенностью говорить о его эпигенетическом характере. По поводу источников и природы растворов можно лишь предполагать, что это были термальные щелочные воды, обогащенные SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O и торием. По-видимому, растворы были коллоидными, чем и объясняется коллоидный характер выделений ураноторита, наличие в составе минерала заметных количеств воды и примесей (Al_2O_3 , K_2O , MgO и пр.), свойственных коллоидным минералам. Тесная ассоциация ураноторита с гидрослюдами и окислами железа и марганца может быть обусловлена совместной коагуляцией положительно заряженных Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 - и отрицательно заряженных $ThSiO_4$ -коллоидных частиц при достижении ими соответствующей концентрации [8], что вполне согласуется с существующими представлениями о первич-

¹ Растворение проводили в HCl различной концентрации при нагревании. Для ускорения реакции в раствор добавляли 1-2 капли HF. Для предотвращения коагуляции растворимой SiO_2 добавляли раствор клея. Исследование выполнено аналитиком И. И. Злобиной.

ной коллоидальной природе силикатов тория в гидротермальных образованиях.

Источником тория могли явиться акцессорные минералы осадочных пород и залегающих в их основании гранитов, из которых торий выщелачивался проходящими через них водами. Не исключена возможность привноса тория гидротермальными растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керр П. Ф. В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 119.
2. Twenhoffle, Buck. Geology of thorium deposits in the U. S., U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 300, 1956.
3. Лукьянов В. Ф. и др. «Заводск. лаборатория», 25, 1155 (1959).
4. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
5. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. «Геохимия», № 5, 401 (1961).
6. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. Тр. минерал. музея им. А. Е. Ферсмана. Вып. 14. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3.
7. F r o n d e l C. Amer. Mineralogist, 38, 1007 (1953).
8. Туровский С. Д. Зап. Кирг. отд. Всесоюзн. минерал. об-ва. Вып. 1. М., Изд-во АН КиргССР, 1959.

О НОВЫХ НАХОДКАХ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УРАН, ТОРИЙ, НИОБИЙ И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

В. С. КАРПЕНКО, Н. Г. НАЗАРЕНКО, О. В. ЩИПАНОВА

В статье приводятся некоторые результаты минералогического изучения радиоактивных и редкоземельных минералов, обнаруженных в последние годы на одном из месторождений в СССР.

Месторождение приурочено к дайке щелочных пород, залегающей в контакте с массивом змеевиков. Петрографический состав слагающих дайку пород характеризуется большой неоднородностью. В количественном отношении преобладают биотитовые сиениты. Им подчинены эгирин-авгитовые и амфиболовые разности, которые связаны друг с другом и с биотитовыми сиенитами постепенными переходами. Широким развитием пользуются аплитовидные породы, которые по минералогическому составу должны быть отнесены к плагиоаплитам. Иногда последние образуют четко ограниченные жилородные тела, но более часто имеют характер неправильных пятен с неясными контурами. Образование плагиоаплитов некоторыми рассматривается как результат метасоматического замещения калиевого полевого шпата сиенитов альбит-олигоклазом и кварцем. К участкам наибольшего развития плагиоаплитов часто локально приурочены проявления своеобразной урано-ториевой минерализации.

Специфической особенностью месторождения является отсутствие ясно различимых форм концентрации рудных минералов. Последние обычно распределяются во вмещающих породах в виде мелкозернистой вкрапленности, причем границы минерализованных зон весьма расплывчаты. В более редких случаях рудная минерализация приурочивается к тонким ветвящимся трещинкам в сиенитах.

Можно отметить предпочтительное развитие рудной минерализации в приконтактных зонах дайки щелочных пород с частичной локализацией рудных минералов во вмещающих дайку амфиболитах и змеевиках. В последнем случае вмещающие породы несут следы довольно интенсивных околорудных изменений, выражающихся в развитии зон тремолита, талька и биотита, часто вермикулитизированного. Околорудные изменения в сиенитах практически отсутствуют.

Состав минерализованных зон не отличается большим разнообразием, и список составляющих их минералов сравнительно невелик.

Наиболее часто из рудных минералов встречаются торит и торогуммит, монацит, пирит, магнетит; из нерудных — полевые шпаты, кварц, щелочные амфиболы, эгирин-авгит, биотит, сфен, апатит, барит, ферримонтмориллонит, гидроокислы марганца, тальк, вермикулит.

К более редким относятся минералы типа пирохлора, ильменит, рутил, ильменорутил, циркон, гранат, эпидот, бастнезит, цеолиты.

Ниже приводится краткое описание таких сравнительно редких минералов, как минералы группы торита, пирохлора и монацит.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ТОРИТА

Среди исследованных минералов этой группы можно выделить несколько разновидностей, общей особенностью которых является явно вторичный характер и высокое содержание в их составе воды.

По этим признакам их следует в соответствии с классификацией Фронделя [1, 2] отнести к торогуммитами, выделив среди них собственно торогуммиты, отличающиеся от торита лишь значительным содержанием воды (гидроториты), фосфоторогуммиты, обогащенные одновременно водой и фосфором (гидроауэрлиты) и железистые фосфоторогуммиты¹, богатые железом, фосфором и водой. Выделение подобных разновидностей носит условный характер, как в связи с большой неопределенностью терминологии, используемой для группы разнообразных силикатов тория, так и в связи с существованием постепенных переходов между отдельными представителями и тесной ассоциацией их в природных условиях. Из перечисленных выше минералов наиболее распространены фосфорсодержащие торогуммиты.

Установить четкую границу между отдельными разновидностями без химического анализа трудно. Так, фосфоторогуммит, характеризующийся обычно светло-желтой окраской полупрозрачных кристаллов, может быть спутан со светлым торитом, и в то же время известны темноокрашенные торогуммиты, которые трудно отличить от таких же темных железистых фосфоторогуммитов. Окраска бывает неоднородной, и в пределах одного зерна можно видеть все переходы от темно-бурого до светло-желтого и зеленовато-желтого цветов. При этом замечено, что светлые разности развиваются за счет темных². Исключение составляют периферические зоны некоторых кристаллов фосфоторогуммита, окрашенные окислами железа в темно-бурый цвет. Появление такой окраски связано с гипергенными процессами.

Минералы группы торита встречаются обычны в хорошо образованных кристаллах или сростках и значительно реже в виде зернистых агрегатов. Призматические кристаллы имеют размеры

¹ Для не содержащих фосфора железистых торогуммитов А. Г. Жабин и М. Е. Казакова [3] предложили название ферритогуммит.

² По наблюдениям Джорджа [4], светлая окраска торита появляется при его гидратации.

0,5—2 мм, редко достигают 8—10 мм; они характеризуются бедностью кристаллографических форм. Обычно хорошо развиты грани призмы и пирамиды (рис. 1 и 2).

Поверхность граней шероховатая благодаря наличию землистых бурых или грязно-желтых корочек.

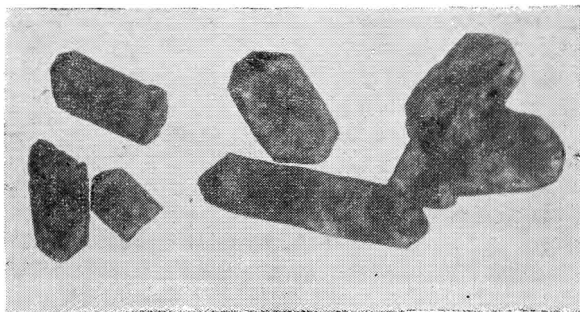


Рис. 1. Кристаллы торита и их сростки ($\times 5$).

Все разновидности легко разлагаются в соляной кислоте с выделением белого студенистого осадка. Прокаленные образцы разлагаются с трудом и неполностью.

Минералы весьма хрупкие; твердость их около 4; спайность неясная. Плотность колеблется в пределах 3,9—4,6 (наиболее низкие цифры относятся к фосфоторогуммиту). После прокаливания она повышается.

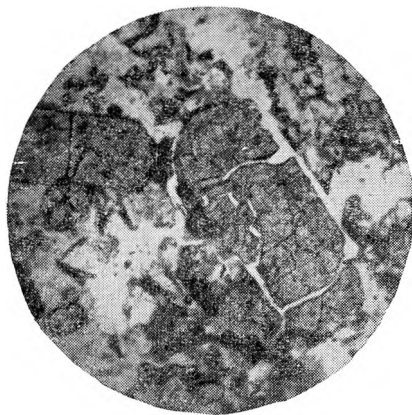


Рис. 2. Идиоморфные кристаллы торогуммита в биотитовом сиените (микрофото прозрачного шлифа без анализатора; $\times 60$).

Светопреомление исследованных разновидностей обнаруживает значительные колебания, причем в большинстве случаев его величина заметно ниже цифр, приводимых в справочниках (1,628—1,688). После прокаливания показатель преломления повышается.

Минералы группы торита находятся в метамиктном состоянии и под микроскопом кажутся изотропными, хотя в некоторых зернах видны анизотропные участки с низким двупреломлением.

Метамиктный характер изученных минералов подтверждается рентгено-структурными данными. На дебаеграммах большей части непрокаленных образцов линии отсутствуют. Исключение составляет лишь темно-бурый торогуммит, дающий небольшое число

слабых диффузных линий, принадлежащих тетрагональной фазе — ториту (табл. 1). После прокаливания при 900° С в течение 1 ч линии торита усиливаются, число их увеличивается и дополнительно появляются четкие линии кубической фазы — ThO₂.

Таблица 1

Результаты рентгенометрических исследований торогуммита*

№ линии	Бурый торогуммит (обр. № 129)				Торианит [10]		Торит [3]	
	непрокаленный		прокаленный (900°С)		I	d/n	I	d/n
	I	d/n	I	d/n				
1	—	—	4	4,72	—	—	9	4,59
2	—	—	6	3,56	5	3,54	10	3,56
3	—	—	6	3,21	10	3,21	—	—
4	—	—	2	3,17	3	3,17	—	—
5	—	—	3	2,88	—	—	4	2,84
6	—	—	2	2,78	7	2,77	—	—
7	2	2,66	4	2,68	—	—	6	2,68
8	1	2,20	2	2,22	—	—	4	2,22
9	—	—	2	2,16	5	2,16	—	—
10	2	2,03	2	2,03	—	—	4	2,02
11	—	—	6	1,983	10	1,964	—	—
12	4	1,83	6	1,844	6	1,846	10	1,834
13	—	—	6	1,688	10	1,675	—	—
14	—	—	2	1,600	6	1,603	—	—
15	1	1,58	1	1,587	—	—	4	1,592
16	1	1,49	1	1,488	—	—	4	1,482
17	—	—	1	1,456	—	—	4	1,444
18	—	—	10. ш.	1,398	4	1,392	—	—
19	1	1,34	2	1,340	—	—	4	1,330
20	—	—	6	1,281	8	1,277	2	1,267
21	—	—	5	1,247	7	1,244	—	—
22	1	1,19	6	1,184	7	1,182	4	1,172
23	—	—	6	1,141	7	1,136	1	1,130
24	—	—	4	1,122	—	—	2	1,113
25	—	—	6	1,070	8	1,076	—	—

* Съемку производили в аппарате УРС-60 с Fe-антикатодом без фильтра в камере диаметром 57,3 мм. Режим съемки: 30 кв, 3 ма, 3 ч.

Светлый, богатый фосфором торогуммит полностью рентгеноаморфен. После прокаливания (при тех же условиях) он приобретает кристаллическое строение, отличное, однако, от строения прокаленного бурого торогуммита. Здесь возникает моноклинная фаза, близкая описанному Пабстом [5] моноклинному силикату тория хаттониту. Кубическая фаза ThO₂ также хорошо выражена, а тетрагональная не обнаружена (табл. 2).

Появление тетрагональной, кубической и моноклинной фаз при прокаливании метамиктных торитов отмечалось многими авторами [1—3, 6—9]. Одновременно указывалось, что возникновение той или иной из них определяется многими факторами: составом, сте-

Результаты рентгенометрических исследований фосфотороуммита

№ линии	Фосфотороуммит (обр. № 214)		Торианит [10]		Хаттонит [5]		Торит [3]	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	—	—	—	3	5,29	—	—
—	—	—	—	—	5	4,71	9	4,69
1	1	4,20	—	—	6	4,23	—	—
—	—	—	—	—	4	4,08	—	—
2	2	3,52	3	3,54	4	3,53	10	3,56
—	—	—	—	—	6	3,29	—	—
3	6	3,20	10	3,21	—	—	—	—
4	3	3,08	1	3,08	8	3,09	—	—
5	1	2,97	—	—	3	2,98	—	—
6	2	2,89	—	—	7	2,89	7	2,84
7	2	2,75	8	2,776	—	—	—	—
—	—	—	—	—	3	2,65	—	—
8	1	2,42	—	—	3	2,48	5	2,52
—	—	—	—	—	4	2,19	0,5	2,22
9	2	2,16	3	2,163	—	—	—	—
—	—	—	—	—	2	2,156	—	—
10	2	2,12	—	—	3	2,11	—	—
—	—	—	—	—	—	—	5	2,01
11	6	1,965	10	1,964	—	—	—	—
12	2	1,94	—	—	4	1,953	—	—
—	—	—	—	—	3	1,893	6	1,89
13	2	1,85	4	1,846	2	1,857	10	1,84
—	—	—	—	—	2	1,810	—	—
—	—	—	—	—	2	1,784	5	1,787
14	2	1,73	—	—	4 ш.	1,749	6	1,749
—	—	—	—	—	2	1,692	3	1,672
15	6	1,675	10	1,675	—	—	—	—
16	1	1,64	—	—	2	1,646	—	—
17	1	1,605	4	1,603	3	1,603	5	1,599
18	1	1,528	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	6	1,486
19	1	1,447	—	—	—	—	7	1,438
20	1	1,391	2	1,392	—	—	6	1,396
—	—	—	2	1,374	—	—	—	—
21	1	1,320	—	—	—	—	8	1,336
22	6	1,276	8	1,227	—	—	7	1,282
23	5	1,244	6	1,244	—	—	—	—
24	1	1,220	—	—	—	—	—	—
25	1	1,180	2	1,182	—	—	7	1,82
—	—	—	—	—	—	—	1	1,168
26	6	1,136	6	1,137	—	—	3	1,145
27	1	1,088	—	—	—	—	7	1,123
—	—	—	—	—	0,5	1,059	—	—
28	8	1,074	6 ш.	1,072	—	—	0,5	1,059
29	2 ш.	1,037	—	—	0,5	1,049	—	—
—	—	—	—	—	0,5	1,016	—	—

пенью метамиктности, условиями нагревания и пр. В нашем случае, когда исследовались образцы, прокаленные в одних и тех же условиях, можно с уверенностью говорить о восстановлении тетрагональной кристаллической структуры в торогуммитах. Моноклинная фаза возникает при прокаливании фосфорсодержащих разновидностей, отличающихся большей степенью разрушенности кристаллической структуры. Характер решетки минерала до ее разрушения остается невыясненным.

Из табл. 2 видно, что дебаграмма фосфоторогуммита более близка дебаграмме моноклинной фазы — хуттонита, чем тетрагональной — торита. На это указывают линии № 4, 5, 10, 12, 13, 16, характерные только для хуттонита.

Термический анализ минералов, проведенный Ц. Л. Амбарцумян, подтверждает представление об их метамиктности. На кривых нагревания (рис. 3) виден четко выраженный экзотермический пик, соответствующий моменту перехода метамиктного минерала в кристаллическое состояние. Этот переход совершается при температурах 770—800° С.

Эндотермический эффект, выраженный на кривых четким минимумом (при температуре 160—200° С), очевидно, обусловлен выделением адсорбционной воды. Резкость эффекта зависит от высокого содержания воды в анализируемом материале.

Дополнительное представление о характере воды дают кривые потери веса (рис. 4). По характеру кривых можно судить о том, что

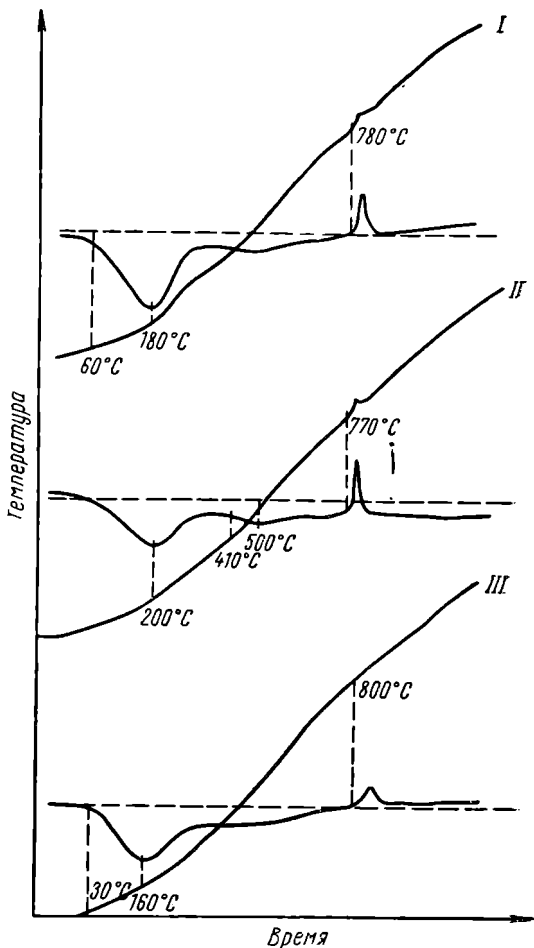


Рис. 3. Кривые нагревания минералов из группы торита:

I — обр. № 129 (торогуммит); II — обр. № 214 (фосфоторогуммит); III — обр. № 3354 (железистый фосфоторогуммит).

более 50% воды в минералах принадлежит к адсорбционному типу и выделяется до 200° С. Значительное количество воды выделяется в интервале температур от 200 до 700—800° С, т. е. вплоть до момента рекристаллизации метамиктного вещества.

Потеря в весе фосфоторогуммита (обр. № 214, см. рис. 4) в интервале 800—900° С связана, по-видимому, с выделением фтора и фосфора. Что касается формы вхождения высокотемпературной воды

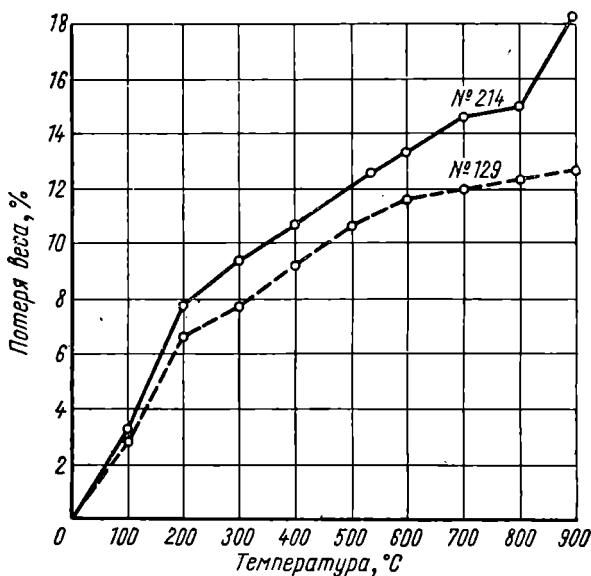


Рис. 4. Кривые потери в весе торогуммита (обр. № 129) и фосфоторогуммита (обр. № 214).

в минералы группы торита и циркона, то она до сих пор недостаточно ясна. Некоторые исследователи [2, 11] относят ее к гидроксильному типу, тогда как другие [12] отрицают присутствие группы OH^- в метамиктных минералах.

Для решения этого вопроса особое значение приобретают исследования с помощью инфракрасной спектроскопии. Анализ ИК-спектров некоторых образцов метамиктных торитов позволил Фрондель и Коллетт [13] прийти к выводу о наличии OH^- -группы в этих минералах, что совпадает и с нашими наблюдениями.

ИК-спектры для наших образцов были получены на двухлучевых инфракрасных спектрометрах ИКС-14 и UR-10 в области спектра 400—4000 см^{-1} . Образцы для исследования были приготовлены методом прессования с бромистым калием при соотношении минерала и KBr 1 : 50 и 1 : 100.

По ИК-спектрам предполагалось исследовать степень метамиктности и форму нахождения воды в структуре торитов.

Из литературных данных известно влияние метамиктного распада на характер ИК-спектров.

В статье М. В. Ахмановой [14] приведен перечень работ по исследованию при помощи ИК-спектра метамиктного распада мине-

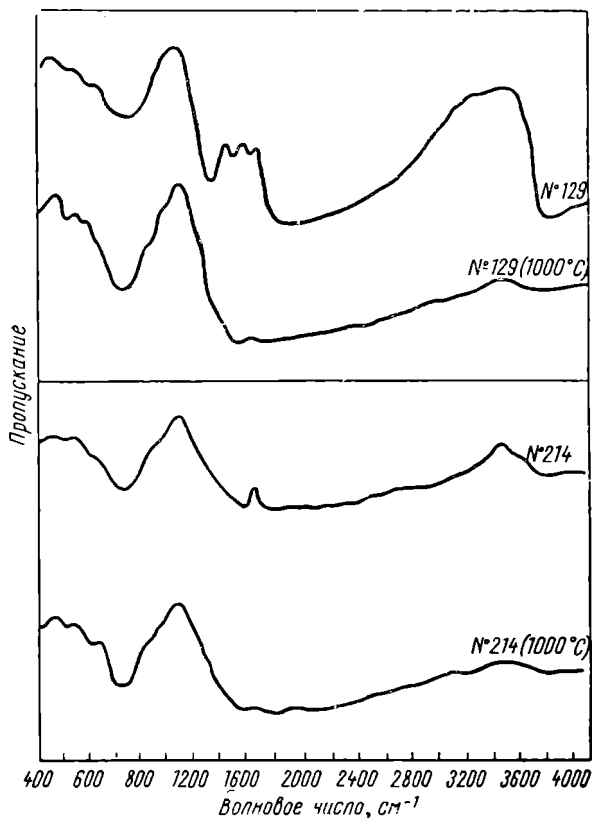


Рис. 5. ИК-спектры торогуммита (обр. № 129) и фосфоторогуммита (обр. № 214).

ралов класса силикатов. В этой же работе помещены данные по исследованию торитов и сделан вывод об адсорбционном характере воды в продуктах их метамиктного распада.

В ИК-спектрах исследованных нами образцов имеются следующие полосы поглощения:

Образец № 129 (торогуммит)

450, 540, 620, 800, 880, 950, 1030, 1100, 1410, 1555, 1640 и 3100—3600 см^{-1} .

Образец № 214 (фосфоторогуммит)

475, 540, 640, 800, 850, 960, 1100, 1650 и 3350—3600 см^{-1} .

ИК-спектры обоих образцов (рис. 5 и 6) характеризуются двумя широкими полосами поглощения в области валентных и деформационных колебаний SiO_4^{4-} -группы (табл. 3).

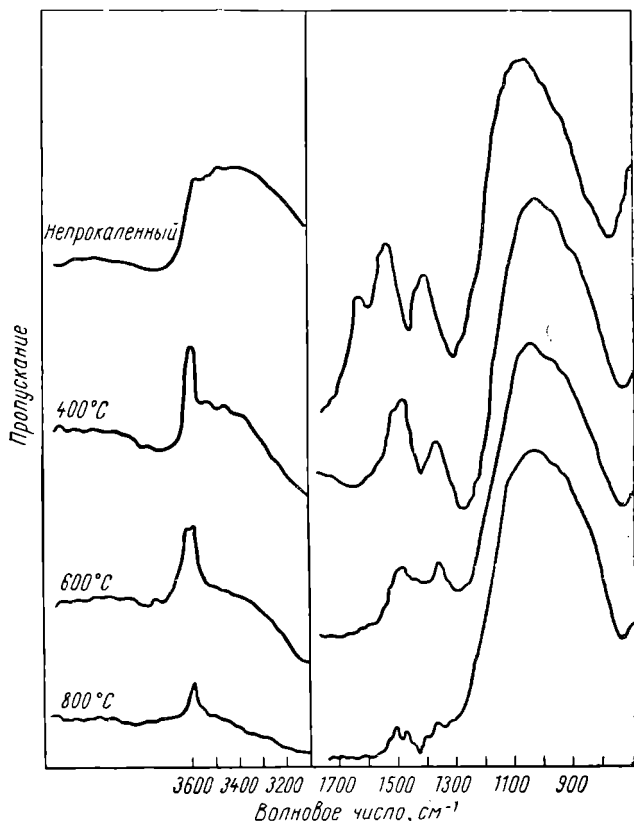


Рис. 6. ИК-спектры торогуммита, прокаленного при разных температурах.

В спектрах образцов, прокаленных при 1000°C , наблюдаются следующие полосы поглощения.

Образец № 129

465, 540, 590, 800, 860, 960, 1100 см^{-1} .

Образец № 214

470, 590, 625, 800, 870, 960, 1100 см^{-1} .

При прокаливании минералы восстанавливают кристаллическую решетку и полосы поглощения в ИК-спектре имеют более четко выраженную структуру.

Изучение ИК-спектров образцов исследованных торитов позволяет сделать вывод, что оба образца метамиктны. Степень мета-

Полосы поглощения, см^{-1}

Обр. № 129 (торогуммит)	Обр. № 214 (фосфоторогуммит)	Форма колебаний
450 540 620	475 540 640	Деформационные
880 950 1030	850 950 1100	Валентные

миктности у обр. № 214 выражена сильнее, так как его полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний более широкие, расплывчатые и имеют меньшую интенсивность. Максимум поглощения сдвигается к 1100 см^{-1} . Присутствие воды установлено по полосам поглощения 1650 и 3100 см^{-1} . В спектре обр. № 129 кроме этих полос имеются полосы поглощения 1410 и 1555 см^{-1} . Полоса 1410 см^{-1} , согласно данным работы [15], может быть отнесена к деформационным колебаниям OH^- -группы в силикатах.

Для уточнения характера воды нами было проведено исследование образцов торогуммита, прокаленных при 400 , 600 и 800°C . ИК-спектры этих образцов приведены на рис. 6.

В ИК-спектре образца, прокаленного при 400°C , полоса при $3100\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ значительно уменьшает свою интенсивность. Наиболее интенсивным остается максимум при 3600 см^{-1} .

У образцов, прокаленных при 600 и 800°C , эта полоса исчезает, за исключением узкого максимума при 3600 см^{-1} , который остается еще интенсивным и у образца, прокаленного при 800°C . Эта полоса обусловлена колебанием OH^- -группы.

Наличие полос при 1410 и 3600 см^{-1} дает основание считать, что в структуре исследуемого образца торита имеются OH^- -группы.

Таким образом, вода в торогуммите (обр. № 129) носит не только абсорбционный характер, часть ее находится в виде OH^- -группировок, связанных со структурой минерала.

Для фосфоторогуммита (обр. № 214) наличие воды подтверждается полосами поглощения 1650 и $3350\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$, вода полностью удаляется при прокаливании и носит только абсорбционный характер.

В спектрах образцов присутствуют полосы поглощения 800 и 1100 см^{-1} , которые, вероятно, принадлежат кварцу SiO_2 .

У обр. № 129 эти полосы видны более отчетливо, а у обр. № 214 полоса 1100 см^{-1} перекрывается основной полосой поглощения.

Наличие SiO_2 в образцах свидетельствует о большой степени метамиктности и разрушенности исследованных минералов.

Данные ИК-спектроскопии совпадают с данными, полученными другими методами (см. выше) и указывающими на значительно более высокую степень метамиктного распада фосфорсодержащих разновидностей торогуммита. Отсутствие образцов неизмененного торита не позволяет решить вопрос о существовании воды гидроксильного типа в первичном минерале. Несомненно, однако, что на конечных ста-

дях распада кристаллической решетки OH^- -группа также не сохраняется.

Химический состав изученных разновидностей приведен в табл. 4. Спектральным анализом установлено присутствие незначительных количеств марганца и алюминия (0,05—0,1%) и циркония, титана, магния, бария и свинца (0,05%). Такие элементы, как ниобий, тантал, фольфрам, олово, висмут, сурьма, молибден, ванадий и хром, не обнаружены. Редкоземельные элементы относятся к группе церия. Иттрий обнаружен лишь в обр. № 214 (0,05—0,1%).

Т а б л и ц а 4

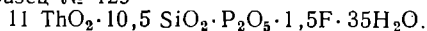
Результаты химического анализа минералов группы торита

Компонент	Торогуммит (обр. № 129)		Фосфоторо- гуммит (обр. № 214)		Железистый фосфоторо- гуммит (обр. № 3354)		Фосфоторо- гуммит (обр. № 3371)
	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	
ThO_2	57,20	217	53,76	204	54,88	208	52,02
UO_2	0,52	2	0,15	—	0,45	2	—
UO_3	5,20	18	3,05	11	1,30	5	2,25
$(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$	0,20	1	5,12	15	4,02	12	2,07
Fe_2O_3	2,85	17	3,20	20	5,76	36	2,60
CaO	He опр.	—	0,44	8	0,66	12	1,1
TiO_2	0,22	3	—	—	—	—	He опр.
P_2O_5	14,43	240	4,28	72	5,52	92	9,55
F	3,18	23	10,97	77	10,02	70	7,91
$\text{H}_2\text{O}^{110^\circ}$	0,67	36	0,63	35	0,74	39	He опр.
H_2O —	3,00	805	3,80	1008	7,50	928	8,95
п. п. п.	11,50		14,36		9,22		He опр.
Сумма	98,97	—	99,76	—	100,07	—	9,09
Поправка на $\text{F}_2=\text{O}$	0,33	—	0,31	—	0,37	—	95,54
Сумма с поправкой	98,64	—	99,45	—	99,70	—	—

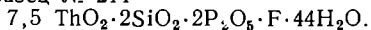
П р и м е ч а н и е. Анализы выполнены Р. Ф. Макаровой.

Соотношения окислов могут быть выражены следующими формулами:

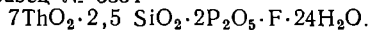
Образец № 129



Образец № 214



Образец № 3354



Вполне очевидно, что приведенные формулы имеют условный характер, так как в них отражен валовой химический состав анализированных проб без учета возможностей вхождения некоторых компонентов в виде сорбированных примесей, весьма характерных для метамиктных веществ. Однако они удобны в том отношении, что наглядно иллюстрируют большую изменчивость состава минералов рассматриваемой группы и отсутствие закономерностей в колебании содержаний тех или иных компонентов. Исключение составляют лишь SiO_2 и P_2O_5 . Увеличение содержания в минерале фосфора ведет к уменьшению количества кремнезема, и наоборот. Эта зависимость подтверждает известное представление о роли фосфора в торогуммитах, как о компоненте, замещающем кремний в решетке силиката.

Возникающие при таком замещении силикофосфаты описаны многими авторами [16, 17], и приведенные ими характеристики совпадают с описанием наших фосфоторогуммитов так же, как представления о вторичном характере подобных образований.

Наблюдения над взаимоотношениями отдельных разновидностей, встреченных на месторождении, а также парагенетические ассоциации каждой из них указывают на закономерную смену торогуммита светлоокрашенными фосфорсодержащими разновидностями. При этом бурый торогуммит встречается часто в ассоциации с танталониобатами и не встречается с апатитом и монацитом. Наоборот, для светлого фосфоторогуммита характерна тесная ассоциация с указанными выше фосфатами.

Торогуммит и минерал типа пирохлора образуют закономерно ориентированные сростки (рис. 7), напоминающие сростки циркона и пирохлора из Вишневых гор, для которых И. И. Шаfranовский [18] установил срастание по плоскости 111, соответствующей грани октаэдра пирохлора и грани тетрагональной дипирамиды циркона. Подобные взаимоотношения, а также неровный характер поверхности раздела между торогуммитом и пирохлором позволяют предположить одновременную кристаллизацию обоих минералов. Наблюдаются также близкие по характеру срастания торогуммита и циркона, но более обычны такие взаимоотношения, когда торогуммит обрастает кристаллы циркона, сохраняя кристаллографическую ориентировку последнего. Торогуммит, образующий такие «футляры», обычно обогащен фосфором и приближается по составу к фосфоторогуммиту.

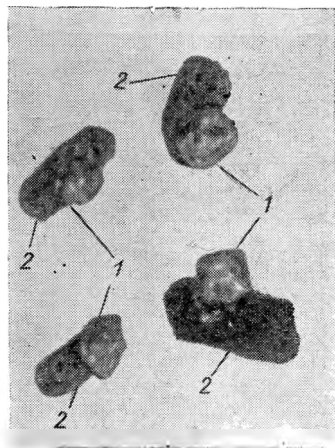


Рис. 7. Сростки кристаллов пирохлора (1) и фосфоторогуммита (2) ($\times 7$).

Светлый фосфоторогуммит в ассоциации с тантало-ниобатами не встречен, но он весьма характерен для зон развития монацита и апатита. Мелкие таблички монацита образуют как бы щетки и бугорчатые наросты на гранях кристаллов фосфоторогуммита и пирохлора (рис. 8) и относятся к близким по времени выделениям, хотя главная масса монацита кристаллизуется позднее. Вполне очевиден более поздний характер выделений другого фосфата — апатита. Его мелкие зерна не только покрывают кристаллы торогуммита с поверхности, но и проникают в них по трещинкам.

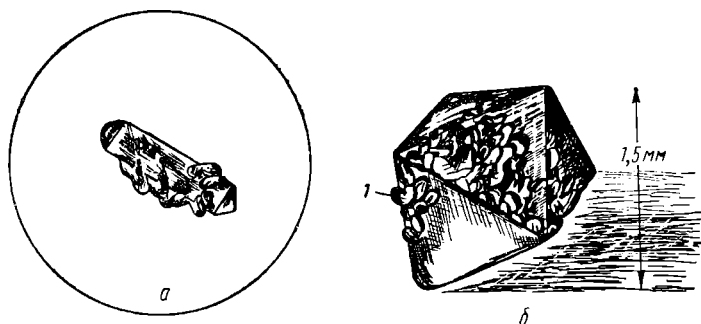


Рис. 8. Щетки табличек монацита (1) на кристаллах фосфоторогуммита (а) и пирохлора (б).

Наличие в ядерных частях кристаллов фосфоторогуммита темно-бурых участков малоизмененного торогуммита указывает на развитие фосфорсодержащих разностей за счет более ранних силикатов тория, причем время фосфатизации силикатов может быть связано с этапом отложения из растворов фосфата редкоземельных элементов — монацита. Отсюда можно заключить, что вторичные изменения минералов группы торита протекали в высокотемпературных условиях, соответствующих начальным стадиям гидротермального процесса.

Гипергенные изменения минералов группы торита выражаются в развитии на поверхности их кристаллов «рубашки» или «чехла» из землистых светлоокрашенных продуктов, пока не диагностированных, а также в замещении вещества кристалла бурыми окислами железа.

МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА

Этот минерал, называемый нами в дальнейшем просто пирохлор, имеет более ограниченное распространение. Он образует неправильные и гнездообразные скопления в жильных плагиогранитах и биотитовых сиенитах, где обычно присутствует и торогуммит.

В штуфах и шлифах часто хорошо видно, что зерна пирохлора образуют прожилкообразные скопления в плагиоклазе, кристалли-

зуюсь явно позднее (рис. 9). Размеры зерен колеблются в пределах 0,05—1 мм. Форма зерен близка изометрической.

По физическим свойствам можно выделить две разновидности пирохлора: темно-коричневую и светло-желтую, развивающуюся за счет темно-окрашенной. В количественном отношении преобладает темно-коричневая разновидность. После прокаливания коричневый пирохлор становится непрозрачным, темно-бурым. Желтый слегка светлеет.

Как светлый, так и темный минералы легко разлагаются при кипячении в серной кислоте. На прокаленные образцы кислоты

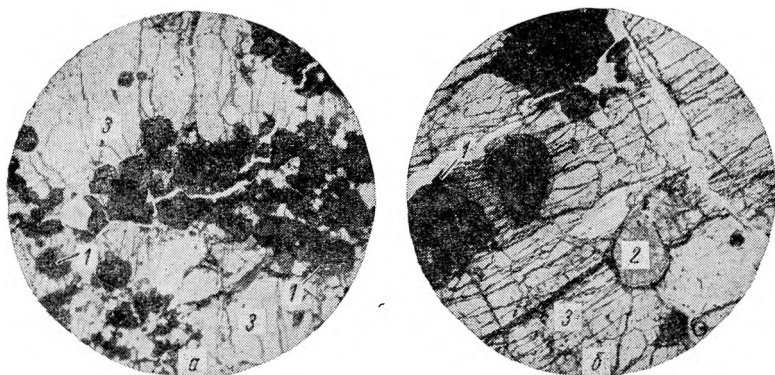


Рис. 9. Прожилкообразные скопления зерен пирохлора (1) и торогуммита (2) в полевом шпате (3) (микрофото прозрачного шлифа; без анализатора):

а — $\times 40$; б — $\times 60$.

почти не действуют (особенно на темно-коричневый). Обе разновидности отличаются прозрачностью, отсутствием спайности, раковистым изломом и стекляннным блеском. Твердость их 4,5—5. Плотность темно-коричневой разновидности 4,39; светло-желтой 3,69.

Темно-коричневый пирохлор в шлифе имеет буровато-желтую окраску, а желтый почти бесцветен (рис. 10). Показатель преломления обеих разновидностей очень высокий: у коричневой он лежит в пределах 1,9—2; у желтой — несколько ниже.

В тесной ассоциации с фосфоторогуммитом встречается еще одна разновидность пирохлора, для которой характерна октаэдрическая форма мелких (0,5—1,5 мм) кристаллов (см. рис. 7). Такой пирохлор в свежем состоянии не сохранился. Он замещен землистым агрегатом грязновато-кремового цвета. Агрегат этот очень мягкий, легко рассыпающийся при надавливании; под микроскопом непрозрачен и в отраженном свете кажется желтовато-белым.

Все разновидности пирохлора имеют метамиктный характер, и непрокаленные образцы оказываются полностью рентгеноаморфными. После прокаливании при 900° С возникает кубическая фаза,

**Результаты рентгенометрического анализа светло-бурого
тантало-ниобата и сравнение их с данными
для эвксенита и пироклора**

№ линии	Эвксенит [19]		Светло-бурый тантало- ниобат (обр. № 16)		Пироклор [22]	
	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	1	7,30	—	—	—	—
2	2	5,16	—	—	—	—
3	3	3,66	2	3,63	—	—
4	2	3,36	2	3,33	—	—
5	—	—	5	3,27	5	3,27
6	—	—	2	3,10	4	3,10
7	10	2,98	6	2,99	10	2,99
8	2	2,77	2	2,78	—	—
9	2	2,58	3	2,58	5	2,58
10	0,5	2,54	—	—	—	—
11	3	2,43	4	2,49	—	—
12	1	2,30	—	—	—	—
13	1	2,199	1	2,20	—	—
14	1	2,182	—	—	—	—
15	2	2,106	1	2,12	—	2,02
16	0,5	2,025	3	2,01	—	2,00
17	0,5	1,970	—	—	—	—
18	1	1,935	—	—	—	—
19	2	1,889	3	1,887	—	—
20	4	1,823	7	1,827	10	1,835
21	3	1,769	0,5	1,770	1	1,766
22	4	1,723	1	1,718	4	1,734
23	0,5	1,679	1	1,695	—	—
24	3	1,635	2	1,641	—	—
25	1	1,605	—	—	—	—
26	0,5	1,583	—	—	—	—
27	1	1,560	8	1,559	9	1,565
28	4	1,487	1	1,497	5	1,499
29	1	1,457	0,5	1,460	1	1,454
30	2	1,436	—	—	—	—
31	0,5	1,400	1	1,403	—	—
32	0,5	1,391	—	—	—	—
33	1	1,359	2	1,371	4	1,352
34	2	1,336	—	—	—	—
35	1	1,311	1	1,314	—	—
36	1	1,292	1	1,292	2	1,298
37	0,5	1,273	1	1,278	2	1,282
	0,25	1,256	1	1,251	—	—
	0,5	1,241	—	—	—	—
	2	1,222	—	—	—	—
	1	1,216	1	1,215	—	—
	1	1,203	—	—	—	—
	2	1,182	3	1,185	8	1,192
	2	1,173	1	1,175	—	—
	3	1,156	3	1,156	8	1,162

№ линии	Эвксенит [19]		Светло-бурый танталонинобат (обр. 16)		Пирохлор [22]	
	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
	0,5	1,143	—	—	—	—
	0,5	1,119	—	—	—	—
	1	1,110	—	—	—	—
	1	1,100	1	1,100	4	1,106
	0,5	1,091	1	1,089	4	1,091
	2	1,080	1	1,078	—	—
	—	—	2	1,055	7	1,059
	$a=5,520\text{Å}$				$a=10,39\text{Å}$	
	$b=14,57\text{Å}$					
	$c=5,166\text{Å}$					

близкая пирохлору, и большое число линий ромбической фазы (табл. 5). Устанавливается близкое сходство рентгенометрических данных для этой фазы с данными, полученными при расшифровке дебаеграмм эвксенита [19—21]. Интересно, что результаты Бермана [20], приведенные им для эвксенита, прокаленного (в воздухе) при 1200°C , включают параметры, относящиеся к кубической фазе, которую, однако, указанный автор не выделяет. При прокаливании обр. № 16 до 1100°C характер дебаеграммы не меняется, но линии становятся более тонкими и четкими, что связано с повышением степени кристалличности вещества.

По данным А. П. Калиты и А. В. Быковой [23], прокаленный танталбетафит также обнаруживает на дебаеграмме две фазы: кубическую (пирохлор) и ромбическую (эвксенит); но в отличие от нашего минерала ромбическая фаза выражена очень нечетко. Ее присутствие указанные авторы связывают с наличием в пробе микроскопических реликтов эвксенита, который, по их наблюдениям, замещается пирохлором. Смеси минералов подобного состава ранее рассматривались как отдельный минеральный вид — винкит [24], существование которого последними работами [23, 25] опровергнуто. Что касается нашего минерала, то, несмотря на структурное сходство

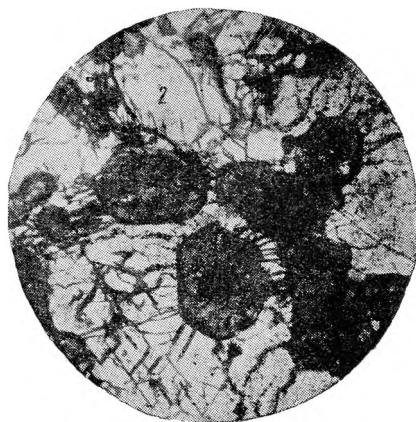


Рис. 10. Идиоморфные кристаллы пирохлора (1) в полевом шпате (2) (микрофото прозрачного шлифа; без анализатора; $\times 40$).

обр. № 16 с эксенитом, он не может быть отнесен к группе ромбических тантало-ниобатов, так как по химическому составу (низкое содержание суммы редких земель), а также по термической характеристике резко от них отличается. Появление ромбической фазы происходит подобно возникновению моноклинной и кубической — при нагревании многих метамиктных минералов из группы торита, а не за счет восстановления первоначальной структуры минерала.

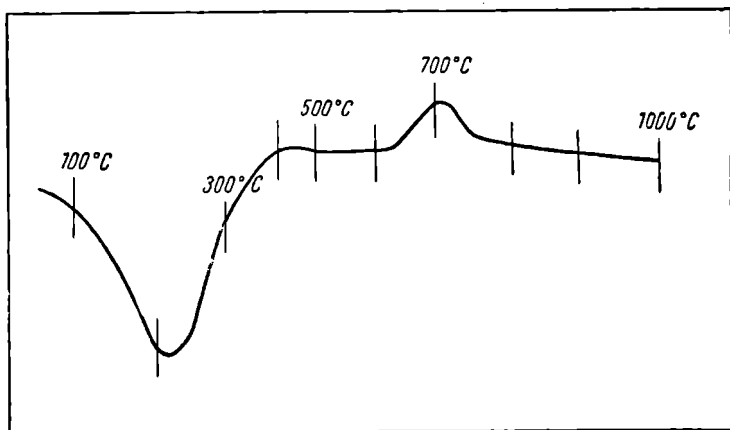


Рис. 11. Кривая нагревания минерала из группы пирохлора (обр. № 16).

Появление ромбической фазы при прокаливании смеси окислов (Nb_2O_5 , Y_2O_3 , 2TiO_2) описано А. И. Комковым [26]. Для смесей, не включающих редкоземельные элементы, такие примеры не известны.

Кривая нагревания темно-коричневой разновидности пирохлора имеет один резко выраженный эндотермический максимум при 200° С, отвечающий моменту выделения адсорбционной воды (рис. 11). Экзотермический максимум при 710° С соответствует переходу метамиктного вещества в кристаллическое состояние.

Кривая обезвоживания того же образца (рис. 12) указывает на присутствие в минерале, кроме адсорбционной, значительного количества более высокотемпературной воды, выделяющейся в интервале 200—600° С. Такую воду некоторые авторы [27] предлагают называть «водой метамиктных минералов» в отличие от высокотемпературной гидроксильной воды, присутствие которой в метамиктных тантало-ниобатах не установлено.

Используя данные тех же авторов [27], можно заключить, что по характеру кривых нагревания и обезвоживания, а также по химическому составу (табл. 6) наш минерал ближе всего стоит к минералам группы пирохлора. В связи с этим расчет формулы минерала произведен по типовой формуле $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ по схеме, отраженной в статье Л. С. Бородина и И. И. Назаренко [28]. При этом кремнезем из расчета исключен, так как вхождение кремния в решетку танта-

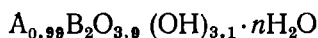
Химический состав минерала группы пирохлора

Компонент	Светло-бурый тантало-ниобат (обр. № 16)				Измененный пирохлор, вес. %
	вес. %	атомные количества катионов	число атомов катионов	валентность катионов	
ThO ₂	0,50	18	0,007	0,028	0,74
UO ₂	4,69	173	0,064	0,256	—
UO ₃	9,97	348	0,130	0,780	0,60
TR ₂ O ₃	3,07	180	0,067	0,201	1,22
PbO	0,75	34	0,013	0,026	—
CaO	6,76	1205	0,449	0,898	0,64
FeO	4,38	608	0,227	0,454	—
MnO	0,56	78	0,029	0,058	0,34
A	—	2644	0,986	2,704	} 35,00
Ta ₂ O ₅	4,73	262	0,098	0,490	
Nb ₂ O ₅	21,17	1592	0,596	2,630	—
TiO ₂	25,84	3234	1,208	4,832	32,00
Al ₂ O ₃	0,74	145	0,054	0,162	—
MgO	0,48	119	0,044	0,088	—
ZrO ₂	0,01	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	11,4
B	—	5352	2,00	8,202	—
H ₂ O ⁺	5,85	—	—	—	3,3
H ₂ O ⁻	5,15	—	—	—	4,4
SiO ₂	5,0	—	—	—	2,1
SnO ₂	0,13	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,06	—	—	—	0,20
(Na, K) ₂ O	—	—	—	—	9,80
Сумма	99,84	—	—	—	101,74
Плотность, г/см ³	5,13	—	—	—	4,4

ло-ниобата мало вероятно. Присутствие кремнезема характерно для метамиктных веществ [27, 29]. При расчете условно принято, что редкие земли представлены Ce₂O₃, так как, по данным рентгено-спектрального анализа, церий резко преобладает над лантаном, неодимом, самарием, гадолинием¹.

Химический состав измененного землистого пирохлора указывает на значительный вынос урана, редкоземельных элементов и обогащение щелочами, что характерно для продуктов изменения пирохлоров вообще [30, 32].

Вычисленная формула имеет вид



¹ Другие редкоземельные элементы не обнаружены, за исключением иттрия (0,1%). Чувствительность определения 0,05%.

или

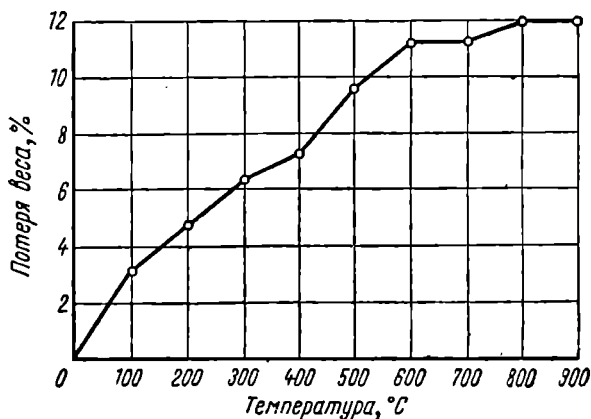
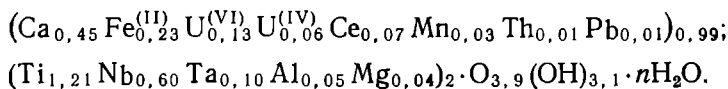


Рис. 12. Кривая потери веса минерала группы пирохлора.

МОНАЦИТ

Монацит — широко распространенный минерал. Его зерна размером 0,5—1 мм имеют вид плоских табличек как бы с оплавленными гранями. В некоторых случаях форма зерен монацита чрезвычайно неправильна.

Особенно своеобразной формой развития монацита являются тонкие шнурки из зерен в биотитовых, амфиболовых и тальковых

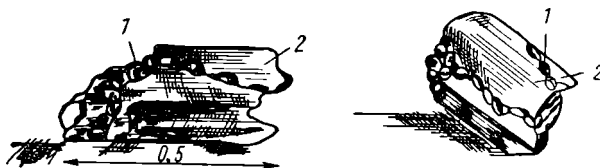


Рис. 13. Шнурки из зерен монацита (1) в амфиболе (2).

сланцах, встречающиеся в зоне контакта сиенитов. В таких породах шнурки из мелких зерен монацита секут кристаллы амфибола (рис. 13), протягиваются между листочками талька и сопровождаются обычно скоплениями окислов железа.

В случае полного вытеснения талька монацитом, агрегат мелких зерен последнего сохраняет полосчатую текстуру, унаследованную им от замещенной породы (рис. 14).

Так возникают своеобразные монацитовые сланцы, пропластки которых не превышают по мощности 0,5—1 см и по простираанию быстро выклиниваются.

Характерно, что монацит, развивающийся среди контакто-измененных вмещающих пород, не сопровождается другими рудными минералами, тогда как в сиенитах он тесно ассоциирует с минералами группы торита и пирокслом, являясь по отношению к ним явно более поздним (см. рис. 8).

Окраска монацита тусклая, бледно-желтая или более яркая, золотистая. Минерал электромагнитен, слабо растворяется в серной кислоте (при нагревании). Плотность 5,16—5,23. Под микроскопом бесцветен, обладает высоким двупреломлением; $N_g \approx 1,8$; $N_p = 1,76$. В сходящемся свете видна фигура двусного положительного кристалла с небольшим углом оптических осей.

Данные, полученные при расшифровке дебаеграмм монацита, приведены в табл. 7.

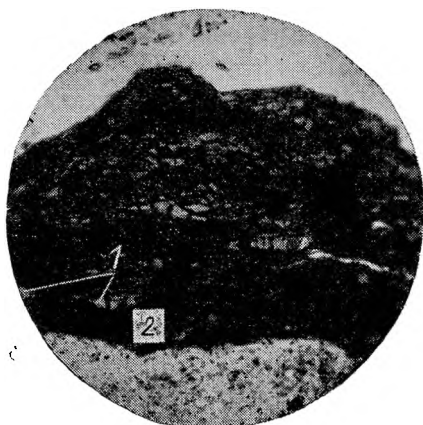


Рис. 14. Полосчатая текстура скопленений монацита в тальковом сланце (микрофото прозрачного шлифа; без анализатора; $\times 60$):

1 — монацит; 2 — гидроокислы железа.

Таблица 7

Результаты рентгенометрического анализа монацита

№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	1	4,72	13	2	2,35	25	1	1,657	37	3	1,238
2	1	4,16	14	4	2,20	26	1	1,631	38	1	1,220
3	1	3,53	15	3	2,14	27	1	1,611	39	1	1,193
4	1	3,43	16	1	2,06	28	2	1,581	40	2	1,172
5	3	3,30	17	2	1,975	29	2	1,541	41	2	1,163
6	1	3,20	18	1	1,954	30	1	1,475	42	1	1,152
7	6	3,12	19	1	1,902	31	2	1,378	43	1	1,126
8	1	2,99	20	3	1,874	32	1	1,364	44	2	1,104
9	4	2,88	21	1	1,799	33	1	1,343	45	2	1,089
10	1	2,71	22	2	1,773	34	1	1,334	46	1	1,073
11	1	2,62	23	2	1,750	35	2	1,282	47	1	1,066
12	2	2,44	24	4	1,698	36	1	1,250	48	1	1,050

Неполный химический анализ монацита дал следующие результаты (в %):

TR_2O_3 — 69,33	Fe_2O_3 — 0,43	$\text{H}_2\text{O}^{110^\circ}$ — 0,10
P_2O_5 — 25,1	ThO_2 — 0,95	п. п. п. — 0,20
SiO_2 — 1,5	U_3O_8 — 0,08	

Сумма 97,69%

По данным рентгено-спектрального анализа, редкоземельные элементы представлены церием, лантаном, неодимом, празеодимом, самарием. Установлено также присутствие иттрия, но в количестве не более 0,1 %. К элементам-примесям относят титан, медь, свинец, марганец, алюминий, а также следы тантала и ниобия.

Особенностью монацита является низкое содержание в нем тория, что казалось бы странным для района с высокой концентрацией этого элемента. Объяснить это, очевидно, можно лишь тем, что ко времени кристаллизации монацита торий в растворах был израсходован почти полностью при образовании ранее выделившегося торита. Отметим, что Е. И. Семенов [33] указывает на незначительное содержание тория в монацитах, связанных со щелочными гранитами и сиенитами.

Изложенные выше данные позволяют наметить основные стадии пневмато-гидротермального минералообразования, приведшие к возникновению минеральных парагенезисов, закономерно сменяющих друг друга. К наиболее ранней стадии относится кристаллизация таких минералов, как пирохлор, торит и циркон. Растворы были богаты ниобием, титаном, ураном и торием. В более позднюю стадию в составе растворов главное значение приобретают редкоземельные элементы и фосфор. Активное взаимодействие таких растворов с ранее выделившимися минералами привело к образованию соединений сложного и непостоянного состава типа торогуммита и фосфоторогуммита, псевдоморфно замещающих силикат тория — торит.

Четко устанавливается возрастание степени метамиктного распада по мере перехода от торогуммита к фосфоторогуммиту. Своеобразная фосфатизация силикатов сменяется выпадением фосфата редкоземельных элементов — монацита. Фосфат кальция — апатит — выделяется позднее, когда редкие земли в растворах иссякли.

Самые поздние стадии гидротермального минералообразования, к которым относится накопление в минерализованных зонах пирита, барита, позднего кварца, цеолитов и других минералов, здесь не рассматриваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frondel C. Amer. Mineralogist, **38**, 1007 (1953).
2. Frondel C. Geol. Surv. Bull., **1064**, 1 (1958).
3. Жабин А. Г., Казакова М. Е. «Докл. АН СССР», **134**, № 1, 164 (1960).

4. George D. R. Amer. Mineralogist, **36**, 129 (1951).
5. Pabst A. Amer. Mineralogist, **36**, 60 (1951).
6. Pabst A. Amer. Mineralogist, **36**, 557 (1951).
7. Семенов Е. И., Казакова М. Е. Тр. Ин-та минерал., геох. и кристаллохимии редких элементов АН СССР. Вып. 7. 1961, стр. 123.
8. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Weilin E., Nytenbogard W. Arkiv für min. och geol. Utgivet AV, 3, Hf. 3, 277 (1963).
10. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госатомиздат, 1961.
11. Костылева Е. Е. В сб. «Вопросы минерал, геох. и петрогр». М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 27.
12. Murnpton F. A., Roy R. Geoch. Cosmoch. Acta, **21**, 217 (1961).
13. Frondel C., Collette R. L. Amer. Mineralogist, **42**, 759 (1957).
14. Ахманова М. В., Леонова Л. Л. «Геохимия», № 5, 401 (1961).
15. Ахманова М. В. и др. «Геохимия», № 6, 581 (1963).
16. Филиппов М. С., Комплев Л. В. Тр. Радиового ин-та им. В. Г. Хлопина. Т. VIII. 1958, стр. 241.
17. Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 86, № 5, 1957, стр. 607—621.
18. Шафрановский И. И. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 67, Вып. 2, 1938, стр. 229.
19. Arpott R. Amer. Mineralogist, **35**, No. 5—6, 386 (1950).
20. Bergman J. Amer. Mineralogist, **40**, 805 (1955).
21. Соколова Е. П. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 88, Вып. 4, 1959, стр. 408.
22. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
23. Калита А. П., Быкова А. В. Тр. Ин-та минерал., геох. и кристаллохимии редких элементов АН СССР. Вып. 7, 1961, стр. 104—107.
24. Zokka L. Bull. Comm. geolog. Finl., No. 149 (1950).
25. Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956.
26. Комков А. И. «Докл. АН СССР», **126**, № 3, 641 (1959).
27. Амбарцумян Ц. Л. и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. М., Госатомиздат, 1961.
28. Бородин Л. С., Назаренко И. И. «Геохимия», № 4, 278 (1957).
29. Еськова Е. М., Назаренко И. И. Тр. Ин-та минерал., геох. и кристаллохимии редких элементов. Вып. 4, 1960, стр. 33.
30. Барсанов Г. П. «Докл. АН СССР», **49**, № 2, 136 (1945).
31. Барсанов Г. П. Тр. Минерал. музея АН СССР. Вып. 10, 1959, стр. 1.
32. Бонштедт-Куплетская Э. М. Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор. М., Изд-во АН СССР, 1951.
33. Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.

КОФФИНИТСОДЕРЖАЩИЕ АНТРАКСОЛИТЫ В УРАНОНОСНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИЛАХ

Ю. М. ДЫМКОВ, В. А. УСПЕНСКИЙ, Б. В. БРОДИН, Л. С. СОЛНЦЕВА

ВВЕДЕНИЕ

В рудных жилах, пегматитовых телах и различных осадочно-метаморфогенных месторождениях урана часто встречаются урансодержащие углеводороды неизвестного генезиса. Их относят к карбуранам [1], тухолитам [2] или, что, пожалуй, наиболее правильно, к урансодержащим твердым битумам¹ [3]. Последнее групповое название требует определения вида битума, т. е. его места в ряду нефти — асфальты — асфальтиты — кериты — антраксолиты [4], а также установления формы нахождения урана. Уран в подобного рода образованиях присутствует в виде включений уранинита, настурана, коффинита, а также гипотетических ураноорганических соединений. В целом урансодержащие углеводороды представляют собой смеси различных, зачастую разновременных минералов.

Предлагаемая статья посвящена исследованию коффинитсодержащих антраксолитов, распространенных в ураноносных жилах. В пределах рудных линз антраксолит и коффинит приводят к существенному изменению качества руд. Характеристика кальцито-антраксолитового метасоматоза в ураноносных жилах опубликована ранее [5].

В данной работе приведены результаты детального изучения минерального состава и генезиса антраксолитовых руд, представляющие интерес для решения некоторых общих вопросов генезиса гидротермальной урановой минерализации.

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ АНТРАКСОЛИТОВ В УРАНОНОСНЫХ ЖИЛАХ

Преимущественное выделение антраксолита в рудных жилах совместно с настураном обусловлено, помимо некоторых физико-химических факторов, структурным фактором — унаследованием участков повторного приоткрывания трещин, вмещающих рудные жилы. Кальцито-антраксолитовый комплекс минералов развива-

¹ Используются и другие названия: ураноносный асфальтит, углеводород, уголь, углерод [2], а также урансодержащий углеводород, уранинит — углеводородный комплекс, карбоцер [1].

ется вдоль трещин и зон дробления жильных карбонатов, метасоматически замещая кальцит и настуран. Разрастаясь на месте

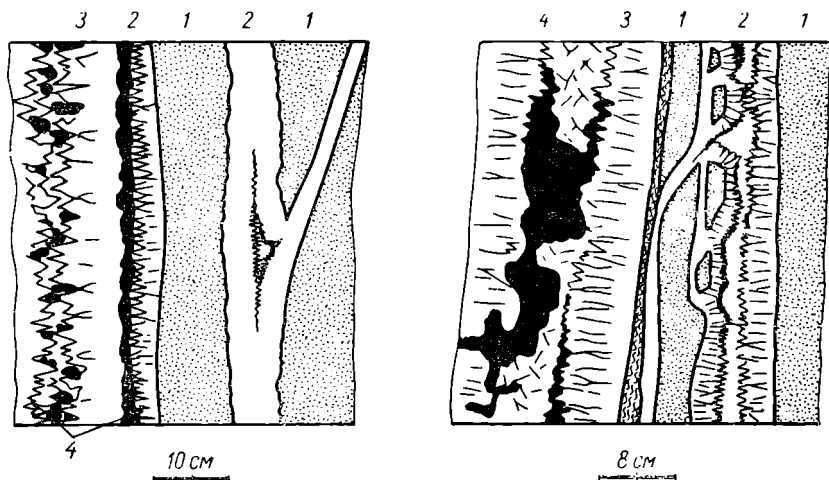


Рис. 1. Морфология выделений антракосолита в рудной жиле:

1 — интенсивно гематизированный анкерит; 2 — мангано-кальцит; 3 — зернистый и шестоватый преурановый кальцит; 4 — плотный антракосолит с реликтами настурана и каплевидный антракосолит.

настурана, антракосолит повторяет контуры его выделений в карбонате, либо образует самостоятельные гнезда (рис. 1). Выделения антракосолита сопровождаются интенсивной перекристаллизацией,

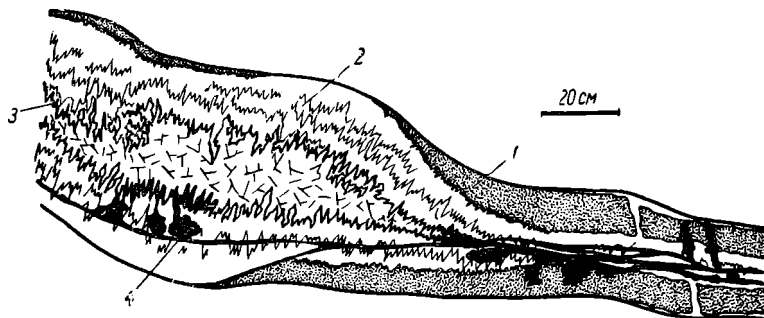


Рис. 2. Взаимоотношения выделений антракосолита и настурана в рудной жиле:

1 — гематизированный кальцит; 2 — преурановый кальцит (в центре жилы поздний крупнозернистый кальцит); 3 — каемка настурана; 4 — плотный антракосолит.

местами изменением окраски вмещающего кальцита. В друзовых полостях совместно с антракосолитом крупнокристаллический кальцит образует зернистые массы или крустификационные корки скаленоздрических кристаллов.

В отдельных участках антраксолитсодержащих рудных линз удается наблюдать разобщение выделений настурана и антраксолита (рис. 2). Настуран в виде тонких крустификационных оторочек покрывает шестоватые или лучистые корки раннего кальцита. Центральная часть жилы выполнена поздним крупнозернистым кальцитом. Антраксолит следует вдоль трещин, пересекающих различные генерации жильных карбонатов, замеща настуран и кальцит. Местами (слева на рис. 2) выделения антраксолита развиваются обособленно от настурана вдоль трещин у зальбанда жилы.

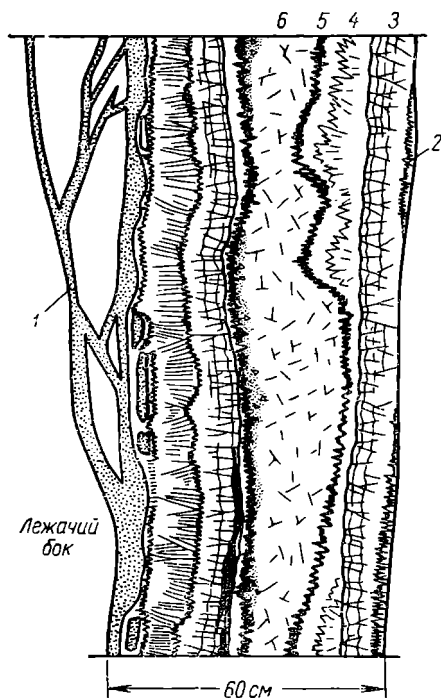


Рис. 3. Распределение антраксолита в асимметричной рудной жиле:

1—сидерит с гнездами сфалерита; 2—гематитизированный лучистый марганцовистый кальцит; 3—колломорфный марганцовистый кальцит; 4—столбчатый кальцит; 5—антраксолит; 6—крупнозернистый кальцит.

антраксолита развиты по крустификационным коркам настурана в обоих боках жилы (рис. 3). На рис. 4 показаны детали внутреннего строения подобной жилы с развитием вдоль лежащего бока минералогических уровней и присыпок, сложенных мелкими обломками зерен и чешуйками различных минералов. Капли твердого битума располагаются на кристаллах кальцита, на поверхности выделений обычного антраксолита либо непосредственно в слоистом агрегате, сложенном обломками различных минералов.

Коффинито-антраксолитовый комплекс помимо минералов урана включает в качестве постоянного спутника кальцит. Хлорит, пирит, пирротин, кварц, халькопирит, галенит, сфалерит и киноварь при-

сутствуют в ничтожных количествах. Некоторые минералы образуют мельчайшие включения и точно не диагностируются. В редких случаях антраксолит проникает в более ранние карбонатные жилы, содержащие кроме настурана галенит, сфалерит, иногда никелин диарсениды кобальта и никеля. Ассоциация минералов при этом усложняется, но в целом такие участки для рудных жил не характерны. Антраксолит обычно развивается в карбонатно-настурановых

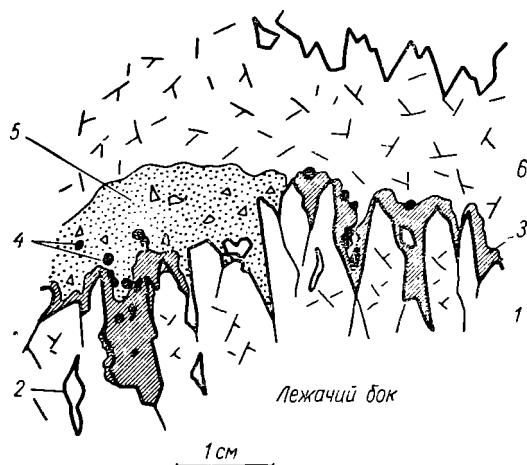


Рис. 4. Распределение антраксолита в лежащем боку асимметричной жилы:

1 — скаленоэдрический кальцит; 2 — настуран; 3 — плотный антраксолит с реликтами настурана; 4 — каплевидные выделения твердого битума; 5 — присылки, сложенные обломками различных минералов; 6 — крупнозернистый кальцит.

жилах более простого состава и, как правило, ассоциируется с кальцитом и настураном.

Анализ образцов настурана, проросших антраксолитом, показал различные, находящиеся в обратной зависимости соотношения количеств урана и углерода (табл. 1). При этом зольность зависит в основном от содержания в антраксолите настурана. При разложении некоторых образцов настурана с антраксолитом кислотами сохраняются кремневые скелеты (всплывающие в жидкости плотностью $2,4 \text{ г/см}^3$). Образование пористого кремниевого скелета может указывать на присутствие в пробе коффинита.

Кальцит, ассоциирующийся с антраксолитом, часто содержит включения дисульфидов железа и пирротина. По возрастному положению в жилах, по текстурным, физическим, химическим и парагенетическим особенностям ассоциирующийся с антраксолитом кальцит почти не отличается от рудного скаленоэдрического кальцита, образующегося одновременно с настураном.

**Результаты анализа образцов
настурана с антраксолитом**

Содержание, %			Параметр элементарной ячейки насту- рана. А
С	U	Зола	
12,83	36,99	82,06	5,42
6,74	34,30	88,61	5,42
Нет	65,63	99,30	5,42
1,24	60,82	96,15	5,435
Нет	61,40	95,64	5,42
»	—	> 100	5,42
»	46,24	96,67	5,42
»	53,37	97,38	5,42
46,61	35,20	40,43	5,435
Нет	66,44	97,75	5,415

Примечание. В первых восьми образцах обнаружено 0,01% растворимых битумов, люминесцирующих в ультрафиолетовом свете желтоватым цветом. В растворах найдена небольшая примесь свободной серы.

АНТРАКСОЛИТ

Морфологические особенности выделений. В тех случаях, когда антраксолит образуется по настурану, его выделения занимают больший объем, но в какой-то мере повторяют очертания выделений настурана. Наиболее часто встречаемая форма выделений — желваки и мелкие каплевидные обособления (рис. 5). Многие на первый взгляд массивные скопления антраксолита состоят из округлых желваков. В последних, в свою очередь, улавливаются более мелкие желваки.



Рис. 5. Округлые желваки антраксолита в обр. № 146 кальцита (фото; полированный кристалл кальцита; $\times 10$).

Физические свойства. Цвет антраксолита черный, черта — черная, блеск на сколе — стеклянный, иногда смолистый с поверхности, матовый или блестящий; непрозрачен. Дробится легко, излом раковистый. Плотность наиболее легкой фракции ураноносного битума меньше 1,38 (табл. 2). Каплевидный антраксолит, не содержащий урана, имеет плотность 1,08, хорошие электроизоляционные свойства. При нагревании на воздухе битум не плавится, иногда растрескивается, тлеет без пламени до золы коричневого цвета с зеленым оттенком.

**Результаты химического анализа фракций
ураноносного антраксолита (обр. № 146), вес. %**

Плотность фракции, г/см ³	Выход фракции, %	Содержание U, %	Анализируемая навеска							
			влага (W _a)	зола (A ^o)	сера общая	сера пи- ритная	сера ор- ганиче- ская	углерод- (C _a)	водород (H _a)	горючая масса
1,38	0,31	0,98	3,37	2,03	0,81	—	—	79,04	4,39	94,48
1,38—1,45	1,4	1,88	3,07	3,10	—	—	—	76,17	4,37	93,71
1,45—1,47	3,3	1,45	5,44	2,89	0,78	0,18	0,60	72,54	3,91	91,55
1,47—1,50	11,1	2,50	5,94	8,75	0,91	0,29	0,62	67,58	3,65	85,19
1,50—1,55	19,8	4,03	6,18	8,33	0,85	0,17	0,68	66,06	3,54	85,37
1,55—1,60	1,3	5,45	7,68	9,05	—	—	—	61,58	3,43	83,15
1,60—1,62	8,8	5,95	5,81	10,21	0,84	—	—	63,28	3,30	83,98
1,62—1,66*	21,5	6,58	6,42	11,71	0,77	0,17	0,60	61,06	3,20	81,87
1,66—1,70	20,3	8,19	7,58	15,10	0,73	0,23	0,50	57,62	3,03	77,18
1,7 —1,8	3,9	12,46	7,40	23,26	0,95	0,40	0,55	52,05	2,63	69,04
1,8 —2,0	4,4	13,16	6,85	26,70	1,28	0,76	0,52	49,28	2,41	65,98
2,0 —2,9	1,6	31,53	6,06	47,56	1,61	1,03	0,58	34,26	1,77	45,73
2,9	2,3	53,55	2,20	87,65	6,52	5,53	—	44,6	0,52	6,65
Средняя проба	100,0	7,62	6,38	14,22	—	—	—	60,33	3,19	79,40

* Содержание азота 0,69%.

Продолжение табл. 2

Горючая масса								
углерод (C _T)	водород (H _T)	(O+N+S)	газ (Г _T)	вода (H ₂ O _T)	деготь (Д _T)	кокс (K _T)	W _T	V _T
83,31	4,63	12,06	16,14	7,93	Следы	75,90	3,3	1,0
81,28	4,66	14,06	15,32	10,19	»	74,45	3,3	2,0
79,24	4,27	16,49	15,47	12,76	»	71,74	5,9	1,6
79,33	4,28	16,39	14,95	13,04	Нет	71,96	7,0	2,9
77,38	4,15	18,47	14,10	14,33	—	71,53	7,3	4,7
74,06	4,13	21,81	14,60	14,33	—	71,07	9,2	6,5
75,35	3,93	20,72	13,96	15,36	—	70,68	7,0	7,1
74,58	3,92	21,50	13,91	15,55	—	70,54	7,9	8,0
74,66	3,92	21,42	13,62	16,38	—	70,00	9,8	10,6
75,39	3,82	20,79	14,59	16,07	—	69,34	10,7	18,0
74,62	3,65	21,73	16,56	15,94	—	67,50	10,4	20,0
72,73	3,87	23,40	19,20	15,20	—	65,68	13,3	69,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—
75,90	4,02	20,08	—	—	—	—	—	—

C/H	$\frac{C}{O+N+S}$	Степень окисленности CO	Выход во фракцию, % общего количества в образце		Количество U, выносимое 1% битума, %
			уран	битум	
18,0	6,9	—0,113	0,04	0,37	0,11
17,5	5,8	—0,007	0,34	1,66	0,20
18,5	4,8	—0,084	0,63	3,82	0,16
18,6	4,8	—0,084	3,60	11,95	0,30
18,6	4,2	0,072	10,50	21,31	0,49
18,0	3,4	0,057	0,93	1,36	0,68
19,3	3,6	0,053	6,90	9,33	0,74
19,1	3,5	0,050	18,60	22,21	0,75
19,1	3,5	0,05	21,80	19,81	1,1
19,8	3,6	0,049	6,40	3,40	1,9
20,5	3,4	0,038	7,60	3,66	2,1
19,0	3,1	0,039	6,60	0,93	7,1
—	—	—	16,10	0,19	85,0
—	—	—	—	—	—

В отраженном свете каплевидный антракосолит характеризуется серым цветом с коричневатым оттенком; анизотропен. По отражательной способности можно выделить светлые разновидности антракосолита ($R \approx 12\%$) и более темные разновидности (примерно 8%).

Твердость определена микрометодом ориентировочно, так как в результате пластичности отпечаток почти мгновенно исчезает. Для темного битума (судя по сохранившимся следам контура отпечатка) $H_{50} = 109,7 \div 121,6$ кг/мм³, для светлого битума (судя по единичным следам диагоналей) $H_{50} = 162$ кг/мм².

Химический состав. Детальному химическому анализу подвергся антракосолит с небольшим (7,6%) содержанием урана в средней пробе, образующий линзу (1—1,5 м) в крупнокристаллическом кальците.

Антракосолит содержит 79,4% органического вещества. Зольность, равная для образца в среднем 14,2%, зависит от механических примесей. Зола содержит около 50% урана.

При нагревании в запаянной трубке антракосолит выделяет воду с нейтральной реакцией, элементарную серу и следы дегтя. Кокс порошкообразный.

В органических растворителях антракосолит практически не растворяется: выход растворимой части в хлороформе составляет 0,2%. Этот растворимый битум представлен маслами с примесью смол грязно-бурого цвета. Под ультрафиолетовыми лучами он люминесцирует буро-оранжевым цветом. Раствор щелочи окрашивается слабо при продолжительном кипячении.

Был проведен фракционный анализ битума: образец (№ 146) раздроблен до 0,1 мм, обработан хлороформом в аппарате Сокслета для удаления растворимого битума, а затем в смеси бром-

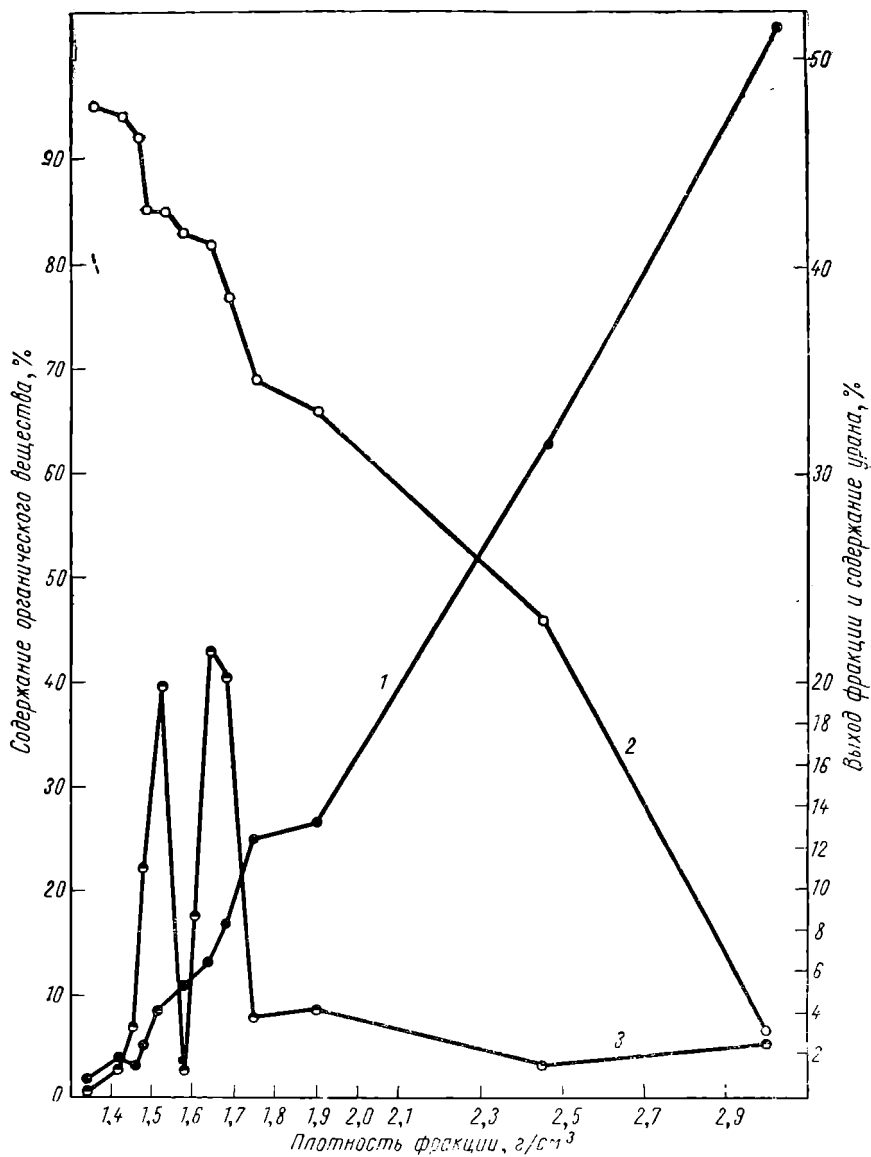


Рис. 6. Содержание урана и органического вещества во фракциях антраксо-
лита с различной плотностью:

1 — уран; 2 — органическое вещество; 3 — выход фракции.

форма с хлороформом разделен на фракции по плотности. В табл. 2 суммированы результаты химического анализа отдельных фракций этого образца. Для наглядности результаты представлены графически на рис. 6. Выход фракций неравномерен. Основная масса вещества концентрируется во фракциях с плотностями 1,47—1,55 и 1,62—1,70. Это дает основание предполагать наличие в образце по

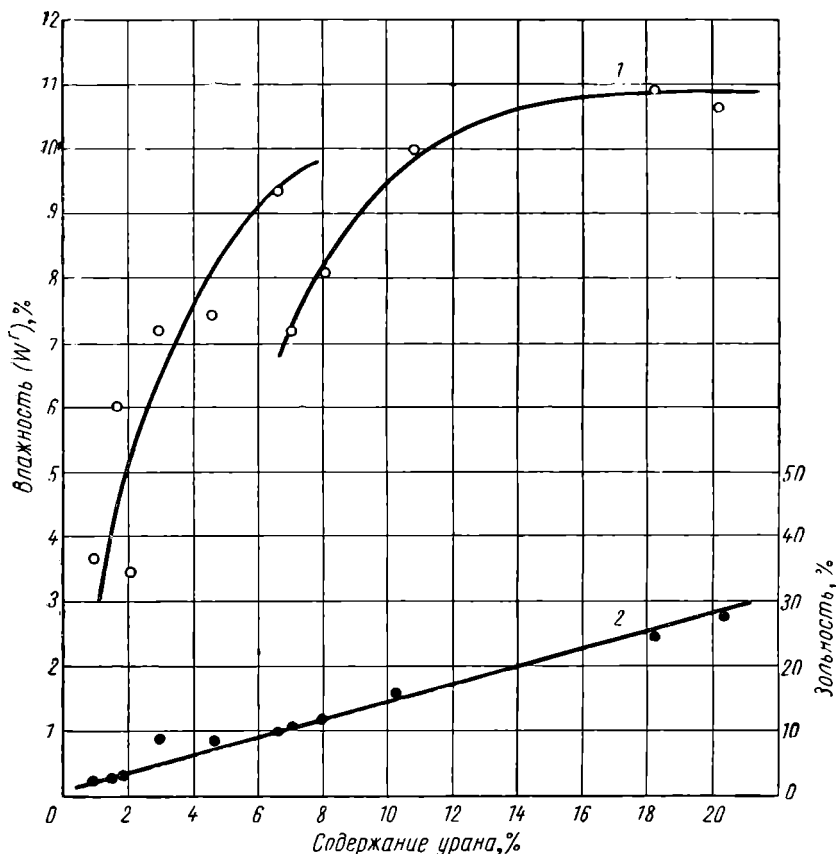


Рис. 7. Зависимость влажности чистого органического вещества от содержания урана в чистом органическом веществе:

1 — влага; 2 — зола.

крайней мере двух разновидностей ураноносного битума. Более того, состав легкой фракции показывает наличие и третьей разновидности ураноносного битума с небольшим количеством урана.

Количество органического вещества снижается по мере утяжеления фракций от 94,5 до 6,6%. Содержание урана при этом возрастает. Особенно наглядно это возрастание видно при пересчете содержания урана на горючую массу. Самые легкие фракции,

наиболее обогащенные органическим веществом, содержат наименьшие количества урана. Такая обратная зависимость между ураном и органическим веществом свидетельствует о нахождении практически всего урана вне связи с органическим веществом в минеральной форме.

Влажность органического вещества, позволяющая судить о состоянии свободной поверхности (пористости), возрастает по мере увеличения плотности фракций двумя скачками. При пересчете влаги на горючую массу для легких фракций наблюдается прямая

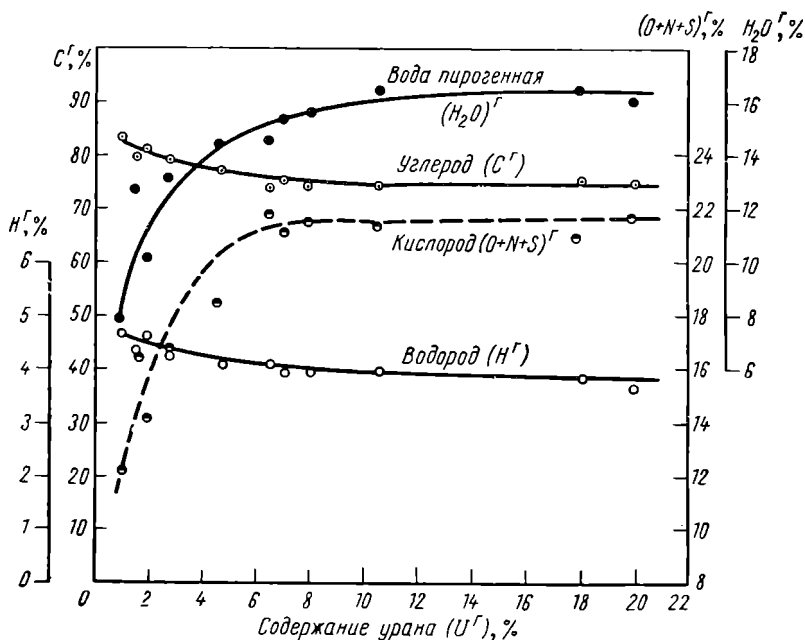


Рис. 8. Изменение содержания углерода, водорода, кислорода и пирогенной воды в зависимости и от содержания урана в чистом органическом веществе.

пропорциональная зависимость между содержаниями урана и влажностью (рис. 7) так же, как между ураном и зольностью. Зола представлена в основном соединениями урана; количество золы во всех фракциях в два раза превышает количество урана. Разделение на фракции не показало никакой закономерности в распределении различных видов серы. В тяжелых фракциях за счет незначительной примеси сульфидов содержание пиритной серы (и соответственно общей) возрастает до 5,5 %. В целом анализируемый твердый ураноносный битум отличается весьма малым количеством сульфидов и общей серы.

По мере увеличения плотности фракций и количества в них урана состав органической массы изменяется. Содержание угле-

рода уменьшается с 83,31 до 72,73%, водорода—с 4,63 до 3,65%. Уменьшение этих двух величин происходит параллельно: отношение количеств углерода и водорода (C/H) почти не меняется (рис. 8). Значительное изменение в сторону увеличения претерпевает величина (O + N + S), в которой основная доля приходится на кислород, так как содержание органической серы не превышает 0,5—0,6%, а азота — 0,69—0,70%. Содержание кислорода возрастает в два раза, в таком же направлении изменяется и пирогенная вода,

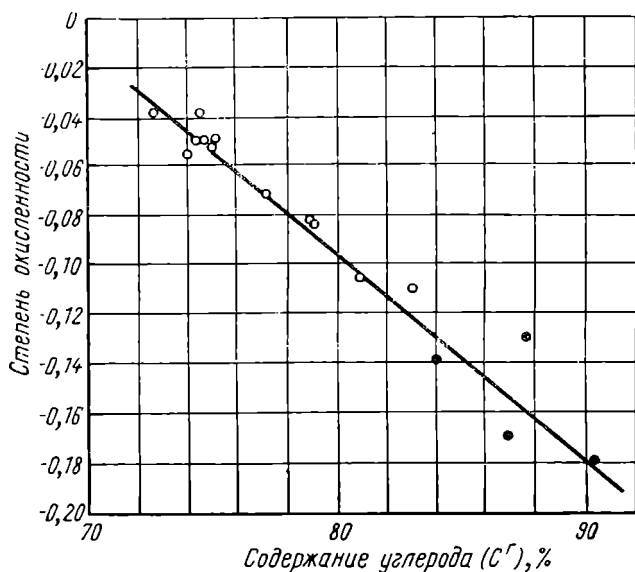


Рис. 9. Зависимость между содержанием углерода и степенью окисления антракосолита (светлые кружки — по табл. 2, черные—по табл. 3).

выделяющаяся при сухой перегонке (содержание газа и кокса при этом незначительно уменьшается). Закономерно по мере увеличения содержания урана в битуме уменьшается степень окисленности сО, вычисляемая из элементарного анализа по формуле

$$сО = \frac{\frac{1}{8} (O + N + S) - H}{\frac{1}{3} C}.$$

На рис. 9 можно видеть четкий генетический ряд изменения органического вещества, происходящего, как показывает анализ табл. 2 и 3, под влиянием процесса взаимодействия битума с урановыми соединениями.

На рис. 10, по материалам табл. 2, приведены пересчитанные данные по выходам в каждую фракцию урана и органического вещества. Образец представлен в основном органическим веществом,

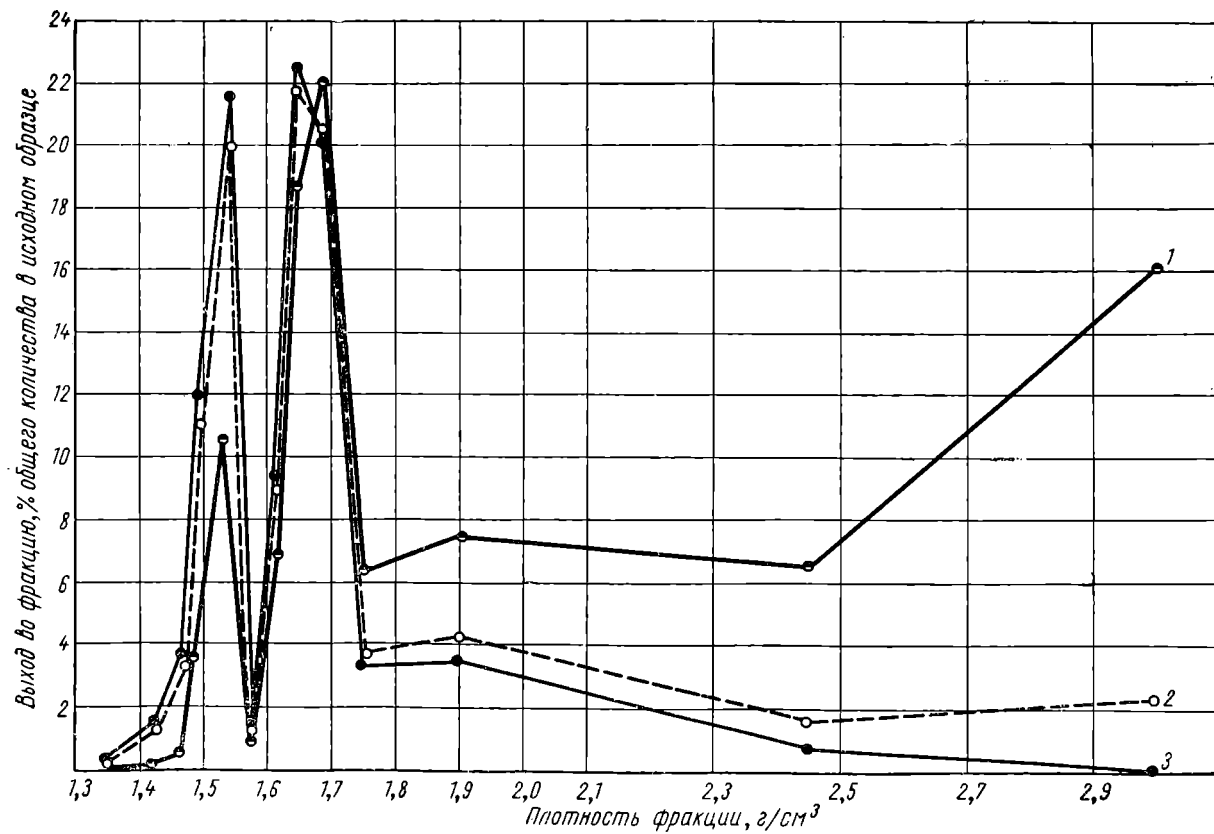


Рис. 10. Выход урана и органического вещества (обр. № 146) в зависимости от плотности фракций:
 1 — уран; 2 — выход фракции; 3 — органическое вещество.

Таблица 3

Результаты химического анализа битумов, вес. %

Разновидность битума	№ образца	Уран	Влага	Зола	Углерод	Водород	Сера общая	Сера пиритная	Углерод	Водород	(O+ $\frac{1}{2}$ N+S)	Газ	Вода	Деготь	Кокс (по-рошок)
Битум с коффином	146	7,32	8,78	14,50	64,79	4,00	0,83	Не опр.	84,45	5,21	10,34	17,72	4,83	1,06	76,39
Битум с настураном	1262	35,2	5,11	40,43	49,61	3,17	Не опр.	Не опр.	90,92	5,89	3,19	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
» » »	РШ-6	52,5	5,57	0,33	82,91	4,40	0,73	Не опр.	88,00	4,68	7,32	15,2	2,3	Нет	82,5
Каплевидные выделения битума в кальците с окислами V	1264	8,0	6,58	10,93	72,08	4,16	Не опр.	Не опр.	87,38	5,05	7,57	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Каплевидные выделения битума в кальците	1-РД	Нет	1,26	Следы	83,23	5,51	1,30	0,09	84,29	5,58	10,13	22,8	2,0	13,0	62,2
Окисленный битум	108	34,5	11,75	0,70	66,68	1,13	2,61	1,08	76,16	1,29	22,45	23,5	2,5	Нет	74,0
Битум с настураном и карбонатом	1254	Много	4,32	8,20	74,70	2,86	Не опр.	Не опр.	85,39	3,27	11,34	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.

Примечания: 1. Во фракциях с $\rho = 1,08$, $\rho = 1,164$ и $\rho = 1,187$ образца 1-РД урана нет.

2. Обр. РШ-6 обработан HF; выход 21,6%.

3. Обр. № 108 также обработан HF.

и выход органического вещества во фракцию определяется количеством данной фракции. В легких фракциях (плотность менее 2,0) отходит около 99% всего образца, общая сумма тяжелых фракций, представленная карбонатами, силикатами и сульфидами, составляет всего 1,12%. Основные количества (более 50%) общего урана содержатся во фракциях 1,5—1,55; 1,62—1,70 и более 2,9. В утяжеленных промежуточных фракциях распределение урана довольно равномерно. Легкие фракции плотностью 1,35—1,47 содержат всего 1,02% общего количества урана. Все перечисленные выше данные позволяют определить характер изменения органической массы в зависимости от содержания в ней урана. Эти изменения проходят в двух направлениях: полимеризация составляющих это вещество молекул и одновременно значительное окисление. Исходное вещество может быть единым, но степень изменения его разная.

Изменение органического вещества четко подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры поглощения легких фракций твердого битума (в тяжелых ощущается влияние посторонних примесей) представлены на рис. 11.

Поглощение инфракрасных лучей наблюдается в областях, характерных для тех или иных функциональных групп в органическом веществе. Поглощение в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ свойственно группам OH; по мере утяжеления фракций поглощение этих групп увеличивается. Область примерно 1700 см^{-1} характеризует поведение карбонильной группы >C=O . Эта группа типична для битуминозных образований и нехарактерна для ископаемых углей. Количество карбонила по мере утяжеления фракций уменьшается, что полностью согласуется с результатами анализа: окисленные и карбонизованные разности битумов становятся похожими на угли. Поглощение в области 1200 см^{-1} соответствует группам >C—O—C< . В областях $2750\text{--}3000$ и около 1460 см^{-1} проявляются метиловые группы CH_3 , конечные метиловые группы CH_2 и метиленовые группы CH_2 . Для ароматических структур характерно поглощение в области $740\text{--}760\text{ см}^{-1}$.

В тяжелых фракциях ощущается присутствие урановых соединений с ионами UO_2^{2+} (полосы поглощения в области $927\text{--}932\text{ см}^{-1}$). По мере увеличения плотности фракций и соответственно содержания урана наблюдается постепенное окисление органической массы.

На основании ИК-спектроскопии органическое вещество можно представить как сильно полимеризованные циклические соединения со связывающими их алифатическими цепочками. Все инфракрасные спектры похожи на спектры сильно карбонизованных разностей органического вещества: антрацитов и антраксолитов, содержащих более 90% углерода. Считая, что вещество твердого битума по степени карбонизации соответствует антрацитам, по геологичес-

кой позиции относится к типичным жильным битумам, но углерода в то же время содержит менее 80 % (за счет повышенного количества кислорода), можно к нему применить и более точное название — оксиантраксолит.

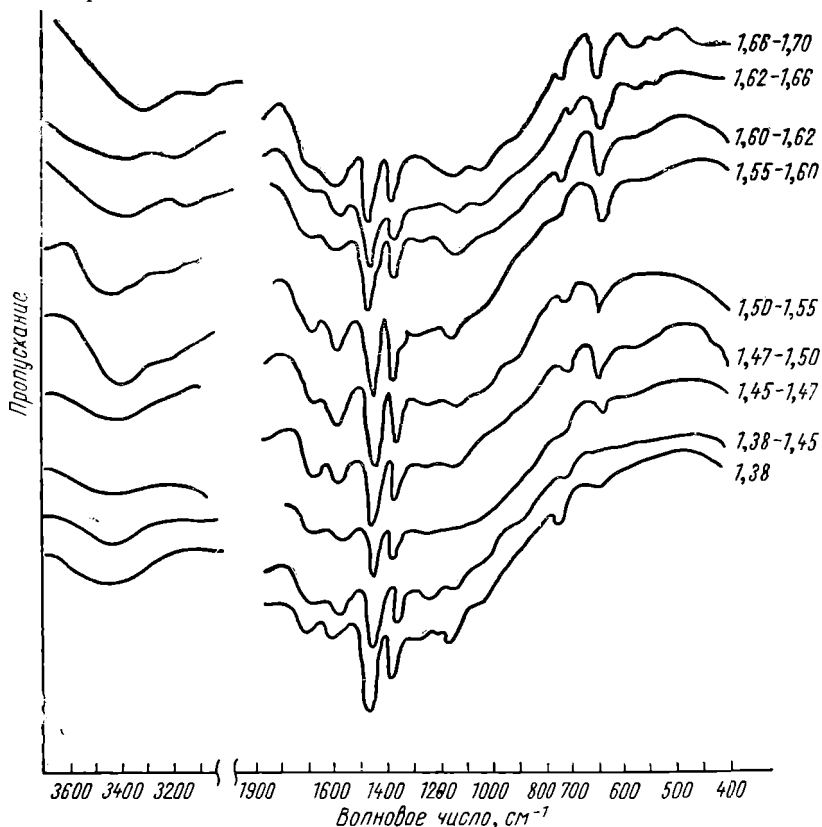


Рис. 11. ИК-спектры поглощения фракций антраксолита (обр. № 146).
На кривых указана плотность фракций.

Инфракрасные спектры поглощения для растворимого битума (рис. 12), выделенного из образца твердого битума экстракцией в хлороформе, указывают на присутствие в нем большого числа окисленных компонентов (группы OH , >C=O , ≡C-O-C≡ и пр.). Этот битум представлен в основном сложными алифатическими эфирами. О происхождении его определенных сведений нет¹.

¹ По составу растворимый битум близок к дистилляту из затвердевшей нефти рудника Беснер (шт. Онтарио) [2], где она ассоциируется с тухолитом. Такое совпадение может указывать, что и на руднике Беснер растворимый битум не является загрязнением тухолита, как его рассматривали Хэекстра и Фагс [2], а генетически связан с нерастворимым битумом.

Можно лишь говорить, что растворимый битум не является исходным для твердого, иначе существовали бы промежуточные соединения. Состав растворимого битума показывает на возможность его образования за счет изменения твердого битума под воздействием радиоактивного облучения (потеря метана и других богатых водородом углеводородов, а также самого водорода при окислении твердых битумов).

В табл. 4 представлены результаты спектрального анализа золы описанных выше фракций образца твердого битума (ввиду малого количества золы мелкие фракции объединены). Обрабатывает

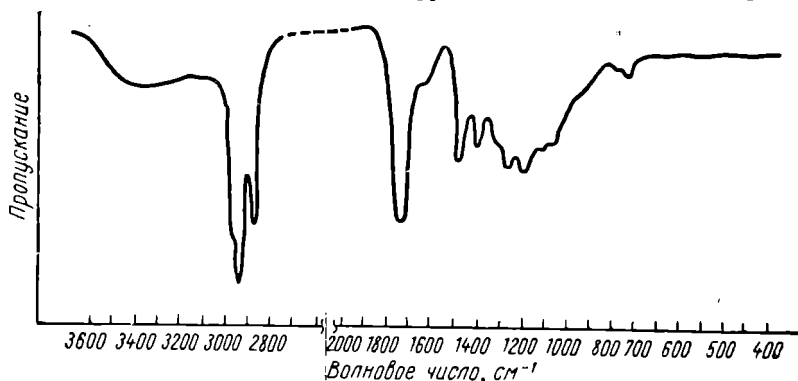


Рис. 12. ИК-спектры поглощения растворимого битума.

на себя внимание большое содержание в золе кремния при сравнительно небольших содержаниях алюминия, а также малое количество железа (содержание железа повышается в тяжелых фракциях за счет пирита.) Медь, мышьяк, свинец, сурьма, ванадий присутствуют в небольших количествах (около 0,1%), причем содержание их, как и следует ожидать, увеличивается по мере увеличения плотности фракций. В количестве десятых долей процента присутствует фосфор, связанный, вероятно, тесно с органическим веществом. В тяжелых фракциях в тысячных долях процента отмечаются мало характерные для обычных битумов элементы: таллий, вольфрам, германий, галлий и лантан. В твердом битуме совершенно отсутствуют такие характерные для битумов элементы, как никель, кобальт, хром, молибден, а также стронций, барий, торий.

В табл. 4 для сравнения приведены результаты спектрального анализа чистого настурана.

Результаты химического анализа других ураноносных твердых битумов приведены в табл. 3 и нанесены на ранее приведенные графики (см. рис. 9, 10). Для отмеченных образцов характерна еще меньшая затронутость процессами изменений органической массы. Судя по результатам, данные образцы являются как бы начальными в генетическом ряду изменения органической массы. К наименее карбонизированным разновидностям антраксолита относятся

Таблица 4

Результаты спектрального анализа зол

Вещество	Содержание элемента, %					
	10 и	5—10	1—5	0,1—1,0	0,01—0,1	0,001—0,01
Зола различных фракций* (в г/см ³):						
< 1,38—1,5	—	Si, U	Ca	Al, Fe, Cu, As, P	Mg, Mn, V, Pb, Sb, Zn, La, Na	Ag, Ge, Y, Yb
1,5—1,6	Si, U	—	Ca	Al, Fe, Cu, P, As	Mg, Mn, V, Pb, Sb	Ag, Zn, Y, Yb
1,6—1,8	Si, U	Ca	Al, Cu	Mg, Fe, Pb, As, P, Hg	Mn, V, Sb, Zn, Na, La	Ag, Y, Yb, Ge
1,8—2,0	Si, U	Al, Ca, Fe	Cu, Pb	Mg, Mn, V, Sb, As, P, Hg	Zn, La, Na, Te	Ti, Ag, Y, Yb Ge, Ca
> 2,9	Si, U	Fe	Al, Ca, Pb, As	Mg, Mn, V, Sb	Cu, Zn, La	Ti, Mo, W, Ag, Bi, Cd, Y, Yb, Ge, Ga
Зола серии проб из различных участков	Si, U	Si, Ca	Pb, Al, Fe, Ca	Pb, As, Mg, Fe, V	Mn, V, Zn	Sn, W, Ag, Ti
Настуран	U	—	Ca, Pb, As	Si, Al, Mg, Fe, Mn, Sb, Zn, P	V, Cu, Na	Ti, Ag, Bi

* Различные фракции обр. № 146 (см. табл. 2).

затвердевшие капли (см. табл. 3). Мелкие (порядка 1—2 мм) в поперечнике, затвердевшие капли антракосолита с гладкой блестящей поверхностью, обособившиеся вблизи выделений коффинита, содержат до 8% урана (см. табл. 3). Более крупные (5—7 мм) затвердевшие капли битума, встреченные в кальцитовых друзах, не содержат урана, степень полимеризации их более низкая. В безурановом антракосолите установлено 0,63% растворимого битума, люминесцирующего темно-оранжевым цветом.

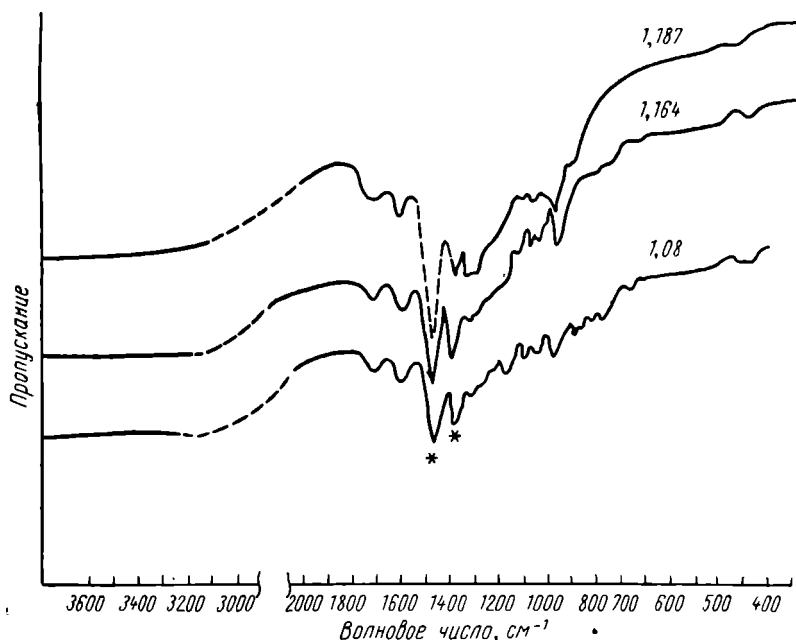


Рис. 13. ИК-спектры поглощения каплевидного битума (обр. № 1-РД; звездочкой отмечены полосы вазелинового масла; на кривых указана плотность фракции).

Возможно, что не содержащие уран затвердевшие капли антракосолита являются своего рода исходным веществом.

ИК-спектроскопия трех различных проб каплевидного антракосолита (рис. 13), отличающихся по плотности, но не содержащих уран, показала некоторые различия интенсивности полос поглощения в области 800—1400 см^{-1} . По общему виду спектр обр. № 1-РД сходен с легкими фракциями обр. № 146 (см. рис. 11), но имеются и некоторые отличия. Так, в обр. № 1-РД не обнаружено поглощение группы ОН (в области 3200—3600 см^{-1}) и наряду с этим обр. № 1-РД содержит ряд узких полос в области 800—1400 см^{-1} , количество и интенсивность которых для обр. № 146 значительно меньше. Эти полосы, по-видимому, могут быть отнесены к замещен-

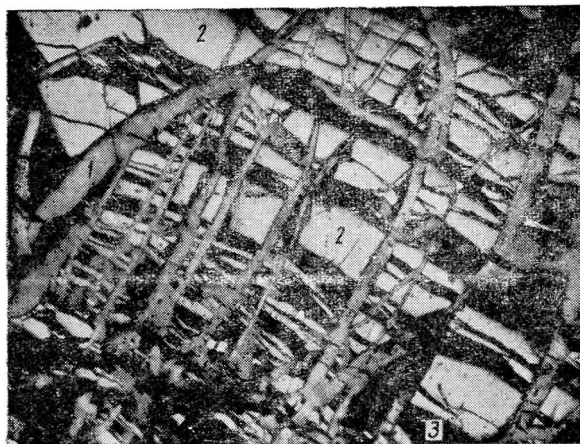


Рис. 14. Пржилки антраколита (1) в настуране (2). Кальцит (3) протравлен (микрофото аншлифа; $\times 45$).

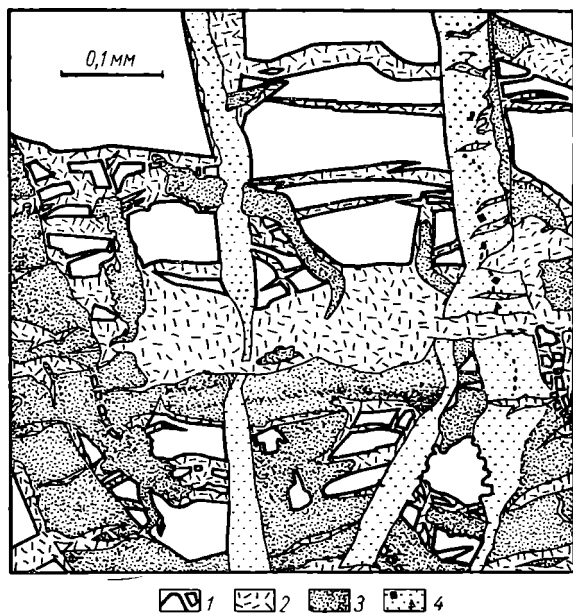


Рис. 15. Две разновидности антраколита в настуране (зарисовка аншлифа):

1 — настуран; 2 — кальцит; 3 — темный антраколит A_1 ; 4 — светлый антраколит A_2 .

ным бензола и нафталина, т. е. к соединениям малополимеризованым, хотя общая степень полимеризации обр. № 1-РД может быть значительной.

Онтогения антраксолита¹. По отражательной способности, анизотропии, морфологии трещин и другим признакам удастся установить структуру выделений антраксолита и некоторые особенности их генезиса. Прежде всего четко устанавливается несколько разновозрастных выделений антраксолита.

Антраксолит A_1 отличается более низкой отражательной способностью. В одном участке были установлены реликты первичной структуры отложения в открытой трещине. В этой части антраксолит представляет плотный агрегат мельчайших неправильных шаров (затвердевших капель) диаметром не более 2 *мкм*. Пространство между шарами выполнено битумом с несколько пониженной отражательной способностью.

Более поздний антраксолит — A_2 — интенсивно полимеризован. Он отличается несколько повышенной отражательной спо-

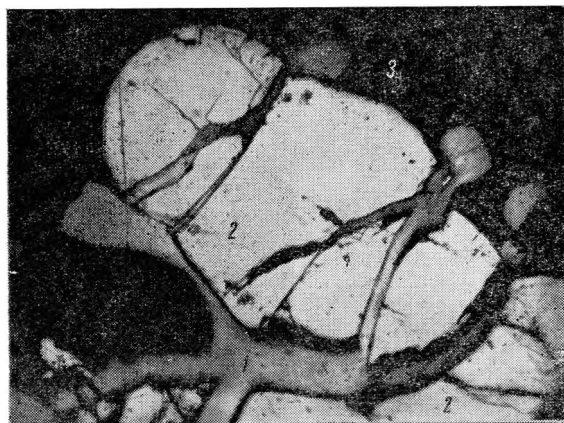


Рис. 16. Каплевидные окончания выделений антраксолита (1) в настуране (2). Кальцит (3) протравлен (микрофото аншлифа; $\times 45$).

способностью. Образует «скрученные» прожилки по трещинам отдельности в настуране (рис. 14). Характерны пережимы в антраксолите A_1 и червеобразные окончания. В центральных частях прожилков отмечены включения халькопирита и галенита (рис. 15).

Наблюдения однозначно показывают, что битумы прошли стадию вязкого состояния и впоследствии медленно затвердевали. Среди признаков вязкости могут быть отмечены:

¹ Вопросы зарождения, развития и изменения выделений антраксолита. Определение и задачи онтогении [6].

1) каплевидная форма мелких выделений (см. рис. 5), округлые формы окончаний у прожилков (рис. 16), наличие округлых слоев-стеков, ступенчато покрывающих поверхность капель, признаки сморщивания поверхности;

2) извилистые прожилки антраксолита в трещинах настурана (см. рис. 14), линзовидная форма трещин, выполненных кальцитом (рис. 17);

3) очертания капель, а также извилистых линзовидно оканчивающихся слоев антраксолита с различной отражательной способностью в сплошных выделениях, структуры «вязкого в вязком».

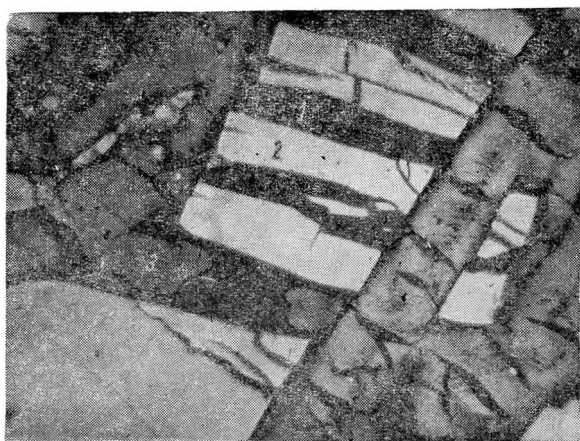


Рис. 17. Прожилки волокнистого кальцита (1) в настуране (2). Кальцит в отдельных прожилках вытесняется антраксолитом (3) (микрофото; $\times 450$).

Образование анизотропных волокон произошло позже затвердевания, о чем свидетельствует отсутствие зависимости формы выделений от расположения волокон. Вместе с тем пластическая деформация (растяжение, скручивание, будинаж поздних прожилков халькопирита, рис. 18) показывает на то, что вязкость убывала медленно и в какой-то мере сохранилась до наших дней, о чем свидетельствует отсутствие отпечатка от алмазной пирамиды.

Наблюдается отчетливое увеличение анизотропности в участках, прилегающих к капиллярным трещинам в антраксолитах и содержащим цепочки включений галенита и халькопирита. В связи с этим кажется реальным предположение о дополнительном влиянии на степень карбонизации битума более поздних карбонатных растворов [3, 7].

Интересно, что четких доказательств изменения битума за счет внешнего облучения (реликтов настурана) в урансодержащем антраксолите не наблюдается. Вокруг реликтов настурана широко

развиты каемки антраксолита с пониженной отражательной способностью, однако мощность каемок темного битума колеблется в широких пределах. Контуры темного битума повторяют контуры относительно крупных реликтов настурана, что указывает лишь на более позднее замещение битумом настурана и ничего не говорит о влиянии радиоактивности.

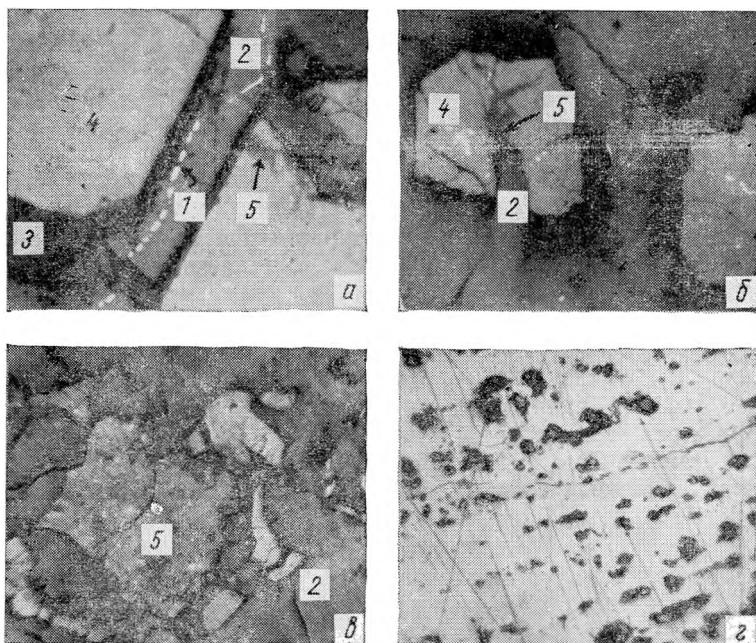


Рис. 18. Коффинит в настуране и антраксолите:
а, б — $\times 450$; в, г — $\times 200$; 1 — халькопирит; 2 — антраксолит; 3 — кальцит; 4 —
настуран; 5 — коффинит.

С крупными реликтами настурана местами контактирует более светлый битум, но каких-либо изменений в связи с облучением не замечено. По-видимому, воздействие внешнего облучения не сопоставимо по величине с огромным «внутренним» облучением, т. е. облучением антраксолита за счет диспергированного в нем коффинита.

Обособленные затвердевшие капли битума не содержат обычно реликтов настурана и видимых признаков включений (дисперсного коффинита). Такие выделения битума, не содержащего уран, как правило, изотропны. В тех случаях, когда они захватывают включения настурана, вокруг включений заметна анизотропия, однако эти α -ореолы имеют нечеткие границы и практически не поддаются измерению.

Известно, что углефикация пламенного каменного угля до тощего угля и антрацита под воздействием α -частиц тория аналогична нормальной углефикации под воздействием температуры и давления. Однако противопоставлять результаты воздействия α -частиц и обработки битумов нагретыми растворами нет оснований. Антракосолит встречается совместно с кальцитом и доломитом и в гидротермальных жилах, не содержащих уран [8].

Участки окисления интенсивно карбонизированного антракосолита трудно отличить от позднего антракосолита с пониженной отражательной способностью. Участки окисления светлого антракосолита приурочены к тончайшим трещинам. Как правило, эти участки округлы и имеют зональное строение (выявляемое различием в отражательной способности) и симметричное по отношению к трещинам расположение зон. Эти признаки показывают на диффузионный механизм окисления антракосолита. К темным разновидностям антракосолита приурочены участки эмульсионной вкрапленности мельчайших (десятые доли микрометра) изометрических выделений коффинита. К таким участкам приурочена также эмульсионная вкрапленность сульфида железа (по-видимому, пирита). Сульфид обычно образует вкрапленность мелких (до 1 мкм) зерен, располагающуюся несколько обособленно, но также приурочен к темной разновидности битума.

Наиболее яркие изменения первичной формы выделений антракосолита вызвали процессы усадки вещества, проявившиеся в образовании линзовидных трещин. Трещины, связанные с «дозреванием» битума в гидротермальных условиях, обычно выполнены кальцитом. В прожилках линзовидные трещины ориентированы перпендикулярно зальбандам [9]. В неправильных выделениях антракосолита трещины встречаются обособленно или образуют кулисообразно расположенные группы.

Вокруг каплевидных выделений в результате усадки образуются кольцевые полости, выполненные поздним кальцитом.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ

Кальцит и минералы урана. Воздействие битума на ранее образованный скаленоэдрический кальцит не ограничилось метасоматическим вытеснением, но привело также к образованию в реликтах кальцита полисинтетических механических двойников.

Известно два разновозрастных кальцита, сопровождающих отложение антракосолита: ранний волокнистый кальцит и более поздний столбчатый (шестоватый) зернистый.

Волокнистый кальцит образовался до антракосолита A_2 позже или одновременно с антракосолитом A_1 . Он встречается в виде коротких зональных прожилков в реликтах настурана. Кальцит серовато-желтый, возможно, за счет тончайших включений сульфидов, расположенных вдоль волокон кальцита (см. рис. 17). Антракосолит A_2 в виде метасоматических «языков» проникает в волокнистый кальцит и сечет его волокна.

Шестоватый и зернистый кальциты образовались позже антраксолита, причем зернистый кальцит в целом отложился несколько раньше шестоватого. Шестоватый кальцит выполняет системы субпараллельных удлиненных линзовидных трещин, интенсивно развитых в отдельных участках антраксолита независимо от развития той или иной разновидности антраксолита.

Настуран и антраксолит. Прежде всего следует подчеркнуть явление восстановления окислов урана антраксолитом. Установлено [9], что настуран из карбонатных жил, не содержащих антраксолит, имеет параметр элементарной ячейки $a_0 = 5,42\text{\AA}$, постоянный для проб из различных горизонтов и жил. В ассоциации с антраксолитом параметр настурана возрастает до $a_0 = 5,435\text{\AA}$ ($5,43 - 5,44\text{\AA}$).

Настуран часто контактирует с антраксолитом различных генераций, причем наблюдаются как пассивные, так и агрессивные взаимоотношения: светлый антраксолит чаще цементирует реликты настурана, темный антраксолит обычно корродирует настуран.

При замещении мелких сферолитов настурана антраксолитом реликты настурана более или менее равномерно распределены в каплевидных выделениях или желваках антраксолита, объем которых в несколько раз превышает объем сферолитов. Это указывает на «растаскивание» реликтов настурана вязкими битумами; особенно наглядно растаскивание в антраксолите, развивающемся по тонким коркам настурана.

Возможно, к этой же группе явлений следует отнести многочисленные трещины отрыва в настуране, выполненные кальцитом. Кальцит интенсивно вытеснял настуран вдоль трещины отрыва, но почти не затрагивал антраксолит, что в целом усложнило и затусшевало картину растаскивания и будинажа ксенолитов настурана.

Трещины отрыва в реликтах настурана связаны с изменением объема окружающего антраксолита.

Взаимоотношение коффинита с настураном и антраксолитом. Коффинит — один из основных минералов, с которыми ассоциируется антраксолит; наблюдается в выделениях размером от десятых долей микрометра до 1 мм. Его характерная форма — изометрические зерна, прожилки, друзовые корки, призматические кристаллы. Слабо или отчетливо анизотропен. Цвет — серый, отражательная способность ниже антраксолитовой, внутренние рефлексы — коричневые, различных оттенков. Твердость $H_{50} = 195 - 217 \text{ кг/мм}^2$. Микроскопическое определение коффинита в отраженном свете подтверждено рентгено-структурным анализом Г. А. Сидоренко (табл. 5).

Обработка минеральными кислотами антраксолита в целях изучения формы нахождения урана в битумах также показала, что уран в них присутствует в виде минералов коффинита и настурана. Образец антраксолита с настураном ($a_0 = 5,44 \pm 0,01\text{\AA}$) в количестве 3 г был обработан минеральными кислотами для выде-

Таблица 5
**Результаты рентгенометрических
 исследований коффинита из антраксолита**

<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
6	4,66	2	2,46	1	1,640
6	3,42	3	2,00	1	1,563
2	2,76	4	1,800	2	1,452
4	2,62	2	1,725	1	1,245
				1	1,155
				1	1,102

Примечание. Си-излучение нефильТРованное,
 напряжение 40 кВ, сила тока 12 мА, камера диаметром
 57,3 мм, экспозиция 2 ч, точность измерения линий
 $\pm 0,2$ мм.

ления чистого органического вещества с одновременным определением содержания урана в фильтрах (табл. 6).

Таблица 6
Результаты обработки антраксолита кислотами

Продукт растворения	Вес, г	Выход, %	Количество урана		
			%	г	выход, %
Исходный образец	3,0	100	52,5	1,57	100
Нерастворимый остаток после обработки 10%-ной HCl . .	2,2	73,5	—	—	—
Нерастворимый остаток после обработки концентрированной HF	0,65	21,6	0,05	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Фильтрат после обработки 10%-ной HCl	—	—	—	0,40	25,5
Фильтрат после обработки концентрированной HF . .	—	—	—	1,13	72,0
Потери	—	—	—	0,04	2,5

В результате обработки 10%-ной соляной кислотой с кипячением удаляются карбонаты, сульфаты, гидроокислы железа и легко-растворимые урановые соединения. При этом в фильтрат переходит 25,5% урана. При обработке плавиковой кислотой разрушаются силикаты, и в основном четырехвалентные соединения урана. При этом выщелачивается 72% урана. В остатке находится почти чистое органическое вещество (зольность 0,33%). Результаты анализа этого вещества приведены в табл. 3 (обр. № РШ-6).

Коффинит встречается вблизи реликтов настурана. Как правило, он отсутствует на контакте светлого антраксолита и настурана и развивается по настурану на контакте с темным антраксолитом. Характерны следующие взаимоотношения коффинита и настурана:

нием тектонической и гидротермальной жизни месторождения [4], могло привести к существенному перемещению битумов и к появлению их в ураноносных жилах.

Вместе с тем не удается полностью исключить возможность эндогенного происхождения битумов [10]. Известно, что углеводороды стоят вместе с углекислотой последними в ряду эксгаляций современных вулканов. Учитывая сходство в последовательности выделения газов при вулканической деятельности и появлении анионов в гидротермальном процессе [11], образование битумов совместно с кальцитом в конечную стадию минерализации может рассматриваться как довод в пользу магматогенного происхождения углеводородов. Пространственная приуроченность антраксолита к скоплениям настурана может быть объяснена каталитическими свойствами [12] окислов урана.

Антраксолит первоначально прошел стадию более слабо метаморфизованного битума. На это указывает частая ассоциация с антраксолитом водорода и метана [5], если эти газы не рассматривать как остатки исходных и начальных продуктов синтеза. Как известно [2], потеря H_2 , CH_4 и других богатых водородом углеводородов связана с конечными превращениями битумов. Антраксолит «дозревал», проходя ряд ступеней. Строго говоря, не антраксолит замещал настуран и приводил к образованию коффинита, а тот битум, который перешел впоследствии в антраксолит.

Можно наметить следующие отправные моменты генезиса настурано-коффинито-антраксолитовой ассоциации:

- 1) антраксолит прошел стадию более низкометаморфизованных битумов и, возможно, является продуктом полного ряда превращений в последовательности нефти — асфальты — асфальтиты — кериты — антраксолиты — оксиантраксолит;

- 2) битум, перешедший впоследствии в антраксолит, прошел стадию жидкого и вязкого состояния. Форма его выделений в пустотах зависит от поверхностного натяжения;

- 3) битум метасоматически вытеснял кальцит в стадии вязкого жидкого состояния, но агенты растворения кальцита не установлены;

- 4) битум метасоматически вытеснял урановые минералы в стадии жидкого состояния. Замещение настурана битумом происходило в восстановительной обстановке в последовательности настуран — коффинит — битум, а не сопровождалось, как это ранее предполагалось [2], радиационным окислением настурана. Коффинит здесь является продуктом взаимодействия между настураном и битумом и может рассматриваться как промежуточная фаза при замещении настурана битумами;

- 5) поглощение дисперсного коффинита привело к интенсивному облучению битума, что ускорило полимеризацию и метаморфизм битума, проявившийся в потере водорода и метана и в уплотнении вещества, вызвавшего трещины усадки;

6) с присутствием дисперсного коффинита в битумах связано и окисление битумов, что устанавливается химически и микроскопически. Увеличение окисленности антраксолита с повышением содержания урана согласуется с результатами предшествующих исследований [13];

7) переход битумов в антраксолит проходил в карбонатной среде, о чем свидетельствует волокнистый и столбчатый кальцит, образующийся в момент приоткрывания трещин [14]. Предполагается, что этот переход мог создать восстановительную обстановку в карбонатных растворах в связи с выделением H_2 , CH_4 и пр., что и привело к образованию регенерированного коффинита и некоторых сульфидов;

8) признаки вытеснения настурана кальцитом в период формирования битумов, характеризующийся в целом восстановительными условиями, свидетельствует о возможности переноса четырехвалентного урана карбонатными комплексами с соединениями кремния, как это предполагалось ранее [15].

Авторы признательны А. И. Зубову за обсуждение и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борщевский Ю. А. «Геохимия», № 6, 557 (1959).
2. Хоэкстра Х. Р., Фэгс Л. Х. Происхождение тухолита. Серия «Геология и методы поисков месторождений урана». Вып. 15. М., Изд. ОНТИ Всесоюз. ин-та минер. сырья, 1962.
3. Зубов А. И. «Геология рудных месторождений», № 5, 6 (1960).
4. Успенский В. А. В кн. «Неметаллические ископаемые СССР». Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1943, стр. 162—201.
5. Бродин Б. В., Дымков Ю. М. «Атомная энергия», № 5 (1964).
6. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. ун-та, 1961.
7. Зарицкая О. В., Зарицкий П. В. «Докл. АН СССР», 143, 402 (1962).
8. Штейнберг Д. С. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. 85. Вып. 3, 1956, стр. 418.
9. Дымков Ю. М. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 128.
10. Виноградов А. П. В кн. «Неметаллические ископаемые СССР». Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1943, стр. 201.
11. Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
12. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
13. Фомина Н. П. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. 89, вып. 6, 1960, стр. 663.
14. Жабин А. Г. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. 87, вып. 5, 1958, стр. 578—589.
15. Щербина В. В. Геохимия редких элементов. Вып. 1. М. — Л., Госгеоллиздат, 1946.

УРАНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

КВАРЦЕВО-КАЛЬЦИТО-НАСТУРАНОВЫЕ ЖИЛЫ РУДНЫХ ГОР И МЕСТО В НИХ КОФФИНИТА (ОПЫТ ОНТОГЕНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА)

В. Л. БАРСУКОВ

Изучение минералогии рудногорских настурансодержащих жил, проведенное в последние десятилетия, существенно пополнило наши знания о закономерностях формирования месторождений так называемой пятиметальной (уран, висмут, никель, кобальт, серебро) формации [1—6 и др.].

В частности, установлено, что рудногорские месторождения характеризуются интенсивными процессами внутрижильного метасоматоза, благодаря которым в пределах единых жильных тел нередко оказались совмещенными минералы и минеральные агрегаты разных возрастов (разных стадий минерализации) [3].

В работах [2, 3, 6] показано, что уранорудные жилы часто формировались в результате пространственного совмещения и взаимодействия материала по меньшей мере двух последовательных стадий минерализации. В течение первой из этих стадий образовались сравнительно простые по составу и морфологии кварцево-кальцитовые жилы с настураном и подчиненными количествами других рудных и нерудных минералов. В течение второй стадии минерализации (последовавшей после дробления и повторного приоткрывания многих кварцево-кальцито-настурановых жил) отложился новый жильный и рудный материал: доломит, барит, сидерит, арсениды никеля и кобальта, минералы селена, висмута, мышьяка, серебра и т. п., — частью выполнивший вновь образованное свободное пространство, частью замещавший минералы первичных кварцево-кальцито-настурановых жил¹.

К настоящему времени в кварцево-кальцито-настурановых и доломито-баритовых-жилах рудногорских месторождений известно более 50 первичных минералов, и список их все продолжает пополняться.

К числу находок последних лет относится и открытие коффинита, уже описанного тремя исследователями: Рамдором [7], Эльснером [8] и Ю. М. Дымковым [9]. В ассоциации с коффинитом

¹ Иногда процесс образования рудных жил пятиметальной формации еще более осложнен наложением третьего процесса (третьей стадии минерализации) опять-таки после очередного дробления всего предшествующего жильного материала, выделением кварца, метасоматически замещавшего барит, доломит и другие минералы [3, 6].

ими наблюдались разные минералы: кварц, самородный висмут, настуран и сульфиды в образцах из Нидерпфанненстиля; настуран, никелин, шмальтин, раммельсбергит, саффорит и кальцит в образцах из Шнееберга; халцедоновидный кварц, гематит, настуран, айкинит в образцах из месторождений в районе Шнееберга и из Мариенберга и т. д.

Перечисленные минералы относятся к разным стадиям минерализации и могли оказаться в ассоциации с коффиinitом по разным причинам: одни в результате одновременной либо последовательной кристаллизации из одних и тех же растворов (в течение одной стадии), другие из-за пространственного совмещения разновозрастных процессов (разных стадий). Поэтому из существующих описаний не представляется возможным определить место коффинита в процессе образования рудногорских жил и парагенезис его. Оставалось неясным, отлагался ли коффинит при формировании кварцево-кальцитовых жил, когда происходило отложение главных масс настурана [6], либо только при «телескопировании» этих первичных жил доломито-баритовой минерализацией, сопровождавшемся заметными окислением и растворением настурана в качестве вторичного по отношению к настурану минерала, как это наблюдается, например, в Вёльсендорфе [10].

Для решения последнего вопроса нами были изучены образцы и шлифы из рудногорских кварцево-кальцито-настурановых жил, имеющиеся в музеях Академии наук СССР. Особое внимание при этом было уделено поискам объективных признаков, которые однозначно указывали бы на временные соотношения минералов и минеральных агрегатов (признаков одновременной кристаллизации, двух или нескольких минералов, нарастания одних минералов на поверхности других, замещения одних минералов другими и т. д.).

I. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КВАРЦЕВО-КАЛЬЦИТО-НАСТУРАНОВЫХ ЖИЛ

Наиболее распространенными жильными минералами рассматриваемых жил являются кальцит и кварц, количественные соотношения между которыми в разных образцах (разных жилах) варьируют в довольно широких пределах: в одних образцах кварц отсутствует совсем, в других присутствует в подчиненных количествах, в третьих преобладает над кальцитом. В среднем, судя по замерам на большом числе образцов, объемные соотношения между кальцитом и кварцем составляют 7,5 : 1. Несравненно меньшее распространение имеют адуляр, гидробиотит, флюорит, ангидрит и гипс.

Среди рудных минералов кварцево-кальцитовых жил преобладает настуран. На втором месте по распространенности — коффинит. В меньших количествах присутствуют в жилах окислы железа, висмутин, галенит, сфалерит, халькопирит, марказит и в качестве редкого обломочного материала пирит и арсенопирит — минералы более ранних по времени образования сульфидных жил.

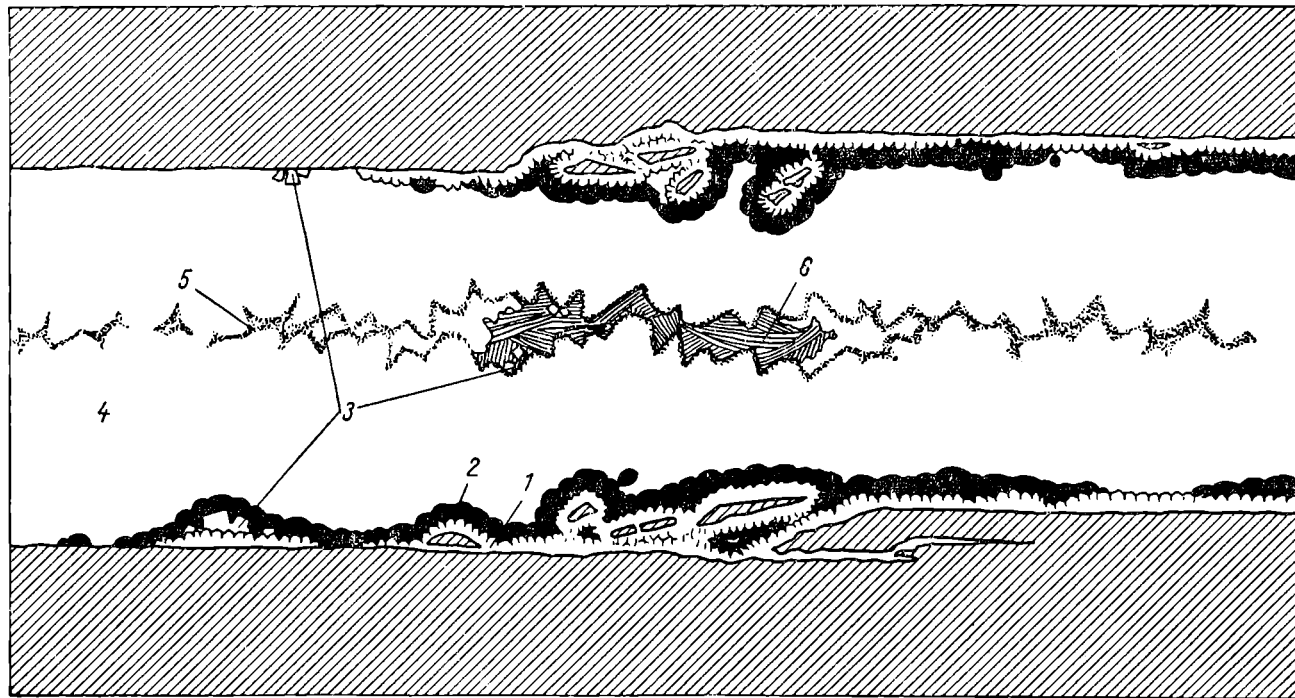


Рис. 1. Схема строения кварцево-кальцито-настурановых жил (косая штриховка—вмещающие породы):
 1—гребенчатый кварц; 2—настуран (+коффиинт и другие рудные минералы); 3—флюорит; 4—кальцит; 5—гематит; 6—ангидрит (+гипс).

Кварцево-кальцито-настурановые жилы имеют крустификационную симметрично-зональную текстуру. В зальбандах их, на стенках жильных трещин, располагаются кварцевые оторочки параллельно-шестоватой структуры (зона так называемого гребенчатого кварца). На поверхности кварцевых «гребенок» изредка встречаются отдельные кубические кристаллы или друзовые корки черного и фиолетового флюорита (флюоритовая зона)¹. Главная часть жильного пространства между зальбандовыми оторочками гребенчатого кварца (вместе с наросшими на них агрегатами флюорита или без них) выполнена крупнокристаллическим белым или местами бурым (за счет включений гематита) кальцитом (кальцитовая зона). Наконец, в некоторых образцах центральные части жил сложены тонкопластинчатым ангидритом или еще реже крупнокристаллическим гипсом (ангидритовая зона).

Наибольшее число минералов, в том числе практически все рудные (за исключением гематита), выделялось в зальбандах жил — в гребенчатом кварце или непосредственно на его поверхности, на границе кварцевой и кальцитовой зон (рис. 1).

Поэтому нам представляется целесообразным остановиться подробнее на строении и некоторых особенностях роста агрегатов именно этих главнейших жильных минералов — гребенчатого кварца и кальцита. Для других минералов мы ограничиваемся описаниями их взаимоотношений с главнейшими жильными минералами и, там, где это удастся наблюдать, друг с другом.

Главнейшие жильные минералы

Гребенчатый кварц (Kammquartz — по старой терминологии саксонских геологов и горняков) во всех случаях образует каемки непосредственно на стенках жильных трещин либо на поверхности отторженных от стенок обломков вмещающих пород. Крайне редки случаи нарастания гребенчатого кварца на зернах какого-либо ранее выделившегося минерала, в том числе и на сравнительно крупных обломках сульфидов более ранних жил или на крупных сростках кристаллов адуляра.

Ширина (мощность) одинарных каемонок гребенчатого кварца составляет в среднем 2—2,5 мм: в 76 случаях из 100 она лежит в интервале от 1 до 3 мм, в 16 случаях — меньше 1 мм и в 8 случаях — больше 3 мм (рис. 2)².

В основании каемонок гребенчатого кварца на стенках трещин либо на поверхности обломков вмещающих пород наблюдается зона

¹ Здесь речь идет о преобладающей разности флюорита — черно-фиолетовом озонирующем флюорите (Stinksprat); иногда флюорит занимает в жилах и иное положение [3, 18].

² Наблюдались и более мощные (до нескольких сантиметров) зоны гребенчатого кварца, состоящие из серии наслоенных друг на друга или сближенных кварцевых прожилков, разделенных полосами окварцованных пород.

геометрического отбора [11]. Поверхность агрегата представляет собой комбинацию соприкасающихся друг с другом ромбоэдрических головок.

В конечные стадии кристаллизации гребенчатого кварца на поверхностях роста кварцевых индивидов и на поверхностях соприкосновения их друг с другом часто отлагалось большое число пылевидных инородных твердых частиц¹. Сопоставление рисунка пер-

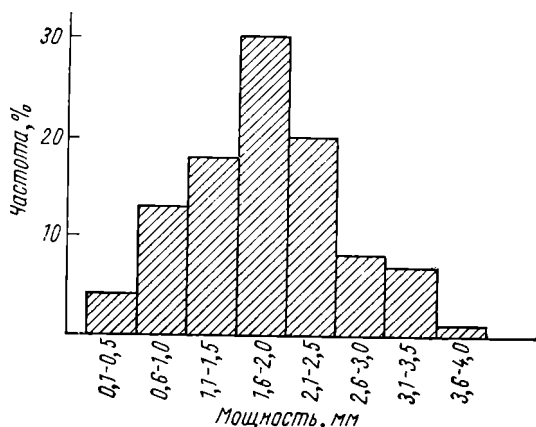


Рис. 2. Гистограмма мощностей одинарных каемок гребенчатого кварца.

вичного строения кварцевого агрегата, который дает распределение таких примесей, с его современной структурой показывает, что после своего образования параллельно-шестоватые агрегаты кварца были частично перекристаллизованы с сохранением порядка величины индивидов и их общего облика. Однако контуры первичных кристаллов не всегда совпадают с современными.

Присыпки на поверхностях роста и раздела кристаллов кварца позволяют не только реставрировать первичную структуру кварцевого агрегата, но и судить об одновременных изменениях характера кристаллизации многих кварцевых индивидов во времени.

Первые присыпки твердых включений обрисовывают прозрачную удлинненно-призматическую сердцевину кристалла (его «стержень»), имеющую ровные кристаллографические очертания. Прозрачный стержень окружен каймой, насыщенной твердыми включениями и часто окрашенной ими в буроватый цвет. В этой кайме, расширяющейся (утолщающейся) от оснований к головкам кристаллов, включения располагаются по веерообразно-расходящимся на-

¹ Частицы размером менее 0,1 мкм. Среди них различаются рудные (непрозрачные или полупрозрачные) зеленовато-бурого и бурого цвета (вероятнее всего, коффинит и, возможно, окислы железа) и зеленовато-бурые прозрачные (вероятнее всего, гидробиотит).

правлениям — по стыкам между субиндивидами второго порядка, каждый из которых отклоняется от соприкасающихся с ним субиндивидов на острый угол (менее $3-5^\circ$) (рис. 3 и 4). Образование этой своеобразной перистой каймы свидетельствует о том, что в конечные стадии роста гребенчатого кварца часто происходило расщепление его кристаллических индивидов, благодаря которому многие из них имеют булавовидную или скипетровидную форму.

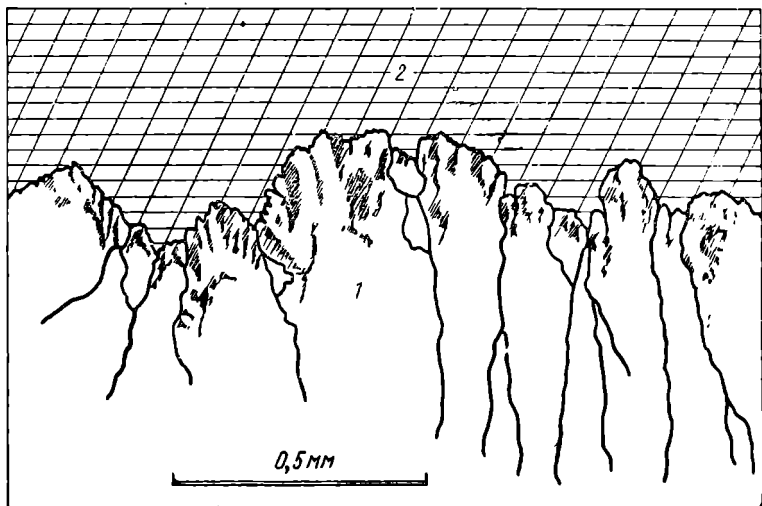


Рис. 3. Перистая кайма на головках гребенчатого кварца, обусловленная расщеплением его индивидов на заключительных стадиях роста:

1 — кварц; 2 — кальцит.

В настоящее время индивиды кварца, включая их прозрачную сердцевину и расщепленную кайму, гаснут обычно, как более или менее однородные кристаллы. Однако во многих из них замечается остаточная неупорядоченность внешней каймы — радиальные волны угасания по бывшей расщепленной зоне, неравномерность погасания отдельных разрозненных субкристаллов и т. д. Все это говорит о том, что после образования агрегатов гребенчатого кварца имела место перекристаллизация их, в ходе которой структуры субиндивидов внешней расщепленной каймы стремились к перестройке в соответствии с ориентировкой центральной монокристаллической зоны. Очевидно, во время этой перекристаллизации и могло произойти некоторое смещение первичных границ между индивидами, о котором говорилось выше.

Чаще всего рост кристаллов гребенчатого кварца заканчивался после образования расщепленной каймы. Но в нескольких образцах такие двухзональные индивиды уже после образования расщеплен-

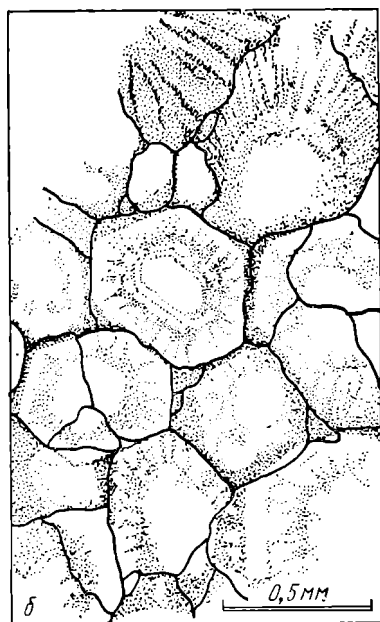
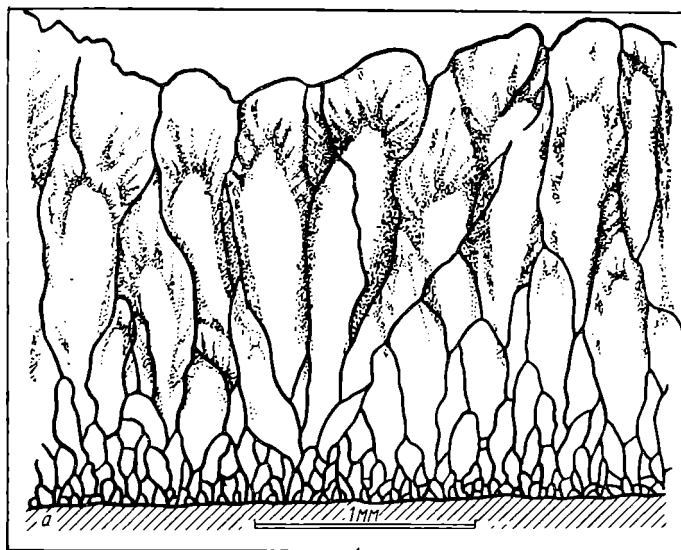


Рис. 4. Распределение твердых включений в гребенчатом кварце, подчеркивающее расщепление его индивидов на заключительных стадиях роста:

a — продольный разрез; *б* — поперечный разрез (заметно частичное несовпадение современных границ кварцевых монокристаллов, отмеченных сплошными черными линиями, с первичными границами индивидов, обрисованными твердыми включениями).

ной зоны дорастали как прозрачные кристаллы, формируя головку из правильных граней ромбоэдров (рис. 5). Время появления внешней прозрачной головки не совсем ясно: в некоторых случаях настуран и кальцит начинали свой рост от поверхности этих прозрачных головок и, следовательно, являлись явно более поздними по сравнению с ними; но в одном из образцов наблюдались короткие микропрожилки кварца, протуберанцами выступающие из прозрачной внешней каймы и подчиняющиеся трещинам спайности в кальците.

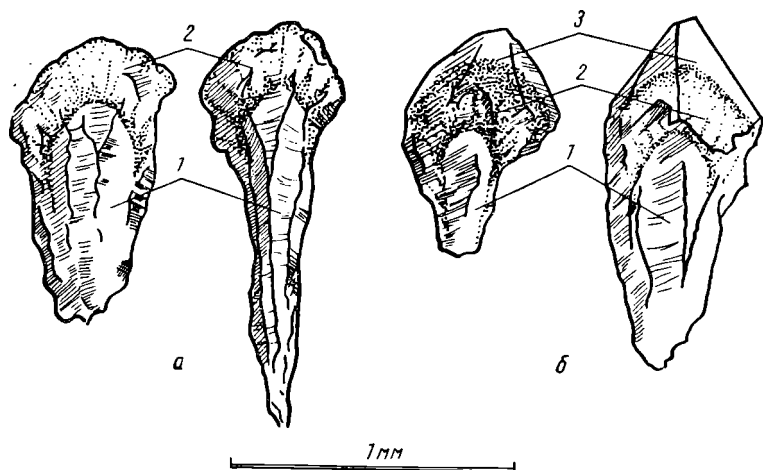


Рис. 5. Формы отдельных индивидов гребчатого кварца:
а — двухзонарные; б — трехзонарные; 1 — монокристаллическая сердцевина; 2 — расщепленная зона; 3 — монокристаллическая внешняя кайма.

Такие прозрачные головки могли наращиваться на двухзональных индивидах кварца, по всей вероятности, после того, как их стержни и расщепленные зоны были преобразованы (перекристаллизованы) в монокристаллы; иначе нельзя объяснить, почему при образовании внешней каймы происходило не дорастание подстилающих ее разноориентированных субиндивидов расщепленной зоны, а рост головки в соответствии с той общей структурной ориентацией всего двухзонального индивида, которую он имеет и сейчас. Если это так, то перекристаллизация расщепленных зон должна была произойти вскоре (или сразу же) после их образования (может быть, до выделения основных количеств настурана и кальцита).

Таково строение гребчатого кварца в большинстве изученных образцов — обычные параллельно-шестоватые агрегаты первого типа [11], в кристаллических индивидах которых часто различаются две или три зоны: нормального роста, расщепления и иногда снова нормального роста. Однако в некоторых образцах, взятых из

участков выклинивания жил, оторочка гребенчатого кварца построена сложнее.

В одном из таких случаев, изображенном на рис. 6, в гребенчатом кварце отчетливо различаются два слоя — первый мощностью 0,25 мм, абсолютно идентичный описанным выше агрегатам, и второй мощностью около 1,5 мм, состоящий из отдельных, не соприкасающихся друг с другом субпараллельных крупных столбчатых

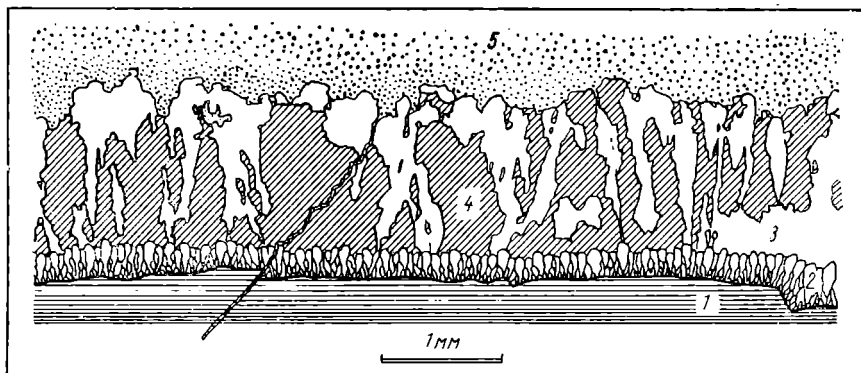


Рис. 6. Двуслойная кайма гребенчатого кварца:

1 — вмещающая порода; 2 — приальбацдовый кварцевый параллельно-шестоватый агрегат (первый слой); 3 — крупные столбчатые монокристаллы кварца, являющиеся каркасом второго слоя; 4 — мелкозернистый кварц, заполняющий (вместе с другими минералами) пространство между столбчатыми кристаллами каркаса; 5 — кальцит.

монокристаллов кварца, пространство между которыми выполнено мелкокристаллическим кварцем и другими минералами, отлагавшимися на строго выдержанных уровнях.

Очевидно, что и в этом случае кварц также начал кристаллизоваться на стенке открытой трещины и образовал путем геометрического отбора типичный параллельно-шестоватый агрегат первого типа, в кристаллических индивидах которого также различаются зоны нормального роста и зоны расщепления. Но затем, после возникновения препятствия для свободного роста всего агрегата (при заполнении первичного трещинного пространства либо после сближения стенок трещины при тектоническом сжатии), на фоне последовавшего медленного приоткрывания трещины при многочисленных микропередвижках продолжался рост лишь некоторых кристаллических индивидов, обнажавшихся в плоскости вновь возникавших трещин. В результате этого на параллельно-шестоватом агрегате выросли одиночные столбчатые индивиды, не имеющие признаков расщепления и лишенные ромбоэдрических головок (см. рис. 6). Следы многочисленных разрывов, сопровождавших образование такого агрегата, сохранились в виде тонких прямолинейных замутненных штрихов (залеченных трещин), пересекающих столбчатые индивиды кварца и прослеживающихся через всю пло-

шадь шлифа. Штрихи эти параллельны друг другу и отстоят друг от друга на расстоянии 0,005—0,01 мм. На одних участках они параллельны контакту, на других образуют с ним острый угол (до 15—18°); в последнем случае и столбчатые кристаллы кварца отклонены на такой же угол α от нормали к поверхности вмещающих

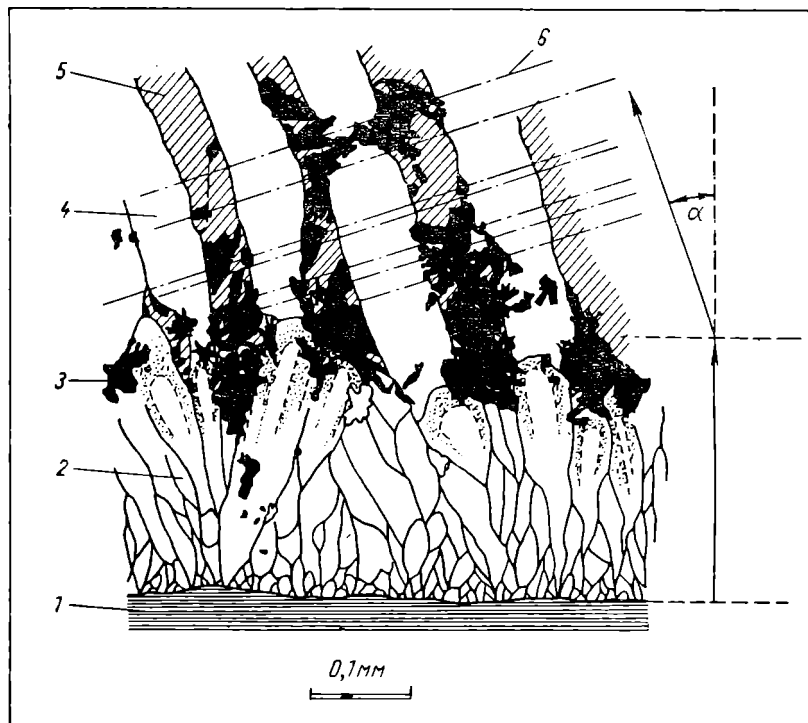


Рис. 7. Отклонение столбчатых кристаллов кварца, составляющих каркас параллельно-шестоватого агрегата второго типа, от нормали к поверхности вмещающих пород в соответствии с наклоном повторных разрывов:

1—вмещающая порода; 2—параллельно-шестоватый кварцевый агрегат первого типа (первый слой); 3—коффинит; 4—столбчатые индивиды параллельно-шестоватого кварцевого агрегата второго типа; 5—мелкозернистый кварц; 6—следы (залеченные) повторных разрывов.

пород (рис. 7). В штрихах — множество мельчайших твердых включений материала, по-видимому, отрывавшегося при каждом импульсе от породы, которая обнажалась в стенке подновлявшейся трещины.

По числу следов залеченных разрывов можно подсчитать число микроподвижек [17], произошедших за время роста зоны этого кварцевого агрегата мощностью в 1,5 мм (их более 200). Это лишнее свидетельство того, что формирование жил выполнения даже срав-

нительно небольшой мощности протекает на фоне (или является результатом) многих сотен тектонических импульсов.

Резюмируя сказанное выше, можно подчеркнуть, что изменения в характере (механизме) кристаллизации гребенчатого кварца отражают объективные изменения условий формирования этих агрегатов, проявившихся в масштабах либо месторождений в целом, либо значительных участков их. В таком случае начало расщепления изученного гребенчатого кварца, как и начало монокристаллического дорастания прежде расщепленных его индивидов, является, очевидно, относительным временным репером, разбивающим процесс образования гребенчатого кварца в данном случае на три микростадии и позволяющим сравнивать относительное время образования тех или иных частей агрегатов гребенчатого кварца и парагенных с ним минералов в разных образцах или шлифах.

Следует отметить также, что почти все агрегаты гребенчатого кварца несут явные признаки перекристаллизации, в той или иной мере искажившей строение первичных агрегатов кварца. Это заставляет в дальнейшем, при анализе взаимоотношений гребенчатого кварца с другими минералами, принимать в расчет первичные контуры индивида кварца и первичные структуры их агрегатов.

Кальцит, слагающий основную часть объема жильного выполнения, представлен ныне грубозернистыми мозаично-угасающими агрегатами, размер кристаллов в которых достигает 1 см и более. Общая мощность кальцитовых зон прямо пропорциональна мощности жильных тел.

Анализ распределения в кальците посторонних примесей («пыли», пленок и сферолитов гематита, иногда сферолитов настурана, выделений других рудных минералов) показывает, что во многих случаях кальцитовые агрегаты были перекристаллизованы после своего отложения (рис. 8).

Первичные агрегаты отличались от современных несколько большей неравномерностью размеров слагающих их индивидов. На стенках трещинных полостей (непосредственно на вмещающих породах или, чаще, на поверхностях минеральных агрегатов, уже сформировавшихся до начала выделения кальцита) отлагался агрегат мелких (0,0 п — п, 0 мм) изометрических кальцитовых зерен; по удалении от этих поверхностей размер зерен постепенно увеличивался и зерна приобретали удлиненную форму, все более отвечающую сечениям скаленоэдров (зона геометрического отбора). Завершалось выделение кальцита обычно на стадии друзового роста образованием агрегатов крупных скаленоэдрических кристаллов (в редких случаях достигающих 10 см).

В нескольких образцах наблюдалось перерастание друзовых агрегатов кальцита в параллельно-шестоватые агрегаты первого типа [11], но в целом такие примеры редки.

При перекристаллизации произошло относительное выравнивание размеров кристаллов, слагающих кальцитовые зоны жил. В зальбандовых частях этих зон имела место интеграция мелких

зерен в блоки размером до 1 см, в центральных частях — дезинтеграция первичных крупных кристаллов на блоки примерно той же величины¹. При этом перекристаллизованные агрегаты в одних



Рис. 8. Выделения гематита (черное) в кальцитовом моноблоке размером около 5×5 мм, обрисовывающие поверхность первичного мелкокристаллического агрегата кальцита.

случаях наследуют от первичных тенденцию к увеличению размеров зерен (блоков) от зальбандов к центру жил, в других случаях не сохраняют ее.

Кальцит, как и гребенчатый кварц, кристаллизовался в открытом трещинном пространстве после конца выделения гребенчатого кварца и в подавляющем большинстве случаев после конца выделения рудных минералов (наблюдались зоны геометрического отбора кальцита на поверхностях сформированных агрегатов гребенчатого кварца, настурана, коффинита, флюорита), за исключением гематита и ничтожно малых количеств халькопирита.

Другие жильные минералы

Адуляр образует кристаллы ромбовидного сечения² размером 0,005—0,5 мм; редко встречаются кристаллы размером более 1 мм.

Обычно адуляр локализуется в основании агрегатов гребенчатого кварца. Разрозненные кристаллы адуляра чаще всего нарас-

¹ Крупные, до нескольких сантиметров по удлинению, скаленоэдрические кристаллы кальцита, образовывавшиеся при свободном росте в центральных частях жил, в шлифах обнаруживают оптическую неоднородность и представлены также блоковыми агрегатами с размером блоков около 1 см в поперечнике.

² Наиболее распространенные грани (110) и (001); наблюдаются также грани (101) и др.

тают непосредственно на поверхности вмещающих алюмосиликатных пород, иногда образуя на них микродрузовые сростки. Изредка такие друзовые агрегаты образуют на коротких отрезках сплошные каемки мощностью до 0,1—0,3 мм. Также редко кристаллы адуляра бывают «взвешены» в гребенчатом кварце; особенно обильные скопления взвешенных кристаллов адуляра наблюдаются вокруг или на месте отслоенных от стенок трещин фрагментов

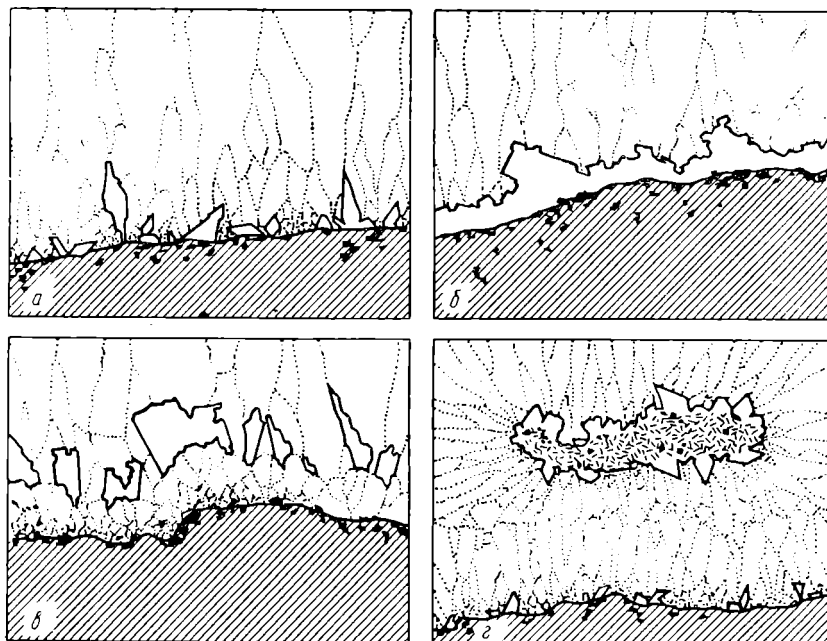


Рис. 9. Положение адуляра в гребенчатом кварце:

а — разобренные кристаллы адуляра в основании гребенчатого кварца непосредственно на поверхности вмещающих пород; б — сплошная кайма адуляра на поверхности вмещающих пород; в — кристаллы адуляра на поверхности одного из первых слоев кварца; г — кристаллы адуляра вокруг и на месте измененного фрагмента вмещающих пород, взвешенного в гребенчатом кварце.

вмещающих пород, в разной степени замещаемых кварцем, адуляром и гидробиотитом (рис. 9).

Признаки замещения адуляра кварцем или кварца адуляром не наблюдались.

В то же время нередко замечается подчинение форм кристаллов адуляра и их ориентировки законам геометрического отбора гребенчатого кварца: разрозненные кристаллы адуляра приобретают столбчато-призматическую форму и ориентируются удлинием перпендикулярно контакту жил, так же как и гребенчатый кварц. Практически можно говорить о том, что в таких случаях адуляр

участвует наряду с кварцем в образовании единых параллельно-шестоватых агрегатов (см. рис. 9, а, в). Наблюдались и индукционные поверхности разграничения адуляра и кварца, однозначно говорящие об одновременной совместной кристаллизации этих двух минералов. Отложение адуляра происходило одновременно с кристаллизацией первых порций гребенчатого кварца.

Гидробиотит¹ присутствует в рассматриваемых жилах в небольших количествах; даже в участках максимального развития содержание его не превышает десятых или даже сотых долей процента жильной массы. Тем не менее выделения гидробиотита обнаруживаются почти в каждом шлифе, взятом из зальбандов жил.

Обычная форма выделений гидробиотита — сферокристаллы расщепления, местами с характерными двулистниками [11] и их сростки. Размер сферолитов относительно постоянен — от 0,05 до 0,15 мм в поперечнике. Гидробиотит занимает в жилах различное положение, но подавляющая масса его находится в гребенчатом кварце. Часто полусферы гидробиотита образуют цепочечные выделения на поверхностях роста кварцевых индивидов (во внешней зоне их); при этом основания полусфер иногда бывают плоскими (при временной приостановке роста кварца), иногда имеют «ножку», ограниченную индукционными поверхностями [при одновременном росте гидробиотита и кварца или гидробиотита и гётита (рис. 10)]. Четкие примеры одновременной кристаллизации этих двух минералов наблюдались в описанных выше параллельно-шестоватых кварцевых агрегатах второго типа. Здесь гидробиотит не только выделяется на определенном уровне в промежутках между столбчатыми кристаллами кварца, но и образует с мелкозернистым кварцем, также выполняющим эти промежутки, четкие структуры одновременной кристаллизации — длинные ступенчато-цилиндрические основания сферолитов, напоминающие по форме опрокинутые пагоды (см. рис. 21).

В целом можно сказать, что гидробиотит в подавляющей своей массе выделялся одновременно с последними порциями гребенчатого кварца.

Флюорит образует кубические кристаллы размером от долей миллиметра до сантиметра, цвет которых варьирует от черно-фиолетового до бледно-фиолетового и зеленовато-фиолетового. Благодаря зонарному и секториальному распределению окраски легко распознаются последовательные стадии роста кристаллов флюорита и пространственное положение зародышей их.

Чаще всего разрозненные кристаллы черно-фиолетового флюорита и их друзовые сростки нарастают на поверхности агрегатов гребенчатого кварца и, в свою очередь, покрываются (обрастаются)

¹ Гидробиотит светло-бурый в проходящем свете с высокими цветами интерференции $N_g = 1,594$, $N_p = 1,559$, $N_g - N_p = 0,035$. Дебаграмма аналогична стандарту Грунера, приведенному в работе В. И. Михеева. «Рентгенометрический определитель минералов» (М., Госгеолтехиздат, 1957).

настураном и (или) кальцитом. Однако есть и более редкие случаи выделения флюорита среди кальцита, во внутренних и внешних частях кальцитовых скаленоэдров (светло-фиолетовый флюорит) и на поверхности их (зеленовато-фиолетовый флюорит); во всех таких случаях флюорит свободно нарастает на ровные поверхности кальцита, образованные временными либо окончательными остановками в его росте. Структур одновременного роста флюорита

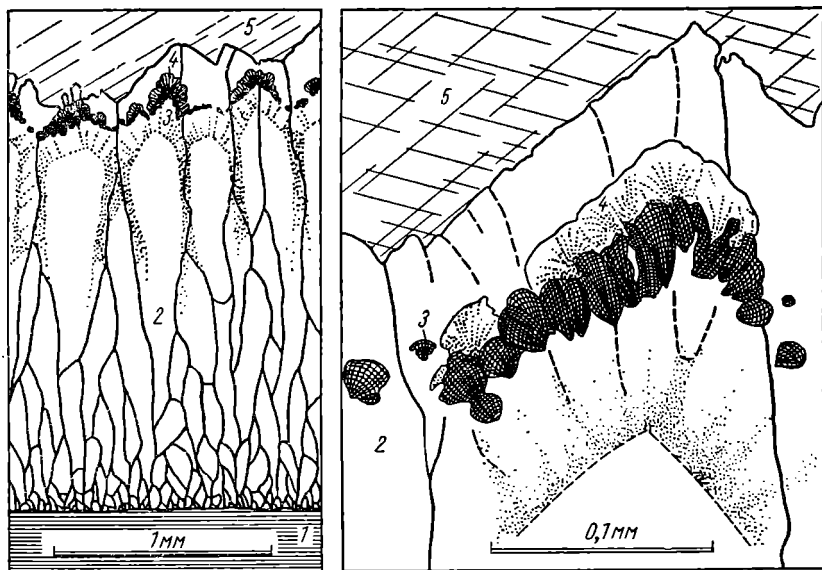


Рис. 10. Гидробиотит и гётито-лепидокрокит в гребенчатом кварце:
1 — вмещающая порода; 2 — кварц; 3 — гётито-лепидокрокит; 4 — гидробиотит;
5 — кальцит.

с кальцитом (равно как и флюорита с гребенчатым кварцем) нами не наблюдалось. Еще большей редкостью являются находки отдельных кристаллов флюорита в основании агрегатов гребенчатого кварца [3, 18].

Ангидрит и гипс. В нескольких образцах центральные части жил выполнены тонкопластинчатыми агрегатами ангидрита или реже крупнозернистыми агрегатами голубоватого или белого прозрачного гипса, явно более поздними, чем кальцит.

Взаимоотношения сульфатов с главнейшими минералами жил (кальцитом, кварцем, настураном) мешает наблюдать вторичный тонковолокнистый гипс, образовавшийся по трещинам спайности и по границам зерен ангидрита и крупнокристаллического гипса и отделяющий их от других минералов. По косвенным признакам можно считать, что эти сульфаты не являются продуктами наложения более поздней минерализации, а закономерно завершают фор-

мирование кварцево-кальцито-настурановых жил. В частности, доломит (один из главных и наиболее ранних минералов следующей стадии) отмечался в прожилках среди ангидрита; ангидрит, так же как и предшествующие ему последние порции кальцита, бывает насыщен такими же по форме и по размерам включениями сферолитов гематита, имеющими в обоих минералах-хозяинах индукционные ступенчато-конические основания.

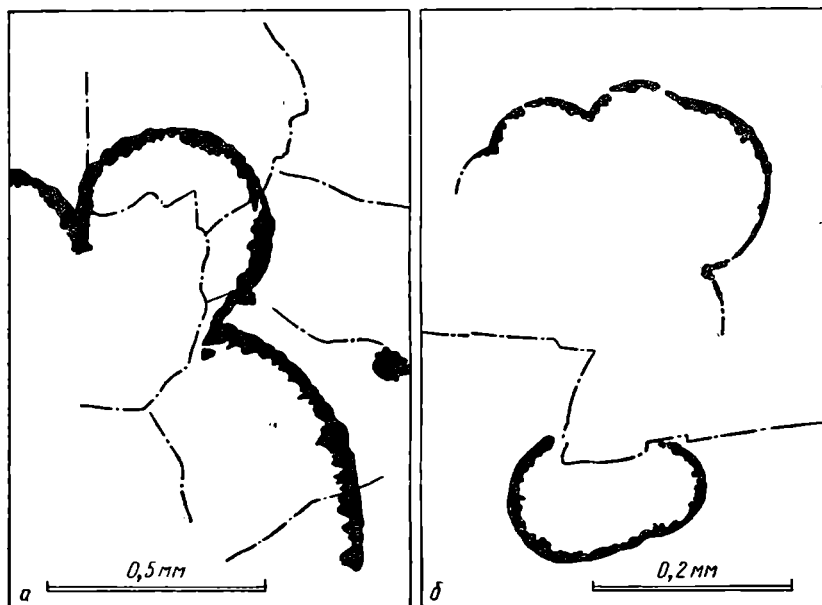


Рис. 11. Сферические образования, поверхность которых обрисована рудными минералами (здесь гётитом). Штрих-пунктиром обозначены границы современных кристаллов кальцита:

a—сферические образования, включающие части нескольких современных монокристаллов кальцита; *б*—сферические образования, включенные в одном современном моноблоке кальцита.

«Минерал *х*». В основании кальцитовых и настурановых корок нередко наблюдаются сферические образования (радиусом до нескольких миллиметров), центры которых располагаются на поверхности гребенчатого кварца. Контуры этих сфер обрисовываются каемками рудных минералов — гётита, настурана, коффинита. Объем сфер заполнен главным образом кальцитом, причем положение границ между зернами кальцита не зависит от положения сферических контуров: есть сферы, целиком включенные в монокристалл кальцита, есть сферы, части которых относятся ныне к двум-трем соприкасающимся кальцитовым зернам (рис. 11).

Внутри сфер обычно наблюдаются многочисленные сферические и более редкие радиальные трещины, в которых отложились

урановые минералы; по сторонам от этих трещин настуран и коффинит интенсивно замещают вещество сфер. Вне пределов сфер настуран и коффинит не образуют выделений в трещинах кальцитовых зерен и редко замещают кальцит.

Минерал, слагавший изначально сферические образования, не сохранился. Охарактеризовать его можно лишь по некоторым косвенным данным.

1. Этот минерал (назовем его «минерал x ») образовывал сферокристаллы расщепления — элементы структуры сферокристаллов обрисовываются ветвистыми выделениями рудных минералов (коффинита, о чем будет речь ниже, и др.), кристаллизовавшихся одновременно с минералом x .

2. Вещество сферокристаллов, по-видимому, не было изначально коллоидальным кальцитом, перекристаллизованным впоследствии в крупнозернистый (блоковый) агрегат. Об этом свидетельствуют по меньшей мере два факта: а) появление множества открытых сферических и радиальных микротрещин, возникших вследствие уменьшения объема твердой фазы внутри сфер при перекристаллизации; б) настуран и коффинит в тех случаях, когда они выделялись позже кальцита, нигде не замещали его так, как они замещают вещество внутри сфер.

3. Минерал x не был ни гидробиотитом, ни настураном, ни коффинитом, ни гематитом (гётитом) — минералами, образующими в разбираемых жилах аналогичные по форме почковидные выделения, опять-таки по двум причинам: а) все эти минералы обычно обнаруживаются в тех же образцах и шлифах, что и минерал x (часто в контакте или непосредственной близости с ним), но нигде не замещаются и даже не корродируются кальцитом, в то время как минерал x нацело замещен им; б) такие минералы, как гётит, настуран и коффинит, образовывали с минералом x структуры одновременной кристаллизации (рис. 12), распознаваемые по сохранившимся формам выделения рудных минералов. Кроме того, настуран и коффинит выделялись по трещинам в минерале x и замещали его в стороны от трещин.

Резюмируя сказанное, можно констатировать, что минерал x был, по-видимому, крайне неустойчивым, метастабильным минералом, разрушавшимся (может быть, замещавшимся, преобразовывавшимся) после отложения, что кальцит являлся главным вторичным минералом, возникшим на месте минерала x , и что настуран, коффинит, гётит и другие рудные минералы не разрушались и не корродировались при смене минерала x кальцитом.

Все это наводит на мысль о чрезвычайной легкости перехода минерал $x \rightarrow$ кальцит и о том, что минерал x может оказаться одним из метастабильных полиморфных модификаций CaCO_3 , в частности гексагональным фатеритом, образующим чаще всего именно сферокристаллы и легко превращающимся в устойчивую ромбическую модификацию (кальцит) с уменьшением объема кристаллической решетки.

Разумеется, этот вывод не является окончательным, и поиски решений должны быть продолжены.

Кварц II. Кроме приальбандовых каемок гребенчатого кварца в нескольких образцах были встречены мелкие выделения кварца и на удалении от контактов жил.

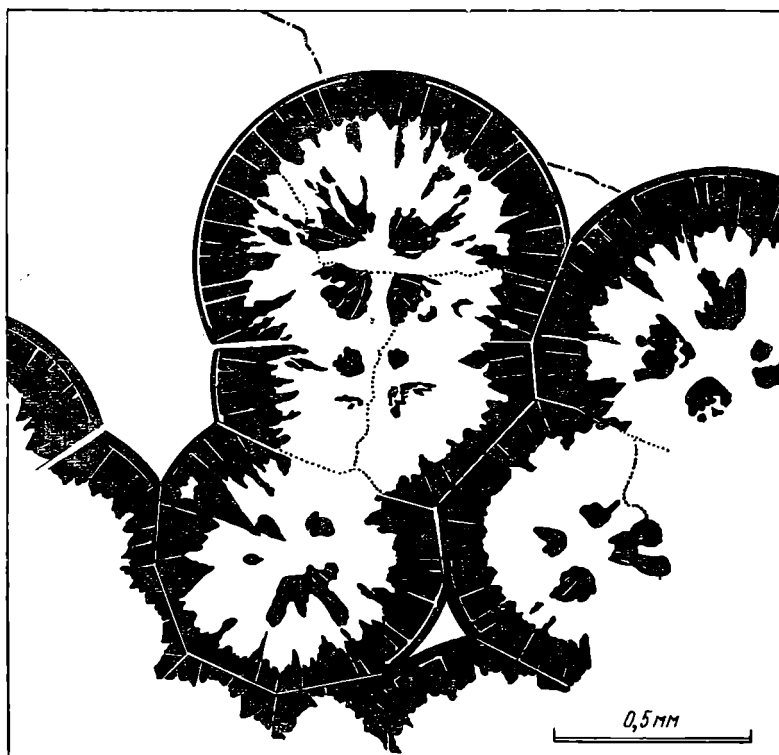


Рис. 12. Одновременная кристаллизация настурана (черное) с веществом сфер (минералом х), превратившимся в кальцит (точками показаны современные границы между зернами кальцита внутри сфер, штрих-пунктиром — вне сфер).

В одном случае кварц тонкой «рубашкой» (шириной около 0,01 мм) облекает кристаллы коффинита, растущие над поверхностью агрегатов гребенчатого кварца, о чем будет речь ниже; в другом образует короткие прожилки («метастазы»), отходящие от кварцевых каемок на коффините или от внешних прозрачных зон кристаллов гребенчатого кварца; в третьем кварц образует мельчайшие (длиной 0,01—0,08 мм) кристаллы, нарастающие на поверхность кристаллов коффинита и висмутита.

Таких находок пока очень немного, потому определить место этого кварца в процессе формирования рассматриваемых жил и его взаимоотношения с другими минералами не представляется возможным.

Рудные минералы

Сульфиды и сульфоарсениды железа (пирит, марказит, арсенопирит) редки в кварцево-кальцито-настурановых жилах и являются обломками более ранних сульфидных жил. Изредка, в жилах, заключенных в кислых вмещающих породах, наблюдались мелкие ромбовидные кристаллы марказита, располагающиеся в основании агрегатов гребенчатого кварца. Возможно, что в этом случае время образования марказита совпадает с началом кристаллизации гребенчатого кварца; объективных признаков одновременной кристаллизации этих двух минералов не встречено.

Висмутин (айкинит). Сульфид висмута отмечался в описываемых жилах несколькими исследователями. Некоторые из них, в частности Эльснер [8], называют его айкинитом; нами он был условно назван «*Vi*-сульфид» [6]. В последующем нами были получены дебаеграммы *Vi*-сульфида из пяти образцов. В одном случае из пяти дебаеграмма *Vi*-сульфида оказалась идентичной дебаеграмме айкинита, в четырех — дебаеграммы практически идентичны стандартным для висмутита. По форме выделений и по оптике различить два этих минерала не удастся, и ниже называем оба *Vi*-сульфида по преобладающей разности — висмутином.

Висмутин образует радиально-лучистые пучки игольчатых кристаллов ромбического сечения, достигающих 6—8 мм в длину и 0,1 мм в поперечнике. Центры этих пучков располагаются обычно на поверхности кристаллов гребенчатого кварца или внутри их на определенной «глубине» от поверхности (на одном из уровней роста кварцевых кристаллов). В последнем случае части кристаллов висмутита, заключенные в кварце, имеют форму острых пирамид, обращенных вершинами внутрь кристаллов кварца; грани этих пирамид имеют резкую поперечную штриховку (ступенчатость) и являются индукционными поверхностями, обусловленными одновременной кристаллизацией гребенчатого кварца и висмутита.

Висмутин интенсивно замещался многими более поздними минералами — галенитом (и, вероятно, халькопиритом и сфалеритом), коффинитом, кварцем II, настураном. Кальцит цементирует кристаллы висмутита (вернее — их части, выступающие над поверхностью гребенчатого кварца); случаев замещения висмутита кальцитом (или наоборот) не наблюдалось.

Галенит, халькопирит и сфалерит выделяются на поверхности кристаллов висмутита и кристаллов гребенчатого кварца или среди кальцита. Наиболее крупные зерна галенита приурочены к основаниям радиально-лучистых сростков кристаллов висмутита. По сути дела оба эти минерала образуют своеобразные полисульфидные

«почки» на поверхности гребенчатого кварца (рис. 13): примерно из одного общего центра (для висмутита он находится внутри кварца) растут расходящиеся веером игольчатые кристаллы висмутита и блоковый галенит с включениями сфалерита по зонам роста, имеющими пирамидально-ступенчатые основания (индукционные грани).

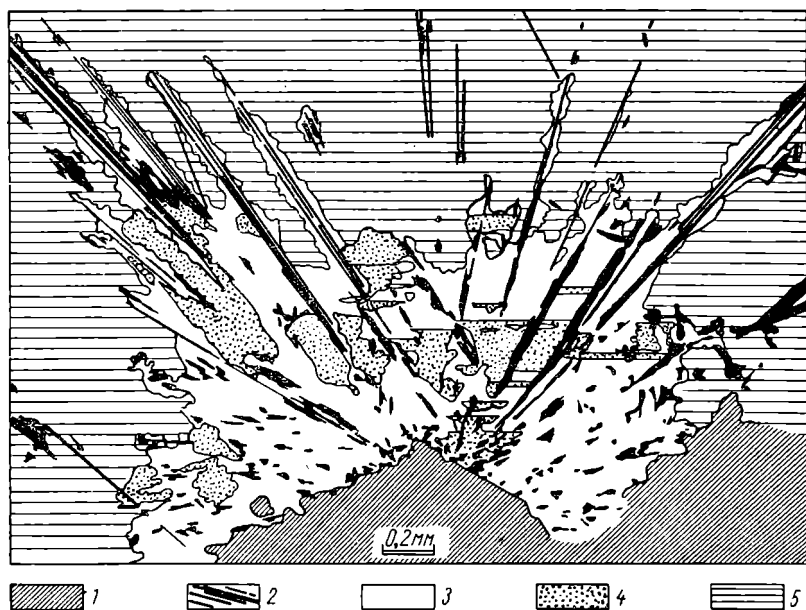


Рис. 13. Полисульфидные «почки» на поверхности гребенчатого кварца:

1 — гребенчатый кварц; 2 — висмутин; 3 — галенит; 4 — сфалерит; 5 — кальцит.

Мелкие кристаллы галенита, халькопирита и сфалерита нарастают на грани игольчатых кристаллов висмутита, а также облекают кристаллы висмутита сплошной широкой каймой, в результате чего вместо веера тонкоигольчатых кристаллов возникают грубошестоватые радиально-лучистые пучки, скелетом которых остаются иголки висмутита, а масса на 90—85% представлена галенитом.

Контакты висмутита и галенита имеют коррозионный характер; обычно кристаллы висмутита резко утоньшаются на отрезках, где на них растет галенит; нередко они разобщаются галенитом на части, сохраняющие единую оптическую ориентировку. Наблюдаются и полные псевдоморфозы галенита по висмутину. Во многих подобных случаях в галените обнаруживаются и небольшие количества халькопирита и сфалерита.

Из трех этих минералов халькопирит является относительно более поздним: главные массы его образуют внешние каемки на

грубошестоватых висмутино-галенитовых агрегатах (и вокруг кристаллов коффинита, о чем будет речь ниже). Отмечены выделения халькопирита по трещинам спайности в кальците.

Настуран рудногорских жил детально описан в работах [3, 8, 9, 12, 13, 18], поэтому не будем останавливаться здесь на характе-

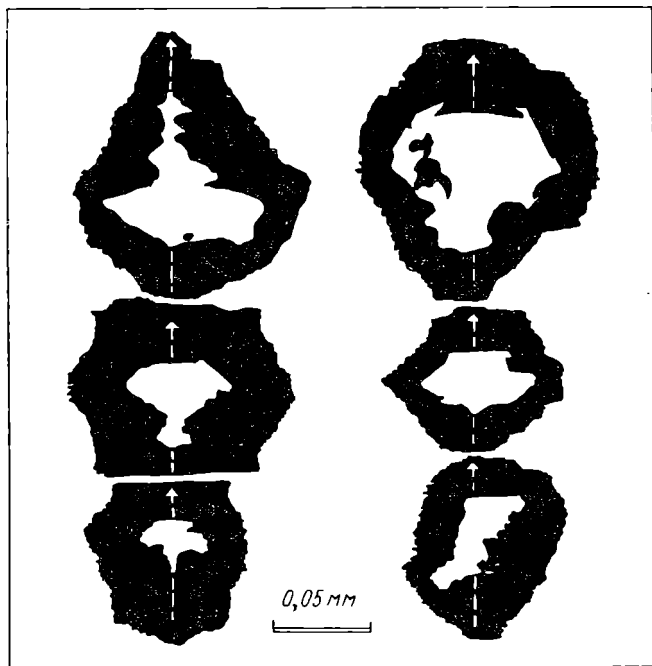


Рис. 14. Включения адуляра (белое) в сферолитах настурана (черное) радиусом около 3 мм, ограниченные индукционными поверхностями (стрелками показаны направления роста обоих минералов).

ристике состава и свойств его и лишь кратко отметим взаимоотношения настурана с другими минералами.

Обычно настуран образует колломорфные корки либо отдельные почки, нарастающие на поверхности агрегатов гребенчатого кварца. Однако первые порции (зарождения) настурана иногда начинали кристаллизоваться и до прекращения роста гребенчатого кварца и даже адуляра [6]. Формы включений адуляра в настуране, также свидетельствующие об одновременном росте этих минералов, наблюдались в образце, где отсутствует гребенчатый кварц и настуран выделяется на оторочке адуляра мощностью около 2 мм, нараставшей на вмещающей породе (рис. 14).

Ю. М. Дымков в работе [19] приводит примеры совместной кристаллизации настурана и флюорита; аналогичные примеры

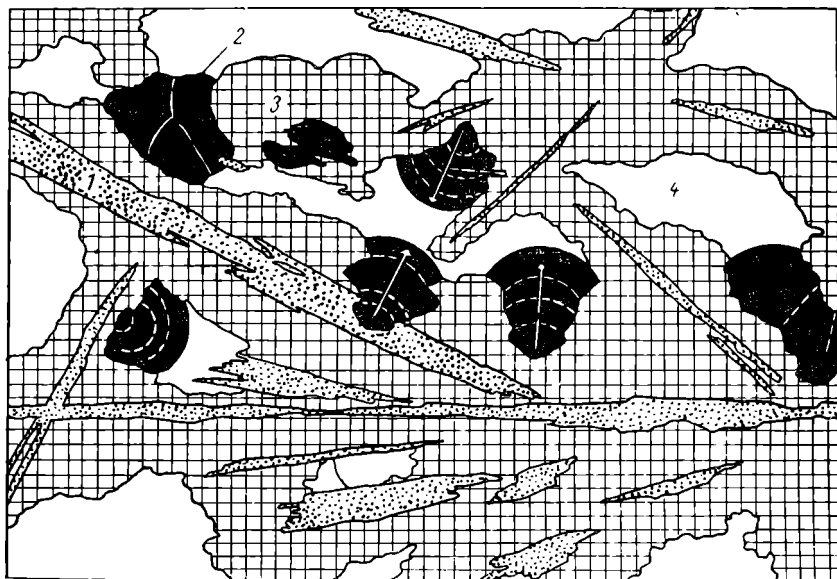


Рис. 15. Одновременная кристаллизация настурана с висмутином и галенитом:

1 — висмутин; 2 — настуран; 3 — галенит (структура не показана); 4 — кальцит.

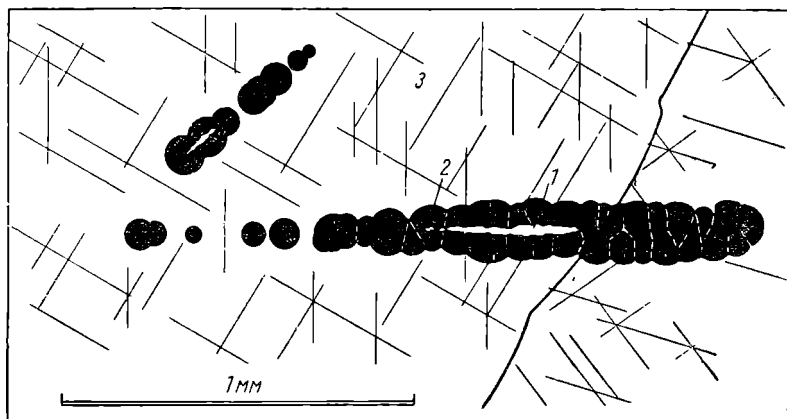


Рис. 16. Обрастание игольчатых кристаллов висмутина сферолитами настурана:

1 — висмутин; 2 — настуран; 3 — кальцит.

наблюдались и нами. Однако во всех случаях подавляющая часть настурана кристаллизовалась позже флюорита.

Настуран обычно обрастает игольчатые кристаллы висмута (рис. 15, 16). Основания некоторых сферолитов настурана, растущих на висмутине, ступенчато-конические (рис. 15). Последние показывают, что часть настурана начинала кристаллизоваться до прекращения роста иголок висмута, одновременно с ним. Нередко отмечается и замещение висмута настураном с образованием псевдоморфоз (игольчатого настурана).

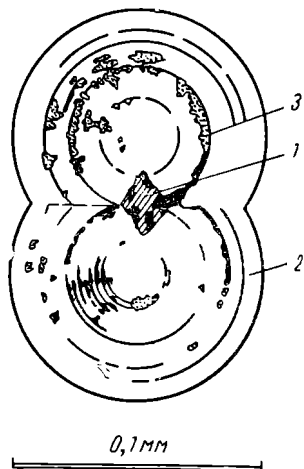


Рис. 17. Выделения галенита с индукционными основаниями по зонам роста сферолитов настурана, нарастающим на игольчатый кристалл висмута (поперечный срез настурановых сростков, аналогичных изображенным на рис. 16):

1 — висмутин; 2 — настуран; 3 — галенит.

Наблюдается одновременная кристаллизация настурана и с галенитом, нередко замещающим висмутин (см. рис. 16, 17). Кальцит в подавляющем большинстве случаев начинал кристаллизоваться после прекращения роста настурана. Признаков совместной кристаллизации этих минералов, указанных Ю. М. Дымковым [19], в изученных образцах нами не обнаружено. Изредка отдельные сферолиты (полусферы) настурана или корки отлагались на поверхности первого или одного из первых слоев кальцита при остановке роста последнего; после отложения таких настурановых корок или сферолитов обычно возобновлялось выделение кальцита. Отмечены случаи замещения настурана кальцитом и кальцита настураном.

С минералом *x* настуран образует отчетливые структуры одновременной кристаллизации, сохраняющиеся при переходе минерала *x* в кальцит. После отложения минерала *x*, во время его разрушения (превращения в кальцит) он энергично замещается настураном. Замещение идет в стороны от концентрических и радиальных трещин, образуя сложные «кружевные» рисунки.

Анализ взаимоотношений настурана с другими минералами показывает, что его выделение было довольно продолжительным. Об этом можно судить по структурам одновременной кристаллизации настурана со множеством минералов, занимающих разное положение в зальбандовых зонах (адуляром, кварцем, флюоритом, висмутином, галенитом, минералом *x* и коффином). Однако максимальное количество настурана в подавляющем большинстве случаев выделяется после отложения всех перечисленных минералов.

Окислы железа (гематит, гётит-лепидокрокит) выделялись в небольших количествах на протяжении всего процесса формиро-

вания кварцево-кальцито-настурановых жил, образуя формы совместной кристаллизации — сферолиты со ступенчато-коническими основаниями — со многими минералами (ранними и поздними — адуляром, кварцем, минералом *x*, флюоритом, гидробиотитом, кальцитом, ангидритом и гипсом). Отсутствуют срастания окислов железа с настураном и другими рудными минералами, что, очевидно, свидетельствует о перерыве в отложении окислов железа во время образования рудных минералов. Этот перерыв фиксируется и изменением состава окислов железа: до перерыва (в срастаниях с кварцем, адуляром, гидробиотитом, минералом *x* и флюоритом) выделялся преимущественно минерал ряда гётит-лепидокрокит (низкая отражательная способность, желтые, желто-бурые до оранжево-красного тона внутренних рефлексов), после перерыва, в срастаниях с кальцитом и сульфатами, отлагался главным образом гематит (см. рис. 1, 8 и 10).

Выделение максимального количества окислов железа (гематита) иногда совпадает со временем кристаллизации последних порций кальцита или чаще следует за прекращением роста кальцита. В последнем случае гематит образует каемки, состоящие из множества сросшихся сферолитов, на поверхности кальцитовых скаленоздров или выполняет пространство между ними.

II. КОФФИНИТ В КВАРЦЕВО-КАЛЬЦИТО-НАСТУРАНОВЫХ ЖИЛАХ

Морфология

В изученных образцах из кварцево-кальцито-настурановых жил коффинит встречается в виде кристаллов разного облика. Наиболее распространены его три морфологические разновидности: призматические кристаллы, ступенчато-пирамидальные (пирамидально-призматические) кристаллы и расщепленные кристаллы.

Подавляющая масса коффинита представлена тетрагональными призматическими кристаллами длиной от долей миллиметра до 1 см и более и шириной в 2—4 раза меньшей. Наиболее обычны грани призм (110) и (100) и пинакоида (001); грани пирамид развиты слабо. Кристаллы эти нарастают на поверхности гребенчатого кварца, образуют на них друзовые агрегаты с зонами геометрического отбора в основании. Изредка призматические кристаллы коффинита собраны в плоские радиально-лучистые пучки или образуют сферолитоподобные сростки. В последних отчетливо различаются кристаллические индивиды, каждый из них имеет свою головку и свою систему трещин спайности.

Коффинит другого облика — мелкие длиной около 0,01 мм призматические кристаллы с остропирамидальными и ступенчато-пирамидальными индукционными поверхностями, постепенно сужающимися к основаниям кристаллов. Этот коффинит встречается в несравненно меньших количествах, но, пожалуй, чаще первого.

Разрозненные кристаллы такой формы, звездчатые сростки их и микродрозы встречаются только внутри агрегатов гребенчатого кварца.

Третья разность коффинита — расщепленные кристаллы — еще более редка. Отмечены разные виды расщепления — от образования ветвистых кристаллов до сферокристаллов. Размеры расщепленных кристаллов (радиусы сфер или полусфер) составляют 0,01—0,1 мм.

Все три морфологические разности коффинита связаны друг с другом взаимопереходами. Пирамидальные индукционные формы, достигающие до поверхности вмещающих их кварцевых кристаллов, продолжают рост, приобретая вид призмы. Точно так же отдельные ветви расщепленных кристаллов иногда продолжали расти в виде кристаллов призматического габитуса.

Свойства коффинита

Коффинит кварцево-кальцито-настурановых жил непрозрачен в шлифах. Лишь утонченные края кристаллов (либо целиком самые мелкие кристаллы) просвечивают зеленовато-бурым. Эффект анизотропии в полупрозрачных кристаллах не наблюдался.

В отраженном свете коффинит серый (или серовато-бурий), иногда со слабым сиреневым оттенком. Многие из крупных призматических кристаллов коффинита насыщены мельчайшей неравномерной вкрапленностью галенита, белого Bi -сульфида, халькопирита. В значительной мере за счет этого окраска коффинита при небольших увеличениях кажется неоднородной, создает впечатление зернистости.

Отражательная способность коффинита также зависит от густоты вкрапленности сульфидов; в относительно обедненных сульфидами участках она измеряется величинами 9,9—10% для белого света. Анизотропия в полированных шлифах также не улавливается.

Изучение ИК-спектров коффинита из рассматриваемых здесь жил, проведенное М. В. Ахмановой (ГЕОХИ АН СССР), показало, что спектрограммы этого коффинита отличаются от спектрограмм непрокаленного торита. Полос поглощения ОН-групп в спектрограммах коффинита не оказалось; полосы поглощения SiO_4^{4-} -групп (максимумы при частотах 860, 950—960 см^{-1} и плечо около 1000 см^{-1}) присутствуют во всех спектрограммах, но везде они очень слабы. Отмечаются слабые полосы поглощения молекулярной воды (на частотах 1630—1640 и 3590 см^{-1}) и сильные полосы поглощения стекловатого SiO_2 (на частотах 460—470, 790—810, 1100 и 1200 см^{-1}). М. В. Ахманова приводит следующие примерные величины содержания обнаруженных компонентов: 2—5% SiO_4^{4-} , 2—3% H_2O и до 20% стекловатого SiO_2 .

Дебаграммы вещества, высверленного бормашинкой из призматических кристаллов разных образцов, во всех случаях показали четкую структуру коффинита (рис. 18). Поскольку при взятии проб

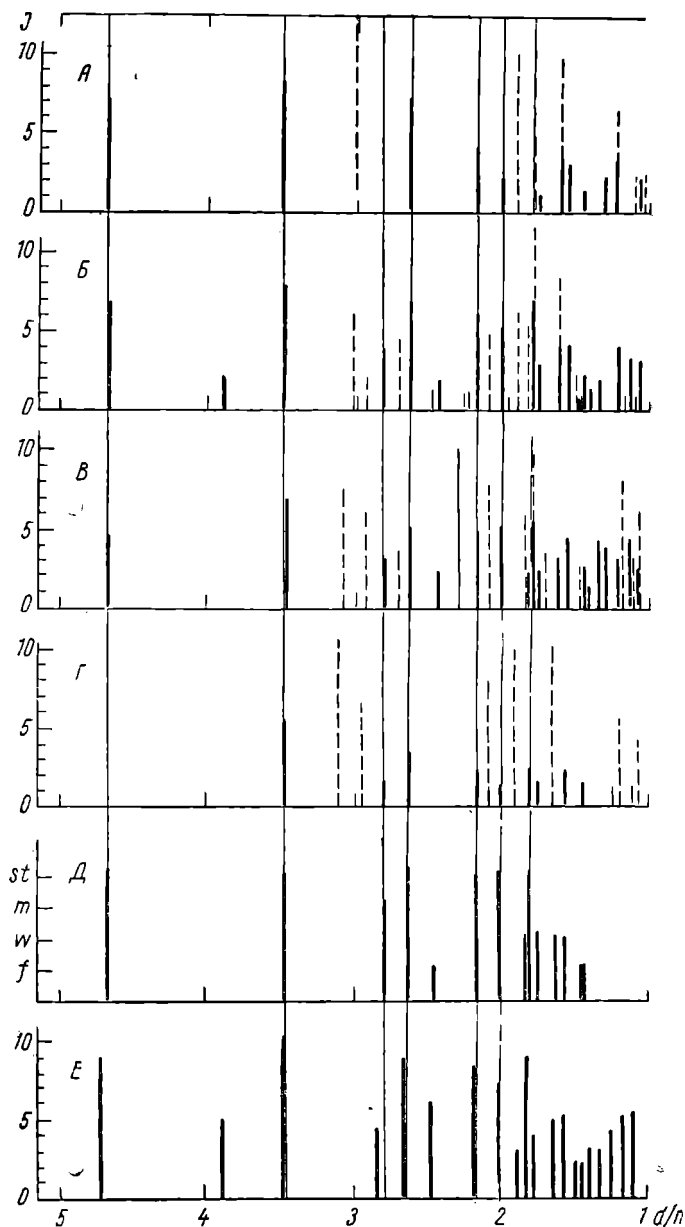


Рис. 18. Дебаеграммы кyanита:

А—Г—исследуемые образцы (условия съемки: Си-излучение с Ni-фильтром, $d_K = 57,3$ мм, $d_0 = 0,3$ мм); Д—стандарт Фронделла и др. [15] (st—сильные линии, m—средние, w—слабые, f—очень слабые); Е—стандарт Г. А. Сидоренко [14].

в них иногда попадали посторонние фазы, главным образом кальцит, в ряде дебаграмм присутствуют линии, избыточные по сравнению с коффинитовыми стандартами [14, 15]; большинство из них принадлежит кальциту. Обращает на себя внимание также и тот факт, что интенсивности линий коффинита в некоторых снятых образцах ниже, чем интенсивности линий стандартов, хотя соотношение интенсивностей сохраняется таким же, что и в стандартах.

Линий окислов урана в полученных дебаграммах нет.

В целом оптические исследования и изучение ИК-спектров определенно свидетельствует, что коффинит кварцево-кальцитонастурановых жил интенсивно метамиктизирован. В то же время продукты разложения коффинита не обнаруживаются дебаграммами и являются, по-видимому, рентгено-аморфными фазами; благодаря этому на дебаграммах появляются только линии коффинита, хотя сохранилась неразрушенной лишь малая часть коффинитового вещества¹.

Одним из продуктов разложения коффинита, вероятно, является тот стекловатый кварц, который дает наиболее сильные полосы поглощения в ИК-спектрах. Выше уже говорилось о том, что вокруг кристаллов коффинита встречаются равномерные по мощности «рубашки» слабо раскристаллизованного стекловатого кварца (кварц II), время выделения которого неопределенно. Возможно, что эти рубашки, как и другие разности кварца II, обязаны своим происхождением пространственному перераспределению и обособлению части кремнезема, образовавшегося при распаде коффинита.

Другим вероятным продуктом распада коффинитового вещества должен быть окисел урана, причем количества его, судя по содержанию стекловатого кварца, должны намного превышать количества сохранившегося коффинитового вещества. Тем не менее ни оптически, ни рентгенографически он не обнаружен, и пока вопрос о форме, в которой этот уран фиксировался при метамиктизации данного коффинита, остается открытым.

Взаимоотношение коффинита с другими минералами

Коффинит встречен в сростаниях почти со всеми минералами приальбановых зон, за исключением адуляра, флюорита и гётита.

Коффинит — кварц. Выше уже говорилось, что габитус кристаллов (или частей кристаллов) коффинита, заключенных в гребенчатом кварце и растущих над ним, различен.

Части кристаллов (или кристаллы) коффинита, заключенные внутри кварцевых индивидов, имеют форму острых пирамид, ограниченных выпуклыми, искривленными и ступенчатыми индукционными поверхностями, однозначно указывающими на одновременную кристаллизацию коффинита и кварца. Длинная ось таких

¹ Если справедливы примерные оценки М. В. Ахмановой, о которых шла речь выше, то разложению подверглось около 0,9 массы коффинита.

кристаллов коффинита обычно ориентирована по нормали к плоскостям роста кварцевых индивидов; острие пирамид обращено внутрь кристаллов кварца. Начало роста (зарождение) разных кристаллов коффинита наблюдается на разных уровнях, на разных стадиях роста кристаллов кварца. Однако первые зарождения



Рис. 19. Взаимоотношение коффинита с гребенчатым кварцем:

1 — прозрачная монокристаллическая сердцевина кварца; 2 — кайма расщепленного роста; 3 — внешняя прозрачная кайма; 4 — коффинит; 5 — кальцит (пунктир — граница между его зернами).

коффинита располагаются внутри кварца на поверхностях, от которых начиналось расщепление кварцевых индивидов. Другими словами, начало расщепления кварца совпадало с началом отложения коффинита (рис. 19).

При «выходе» из кварцевого индивида (при прекращении его роста) кристаллы коффинита либо также прекращали рост (упираясь, например, в уже существовавший соседний кристалл), либо

расширялись, приобретали призматическую форму и продолжали рост в свободном пространстве. На свободных гранях кварцевых индивидов из новых зародышей образовывались «лежачие» кристаллы и друзы кристаллов коффинита с зонами геометрического отбора в основании.

Интересны взаимоотношения коффинита с агрегатом столбчатого и зернистого кварца, о котором говорилось ранее (см. рис. 6, 7). В разбираемом случае коффинит первого зарождения начал кристаллизоваться одновременно с началом расщепления кварцевых кристаллов, составляющих при-

зальбандовый слой—параллельно-шестоватый агрегат первого типа (см. рис. 6, 7 и 20). Благодаря временной приостановке или замедлению роста кристал-

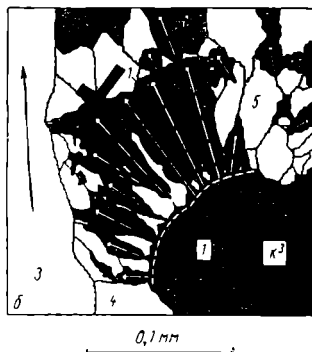


Рис. 20. Коффинит в параллельно-шестоватом кварцевом агрегате второго типа (см. рис. 6 и 7):

а—общий вид (K^1 — K^8 —последовательные зарождения коффинита, K^6 —вместе с гидробиотитом); б—деталь слоев K^3 — K^4 ; 1—коффинит; 2—гидробиотит; 3—кварц каркаса; 4—кварц слоя K^3 ; 5—кварц слоя K^4 .

лов кварца призальбандового слоя на поверхности его образовалась кайма микродрузовых агрегатов коффинита (K^1). Эта кайма не была сплошной — при возобновлении кристаллизации кварца некоторые его кристаллы, не покрытые коффинитом первого зарождения, продолжили свой рост выше уровня K^1 .

В промежутках между призматическими кварцевыми кристаллами каркаса по мере наращивания их в высоту отлагались слои относительно мелкозернистого кварца (с последовательным увеличением крупности зерен от основания каждого слоя и в целом от основания всей корки кварца к ее наружной поверхности) и на определенных уровнях, прослеживаемых через весь образец, — новые зарождения коффинита, а на одном из уровней — коффинита вместе с гидробиотитом (K^6). Всего различается семь, местами

восемь, уровней выделения коффинита (7—8 зарождений его) при общей мощности гребенчатого кварца 1,5—2 мм. При этом количественные соотношения между минералами, отлагавшимися между столбчатыми кристаллами каркаса, изменялись со временем: сначала отлагался кварц с подчиненными количествами коффинита, затем оба этих минерала в примерно равных количествах, еще выше — с преобладанием коффинита, потом коффинит и гидробиотит и, наконец, один коффинит.

Помимо того, что сама текстура этой кварцево-коффинито-гидробиотитовой призальбандовой зоны свидетельствует об одновременной кристаллизации всех трех минералов, и в частности коффинита и кварца, бесспорным доказательством этого являются и индивидуальные взаимоотношения каждого из кристаллов коффинита любого зарождения (K^2 — K^8) с мелкозернистым кварцем. Наблюдаются индукционные поверхности соприкосновения этих двух минералов, а также взаимное соподчинение в ориентировке их кристаллов, в результате чего образуются единые микрошестоватые агрегаты (см. рис. 20, б).

Таким образом, кристаллизация коффинита началась в кварцево-кальцито-настурановых жилах одновременно с началом расщепления индивидов гребенчатого кварца, продолжалась далее непрерывно и одновременно с кристаллизацией кварца вплоть до ее прекращения и закончилась образованием друзовых агрегатов на поверхности гребенчатого кварца. Если говорить о количественной стороне дела, то на долю коффинита, отложившегося после кристаллизации гребенчатого кварца, приходится около 90% общей его массы.

О взаимоотношениях коффинита и кварца II уже говорилось.

Коффинит—гидробиотит. Срастания коффинита с гидробиотитом наблюдаются во многих образцах. Несмотря на то что общее количество гидробиотита в жилах ничтожно мало, в том числе и по сравнению с общим количеством коффинита, в срастаниях с последним гидробиотит во всех наблюдавшихся случаях являлся преобладающим минералом (минералом-хозяином), может быть из-за большей скорости кристаллизации.

Коффинит всегда образует в гидробиотите ветвящиеся расщепленные кристаллы, развитие которых подчинено росту сферокристаллов гидробиотита — у обоих минералов общие центры кристаллизации, одинаковые (или близкие) направления роста субиндивидов и т. д. (рис. 21). Во многих сферолитах гидробиотита можно видеть несколько последовательных уровней расщепления коффинита — уровней, на которых находятся центры ветвления его субкристаллов (рис. 22). На уровнях (концентрах), где ветвление коффинита максимально, множество субкристаллов его сливается друг с другом, образуя массивные головки с более или менее различными кристаллографическими формами.

Так же как и в случае с кварцем, рост некоторых ветвистых кристаллов коффинита прекращался одновременно с прекращением

роста гидробиотитовых сферолитов, например при совместном достижении обоих минералов до какого-либо препятствия. В других случаях, после прекращения роста гидробиотита, ветвистые субкристаллы коффинита, достигшие поверхности сферолитов минерала-хозяина, продолжали расти как нормальные призматические кристаллы в свободном пространстве, либо как пирамидальные с индукционными гранями (вместе с кварцем).

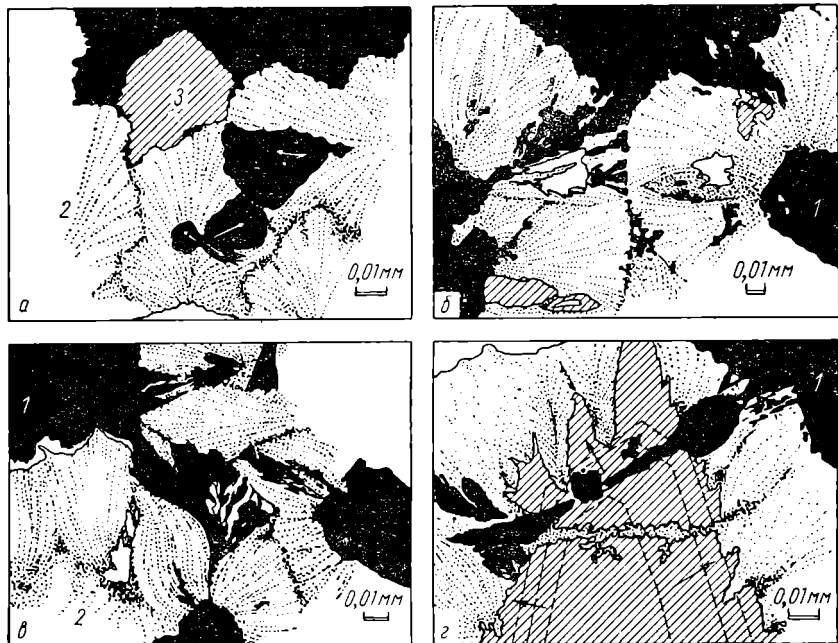


Рис. 21. Одновременный рост коффинита и гидробиотита с одновременным расщеплением обоих минералов (детали слоя К⁶ на рис. 20):

1 — коффинит; 2 — гидробиотит; 3 — кварц.

Структура срастаний коффинита с гидробиотитом (совмещение центров и направлений роста субиндивидов) и косвенные признаки (структуры одновременной кристаллизации с кварцем коффинита, подстилающего гидробиотит, см. рис. 20—22; коффинита, нарастающего на гидробиотит, и самого гидробиотита) говорят о совместной кристаллизации (с одновременным расщеплением) обоих минералов.

Коффинит — минерал х. Аналогичные ветвистые образования коффинита, по рисунку напоминающие кусты перекасти-поле, наблюдались внутри сферических образований минерала х в основании настурановых корок. Очевидно, что и в этом случае они обязаны

своим происхождением одновременной кристаллизации коффинита с расщепляющимся минералом x .

Коффинит — висмутин. В образцах, где есть висмутин (начинающий кристаллизоваться вместе с отложением последних порций гребенчатого кварца), призматические кристаллы коффинита нарастают не только на поверхность кварцевых агрегатов, но и на грани

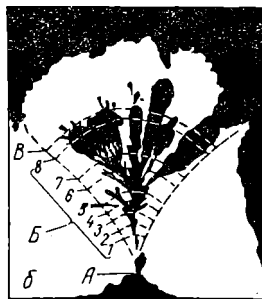


Рис. 22. Последовательные уровни расщепления коффинита, кристаллизующегося одновременно с ростом расщепляющегося кристалла гидробитита (деталь слоя K^6 на рис. 20):

а — общий вид; б — схема одного из сферолитов, А — первое зарождение коффинита K^6 ; Б — второе зарождение коффинита K^6 ; В — третье зарождение коффинита K^6 ; 1 — 8 — уровни последовательного ветвления (расщепления).

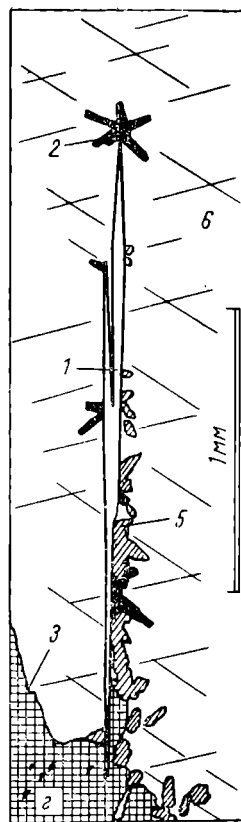
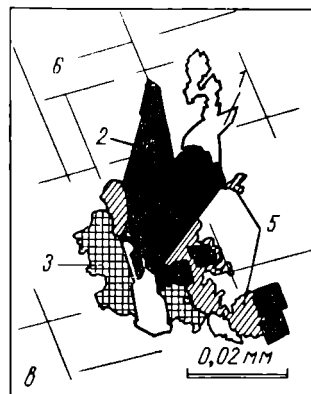
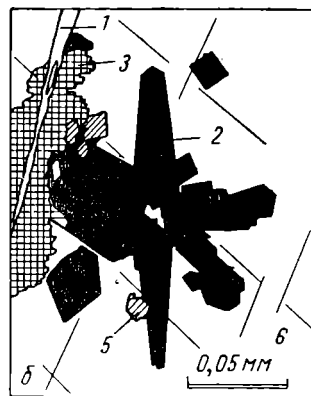
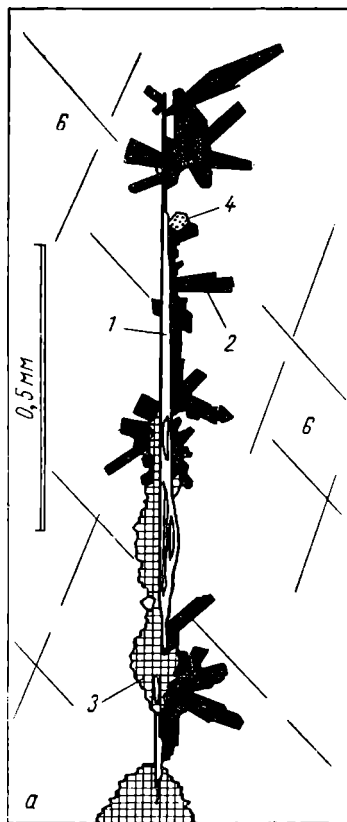
игольчатых кристаллов висмутина, образуя на последних то единичные кристаллы, то звездчатые сростки в разных плоскостях, то микродрозы с зонами геометрического отбора в основании, то сплошные каймы (рис. 23). Более поздняя по сравнению с висмутином кристаллизация коффинита в таких случаях сомнения не вызывает.

Наблюдались и иные взаимоотношения между двумя этими минералами. Выше уже говорилось, что коффинит насыщен включениями сульфидов, среди которых наиболее частыми и крупными являются включения висмутина. В шлифах заметно, что висмутиновые включения располагаются по зонам роста кристаллов коффинита; и, хотя индукционные поверхности у этих включений распознать не удастся из-за малой величины самих включений, можно полагать, что коффинит и висмутин в таких случаях кристаллизовались совместно.

Наблюдаются и явные признаки замещения висмутин коффинитом: разобшение игольчатых кристаллов висмутин на множество

Рис. 23. Нарастание коффи-
та и других минералов на
игольчатые кристаллы вису-
тина:

а, з—продольные сечения; *б, в*—
поперечные сечения; *1*—висмутин;
2—коффинит; *3*—галенит; *4*—сфал-
ерит; *5*—кварц II; *б*—кальцит.



фрагментов, сохраняющих единую оптическую ориентировку и обрисовывающих первичную форму минерала (рис. 24).

Надо заметить, что в целом по отношению к главнейшим минералам жил — гребенчатому кварцу, настурану и кальциту — коффинит и висмутин занимают практически одинаковое временное и пространственное положение. Оба они начали кристаллизоваться

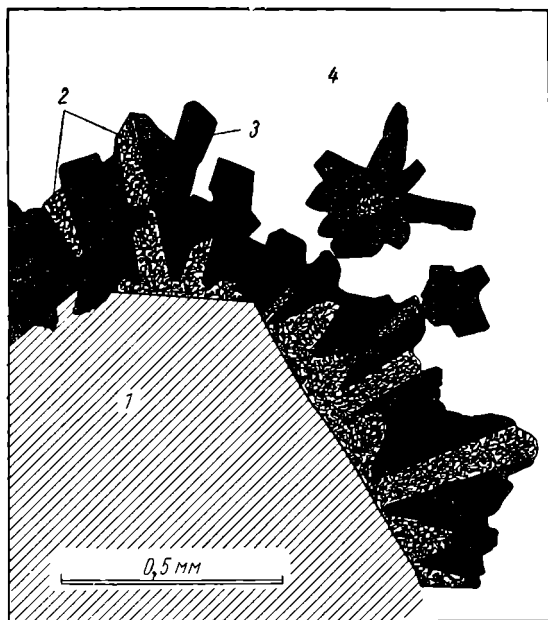


Рис. 24. Замещение висмутина коффинитом:
1 — кристалл гребенчатого кварца; 2 — реликты висмутина в контурах бывших кристаллов его; 3 — коффинит;
4 — кальцит.

вместе с гребенчатым кварцем (коффинит несколько раньше висмутина), главные количества обоих отложились на поверхности кварцевых агрегатов до начала кристаллизации настурана и тем более кальцита. Тем не менее в сростаниях друг с другом висмутин чаще всего оказывается минералом более ранним, чем коффинит. По всей вероятности, это объясняется существенными различиями в скоростях роста кристаллов этих двух минералов: несмотря на то что висмутин начал выделяться одновременно с коффинитом (или несколько позднее), он быстрее закончил свой рост и мог обрастаться и даже замещаться медленнее растущим коффинитом.

Коффинит — сульфиды свинца, меди, цинка. Галенит, халькопирит и в редких случаях сфалерит присутствуют наряду с висмутином в составе мелких сульфидных вкраплений в коффините и, так же как висмутин, они могли, по всей вероятности, образовываться

ваться одновременно с кристаллизацией коффинита. Однако более значительные количества всех этих сульфидов (исключая висмутин, разумеется) отложились в виде нешироких каемок вокруг призматических кристаллов коффинита. Отмечены и случаи замещения коффинита галенитом (см. рис. 23, а, б).

Коффинит — настуран. Как и в случае с парой коффинит — висмутин, во взаимоотношениях коффинита и настурана есть, казалось бы, противоречивые моменты. Так, оба минерала занимают опять-таки одинаковое положение в макроструктуре жил — главные массы и того и другого отложились на агрегате гребенчатого кварца (а где есть висмутин — на висмутине) до начала кристаллизации кальцита. Вместе с тем там, где есть коффинит, основные количества настурана отлагаются позже него.

Взаимоотношения и условия образования настурана и коффинита в кварцево-кальцит-настурановых жилах Рудных гор несомненно заслуживают более подробного рассмотрения. Здесь мы ограничимся описанием двух случаев одновременной кристаллизации коффинита и настурана, каждый из которых наблюдался в нескольких образцах.

1. С концом кристаллизации крупных призматических кристаллов коффинита совпадает начало кристаллизации настурана; в сростаниях коффинит резко преобладает (минерал-хозяин). Настуран образует во внешней зоне кристаллов коффинита характерные индукционные фигуры вращения со ступенчато-коническими основаниями, оси которых совпадают с направлениями роста соответствующих граней кристаллов коффинита. Иногда рост отдельных сферолитов настурана заканчивается до прекращения роста коффинита, при этом возникали запечатанные в коффините фигуры вращения. В других случаях рост коффинита и настурана заканчивался одновременно, при этом на гладких гранях призматических кристаллов коффинита фиксировались полусферические выступы — внешние поверхности сферолитов настурана. Когда рост коффинита заканчивался раньше, чем кончилось выделение настурана, сферолиты последнего, разрастаясь, соединялись в сплошную кайму, покрывающую свободные части кристаллов коффинита (рис. 25).

2. Последние порции коффинита выделяются во время массовой кристаллизации настурана; в сростаниях резко преобладает настуран (настуран — минерал-хозяин). В этом случае коффинит образует мелкие фигуры вращения (части сферокристаллов) в более крупных сферолитах настурана. Оси фигур вращения ориентированы по радиусам сферолитов, т. е. по направлениям роста настурана (рис. 26).

В обоих примерах факт одновременной кристаллизации настурана и коффинита не вызывает сомнений. Но интересно то, что во втором случае, зародившись на поверхности роста расщепляющегося сферокристалла настурана, коффинит «подчинился» механизму роста минерала-хозяина и сам образовал сферокристаллы, возникающие

в процессе расщепления волокон (так же, как это было при росте его с другими минералами, образующими формы расщепления, — гидробиотитом и минералом x — вероятно, фатеритом). И так же как и в случае с гидробиотитом, расщепление кристаллов (волокон) коффинита прекратилось с прекращением роста преобладающего по массе другого расщепляющегося¹ минерала — настурана. Сферо-

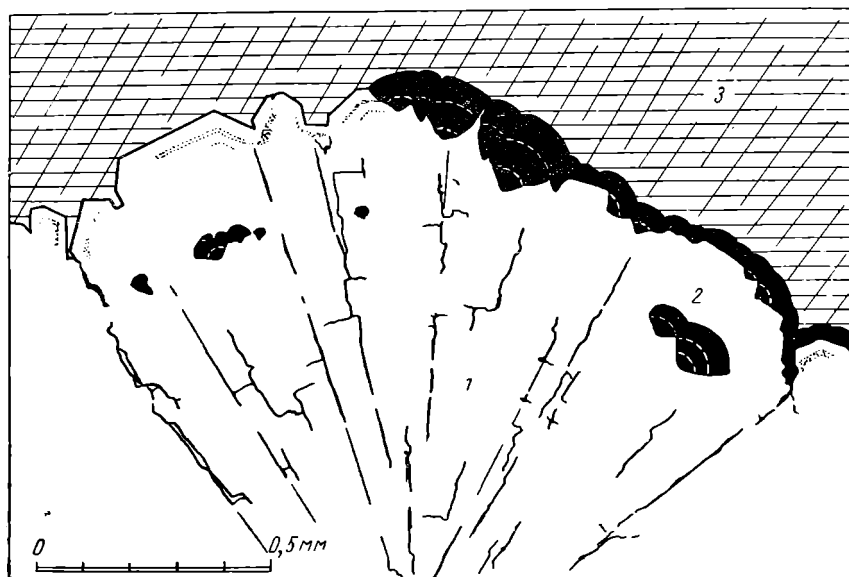


Рис. 25. Одновременная кристаллизация коффинита и настурана (в сростках преобладает коффинит):

1 — коффинит; 2 — настуран; 3 — кальцит.

кристаллы коффинита, доросшие до поверхности настурановых сферолитов, при дальнейшем росте сразу же расчленились на отдельные прямолинейные, нормально развивающиеся призматические кристаллы; зародыши таких нормальных кристаллов видны, в частности, на рис. 26.

Очень важно подчеркнуть, что в изученных образцах не наблюдалось ни одного случая метасоматического замещения коффинита настураном или наоборот, если, конечно, не называть замещением метамиктный распад коффинита на SiO_2 и UO_2 (?), о чем говорилось выше.

Коффинит — кальцит. Кальцит обычно выполняет пространство между кристаллами коффинита, нарастает на поверхность их агрегатов (наблюдались зоны геометрического отбора кальцита на

¹ О механизме образования сферолитов настурана путем непрерывного расщепления волокон см. работу [20].

гранях коффинитовых призм), иногда образует мелкие прожилки в коффините или цементирует его раздробленные кристаллы. Коррозия коффинита кальцитом не наблюдалась. Это свидетельствует о том, что коффинит оставался устойчивым при отложении кальцита.

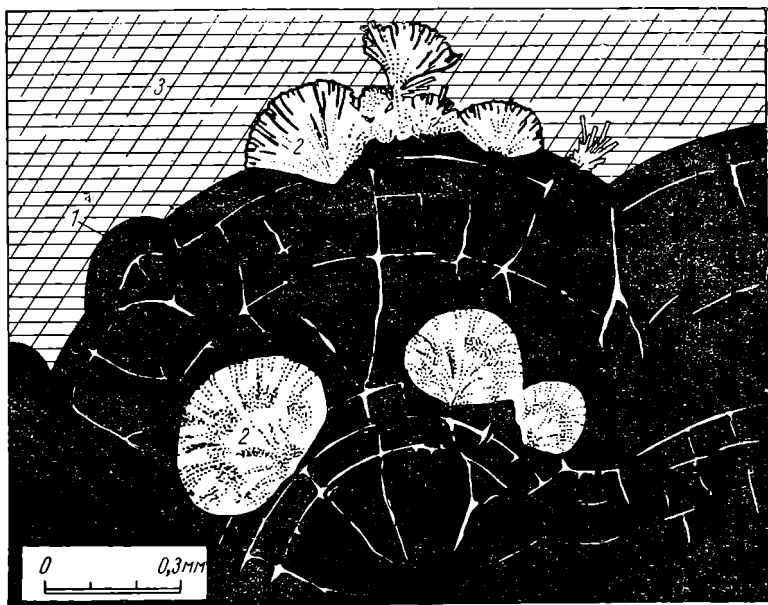


Рис. 26. Одновременная кристаллизация коффинита и настурана (в срастаниях преобладает настуран):
1—настуран; 2—коффинит; 3—кальцит.

Точно так же не наблюдалось признаков одновременной кристаллизации коффинита и кальцита.

В одном из образцов отмечено нарастание цепочки мелких призматических кристаллов коффинита на зерна одного из первых слоев кальцита (рис. 27); подавляющая часть кальцита и здесь отложилась позже последних порций коффинита.

Таким образом, если не принимать во внимание этот редкий случай, обусловленный, вероятно, местной реювенацией процесса, можно считать, что кальцит везде начинал кристаллизоваться после прекращения кристаллизации коффинита.

Подводя итог сказанному о коффините и его взаимоотношениях с другими минералами рассматриваемых жил, целесообразно еще раз остановить внимание на нескольких принципиальных вопросах.

Во-первых, коффинит бесспорно является первичным минералом кварцево-кальцито-настурановых жил и притом одним из наиболее ранних по времени образования. Коффинит выделялся в жилах раньше настурана, поэтому не может быть продуктом любой, в том

числе и гидротермальной, переработки вещества настурана, как это отмечалось на иных объектах [10]. Ю. М. Дымков [9] был, несомненно, прав, когда обращал внимание минералогов на то, что «... многие настурановые руды прошли силикатную... промежуточную форму...» Для рудногорских кварцево-кальцито-настурановых жил это действительно так, если считать, что коффинит был первой (промежуточной) урановой фазой, за которой последовало массовое выделение настурана.

Во-вторых, для коффинита кварцево-кальцито-настурановых жил твердо установлены факты одновременной (совместной) кристаллизации с гребенчатым кварцем, гидробиотитом, минералом x , висмутином и настураном; менее четки и потому не бесспорны структуры одновременной кристаллизации для сростаний коффинита с галенитом, халькопиритом, сфалеритом. При этом структуры одновременного роста пары коффинит — гребенчатый кварц в изученных образцах наблюдаются практически везде, где вообще обнаруживается коффинит; структуры одновременного роста пары коффинит — гидробиотит также обнаруживаются в любом образце (шлифе), где присутствуют оба этих минерала. В сростаниях с минералом x коффинит встречается реже, чем настуран, и структуры одновременного роста для пары настуран — минерал x более обычны, чем для пары коффинит — минерал x . Смена во времени отложения коффинита отложением настурана также обычно проходит через стадию одновременной кристаллизации обоих минералов.

В-третьих, механизм роста коффинита при одновременной кристаллизации с другими минералами определенно зависит от меха-

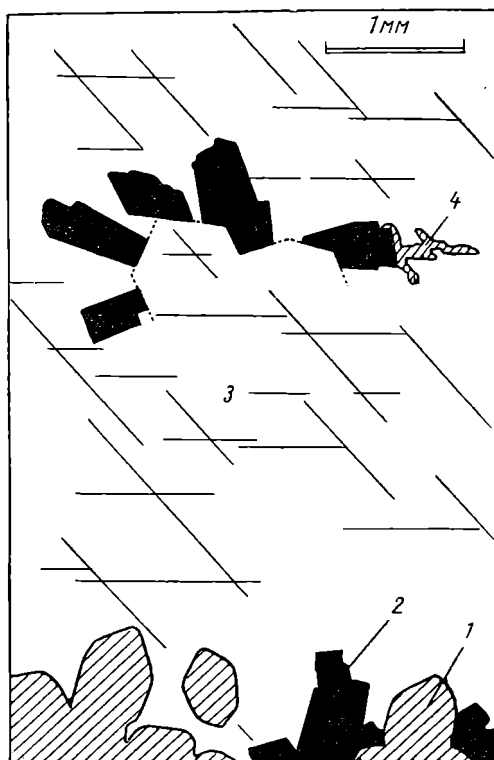


Рис. 27. Нарастание кристаллов коффинита на поверхность одного из первых слоев кальцита:

1 — гребенчатый кварц; 2 — коффинит; 3 — кальцит; 4 — кварц II.

низма роста парагенных с ним минералов. Так, при совместной кристаллизации с нормально растущим или слабо расщепляющимся гребенчатым кварцем (равно как и при росте в свободном пространстве) коффинит всегда образует нормальные монокристаллические индивиды или сростки ограниченного числа их. При совместной кристаллизации с преобладающими по массе интенсивно расщепляющимися (образующими сферокристаллы) гидробиотитом, настураном и минералом x коффинит всегда образует расщепленные формы — от ветвистых (скелетных) кристаллов до сферокристаллов. Это «принудительное» расщепление представляет собой очень интересное и, по-видимому, не описанное явление. В частности оно свидетельствует о том, что расщепление коффинита здесь обусловлено не внутренними, присущими самому минералу причинами, а воздействием внешней среды: либо разнонаправленными кристаллизационными «толчками» со стороны бурно расщепляющихся субиндивидов минерала-хозяина, либо быстрым возникновением опять-таки разноориентированных препятствий — субиндивидов минерала-хозяина.

В-четвертых, наблюдается и обратное явление — расщепление другого минерала под влиянием коффинита. Речь идет о гребенчатом кварце, расщепление которого начинается одновременно с началом отложения коффинита. Выпадение множества зародышей коффинита на гранях растущих кристаллов кварца и пересыщение ураном пленочного слоя раствора, из которого кристаллизовались одновременно кварц и коффинит, привело к резкому увеличению числа α -распадов на поверхности кварца и в его наружных слоях. Как показывают расчеты Б. Ластмана [16], в результате единичного акта распада ядра U^{238} на поверхности или внутри кварца происходит смещение 1402 атомов последнего (из них 32 атома «сбиваются» α -частицей и 1370 — ядром отдачи U^{234}), т. е. нарушение структуры кварца в блоке объемом $136\ 000\ \text{\AA}^3$ (равном общему объему 117 элементарных ячеек). Такие нарушенные блоки и могут, очевидно, явиться зародышами субкристаллов кварца, структурная ориентировка которых отличается от ориентировки подстилающих слоев (в частности, от ориентировки монокристаллической сердцевины индивидов) гребенчатого кварца.

Можно полагать, подобные явления присущи не только паре коффинит — кварц или только рудногорским жилам. По-видимому, и в иных районах, и в иных минеральных сочетаниях урановые минералы могут генерировать расщепление других, одновременно кристаллизующихся с ними минералов, а возможно, и саморасщепление.

III. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВО-КАЛЬЦИТО-НАСТУРАНОВЫХ ЖИЛ

Изученные взаимоотношения между минералами позволяют дополнить и уточнить те схемы последовательности минералоотложения в кварцево-кальцито-настурановых жилах Рудных гор, которые

публиковались ранее Ю. М. Дымковым [3], нами [6], Харлассом и Шютцелем [18]. В схеме (рис. 28) мы попытались показать не только относительную последовательность отложения минералов, но и случаи их одновременной кристаллизации (пары минералов, для которых установлены факты совместной кристаллизации, соединены вертикальными стрелками).

Положение каждого из минералов в схеме определено, исходя из наиболее частых случаев, из нормы его взаимоотношений с другими минералами; некоторые частности и исключения также показаны стрелками или пунктирными линиями.

В схеме отражено и последовательное изменение состава отлагающегося минерального вещества (кремнезем + алюмосиликаты + силикаты → окислы и сульфиды тяжелых металлов → карбонаты → сульфаты), и последовательное уменьшение числа одновременно выделявшихся минеральных фаз.

Изучение взаимоотношений между минералами кварцево-кальцито-настурановых жил показывает, что по условиям кристаллизации в этих жилах можно выделить две минеральные ассоциации: первая — от адуляра до настурана и минерала x включительно (12 минералов), вторая — от кальцита до гипса (4 минерала).

Все минералы первой ассоциации очень близки друг к другу по времени отложения. В масштабе времени, в течение которого формировалась каждая из кварцево-кальцито-настурановых жил или все жилы такого типа, можно говорить о практически одновременном образовании минералов данной ассоциации. В самом деле, с гребенчатым кварцем структуры совместного роста образуют большинство минералов зальбандовых зон: адуляр, гётит-лепидокрокит, гидробиотит, коффинит, висмутин, настуран; кроме того, известны и обычны такие структуры для пар гётит-лепидокрокит — адуляр, гётит-лепидокрокит — гидробиотит, гидробиотит — коффинит, коффинит — висмутин, коффинит — настуран, висмутин — настуран, настуран — адуляр, настуран — флюорит, настуран — галенит, настуран — минерал x , коффинит — минерал x , гётит-лепидокрокит — флюорит, гётит-лепидокрокит — минерал x , галенит — сфалерит и, возможно, коффинит — галенит (халькопирит — сфалерит).

Другими словами, одновременная кристаллизация является для минералов зальбандовых зон своего рода «нормой поведения», законом, а не случайностью. Каждый из минералов первой (зальбандовой) ассоциации связан структурами одновременного роста со многими другими минералами этой же ассоциации [настуран — с семью, гребенчатый кварц, коффинит и гётит (лепидокрокит) — с шестью или пятью, висмутин, галенит, адуляр, гидробиотит и минерал x — с тремя минералами и т. д.], и, по сути дела, вся ассоциация, насыщенная такого рода «перекрестными связями», представляет собой единое образование, единый парагенезис с незначительным смещением во времени максимумов отложения разных минералов. Только по положению максимумов и можно судить

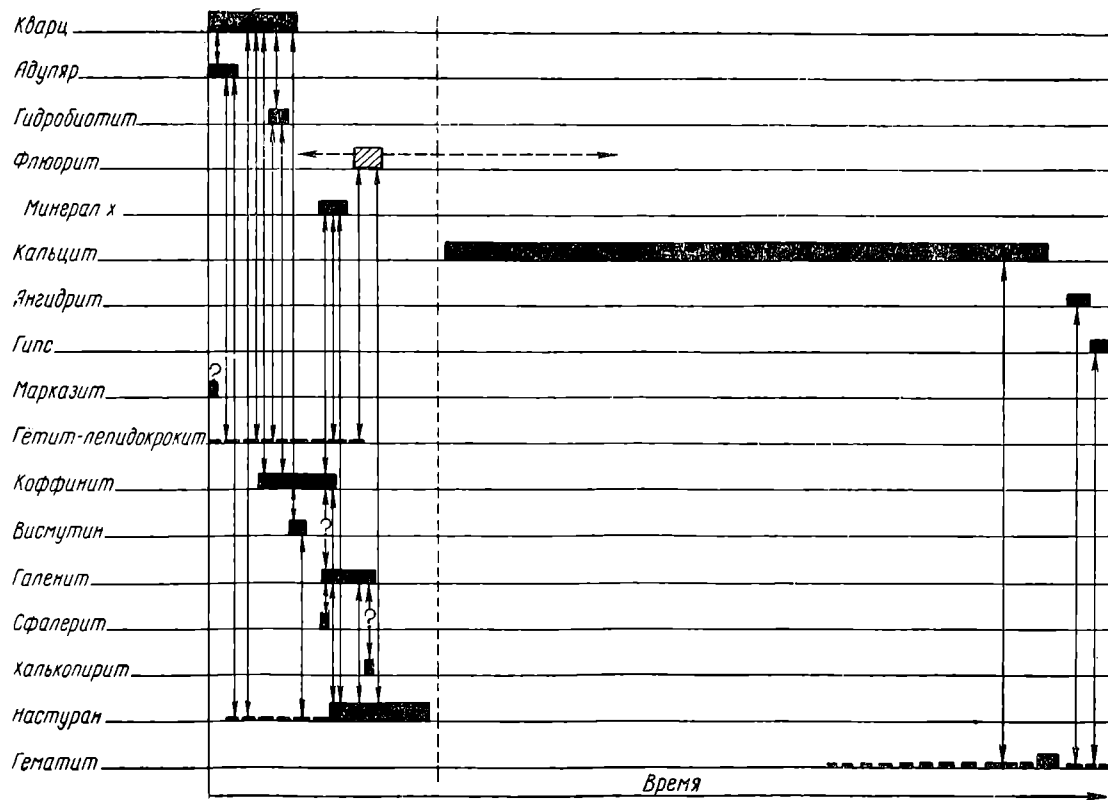


Рис. 28. Схема последовательности выделения минералов в изученных образцах из кварцево-кальцито-настурановых жил Рудных гор.

об относительной последовательности выделения минералов в этой ассоциации; если не учитывать количественную сторону дела и фиксировать внимание только на известных фактах начала и конца кристаллизации минералов, то практически для большинства из них вообще не удастся наметить никакой последовательности — настолько полно совпадают временные интервалы их образования.

Очевидно, что подобная тесная взаимосвязь между минералами первой ассоциации обусловлена сравнительно быстрым отложением всей этой ассоциации в целом, при котором не успевали дифференцироваться условия, необходимые для кристаллизации каждого отдельно взятого минерала.

Вторая ассоциация (кальцит — подчиненные количества гематита — сравнительно редко встречающиеся ангидрит и гипс) всегда четко отделена от первой. Ни один из минералов первой ассоциации не образует с кальцитом, а тем более с поздними гематитом и сульфатами структур одновременной кристаллизации. Во всех случаях кальцит начинал кристаллизоваться, нарастая на поверхности закончивших свой рост минералов первой ассоциации. Даже тогда, когда в редких случаях настуран или коффинит отлагались на поверхности первого слоя кальцита и под основанием последующих его слоев, это не вызывалось плавной эволюцией условий (не проходило два раза через области совместной кристаллизации рудных минералов с кальцитом), а обуславливалось резкими изменениями (остановками) процесса, его скачкообразной реювенацией.

Для пары кальцит — гематит нередко наблюдаются структуры одновременной кристаллизации, но большая часть гематита отлагалась в виде «рубашки» на поверхностях скаленоэдрических кристаллов кальцита, и в целом для всей второй ассоциации более характерна последовательная смена отложения одного минерала отложением другого: кальцит → гематит → ангидрит → гипс. Это говорит о длительной спокойной кристаллизации второй минеральной ассоциации, в течение которой медленно и постепенно эволюционировал состав гидротермальных растворов.

Различия в характере кристаллизации двух минеральных ассоциаций свидетельствуют о том, что эти ассоциации образовывались в разных физико-химических условиях.

Первая ассоциация возникла в результате резкого (значительного по амплитуде и быстрого по времени) нарушения физико-химических равновесий в растворе, происходившего в узкой зоне («пленке», пользуясь терминологией Д. В. Рундквиста [17]) взаимодействия его с определенными вмещающими породами, а точнее, с поверхностями определенных пород, обнаженными в свободных трещинных полостях (стенками жильных трещин, поверхностями обломков).

О неравновесности системы (о резком нарушении равновесий) в этой реакционной зоне (пленке) говорит обилие минеральных фаз, выделявшихся здесь из раствора, и практическая одновременность их образования, показанная выше: двенадцать минералов, двенад-

цать разных по типу химических соединений (алюмосиликаты и силикаты, окислы, сульфиды, фторид и карбонат) кристаллизовались совместно друг с другом, крустифицируя стенки трещин и фрагменты пород.

Тот факт, что мощность зальбандовых зон и, в частности, мощность гребенчатого кварца не зависит от мощности жил и везде, при прочих равных условиях, составляет практически одну величину (рис. 2 и 29), свидетельствует о том, что это нарушение равновесия затрагивало ограниченные порции растворов (на примерно равное

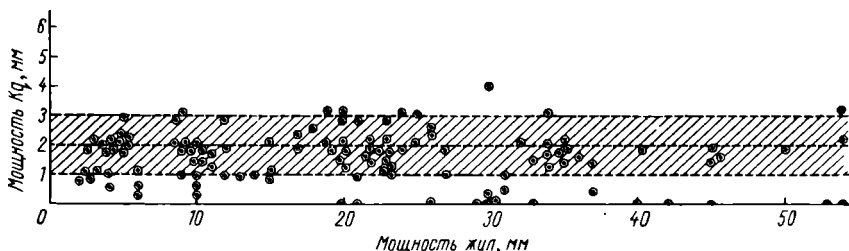


Рис. 29. Зависимость мощности одинарных каемок гребенчатого кварца (K_q) от общей мощности жил (заштрихован интервал мощности каемок гребенчатого кварца, на который приходится 76% случаев).

удаление от поверхности реагирующих с раствором пород или на примерно одинаковое время).

Наконец, одинаковая мощность каемок, сложенных гребенчатым кварцем, настураном, коффинитом и другими минералами первой ассоциации на стенках жильных трещин и на поверхностях фрагментов вмещающих пород, как бы велики или малы они не были, может быть обусловлена нарушением равновесия в растворах при их взаимодействии именно с поверхностями (или, точнее, с поверхностными слоями, очевидно, в кристаллохимических масштабах) алюмосиликатных вмещающих пород, а не со значительными объемами (массами) их. Очевидно, что прекращение действия этого эффекта поверхностного взаимодействия (исчерпание реакционной способности мелких фрагментов при полном замещении их новообразованиями или постепенное отодвигание фронта взаимодействия растворов в стороны от стенок трещин и в глубь больших обломков пород) с неизбежностью приводило к выравниванию (восстановлению) равновесия в растворе и в связи с этим к прекращению формирования всей приконтактной минеральной ассоциации в целом.

Характерно, что в составе минералов этой ассоциации элементы, извлекаемые из вмещающих пород¹, играют весьма незначительную

¹ Мы не касаемся в данной работе вопросов химизма минералообразования и, в частности, химизма околорудных изменений. Последние изучались Н. Т. Соколовой и частично описаны в работе [6]. При этих процессах из вмещающих пород в рудоносные растворы поступало значительное количество кальция, магния и железа.

роль: ничтожно малые количества алюминия пород, возможно, использовались на постройку адуляра и гидробиотита, столь же малые количества железа и кальция связывались в редких гётите, флюорите и минерале x (фатерите?). Подавляющая масса вещества, израсходованного на образование контактовой ассоциации, вначале находилась в гидротермальном растворе.

Вторая ассоциация формировалась фактически в условиях, близких к равновесным. Примерно в 95 случаях из 100 эта ассоциация

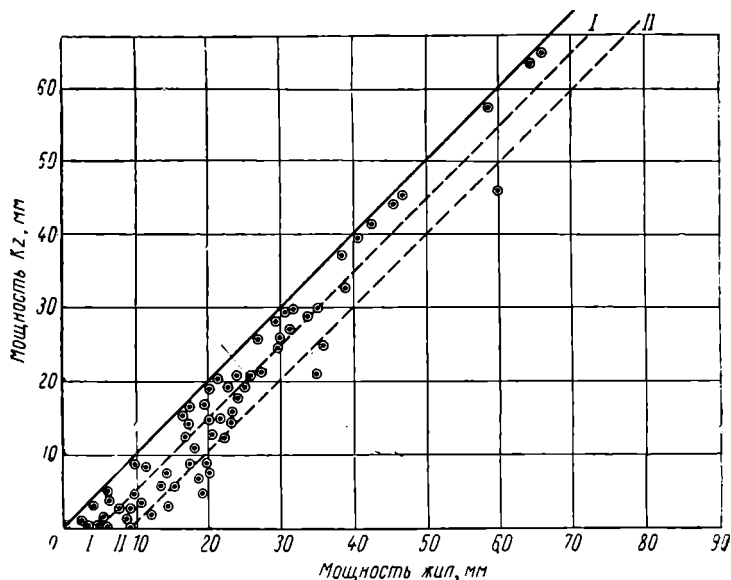


Рис. 30. Зависимость мощности кальцитовой зоны (Кз) от общей мощности жил (I, II — минеральные ассоциации).

представлена мономинеральными (кальцитовыми) или биминеральными (кальцитовыми с подчиненным количеством гематита) агрегатами; примерно в 5 случаях из 100 — это последовательная смена мономинеральных зон (кальцит → гематит → ангидрит → гипс). Масса вещества, отлагавшегося в этих условиях, и в частности масса кальцита, совершенно не зависит от площади обнаженной поверхности вмещающих пород и определяется лишь общей мощностью жил (рис. 30), т. е., очевидно, длительностью приоткрывания трещин и длительностью отложения при относительно однообразных или медленно изменяющихся физико-химических условиях. Характерно, что элементы, поступающие из вмещающих пород, играют в составе минералов этой ассоциации ведущую роль: в кальците и сульфатах связывается до 80% CaO , извлекаемого из вмещающих пород; источником железа гематита также являются вмещающие породы.

Надо полагать, что указанные различия в условиях кристаллизации двух ассоциаций, зальбандовой и центральных частей жил,

не являются специфической особенностью только рудногорских кварцево-кальцито-настурановых жил, а служат отражением более общих закономерностей формирования жил выполнения [17].

В работе [6] и в других был сформулирован вывод о том, что образование карбонатов в околожилых ореолах и в самих жилах (и вызванное этим соответствующее понижение концентрации CO_3^{2-} -ионов в рудоносном растворе) является главной причиной отложения урана на месторождениях, формировавшихся среди пород основного состава (или, точнее, среди «мафических» пород), в том числе на большинстве месторождений Рудных гор.

В приложении к месторождениям Рудных гор этот вывод нуждается в серьезном уточнении. Как показано выше, отложение карбоната в кварцево-кальцито-настурановых жилах в большинстве случаев (98%) начиналось после прекращения кристаллизации коффинита и настурана и, следовательно, явиться главной причиной (или даже одной из причин) выделения урана из раствора никак не могло.

Вопрос о масштабах и возможной роли связывания углекислоты во вмещающих породах должен быть рассмотрен отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суражский Д. Я. «Атомная энергия», № 2, 75 (1956).
2. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
3. Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
4. Пелымский Г. А. «Геология рудных месторождений», № 6, 39 (1959).
5. Янишевский Е. М., Константинов В. М. «Геология рудных месторождений», № 6, 38 (1960).
6. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
7. Ramdohr P. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 95, 313 (1961).
8. Oelsner O. Geologie, 10, 818 (1961).
9. Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г. «Геохимия», № 4, 305 (1962).
10. Strunz H., Seeliger E. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., Festband Ramdohr, 681 (1960).
11. Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1963.
12. Дымков Ю. М. «Геохимия», № 7, 640 (1960).
13. Дымков Ю. М. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. 89, вып. 6, 1960, стр. 652.
14. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
15. Froidell C. et al. X-ray powder data for uranium and thorium minerals. U. S. Geol. Surv. Bull., 1036-G.
16. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., Атомиздат, 1964.
17. Рундквист Д. В. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 92, вып. 2, 1963, стр. 129.
18. Harlass E., Schützel H. Z. angew. Geol., 11, 563 (1965).
19. Дымков Ю. М. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. 91, вып. 3, 299 (1962).
20. Дымков Ю. М. «Атомная энергия», 20, 256 (1966).

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ НАСТУРАНО-КОФФИНИТО-СЕЛЕНИДНАЯ АССОЦИАЦИЯ

Б. В. БРСДИН

Для некоторых гидротермальных месторождений урана характерна ассоциация урановых и сопутствующих им минералов с различными селенидами. Селениды (иногда селеносульфиды и теллуриды) встречаются совместно с настураном, арсенидами никеля и кобальта, а также с сульфидами железа, меди и свинца [1—4]. На этом основании некоторые исследователи выделяют самостоятельный настурано-селенидный тип месторождений и предполагают парагенетическую связь урана с селеном [2, 5, 5а]¹. Однако в литературе отсутствует сколь-нибудь детальное описание этих ассоциаций, что в значительной степени затрудняет решение вопроса о возрастных взаимоотношениях и генетических связях урановых и селеновых минералов.

Ниже описан минеральный состав урансодержащей селенидной ассоциации, встреченной в кварцево-карбонатных гидротермальных жилах; освещены возрастные взаимоотношения настурана, коффинита, а также селенидов и сульфидов меди, серебра, свинца и других минералов. Сделана попытка сравнить особенности развития этой минерализации с более обычной для рудного района поздней настурансодержащей сульфидной и арсенидной ассоциациями, выяснить место и условия выделения селенидов в сложном гидротермальном процессе.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖИЛ

В изученных кварцево-карбонатных жилах четко различаются две разновременные группы минеральных ассоциаций. Ранние, преимущественно карбонатные ассоциации включают настуран, коффинит и сопутствующие им минералы. Более поздние, пострудные, ассоциации представлены, помимо кальцита, значительным количеством кварца.

Наиболее ранние образования в жилах представлены небольшим количеством гребенчатого кварца, гематитизированным (окрашенным в буровато-красный цвет тонкораспыленным гематитом) мелко-

¹ Недавно была опубликована работа В. Е. Бойцова «Об ассоциации настурана и селенидов в рудах гидротермального месторождения урана». [«Атомная энергия», 20, 46 (1966)].— *Прим. ред.*

зернистым анкеритом и шестоватым манганокальцитом. Последующая минеральная ассоциация сложена зернистым розоватым кальцитом нескольких генераций. Более поздняя рудная минерализация представлена настураном, сопровождаемым регенерированным кальцитом. Выделения настурана встречаются не только в карбонатных жилах, но и в слабо минерализованных зонах дробления вмещающих пород. В обоих случаях с настураном иногда ассоциируется незначительное количество более поздних сульфидов. Локально в рудных жилах встречаются скопления настурана, ассоциирующегося с большим количеством селенидов и с меньшим количеством сульфидов меди, свинца и серебра. В этих местах установлено относительно высокое содержание серебра и золота. В таких участках выделяются две генерации настурана, разделенные периодом внутриминерализационного дробления.

Ранние безрудные и последующие ураноносные минеральные ассоциации количественно подчинены более поздним жильным образованиям, представленным несколькими генерациями кальцита и кварца. Мощные поздние жилы косо пересекают либо проходят в зальбандах ранних прожилков с настураном и сопутствующими ему сульфидами и селенидами. Эта пострудная минерализация весьма активно замещает скопления предшествующих минералов. Поздний роговикоподобный либо мелкозернистый кварц вытесняет предрудные карбонаты; замещению кварцем с предыдущим выщелачиванием подвергается также настуран, что приводит к местному обеднению руд. Последовательное отложение позднего кальцита и кварца также сопровождается интенсивным внутрижильным метасоматозом; кварц замещает кальцит по контакту зерен и спайности вплоть до образования характерного для этих жил «рубленого» кварца с реликтами кальцита.

Многokrатно чередующееся выделение позднего кальцита и кварца сопровождается переотложением этих минералов. К концу процесса преобладает отложение кварца и выделяется небольшое количество флюорита. Последний метасоматически замещает кальциты, местами образуя в них метасферолиты. С поздним кварцем и кальцитом ассоциируются незначительные выделения дисульфидов железа, а также сфалерита и галенита.

2. ВОЗРАСТНЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Настуран ранней генерации ассоциируется с переотложенным кальцитом. Он слагает метасоматические прожилки и гнезда, развивающиеся в предрудных карбонатах. В анкерите и железосодержащем кальците вокруг его выделений развит ореол гематизации.

Настуран I образует почковидные агрегаты или массивные обособления, характеризующиеся относительной однородностью строения и состава слагающих их сферолитов. Определение микротвердо-

сти этого настурана дает хорошо совпадающие результаты (табл. 1), типичные для ранних настуранов из кальцитовых жил района. По радиальным и концентрическим трещинам в сферолиты настурана проникает поздний кальцит, слабо его корродирующий. Изредка эти жилки наряду с кальцитом сложены халькопиритом и другими сульфидами.

Т а б л и ц а 1

**Результаты определения твердости
и размеров элементарной ячейки настурана и коффинита**

Минеральная ассоциация	Микротвердость, кг/мм ²	Размеры элемен- тарной ячейки, кХ
Настуран I в ассоциации с кальцитом .	730—810	5,42—5,43
Настуран II в ассоциации с кварцем, кальцитом и коффинитом:		
внутренние зоны агрегатов	840—920	5,44
промежуточные зоны	765—813	5,425
внешняя зона	947	5,44
Коффинит (превращен в настуран) в ассо- циации с кварцем и кальцитом	372—385	5,38—5,39

Пр и м е ч а н и е. Определения выполнены В. В. Казанцевым на приборе ПМТ-3 с окуляр-микрометром ОМ-9-3. Параметры ячейки определены Н. Г. Назаренко.

Метасоматические выделения настурана I в предрудных кальцитах местами пересекаются настураносодержащими кальцитовыми прожилками. Не менее часто поздняя кальцитовая минерализация с настураном образует в предрудных карбонатах метасоматические гнезда. Эти данные указывают на существование в изученных жилах поздней генерации настурана, отделенной во времени от настурана I периодом внутриминерализационного дробления.

Настуран II морфологически заметно отличается от настурана I. Поздний настуран образует в кальците мелкие разобщенные сферолиты и сферолитовые оторочки. Нередко в метасоматических выделениях позднего кальцита настуран II слагает мелкие гроздевидные агрегаты и сростки сферолитов, располагающиеся на фронте замещения предрудных карбонатов.

Настуран II выделяется совместно с отмеченным поздним зернистым кальцитом. С ним ассоциируются различные селениды или сульфиды, образующие мелкие гнезда и вкрапленность, приуроченные к центральным частям прожилков и метасоматических гнезд позднего кальцита. Селениды или сульфиды обрастают выделения настурана II, замещая и проникая по трещинам в их пределы. В позднем кальците присутствуют разобщенные метакристаллы и сростки кристаллов дымчатого кварца.

Метасоматические обособления настурана II и сопутствующих ему минералов часто развиваются от прожилков либо вокруг обо-

собленных выделений раннего настурана. Обломки почек настурана I цементируются поздним кальцитом и обрастают каемками настурана II. Отмечаются признаки интенсивного замещения настурана I поздним кальцитом вдоль секущих жилок и по краям его выделений. В кальците в участках замещения развита сеть тонких жилок настурана II. Почковидные выделения последнего располагаются в некотором удалении от участков замещения настурана I, развиваясь по зонам роста кристаллов кальцита. Отмечены признаки одновре-

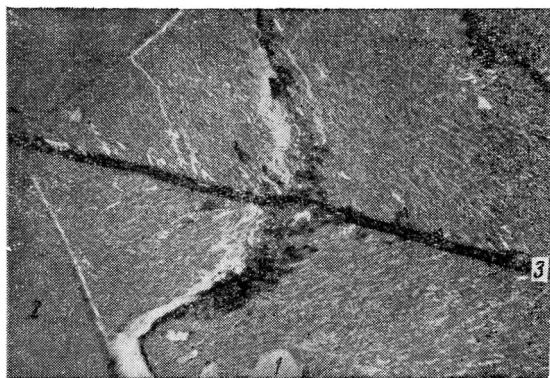


Рис. 1. Замещение селенидами зоны роста сферолитового агрегата настурана II (аншлиф; при одном никеле; $\times 270$):

1 — селениды; 2 — настуран II; 3 — кальцит.

менного роста сферолитов настурана II и кристаллических индивидов кальцита. Корки настурана II иногда перекрываются тонкой крустификационной оторочкой кварца. Территориальная приуроченность настурана II к участкам развития раннего настурана, интенсивное замещение последнего кальцитом в участках наложения различных настурансодержащих ассоциаций и признаки одновременного отложения настурана II с этим кальцитом в совокупности позволяют считать настуран II продуктом регенерации.

Настуран II в отличие от настурана I характеризуется неоднородностью строения почковидных агрегатов. Неоднородность выявляется в заметном различии физических свойств минерала (твердости и отражательной способности) и внутренней структуры его выделений (вскрываемой при замещении кальцитом, селенидами и другими минералами, а также в процессе структурного травления).

Внутренние зоны корок настурана II характеризуются повышенной твердостью (см. табл. 1) и отражательной способностью. Как правило, здесь отсутствуют включения иных минералов; прожилки кальцита и сопутствующих ему минералов обычно не сопровождаются сколь-нибудь активно проявленным замещением настурана.

Серия промежуточных зон отличается несколько пониженным рельефом в полированных шлифах и отражательной способностью. В пределах этих зон избирательно проявлено интенсивное за-

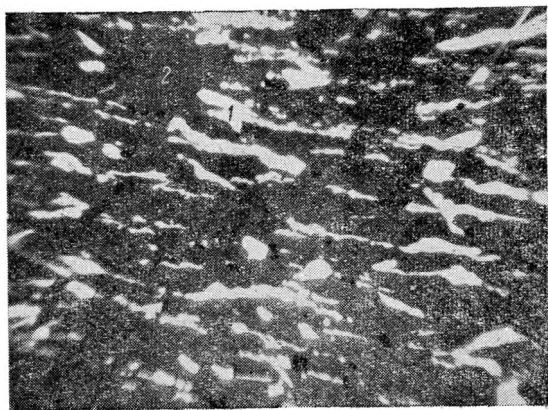


Рис. 2. Морфология выделений берцелианита (1) в настурани II (2) (деталь рис. 1; аншлиф; $\times 575$).

мещение настурана II селенидами (или сульфидами) и кальцитом (рис. 1). Эти минералы распространяются от индукционных поверхностей раздела сферолитов либо от концентрических поверхностей

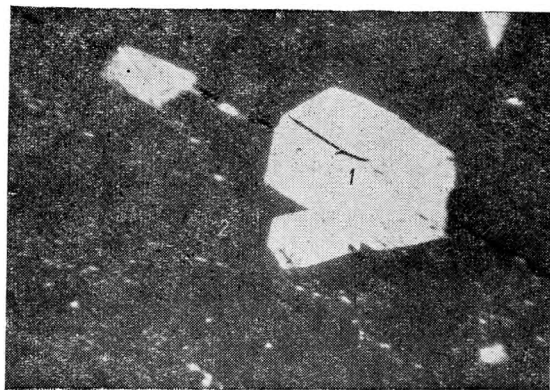


Рис. 3. Псевдоморфозы берцелианита (1) по коф-финиту в настурани II (2) (аншлиф; при одном никеле; $\times 575$).

контакта различных зон почковидных агрегатов. Местами наблюдаются уступообразные очертания включений отмеченных минералов в настурани II (рис. 2). Морфология их, очевидно, связана со струк-

турой сферолитовых выделений замещаемого настурана. Предположение об образовании этих уступов в результате фазовых превращений U_3O_8 в UO_{2+x} [6], происшедших вслед за отложением настурана II до выделения селенидов, менее обоснованно.

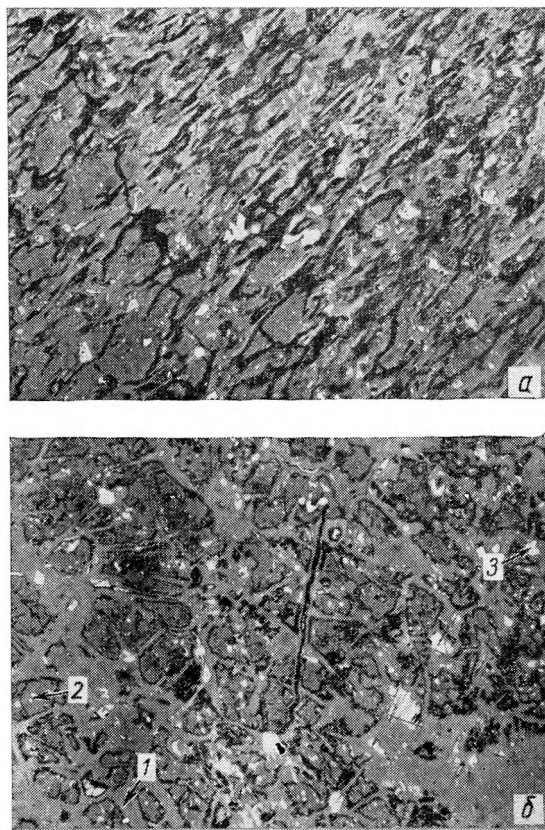


Рис. 4. Внутреннее строение сферолитовых агрегатов настурана II (1), замещаемого кальцитом (2) и селенидами (3) (аншлиф; $\times 200$):

а — продольный разрез сферолита; б — поперечный разрез сферолита.

В отдельных зонах этой части агрегатов настурана II развиты мелкие удлиненно-призматические включения минерала, обычно нацело замещенного кальцитом либо селенидами. Морфология этих включений (рис. 3) и изредка сохраняющиеся реликты позволяют относить их к псевдоморфозам поздних минералов по коффиниту. Включения коффинита расположены в виде веерообразно-расходящихся пучков в краевых частях отдельных зон выделений настурана II.

Установлено, что местами сферолитовая корка настурана обростает кристаллами коффинита; слагающие ее субиндивиды (точнее, их сростки) расщеплены в участках обрастания ребер кристаллов. В совокупности эти данные указывают на чередующееся во времени отложение коффинита и настурана в период образования отдельных зон сложного почковидного агрегата. По отношению ко

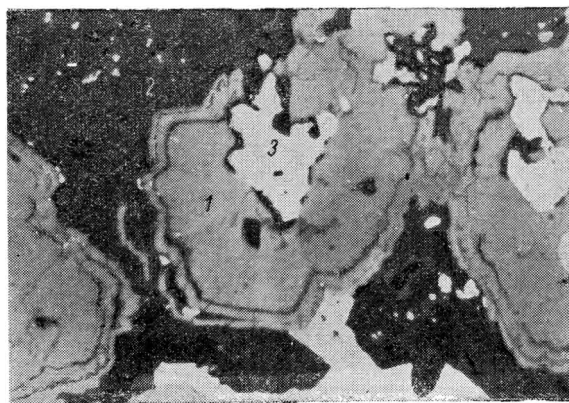


Рис. 5. Выделения уранинита (?) и настурана в кальците (аншлиф; $\times 200$):

1 — уранинит с оторочкой настурана; 2 — кальцит; 3 — халькопирит.

всему зональному агрегату оно может рассматриваться как одновременное образование этих двух урановых минералов, подобное образованию иных минералов в ритмически зональных агрегатах. Установлено, что подобные агрегаты возникают в процессе накопления в остаточных растворах вещества одного из минералов по мере кристаллизации второго [7].

• В участках интенсивного изменения настурана II промежуточных зон вскрывается блоковая структура его сферолитов (рис. 4а, б). Псевдоморфозы селенидов (или кальцита) по кристаллам коффинита располагаются между этими блоками (видно на поперечном разрезе сферолита). По контакту блоков развита более поздняя генерация настурана, характеризующаяся повышенной отражательной способностью и твердостью. Как отмечено ниже, аналогичный настуран является наиболее поздней фазой и обростает кристаллы уранинита. Кальцит и селениды отлагаются также в виде неправильных жилок по контактам отмеченных блоков в сферолите настурана II.

Внешняя часть почковидных агрегатов настурана II сложена тонкими чередующимися зонами настурана и фазы с ясно выраженным кристаллическим строением, вскрываемым в процессе структурного травления или выявляемым по прямолинейным очертаниям его выделений (рис. 5). На периферии почковидных агрегатов настурана II

располагаются разобщенные изометрические в сечении кристаллы этого уранового минерала. По зонам роста они замещаются и обрастают на периферии наиболее поздней фазой настурана с высоким рельефом в аншлифах и повышенной отражательной способностью

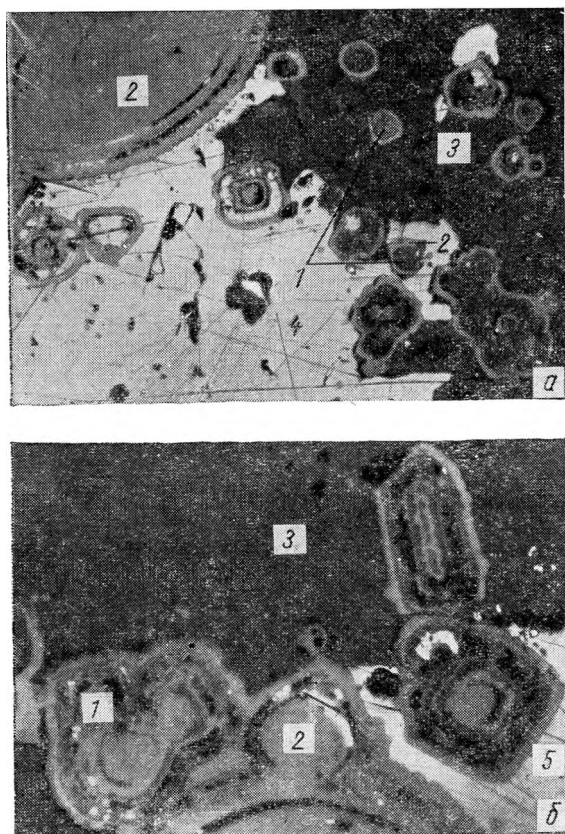


Рис. 6. Псевдоморфозы коффинита (1), настурана (2) по ураниниту (?) в кальците (3):

а — в ассоциации с берцелианитом (4), $\times 200$; б — в ассоциации с халькопиритом (5), $\times 340$.

(см. табл. 1). Кальцит в ассоциации с поздними сульфидами либо селенидами проникает в участки замещения, прорывая и частично корродируя крустификационные корки позднего настурана.

Аналогичные кристаллы уранового минерала, выделившегося совместно с почковидными корками настурана нескольких генераций в ассоциации с флюоритом на месторождении Вёльсендорф, Штрунц и Селигер [8] предположительно относят к ураниниту.

Однако более молодая кристаллическая фаза диагностируется ими, по данным рентгенометрии, как коффинит.

В рассмотренном случае отмечаются подобные же взаимоотношения урановых минералов. Изометрические в сечении кристаллы, окаймляющие внешние части почковидных выделений настурана II, вероятно, принадлежат ураниниту (рис. 6). Он является неустойчивой фазой, возникшей в конце формирования сложных почковидных агрегатов настурана. В кальците вокруг отмеченных выделений настурана располагаются неправильные трещиноватые скопления, иногда мелкие призматические с ромбическими сечениями кристаллы коффинита. Последний в значительной мере изменен. Рентгенографически у этих образований определена кубическая решетка фазы UO_2 с несколько уменьшенным параметром ($a_0 = 5,38 \div 5,39 \text{ \AA}$), что обычно для исследованных продуктов гипогенного изменения коффинита.

Таким образом, в изученных жилах наблюдаются две разновременные парагенетические ассоциации: настуран I + кальцит и настуран II (+ уранинит?) + коффинит + кальцит + кварц. Строение сложных почковидных агрегатов позднего настурана свидетельствует о перекрывающемся одновременном отложении настурана и коффинита. При этом роль силиката урана к концу многократного процесса регенерации минералов урана заметно возрастает. В этот же период фиксируется выделение некоторого количества позднего кварца. Вместе с тем коффинит является неустойчивым минералом и вслед за отложением замещается настураном последующей генерации, ассоциирующей с кальцитом. Многократная регенерация минералов урана (первоначально в виде окисла, а затем силиката), вероятно, обусловлена периодическим накоплением в растворах кремнезема.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ

Как отмечалось, селениды и сульфиды тесно ассоциируются с настураном II, коффинитом и поздним кальцитом, образуя совместные метасоматические агрегаты. При этом они выделяются позже урановых минералов; на агрегаты настурана последовательно нарастает пирит, затем халькопирит, ассоциирующий с борнитом. Селениды выделяются несколько позже основной массы сульфидов и располагаются обычно в центральных частях поздних кальцитовых прожилков, отороченных в призальбандовых частях пиритом и халькопиритом. Отмечено, что в участках относительно широкого развития сульфидов обычно отсутствуют селениды, и наоборот. Это косвенно свидетельствует о неравновесности указанных минералов, близких по составу и времени образования. Изучение при помощи микроскопа показывает, что селениды меди интенсивно замещают более ранние сульфиды. Эти данные свидетельствуют о том, что сульфиды и селениды представляют собой два различных неравновесных

парагенезиса, хотя и близких по времени отложения в пределах единых поздних прожилков.

Различные селениды тесно прорастают друг друга, слагая совместно прожилки и метасоматические гнезда в кальците. Наиболее ранним в селенидной ассоциации является белый с кремовым оттенком в отраженном свете анизотропный минерал с высокой отражательной способностью ($R \approx 50\%$ в белом свете) и большой твердо-

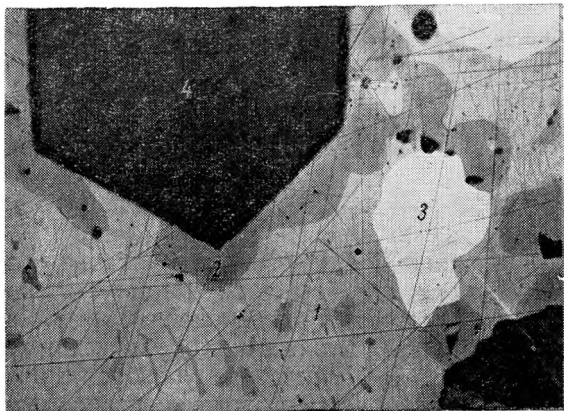


Рис. 7. Взаимоотношения берцелианита (1) с реликтовыми включениями умангита (2) и клаусталлита (3) с кварцем (4) (аншлиф; $\times 200$).

стью. Минерал не удастся точно диагностировать ввиду малых размеров его выделений; вероятно, он относится к группе леллингита или ферроселита. Одиночные кристаллы этого минерала с ромбовидными сечениями или их сростки изредка встречаются в различных селенидах.

Среди селенидов широко развит голубоватый минерал, диагностируемый по совокупности оптических свойств в отраженном свете и данных рентгенометрии (табл. 2) как берцелианит. В нем обычно присутствуют реликтовые включения умангита, обладающего весьма характерным фиолетовым оттенком и резким цветным эффектом анизотропии (рис. 7). Берцелианит обычно замещает умангит, что четко видно в их обособленных жилках, пересекающих массу кальцита. Однако местами в берцелианите заключены характерные ламели умангита поздней генерации. Весьма интересны случаи взаимного прорастания клиновидных (пластинчатых) выделений этих селенидов (рис. 8). Эти данные указывают на чередующееся (перекрывающееся во времени) выделение умангита и берцелианита, что может быть связано с изменением соотношения меди и селена в различных участках жильных полостей. Взаимоотношения этих селенидов меди аналогичны взаимоотношениям халькопи-

рита и борнита, наблюдаемым обычно в низкотемпературных гидротермальных жилах.

Таблица 2

Результаты рентгенометрического изучения селенидов

№ линии	Умангит		№ линии	Берцелианит		№ линии	β-эвкайрит		№ линии	Тиманнит		№ линии	Клаусталит		
	I	d/n		I	d/n		I	d/n		I	d/n		hkl	I	d/n
1	1	5,04	1	1	3,65	1	6	2,95	1	1	4,07	1	—	1	3,84
2	1	4,34	2	9	3,33	2	6	2,64	2	1	3,85	2	111	4	3,51
3	9	3,67	3	1	3,10	3	2	2,50	3	2	3,66	3	—	4	3,34
4	2	3,51	4	1	2,25	4	1	2,36	4	8	3,59	4	200	10	3,02
5	4	3,20	5	4	2,05	5	1	2,26	5	1	3,31	5	—	3	2,37
6	4	3,08	6	10	2,01	6	3	2,16	6	1	3,11	6	—	1	2,27
7	2	3,02	7	2	1,920	7	8	2,12	7	2	3,01	7	220	9	2,25
8	1	2,88	8	1	1,826	8	2	2,04	8	3	2,87	8	—	1	2,08
9	1	2,81	9	6	1,730	9	1	1,589	9	6	2,14	9	—	1	2,02
10	1	2,54	10	1	1,430	10	2	1,460	10	1	2,01	10	—	2	1,940
11	1	2,48	11	3	1,312	11	2	1,205	11	1	1,905	11	—	3	1,905
12	4	2,29	12	2	1,167	12	2	1,036	12	5	1,826	12	—	2	1,865
13	4	2,24	13	2	1,100	—	—	—	13	1	1,531	13	311	4	1,840
14	3	2,13	—	—	—	—	—	—	14	1	1,513	14	222	8	1,762
15	3	2,01	—	—	—	—	—	—	15	3	1,392	15	—	1	1,683
16	3	1,911	—	—	—	—	—	—	16	1	1,363	16	—	1	1,599
17	4	1,825	—	—	—	—	—	—	17	1	1,292	17	400	6	1,526
18	4	1,772	—	—	—	—	—	—	18	4	1,240	18	—	4	1,504
19	1	1,713	—	—	—	—	—	—	19	2	1,171	19	331	2	1,399
20	1	1,637	—	—	—	—	—	—	20	1	1,132	20	420	10	1,368
21	1	1,511	—	—	—	—	—	—	21	2	1,075	21	—	1	1,294
22	1	1,421	—	—	—	—	—	—	22	1	1,060	22	422	8	1,247
23	1	1,360	—	—	—	—	—	—	23	1	0,044	23	333	3	1,176
24	1	1,333	—	—	—	—	—	—	24	2	1,025	24	—	3	1,123
25	1	1,285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	440	4	1,081
26	2	1,232	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26	—	1	1,066
27	4	1,204	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27	—	1	1,044
28	4	1,187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	—	4 ш.	1,033
29	3	1,165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29	—	6 ш.	1,019
30	1	1,144	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$a_0 = 6,11 \text{ \AA}$			

Примечание. Анализы выполнены Н. Г. Назаренко на приборе УРС-55 с железным антикатодом, без фильтра, с камерой $d = 57,3 \text{ мм}$. Из-за небольших количеств пробы минералов были взвешены в резиновом клее. Основные линии на дебаграммах, их относительная интенсивность и межплоскостные расстояния совпадают с эталонными данными для соответствующих минералов [9]. Для клаусталита ввиду неограниченного изоморфизма в системе $\text{PbSe}-\text{PbS}$ и прямой зависимости размеров элементарной ячейки от состава минерала приведено также значение a_0 .

В селенидах меди местами встречаются неправильные включения гематита, ассоциирующегося с реликтами халькопирита и борнита. Гематит слагает тонкие каемки, располагающиеся на контакте берцелианита и умангита либо в зальбандах жилок иных селенидов, пересекающих берцелианит. Местами в этих каемках также наблюдаются реликтовые выделения сульфидов меди. Каемки гематита прорываются более поздними селенидами, замещающими берцелианит

и умангит. Подобные взаимоотношения этих минералов свидетельствуют о том, что селениды меди парагенны с окислами железа и неравновесны с сульфидами меди и железа. Гематит возникает в процессе замещения сульфидов меди селенидами. В связи с этим отметим, что в селенидах меди вокруг корродированных зерен ран-

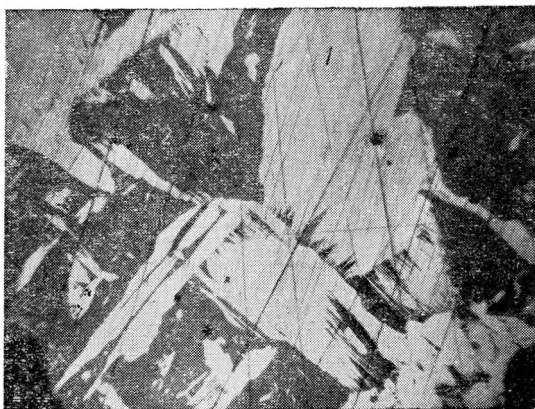


Рис. 8. Морфология сростаний берцелианита (1) с умангитом (2) (аншлиф; $\times 270$).

него пирита наблюдается реакционная кайма халькопирита. При этом гематит не возникает.

Ассоциация селенидов меди с гематитом отмечается в рудах некоторых урановых месторождений Рудных гор [2]. В месторождении Шинколовбе умангит ассоциируется с продуктами гипогенного преобразования халькопирита, представленного дигенитом, ковеллином и гематитом. С аналогичным рядом медных минералов, самородной медью и гематитом ассоциируются селениды меди в урановых месторождениях района оз. Атабаска (провинция Саскачеван)[1].

Ассоциация селенидов меди с продуктами гипогенного изменения халькопирита не случайна и является показателем условий формирования селенидного парагенезиса в целом.

Помимо отмеченных селенидов меди в описываемой ассоциации широко развит светло-кремовый сильно анизотропный минерал, определяемый как β -эвкайрит (см. табл. 2). Этот селенид меди и серебра образует в берцелианите округлые, удлинённые пластинчатые выделения, замещает оба селенида меди. Встречаются секущие жилки эвкайрита в берцелианите. Совместно с эвкайритом встречаются мелкие выделения серовато-белого изотропного минерала, диагностируемого рентгенометрически как тиманнит (см. табл. 2). Он образует тонкие сростания с эвкайритом; встречаются пластинчатые выделения тиманнита в берцелианите и умангите. Селенид ртути как будто

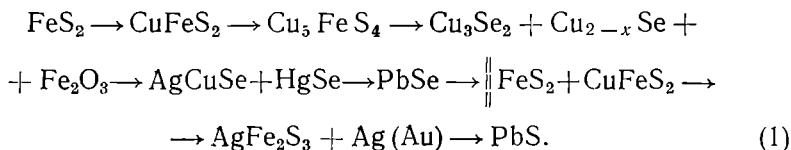
замещает их; взаимоотношения его с эвкайритом противоречивы.

Несколько обособленно от отмеченных селенидов встречаются скопления макроскопически слегка голубоватого клаусталита (см. табл. 2), который активно замещает ранее отмеченные селениды. Он ассоциируется с мельчайшими выделениями иных, точно не диагностируемых ввиду ничтожно малых размеров выделений серовато-лило голубовато-белых селенидов (?). Последние иногда встречаются совместно с селенидами меди. Спектральный анализ обогащенной смеси этих минералов с кальцитом указал на присутствие в ней серебра, таллия и висмута, что в совокупности с оптическими свойствами позволяет предположить присутствие в этой ассоциации помимо иных минералов науманнита и круксита.

Отмечая весьма тесные сращения различных селенидов и некоторую неопределенность их возрастных взаимоотношений, можно установить последовательный ряд образования основных минералов этого парагенезиса, заключающийся в смене селенидов меди селенидами серебра, а затем свинца. Возможно, селенидам меди предшествует селенид железа (или кобальта).

Агрегаты различных селенидов пересекаются пиритсодержащими кварцево-кальцитовыми жилками. Помимо пирита в этих прожилках иногда присутствуют мелкие выделения иных поздних сульфидов, среди которых установлен галенит, пирротиноподобный минерал из группы штернбергита и, вероятно, сульфосоли серебра. Весьма показательно, что в местах пересечения поздними сульфидсодержащими прожилками скоплений различных селенидов образуются реакционные оторочки позднего халькопирита. Они возникают в жилках на контакте с селенидами меди, местами нарастают также на клаусталит. В эвкайрите, кроме того, образуются неправильные выделения самородного серебра, местами — электрума. Эти новообразования развиваются в селениде серебра на некотором удалении от секущих сульфидсодержащих жилков.

Наблюдаемые взаимоотношения сульфидов и селенидов позволяют представить последовательность их образования в виде следующего ряда:



Анализ приведенных данных указывает на то, что селениды возникают в изученных жилах лишь как эпизод в процессе сульфидного рудообразования. Смена халькопирита борнитом в начале отложения сульфидов, помимо прочего, свидетельствует об относительном уменьшении в растворах количества серы (в этих сульфидах серы содержится соответственно 34,92 и 25,55%). Последующее отложение селенидов меди является логичным завершением этого процесса

и указывает на отсутствие в растворах реакционноспособной серы (как известно, S^{2-} является более сильным восстановителем, чем Se^{2-} ; соответственно потенциалы ионизации этих элементов составляют 10,4 и 9,7 эв) [10]. Об этом же свидетельствует парагенезис селенидов меди с гематитом. В процессе замещения этими селенидами сульфидов меди и железа последнее связывается в виде окислов, что указывает не только на недостаток в растворах сульфид-ионов S^{2-} , но и на относительное повышение их окислительно-восстановительного потенциала. Ассоциация селенидов меди с продуктами эндогенного изменения халькопирита близка с иными минеральными ассоциациями, возникающими в периоды увеличения общей окислительной способности среды рудоотложения [11—13]. В связи с этим весьма интересны наблюдения А. А. Гармаша и Н. З. Курбановой [14], отметивших, что в алтайских полиметаллических месторождениях образование селеноносных сульфидов приурочено к периоду отложения гематита, барита и сульфосолей. Это, по мнению авторов, свидетельствует об относительном повышении окислительно-восстановительного потенциала растворов. Селен, окисляясь по сравнению с серой с большим трудом, накапливается в растворах.

Характерно, что в изученных жилах селениды сменяют во времени сульфиды в одних и тех же прожилках, без проявления какого-либо существенного внутриминерализационного дробления. Подобная смена состава парагенетической ассоциации фиксирует постепенное изменение условий образования минералов в течение одного и того же периода привноса вещества растворами. Показательно, что порядок выделения селенидов — обратный ряду возрастания сродства различных катионов к Se^{2-} (либо S^{2-}). Это может быть объяснено лишь последовательным связыванием катионов с Se^{2-} по мере постепенного уменьшения в растворах S^{2-} . Естественно, в иных условиях рудообразования может возникнуть прямой возрастной ряд селенидов, в котором клаусталит будет выделяться одним из первых минералов.

Сульфиды и селениды парагенны с одним и тем же кальцитом; они неравновесны с несколько более ранним кварцем. Селениды совместно с кальцитом относительно активно (в сравнении с сульфидами) замещают урановые минералы, особенно коффинит.

Образованию более поздних сульфидов предшествует трещинообразование. Поступление новой порции растворов характеризуется появлением серы. В участках с повышенным содержанием серы, возникающих в контакте с поздними пиритсодержащими прожилками (либо у реликтов раннего пирита, являющегося поставщиком серы в процессе замещения), имеет место новообразование сульфидов меди и железа (с примесью серебра). Избыточное серебро выделяется в самородном виде. Образование поздних сульфидов не означает, что в процессе рудоотложения был исчерпан наличный Se^{2-} . Поздние растворы не привносили каких-либо новых катионов (возможно, лишь золото; селениды золота пока не известны), а приводили лишь к их переотложению в виде сульфидов.

4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОЗДНИХ НАСТУРАНСОДЕРЖАЩИХ АССОЦИАЦИЙ

Сводная схема последовательности развития процесса минералообразования в описанных настурансодержащих жилах с селенидами приведена на рис. 9. На ней не выделены отдельные стадии процес-

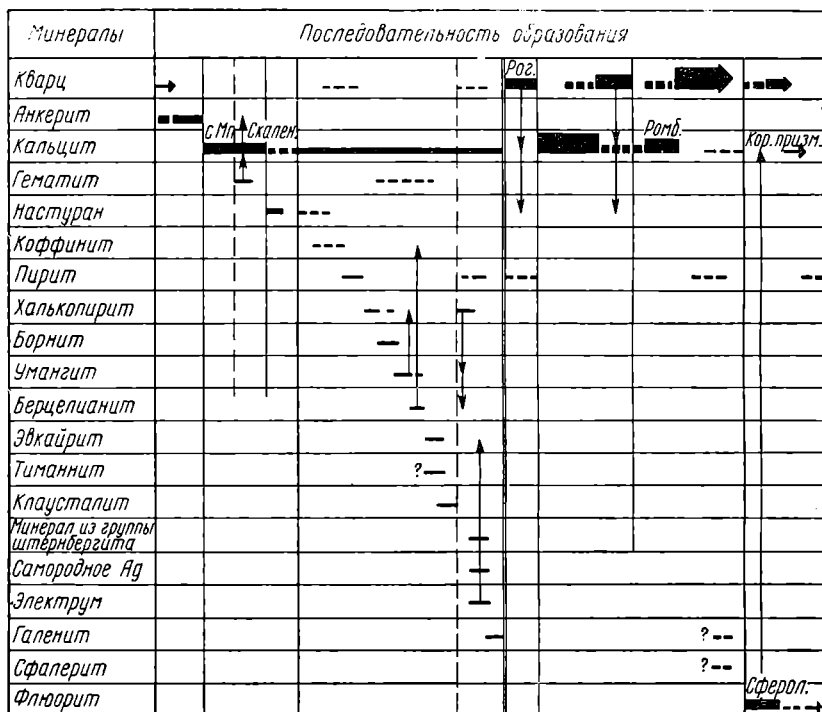
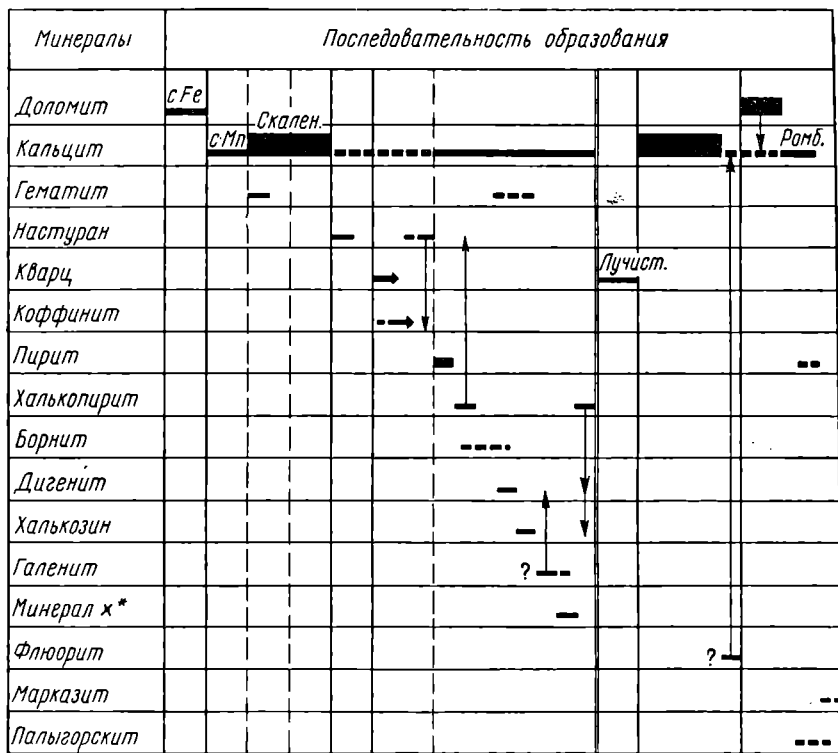


Рис. 9. Схема последовательности минералообразования в жилах с настурано-коффинито-селенидной ассоциацией.

са (понятие относительное, меняющееся от масштабов исследования), а лишь показана относительная интенсивность внутриминерализационного дробления по условной четырехбалльной шкале. Это облегчает последующее сопоставление процесса минерализации в различных жилах района.

Интересно сопоставить последовательность минералообразования в описанных жилах с селенидами с минерализацией более обычных для района настурансодержащих жил, содержащих поздние сульфиды. В таких жилах в качестве дорудных минералов развиты аналогичные железосодержащие карбонаты, сменяемые зернистыми (скаленоэдрическими) кальцитами. Настуран метасоматически выделяется в кальците и ассоциируется с незначительным количеством поздних сульфидов. Наиболее поздняя безрудная минерализа-

ция представлена в основном кальцитом с единичными выделениями флюорита. В целом последовательность образования минеральных ассоциаций в этих жилах аналогична описанной выше (рис. 10).



* Сульфиды Си, Рь, Яд

Рис. 10. Схема последовательности минералообразования в жилах с поздней настурансодержащей сульфидной минерализацией.

Необычным является лишь проявление поздней доломитизации кальцитов. В отдельных участках эти настурансодержащие жилы содержат, кроме того, значительное количество поздних сульфидов, ассоциирующихся с кальцитом и кварцем нескольких генераций.

Почковидные агрегаты настурана в этих жилах обрастаются кристификационной коркой уранового минерала, по оптическим свойствам и данным рентгенометрии, аналогичного описанным выше псевдоморфозам настурана по коффиниту. Коффинит обрастает помимо настурана кристаллы ассоциирующегося с ним кварца (рис. 11). Отмеченные псевдоморфозы сложены по меньшей мере двумя фазами с различной твердостью и отражательной способностью (рис. 12). Наблюдаемые фазы представлены смесью настурана и кремнезема, окристаллизованных в различной степени. Эти

псевдоморфозы интенсивно замещаются поздними сульфидами, в частности дигенитом и галенитом (рис. 13).

Местами кристаллические корки, сростки шестоватых кристаллов коффинита обрастаются оторочками наиболее позднего настурана

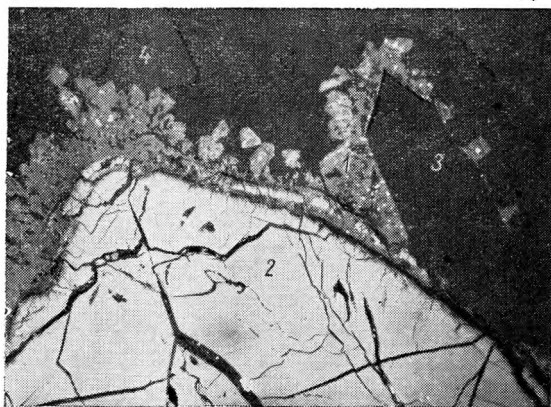


Рис. 11. Взаимоотношения коффинита (1), настурана II (2) и кварца (3), располагающихся в кальците (4) (аншлиф; полускрещенные николи; $\times 115$).

на. Образование коффинита в виде короткопризматических зональных кристаллов продолжается и после отложения настурана (рис. 14).

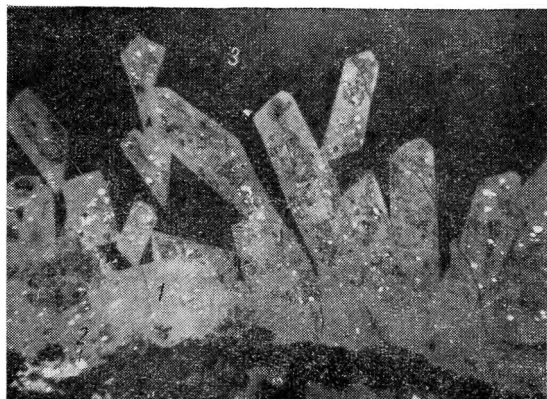


Рис. 12. Псевдоморфозы настурана по коффиниту (аншлиф; $\times 115$):

1 — настуран; 2 — селениды; 3 — кальцит.

В совокупности эти данные свидетельствуют о чередующемся, почти одновременном образовании коффинита и позднего настурана, ассоциирующихся с кварцем и кальцитом. Это значит, что возраст-

ные взаимоотношения и парагенезис урановых минералов в сульфид-содержащих и настурано-коффинито-селенидных жилах в общем аналогичны.



Рис. 13. Псевдоморфозы настурана (1) по коффиниту в кальците (2); мирмекитовые сростания галенита (3) с дигенитом (4) (аншлиф; $\times 115$).

Последовательность выделения сульфидов в этих жилах выражается следующим возрастным рядом:

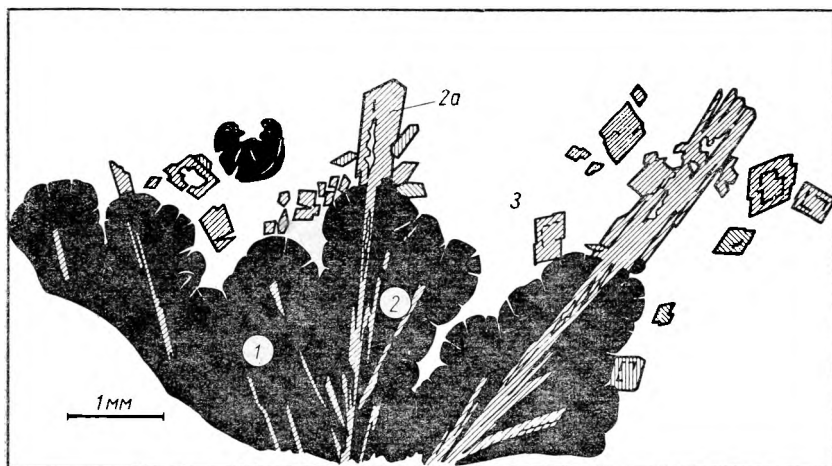
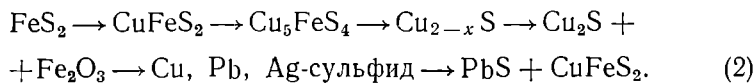


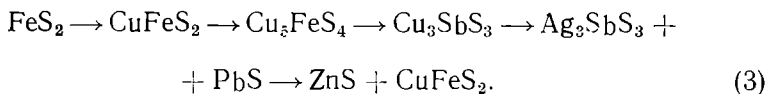
Рис. 14. Взаимоотношения настурана I (1) с коффинитом различных генераций (2 и 2a) в кальците (3) (зарисовка аншлифа).

Анализ этого ряда указывает на его большое сходство с рядом образования минералов сульфидно-селенидной ассоциации [1]. Повторяется порядок выделения ранних сульфидов, при котором халькопирит сменяется борнитом. Далее вместо селенидов меди следуют их сульфидные аналоги в виде дигенита и халькозина, ассоциирующиеся также с гематитом, т. е. и в этом случае в середине ряда сульфидов отмечается последовательное образование все более малосернистых соединений меди и железа, что отражает общий недостаток в растворах S^{2-} . Однако селениды меди при этом не возникают. Несмотря на ограниченный изоморфизм серы и селена в сульфидах меди, не исключена возможность примеси последнего в отмеченном дигените и халькозине (на селен не анализировались). Отмеченные сульфиды меди являются неустойчивыми минералами, активно замещаемыми последующим галенитом и халькопиритом.

Любопытно, что с дигенитом и халькозином ассоциируется кремневый, коричневатый в отраженном свете сильно анизотропный минерал, спектральные анализы которого указывают на присутствие в его основе серебра, меди и свинца; установлено железо (несколько процентов) при практически полном отсутствии сурьмы, висмута и мышьяка. По этим данным, минерал весьма сходен с бетехтинитом. Дебаеграмма его в смеси с некоторым количеством иных сульфидов, будучи близкой к дебаеграмме бетехтинита, отличается наличием ряда дополнительных интенсивных линий (8—3,17; 5—3,05; 2—2,40; 10—1,963; 2—1,835; 8—1,663; 6—1,374; 6—1,263; 8 ш.—1,122; 6—1,058 — выполнено Н. Г. Назаренко).

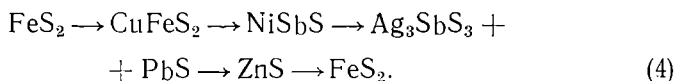
Таким образом, ряд (2) отражает общую тенденцию в развитии посленастурановой сульфидной минерализации, заключающуюся в недостатке S^{2-} в середине процесса. Появление в ряду (1) селенидов лишь свидетельствует о более глубоком проявлении процессов, обусловивших в этот период недостаток серы. Различие в минеральном составе поздних ассоциаций может быть, кроме того, связано с отсутствием либо наличием в растворах Se^{2-} . Селениды или их сульфидные аналоги являются относительно неустойчивыми минералами в гидротермальном процессе и замещаются богатыми серой сульфидами. Появление последних в конце процесса связано с поступлением новой порции растворов либо обусловлено иными причинами появления S^{2-} .

В некоторых настурансодержащих жилах появляется значительное количество поздних сульфидов. При этом сохраняется общая последовательность их отложения; ряд сульфидов лишь усложняется за счет появления сфалерита и сульфоантимонитов меди и серебра:



В результате возникают типичные полиметаллические руды с обильным кварцем и частично доломитизированным кальцитом.

В отдельных рудных узлах подобные жилы лишены настурана. Однако изучение общей последовательности минералообразования позволяет параллелизовать их во времени с описанной выше посленастурановой сульфидной минерализацией. В некоторых из подобных жил после халькопирита выделяется ульманнит (NiSbS). Он образует относительно крупные кристаллы на крустификационных корках халькопирита и обрастает (часто эпитаксически) галенитом. Возрастной ряд образования сульфидов в этих жилах приобретает вид



Появление в ряду сульфидов сульфоантимонида никеля позволяет поставить вопрос о взаимоотношении посленастурановой сульфидно-селенидной ассоциации с известной в районе сульфидноарсенидной минерализацией.

По минеральному составу эта сульфидноарсенидная ассоциация весьма близка к арсенидной, так называемой пятиметальной ассоциации, характерной для Рудных гор и других районов. Отличается она значительным развитием сульфидов, ассоциирующихся с сульфоарсенидами и арсенидами никеля, резким преобладанием никеля над кобальтом, почти полным отсутствием висмута и значительным количеством сурьмы. Развитие этой ассоциации в ураноносных карбонатных жилах сопровождается доломитизацией кальцитов; лишь местами появляется небольшое количество позднего кварца и сидерита. Практически отсутствуют обычные для жил пятиметальной формации барит и флюорит.

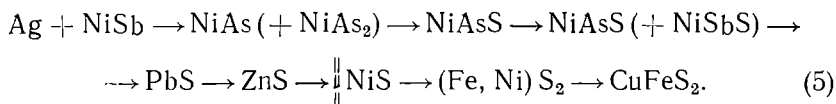
Сульфоарсениды и арсениды слагают обычно сложные дендритоподобные агрегаты, представленные в основном никелином, обрастающим проволокообразные выделения (собственно дендриты) самородного серебра. Последние заключены в чехол брейтгауптита. Сферолитовые корки никелина по краям замещаются диарсенидами, а затем сульфоарсенидами никеля (и кобальта). На внешних частях таких дендритовидных агрегатов никелина нарастают разобщенные кристаллы галенита [обрастаемые, в свою очередь, каемкой маухерита (?)], ассоциирующегося с ульманнитом.

На описанные сложные агрегаты арсенидов нарастают корки либо отдельные короткопризматические кристаллы коффинита. Последний нацело превращен в настуран с $R = 12 \div 13\%$, $a_0 = 5,39kX$. Процесс превращения, вероятно, начался вслед за отложением силиката урана, о чем косвенно свидетельствует переход по простиранию его кристаллических корок с четким ограничением слагающих индивидов в почковидный агрегат, характерный для настурана. Отдельные кристаллы коффинита обрастаются каймой настурана с высокой отражательной способностью.

Никелин-галенитовые агрегаты с коффинитом обрастаются сфалеритом.

Более поздний парагенезис представлен кальцитом, ассоциирующимся с бравоитом, миллеритом, линнеитом, сульфоантимонитами серебра, халькопиритом и иными, более редкими минералами. По доломиту при этом местами метасоматически развивается кобальто-содержащий анкерит (до 1,5% Co).

Последовательность образования основного ряда¹ характерных для сульфидноарсенидной ассоциации минералов приведена ниже:



Этот ряд показывает на увеличение роли серы по мере развития процесса рудоотложения; при этом бессернистые минералы во времени сменяются сульфоарсенидами, а затем различными сульфидами. Показательно, что порядок выделения последних в целом соответствует конечной части приведенных выше сульфидных рядов (3) и (4). Добавляются лишь сульфиды никеля (и кобальта).

Характерно, что переход в ряду (5) от арсенидов к сульфоарсенидам знаменует восстановление мышьяка $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ с сопутным уменьшением ковалентности связей в его соединениях [15]. В этом проявляется аналогия между сульфидноарсенидной и сульфидноселенидной минерализацией. Смена во времени селенидов и гематита богатыми серой сульфидами железа в ряду (2) также свидетельствует о понижении Eh среды.

В отдельных жилах удается наблюдать переходы настурансодержащей сульфидноарсенидной ассоциации в типичную позднюю сульфидную ассоциацию с настураном. Последняя представлена кварцем, пиритом (с необычно высокой примесью мышьяка), халькопиритом и галенитом. Завершает процесс последовательного отложения этих минералов гребенчатый кварц, ассоциирующий с кобальтсодержащим анкеритом. Настуран нарастает на пирит и перекрывается его крустификационными корками.

В совокупности эти данные позволяют рассматривать приведенный генетический ряд арсенидов и сопутствующих ему минералов как часть позднего сульфидного процесса, которому предшествует либо периодически его сопровождает переотложение урана в виде коффинита и настурана. В этом отношении собственно арсенидная ассоциация аналогична селенидной, хотя и представляет собой иную ветвь развития позднего гидротермального процесса в изученных месторождениях. Можно предположить, что арсенидная ассоциация выделяется несколько раньше селенидной, по своей природе стоящей ближе к сульфидам.

¹ Помимо основного возрастного ряда отмеченных арсенидов местами образуются леллингит, скуттерудит, аллемонтит и другие минералы, что связано с переотложением и местной концентрацией в растворах мышьяка в связи с превращением арсенидов в сульфоарсениды, а затем в сульфиды никеля (и кобальта).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует подчеркнуть основные положения, вытекающие из описания парагенетических взаимоотношений минералов настурано-коффинито-селенидной ассоциации.

Настурансодержащая селенидная ассоциация развивается в изученных кварцево-карбонатных жилах после основного кальцитонастуранового оруденения. Связанный с этой ассоциацией настуран и коффинит являются продуктами переотложения урана в участках телескопирования различной по времени образования минерализации. Поздний коффинито-настурановый парагенезис с кварцем и кальцитом обычно предшествует сульфидно-селенидной минерализации. Однако местами регенерация настурана отмечается в отдельные периоды формирования собственно сульфидной минерализации.

Взаимоотношения коффинита и настурана свидетельствуют о чередующемся, почти одновременном их образовании в процессе многократного переотложения урана растворами, отлагавшими поздний кварц и кальцит. Коффинит нацело превращен в настуран с $a_0 = 5,39kX$. Изменение коффинита в настуран, вероятно, началось до отложения сульфидно-селенидного парагенезиса, о чем свидетельствует весьма интенсивное замещение его псевдоморфоз кальцитом и селенидами.

Селениды возникают в определенный период развития поздней сульфидной минерализации, характеризующийся постепенным уменьшением в растворах количества реакционноспособной серы S^{2-} вплоть до ее отсутствия. Этот период отмечается в середине генетического ряда сульфидов, после отложения халькопирита, но до образования основных масс галенита и сфалерита. Появление селенидов лишь усложняет обычную для изученного района последовательность образования поздних сульфидов. Порядок выделения селенидов связан с постепенным уменьшением в растворах парциального давления S^{2-} и в наблюдаемом случае является обратным ряду возрастания сродства катионов к Se^{2-} . Селениды являются неустойчивыми минералами в гидротермальном процессе и замещаются в процессе его развития богатыми серой сульфидами. Появлению этих сульфидов, связанному с поступлением новой порции гидротермальных растворов, обычно предшествует трещинообразование.

Недостаток в растворах серы S^{2-} в период отложения селенидов, вероятно, связан с относительным повышением окислительного потенциала растворов, о чем свидетельствует образование в парагенезисе с селенидами некоторого количества гематита. Этим можно объяснить аналогию селенидного парагенезиса с минерализацией, проявившейся в период ранней гематитизации железосодержащих карбонатов и развития окислов железа и дигенита (халькозина) по халькопириту. В связи с этим можно ожидать появления в парагенезисе с селенидами гетита и других подобных минералов.

Следует отметить, что в участках интенсивной гематитизации, характеризующейся развитием по сидериту гематита и гетита, заме-

щением халькопирита дигенитом, местами развитием эндогенного виллемита, селениды не развиваются. Это указывает на то, что селениды возникают (при наличии селена) в некоторых оптимальных окислительно-восстановительных условиях при отсутствии в растворах S^{2-} .

Таким образом, связь урановых минералов с селенидами в изученных жилах лишь косвенная: это следующие друг за другом парагенетические ассоциации (в узком понимании этого термина). Появление селенидной ассоциации в ураноносных жилах, подобно ранней гематитизации, является лишь одним из свидетельств неустойчивых, резко изменяющихся физико-химических условий рудотложения (в частности, Eh раствора). В изученном районе это может быть связано с формированием жил на относительно небольших глубинах, в пределах подвижных тектонических зон, на что указывают другие геологические признаки.

Собственно селенидная ассоциация, подобно проявлениям поздней сульфидной минерализации, не может служить прямым признаком ураноносности жил в изученном районе. Однако относительное значение этих ассоциаций при оценке ураноносности жил различно. Самостоятельные свинцово-цинковые жилы, сложенные поздними сульфидами, обычно не содержат настурана (как раннего в составе карбонатно-настурановой ассоциации, так и регенерированного). Широкое развитие в жилах поздней сульфидной минерализации является скорее отрицательным поисковым признаком на уран. Наличие селенидной ассоциации (подобно минералам ранней гематитизации) можно рассматривать как относительно благоприятный признак при оценке потенциальной ураноносности жил. Статистика показывает, что в изученном районе селенидная ассоциация почти всегда развита в уранорудных жилах.

Генетический ряд поздних арсенидов никеля (и кобальта) развит в изученном районе обособленно от селенидов. Арсенидная минерализация является лишь частью позднего сульфидного процесса, характеризующейся недостатком в растворах серы (S^{2-}). В этом отношении сульфидноарсенидная ассоциация подобна сульфидноселенидной, хотя, вероятно, и является иной ветвью развития позднего гидротермального процесса в изученных месторождениях.

Появление селенидов в некоторых месторождениях связывается с повышенным содержанием селена во вмещающих породах [16, 17]. В изученном рудном районе содержание селена в породах не определялось. Селенидная ассоциация развита в кварцево-карбонатных жилах, залегающих в различных вмещающих породах (ороговикованных сланцах и гнейсах). Для арсенидной ассоциации намечается некоторая связь с составом вмещающих толщ на различных участках развития рудных жил. В гнейсах и роговиках арсенидная ассоциация обычно отсутствует. В подобных же по составу жилах, залегающих в различной степени измененных сланцах с прослоями спиллитов (либо амфиболитов), в составе поздней сульфидной минерализации появляются сульфоарсениды либо сульфоантимониды никеля

(и кобальта); местами здесь развита описанная сульфидноарсенидная ассоциация. В участках широкого развития амфиболитов в аналогичной толще пород в жилах появляется типичная арсенидная ассоциация, резко преобладающая над поздними сульфидами.

В изученном районе помимо селенидов развиты теллуриды золота, ртути и висмута, встречающиеся в ранних золотоносных кварцевых жилах. Интересно сопоставить парагенетические ассоциации и место в гидротермальном процессе этих родственных с селенидами минералов.

Разнообразная гидротермальная минерализация в районе формировалась в течение двух следующих друг за другом циклов. Не исключено, что в отличие от первого из них, поздневарийского, второй цикл проявился в мезозойское время. Теллуриды выделились в начале первого цикла, который характеризуется отложением бессернистой ассоциации минералов, представленной касситеритом, вольфрамитом, арсенипиритом и иными арсенидами железа и кобальта. Теллуриды¹ ассоциируются с самородным золотом, возможно, висмутом, предшествуя их выделению. Затем следуют богатые серой колчеданы железа и меди, а также марматит (иногда в ассоциации со станнином). Селениды образовались в начальный период второго цикла, характеризующийся бессернистой ассоциацией минералов, сменяемой сульфидами свинца, меди и цинка. Выше отмечено генетическое родство селенидной и арсенидной ассоциации, проявленной в начале этого цикла.

Таким образом, намечается общая аналогия в последовательности образования минеральных ассоциаций в начале обоих циклов и положении в гидротермальном процессе теллуридов и селенидов. Эти ассоциации возникают в аналогичные периоды развития процесса, характеризующиеся отсутствием серы и другими, отмеченными выше особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robinson S. C., Brookner E. J. Amer. Mineralogist, 37, 542 (1952).
2. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 257.
3. Öelsner O. Atlas der Wichtigste Mineralparagenesen im mikroskopischen Bild., p. 309, 1961.
4. Johan Zd. (1960). Predbežná zpráva o cskytu tiemanitu v Cernem Dole v Krýonošich. Časopis pro mine. a geol., Roc. V, c. 1, s. 65.
5. Синдеева Н. Д. В сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов». Т. I. М., «Наука», 1964, стр. 557.
- 5а. Harlass E., Schützel H. Z. angew. Geol., 11, 563 (1965).
6. Дымков Ю. М. «Докл. АН СССР», 157, 583 (1964).
7. Бродин Б. В. В сб. «Генезис минеральных индивидов и агрегатов». М., «Наука», 1966, стр. 51.
8. Strunz H., Seeliger E. (1960) Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 94, 681 (1960).

¹ Содержания селена в ранних образованиях, так же как и теллура в селенидной ассоциации, остались неизученными.

9. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
10. Перельман В. И. Краткий справочник химика. М., «Химия», 1964.
11. Бетехтин А. Г. В сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях», М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 122.
12. Бродин Б. В. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, 87, вып. 2, 1958, стр. 496.
13. Дымков Ю. М., Бродин Б. В. «Атомная энергия», 10, 35 (1961).
14. Гармаш А. А., Курбанова Н. З. Тр. ИМГРЭ АН СССР. Вып. 10, 1963, стр. 136.
15. Григорьев Д. П. В сб. «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965, стр. 443.
16. Tischendorf G. Fortschr. Mineral., 37, 59 (1959).
17. Tischendorf G. Neues Hütte, 4, Hf. 1, 19 (1959).

КАРБОНАТЫ УРАНОНОСНЫХ ЖИЛ

Ю. М. ДЫМКОВ, Б. М. ЕЛОВЕВ, В. В. КАЗАНЦЕВ, Е. С. КОТЕЛЬНИКОВА

Карбонатно-настурановая минерализация пользуется наиболее широким распространением в жильных урановых месторождениях [1, 2] и, по-видимому, образовалась в самостоятельный этап [3]. Вместе с тем карбонаты во многих урановых месторождениях очень часто замещены другими минералами, что затрудняет восстановление многих важных деталей геохимической картины рудоотложения.

В данной статье приведены результаты изучения карбонатов гидротермальных жил различных стадий минерализации и наиболее детально ураноносных жил гидротермального уранового месторождения, отличающегося большой сохранностью первичных форм отложения минералов. Месторождение целиком находится в пачке благоприятных для рудоотложения сланцев, поэтому ведущим фактором контроля оруденения является структурный фактор. Намечается некоторое обогащение участков, тяготеющих к породам с повышенным содержанием пирита, что можно объяснить [4] осаждающим действием природных гальванических токов. Вопросы зональности гидротермальной минерализации на месторождении были детально разобраны Б. В. Бродиным [5].

Основным жильным минералом рудных жил, образованных в различные стадии минерализации, являются карбонаты. Кварц и барит получили в целом крайне небольшое развитие; флюорит отсутствует.

Жилы характеризуются крустификационными текстурами жильного выполнения и большим количеством друзовых пустот. Текстура и состав выполнения ураноносных, а также более ранних жил позволяют реконструировать первичную картину эволюции химизма и морфологии карбонатов и на этой основе осветить некоторые моменты генезиса гипогенной урановой минерализации.

1. СТАДИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Все жильные проявления в районе месторождения группируются в четыре более или менее четко индивидуализированные рудные (жильные) формации: золоторудную, свинцово-серебряную (полиметаллическую), урановую и сурьмяно-ртутную. Отрезок времени,

в течение которого образовалась рудная формация, рассматривается здесь как этап минерализации. Соответственно выделяются [5] этапы: кварцево-золоторудный, кварцево-сидерито-сульфидный (с минералами свинца и серебра), кальцито-настурановый (с минералами урана) и кальцито-пиритовый (с минералами сурьмы и ртути).

В каждом этапе можно выделить несколько стадий минерализации, если понимать под стадией [6] отрезок процесса минерали-

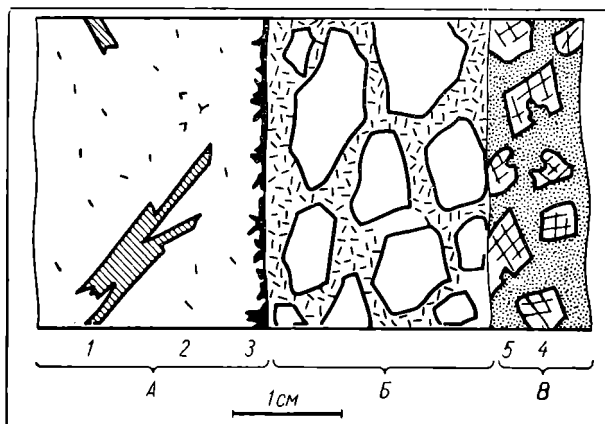


Рис. 1. Строение сложной жилы, образовавшейся в кварцево-золоторудный этап:

А—прожилок сплошного светло-серого кварца (2) с пластинчатым кальцитом (1) и призматическим арсенопиритом (3); Б—обломки кварца, сцементированные анкеритом; В—прожилок ромбоэдрического кальцита (4) и замещающего его анкерита (5).

зации, в течение которого образуется качественно индивидуализированная группа более или менее одновременно образовавшихся минералов.

Все индивиды и агрегаты какого-либо минерала, образованные в течение одной стадии минерализации, относятся к одной генерации. Все разновозрастные группы индивидов или агрегатов данного минерала, относящиеся к одной генерации, но разобщенные кристаллизационным или тектоническим перерывом, предлагается называть поколениями минерала. Под «кристаллизационным перерывом» здесь понимается перерыв в росте (отложении) минерала, вызванный перекрытием его агрегатов (индивидов) выделениями другого минерала. Под «тектоническим перерывом» понимаются различного рода проявления механических нарушений: пересечения, дробление, развальцевание, пластические деформации и т. п.

В кварцево-золоторудный этап формировались сложные (рис. 1) кальцитовые и кварцевые жилы с пиритом и пирротином, долами-

товые и анкеритовые жилы, в редких случаях рассекаемые жилами последующих стадий минерализации (рис. 2). Установлено ориентировочно три стадии минерализации.

I стадия: образование прожилков тонкозернистого кварца с арсенопиритом и более поздних прожилков белого зернистого кальцита (показатель преломления $n_0 = 1,668$), иногда с включениями пирротина. По-видимому, в это же время или несколько позже образовались жилы и прожилки белого пластинчатого кальцита.

II стадия: образование массивного белого или зеленовато-серого (с хлоритом) кварца, метасоматически вытесняющего пластинчатый и зернистый кальцит (см. рис. 1, А). Совместно с кварцем встречается пирит, арсенопирит, пирротин. По-видимому, в конце этой стадии образовались жилы крупнокристаллического ромбоэдрического кальцита ($n_0 = 1,665$).

III стадия: интенсивная доломитизация (анкеритизация) пластинчатого, зернистого и ромбоэдрического кальцита (рис. 3). Доломит и анкерит, образовавшийся по раннему кальциту, обычно розовые или бледно-розовые ($n_0 = 1,697 \div 1,709$), серовато-желтые ($n_0 = 1,732$) и белые ($n_0 = 1,726$). Единичным химическим анализом в анкерите установлено 28,78% CaO; 15,56% MgO; 0,88% MnO; 6,90% FeO; 45,84% CO₂; 2,21% нерастворимого остатка (сумма 100,17%). Предполагается, что в эту же стадию отлагались в близлежащих месторождениях теллуриды и самородное золото.

Кварцево-сидерито-сульфидный этап привел к формированию самостоятельных жил со свинцово-цинковым орудением. Минералы этого этапа встречаются также в виде приальбандовых оторочек в ураноносных жилах (рис. 4,5). Можно выделить две стадии минерализации:

IV стадия (сидеритовая) привела к образованию сидерито-сульфидного комплекса. Она началась местами с окварцевания милонита и сланцев, которое сопровождалось сидеритизацией пород и ранних карбонатов. Образующиеся при этом мелкозернистые агрегаты сидерита и кварца (см. рис. 4, А) сменяются щетками сидерита. Совместно с сидеритом и кварцем неоднократно отлагался бурокрасный сфалерит. Арсениды кобальта и железа появились локально дважды. Галенит и сульфоарсениды отлагались в основном позже первых порций сидерита.

V стадия — отложение анкерита, постоянно сменяющего во времени сидерит. Тектонические подвижки на границе стадий появились повсеместно. В начале анкеритовой стадии локально выделились барит и иллит. Анкерит отлагался в основном в открытых трещинах совместно со сфалеритом и хлоритом. Заканчивалась стадия отложением кальцита.

Кальцито-настурановый этап получил на месторождении наиболее широкое развитие. В нем можно выделить не менее двух стадий минерализации: кальцитовую и настурановую. Генетическая связь настурановой стадии с кальцитовой не ясна. Анализ

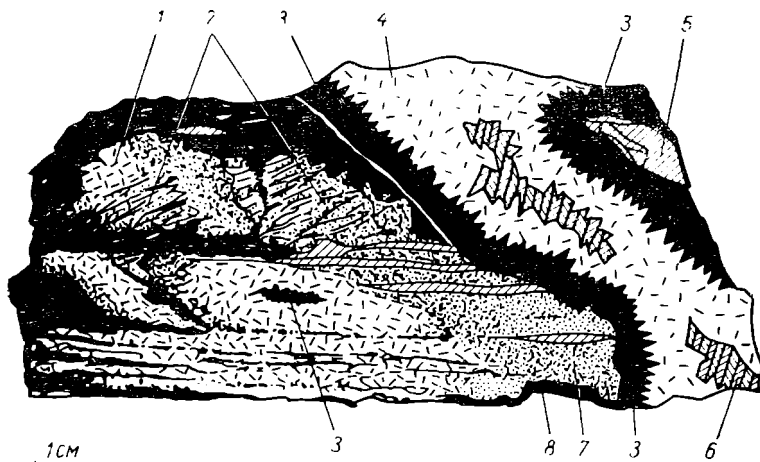


Рис. 2. Пересечение сидерито-анкеритовой жилой жилы раннего анкерита:

1 — зернистый анкерит; 2 — анкерит по пластинчатому кальциту (в промежутках между псевдоморфозами кварца); 3 — сидерит столбчатый; 4 — анкерит постсидеритовый; 5 — сланец; 6 — кальцит; 7 — сидерит по анкериту; 8 — лимонитизированный сидерит.

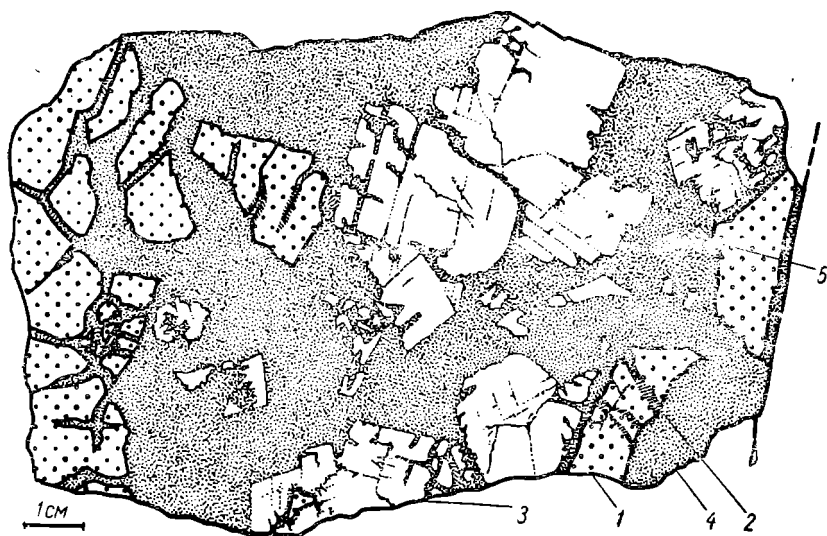


Рис. 3. Замещение ромбоэдрического кальцита ранним анкеритом (схематическая зарисовка образца):

1 — песчаник осветленный; 2 — участки хлоритизации; 3 — кальцит; 4 — анкерит; 5 — кварц.

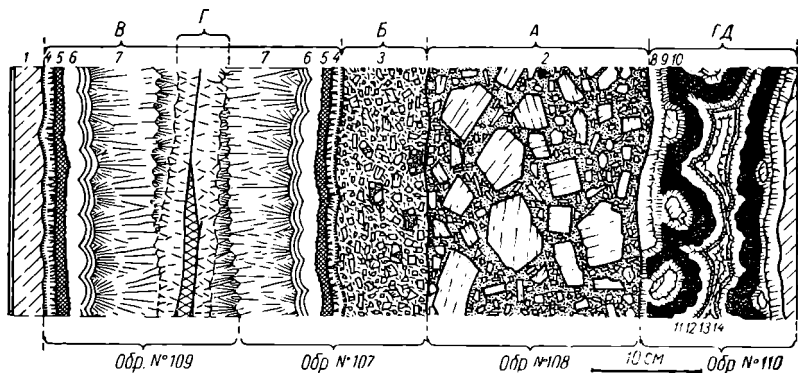


Рис. 4. Поперечный разрез центральной части раздвуга жилы:

А — брекчия (обломки роговиков, сцементированные тонкозернистым кварцем); Б — обломки пород и кварца, сцементированные мелкозернистым сидеритом; В — крустификационная сидерито-анкерито-кальцитовая жила; Г — прожилок позднего кальцита с пиритом; ГД — крустификационная марказитокальцитовая жила (с K_4); 1 — роговик; 2 — тонкозернистый кварц; 3 — мелкозернистый сидерит; 4 — сидерит столбчатый; 5 — розовый анкерит; 6 — почковидный (сферолитовый), серый, бурый МК; 7 — столбчатый-кальцит K_2 ; 8 — бледно-розовый кальцит K_3 ; 9 — белый кальцит K_5 ; 10 — марказит столбчатый; 11 — белый крупнокристаллический кальцит K_6 ; 12 — оранжевый кальцит K_8 ; 13 — серый тупоромбоздрический кальцит K_3 ; 14 — друзовая пустотка.

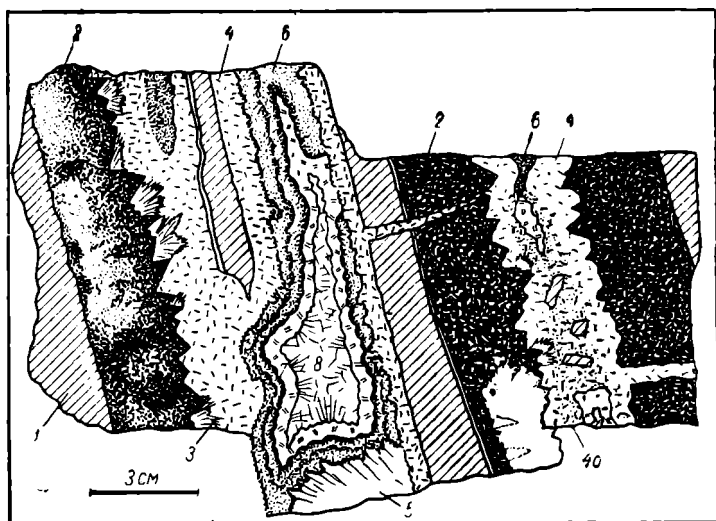


Рис. 5. Гематитизация столбчатого сидерита (зарисовка образца):

1 — сланец; 2 — сидерит, замещенный гётитом (иглы) и гематитом (точки); 3 — карбонат по неизвестному минералу (бариту?); 4 — анкерит; 4а — анкерит гематитизированный; 5 — кальцит MK_1 ; 6 — кальцит MK_2 ; 7 — доломит; 8 — кальцит K_3 .

общей последовательности допускает связь марганцовистых кальцитов с кварцево-сульфидным этапом.

VI стадия — кальцитовая. Начало кальцитовой стадии характеризуется окислением железа сидерита и анкерита, в результате которого образовались игольчатый гётит и тонкокристаллический (до дисперсного) гематит (см. рис. 5). Часть окислов железа в виде тончайших частиц механически переносилась растворами за пре-



Рис. 6. Сферолиты гематита на кристаллах марганцовистого кальцита $МК_1$ (продольный разрез; микрофото полированного шлифа; николи параллельны; $\times 70$).

делы участков окисления и отлагалась в виде хлопьев и сферолитов (рис. 6) совместно с кальцитом, обычно на границе между $МК_1$ и $МК_2$ ¹.

Представляет особый интерес тот факт, что в первую половину кальцитовой стадии в различных участках месторождения одновременно отлагались различные группы минералов. Минералы одной из таких групп — фиолетово-розовый крупнокристаллический кальцит K_1 с дисперсным гематитом — отлагались в относительно (к Fe^{2+} и Mn^{2+}) окислительных условиях; минералы другой — марганцовистый кальцит $МК_1$ с линзами и вкрапленностью галенита, сфалерита, герсдорфита, никелина, самородного серебра, коффинита² и ничтожных количеств настурана — отлагались в существенно восстановительной обстановке.

¹ Для удобства описания все основные разновидности кальцита получили обозначения K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 ; соответственно марганцовистый кальцит — $МК_1$ и $МК_2$.

² Замещен окислами урана с параметром a_0 , равным 5,44 Å и 5,38 Å.

После кальцита K_1 и MK_1 отлагался почковидный MK_2 , обычно отсутствующий в участках, где развит K_1 . Заканчивается стадия отложением кальцита K_2 .

VII стадия (настурановая) — началась с проявления в отдельных участках процесса доломитизации и растворения ранее образовавшихся кальцитов, включая кальциты MK_2 и K_2 , а закончилась образованием настурана и кальцита K_4 . Небольшие гнезда настурана возникали метасоматическим путем в марганцовистых кальцитах MK_2 (рис. 7). Крупные почки настурана обрастали

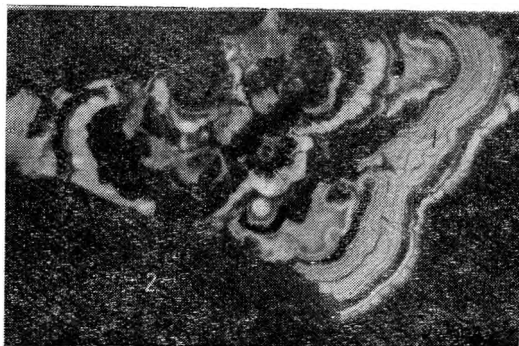


Рис. 7. Настуран (1) в сферолитовом агрегате кальцита MK_2 (2) (автордиограмма; натуральная величина).

цепочки ромбоздров доломита, эпитаксиально нараставшего на лучистый кальцит. Вместе с тем доломитизация не характерна для ураноносных жил и наличие доломита в ассоциации с настураном является исключением.

С кальцитом, сопровождающим настуран местами, отлагался гематит и хлорит.

Кальцито-пиритовый этап начался новой активизацией процессов растворения зернистых кальцитов в центральных частях жил настурана, арсенидов и других минералов. В этот этап отложились многочисленные генерации и поколения кальцита (см. рис. 4, Г, Д) с пиритом, марказитом и халькопиритом. В результате взаимодействия растворов с арсенидами и самородным серебром образовались миллерит, бравоит, пираргирит. Специфическими минералами позднего этапа являются антраксолит, коффинит, киноварь, пирротин и палыгорскит. Все генерации и разновидности кальцита этого этапа рассматриваются как единая группа K_5 .

2. КАРБОНАТЫ УРАНОНОСНЫХ ЖИЛ

В ураноносных жилах встречаются карбонаты двух последних этапов минерализации, начиная с сидерита и кончая поздним каль-

цитом. Почти все разновидности и генерации карбонатов были изучены химически (табл. 1). Химический анализ проводился по хорошо известной методике [7]. Примеси определялись оптико-спектральным и рентгено-спектральным методом (табл. 2). Все анализированные пробы были проверены Ц. Л. Амбарцумян термически.

Несколько позднее проводилось исследование термолюминесценции карбонатов. Кривые термического высвечивания (КТВ) сняты на полуавтоматической установке термолюминесцентного анализа с применением фотоумножителя ФЭУ-18А. Скорость нагревания 50 град/мин. КТВ получены для порошковых проб, измельченных до —200 меш. Типичные кривые каждой группы показаны на рис. 8. Интенсивность термолюминесценции карбонатов, условно выражаемая высотой кривых термического высвечивания, приведена в табл. 1.

Представляет интерес тот факт, что интенсивность термолюминесценции резко возрастает у «рудных» карбонатов, хотя прямая зависимость между содержанием урана¹ и интенсивностью свечения не всегда наблюдается.

¹Уран определялся (см. табл. 1) по двум навескам. При малых содержаниях использовался люминесцентный метод.

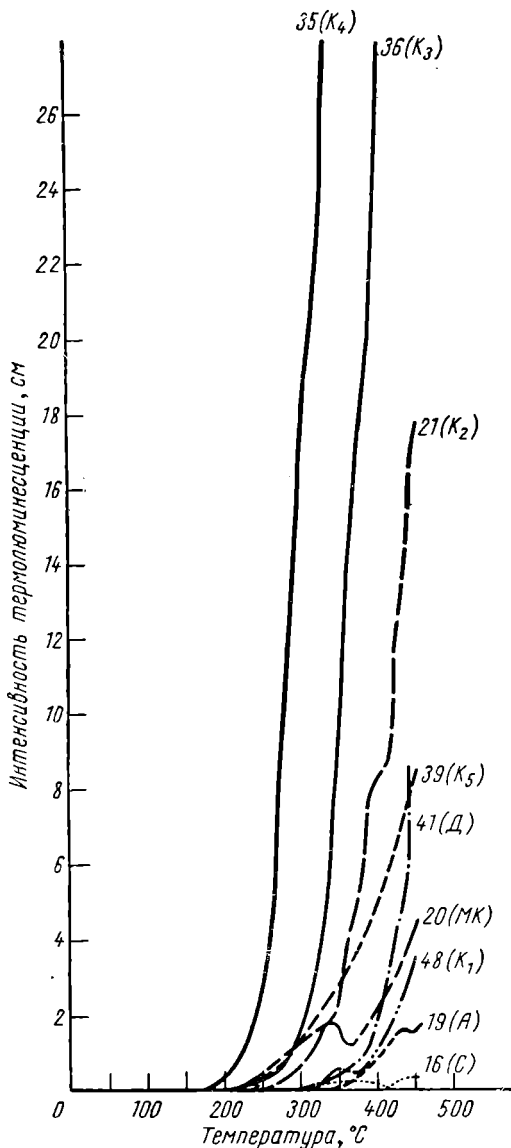


Рис. 8. Характерные кривые термического высвечивания карбонатов (на кривых указан номер анализа, см. табл. 1).

Химический состав и интенсивность

№ анали- за	Цвет, форма выделения	Химический				
		FeO	MnO	MgO	CaO	R ₂ O ₃

С и д е

17	Желто-коричневый, просвечиваю- щий	46,05	10,62	2,52	1,06	1,67
16	Бежевый полупрозрачный	39,104	10,28	4,50	4,87	1,61

А н к е

38	Розовато-серый, среднезернистый	8,62	2,84	10,60	32,61	1,04
18	Розовато-белый, мелкозернистый	8,62	4,09	11,20	29,83	3,22
19	Бледно-серый, тонкостолбчатый . .	7,98	2,53	7,96	35,66	2,44
23	Бледно-розовый, цемент брекчии сланца	9,27	2,24	9,01	32,58	4,03
27	Кальцит по анкериту	1,15	3,07	0,45	51,40	—

К а л ь

24	Розовато-фиолетовый, грубостолб- чатый	0,43	0,51	0,41	54,56	—
26	Фиолетово-розовый, остроромбоэд- рический	0,43	0,56	0,65	54,57	—
48	Розоватый, столбчатый	0,81	0,40	—	54,86	—

М а р г а н ц о в и с

1	Розовый, почковидный, колломорф- ный	1,08	5,05	0,68	49,30	0,48
4	Буро-красный, гематитизированный	0,61	4,88	0,18	50,02	1,20
20	Грубокристаллический, бледно-ро- зовый	0,42	4,23	0,43	51,37	—
6	Почковидный, бледно-розовый . .	1,01	5,95	2,02	47,35	—
5	» красно-бурый и бе- жевый	0,75	5,34	0,54	49,55	0,37
3	Почковидный, темно-серый	0,44	4,94	1,21	49,85	—
2	Частично перекристаллизованный, гематитизированный	0,61	4,67	0,12	49,75	2,63
7	Почковидный, тонкостолбчатый, бледно-розовый	1,69	6,22	1,97	46,75	—

термолюминесценции карбонатов

состав, вес. %					Интенсивность термолюминесценции
CO ₂	нерастворимый остаток	сумма	U		
			1-е определение	2-е определение	

р и т

38,30	—	100,22	0,000052	0,000036	0,0
39,08	0,925	100,369	0,00016	0,000018	0,3

р и т

44,42	0,09	100,22	0,000095	0,000018	0,7
43,54	—	100,50	0,00037	0,000036	0,0
43,20	0,525	100,295	0,00039	Следы	1,7
42,56	0,725	100,415	0,000105	Следы	0,7
43,45	0,72	100,24	0,00037	0,00027	13,8

ц и т К₁

44,00	0,275	100,185	0,0000525	Не опр.	3,0
44,20	—	100,54	0,00047	0,000027	30,0
44,06	0,048	100,18	Не опр.	0,000036	3,5

т ы й к а л ь ц и т МК

43,20	0,22	100,10	Не опр.	Не опр.	Не опр.
42,67	0,20	99,76	0,000525	»	»
43,80	0,17	100,42	0,00016	Следы	4,5
43,65	0,17	100,17	0,00105	0,000054	1,7
43,10	0,20	99,85	0,00105	Не опр.	Не опр.
43,72	0,20	100,36	0,00473	0,0036	6,3
42,35	0,20	100,33	0,00021	0,000126	4,2
43,61	0,17	100,41	Не опр.	0,000018	1,4

№ анали- за	Цвет, форма выделения	Химический				
		FeO	MnO	MgO	CaO	R ₂ O ₃

К а л ь

21	Светло-серый, столбчатый	0,28	1,22	0,98	53,44	—
29	Столбчатый, бежево-серый	0,14	2,50	1,07	52,60	—
30	Серо-бурый, столбчатый	0,14	1,85	1,35	53,10	—
32	Оранжево-розовый, вторично окра- шенный	0,216	1,48	0,81	53,52	—
22	Мелкозернистый, розовый вдоль трещин	0,216	2,045	0,87	52,99	—
31	Голубовато-серый, неравномерно зернистый	0,14	2,02	1,04	53,00	—

Д о л о

41	Плотный, почковидный, замещает МК	0,14	9,66	12,82	32,06	0,22
47	Бледно-серый, столбчатый	1,18	1,05	7,49	45,11	—

К а л ь

25	Грубощестоватый, белый	0,216	1,31	0,50	54,30	—
36	Темно-серый, столбчатый	—	0,97	0,027	54,14	—
43	Столбчатый, буровато-серый	0,22	1,70	1,00	53,22	—
44	» »	0,14	1,42	0,29	54,02	—

К а л ь

33	Бледно-серый, скаленоэдрический	0,359	0,85	0,17	54,86	—
34	» , гематитизированный, скаленоэдрический	0,36	1,005	0,17	54,84	0,42
42	Среднезернистый, желтовато-серый	0,29	0,57	1,12	54,06	—
35	Бледно-серый с настураном	0,359	1,19	0,60	54,05	—
37	Желтовато-серый, крупнокристал- лический	0,072	0,62	0,01	55,51	0,08

К а л ь

39	Бледно-розовый, крупнокристалли- ческий	0,22	1,99	0,80	53,08	0,14
40	Белый, крупнокристаллический	0,21	1,70	0,35	53,96	—
46	Бледно-розовый, крупнокристалли- ческий	0,29	0,17	0,042	55,66	—

состав, вес. %					Интенсивность термолюминесценции
CO ₂	нерастворимый остаток	сумма	U		
			1-е определение	2-е определение	

ц и т К₂

44,00	0,475	100,395	0,0005	Следы	17,8
43,10	—	99,41	0,00015	Не опр.	16,0
44,30	—	100,74	0,000079	0,000027	50,0
44,50	—	100,526	—	Следы	42,0
44,00	0,275	100,396	0,00079	»	16,8
44,10	—	100,300	0,000105	0,000018	15,0

м и т

45,16	0,12	100,18	Следы	Следы	8,5
45,46	0,028	100,32	Не опр.	Не опр.	н. о.

ц и т К₃

44,10	—	100,426	0,0005	0,000036	22,0
43,95	0,19	100,28	0,00071	0,00027	320,0
43,80	0,12	100,20	0,00475	0,0018	300,0
43,86	0,12	100,31	0,009025	0,198	113,0

ц и т К₄

43,86	0,04	100,14	Не опр.	0,0009	400,0—440
43,60	0,04	100,43	»	0,009	182,0
44,10	0,17	100,31	0,0024	0,00144	800,0—810
43,87	0,09	100,16	Не опр.	0,0027	300,0—320
44,00	0,04	100,33	»	0,00045	152

ц и т К₆

43,88	0,17	100,28	Следы	0,000072	8,4
43,90	0,17	100,29	»	Следы	35,0
44,02	0,028	100,21	Не опр.	—	—

Таблица 2

Колебания в содержании примесей в карбонатах, по данным оптико-спектрального и рентгено-спектрального анализа, вес. %

Элемент	Сидерит	Анкерит	K ₁	МК ₁	МК ₂	K ₂	Доломит	K ₃	K ₄	K ₅
Sn	0,05 0,003	— —	— —	0,07 0,003	0,04 0,003	0,003 0,003	— —	0,003 —	— —	— —
Mn	>3 3	>3 0,03	>3 1	>3 >1	>3 1,5	>3 0,5	>3 1,5	>1 0,01	>1 0,01	>1 0,01
V	0,03 <0,03	— —	— —	— —	— —	— —	0,003 —	— —	— —	— —
Cu	0,0003 0,0003	0,01 0,01	— 0,0003	0,05 0,0003	<0,01 0,0003	<0,01 0,0003	0,01 0,0003	<0,01 0,0003	0,001 0,0003	0,0003 0,0003
Ag	0,01 0,01	<0,01 <0,01	— —	— —	0,0003 0,0003	0,0003 —	<0,01 —	0,001 0,0003	0,01 0,0003	— —
Zn	0,05 0,01	1 0,5	0,1 0,03	0,5 0,05	0,1 0,05	0,1 <0,03	0,5 0,1	0,1 0,01	<0,05 —	0,03 —
Ti	0,03 0,01	<0,03 0,03	<0,03 —	<0,01 0,005	0,03 0,005	<0,03 0,005	0,01 0,005	<0,03 —	0,03 0,005	<0,03 0,005
Co	— —	— —	— —	0,05 0,001	0,001 0,001	— —	<0,01 —	— —	— —	— —
Ni	0,03 0,001	— —	— 0,001	0,05 0,003	<0,03 0,001	0,03 0,001	0,03 —	0,001 —	— —	<0,03 0,001
Mg	>1 1	>10 >1	>1 1	>10 >1	>1 0,5	>1 >1	>10 >1	>1 0,1	1 0,1	1 0,01
Si	0,5 0,05	0,5 0,05	0,5 0,1	0,5 0,05	0,5 0,05	1 0,1	>1 0,01	1 0,01	~1 0,01	0,1 0,01
Al	1 0,05	1 0,5	0,5 0,1	1 0,01	0,5 0,05	0,5 0,01	1 0,001	0,1 0,001	0,01 0,001	0,1 0,001
Fe	>10 >10	>10 >1	1 0,5	>1 >1	>1 >1	>1 0,5	>1 1	>1 0,1	1 0,1	1 0,1
Cr	<0,03 <0,03	— —	— —	0,001 0,001	<0,03 —	— —	— —	— —	— —	— —
Ca	>3 3	>10 >3	>10 >10	>10 >3	>10 >3	>10 >10	>10 >10	>10 >10	>10 >10	>10 >10
Ba	0,005 —	1 0,05	— —	— —	— —	0,05 —	— —	— —	— —	— —
K	— —	0,3 0,15	0,1 —	— —	0,1 0,1	0,1 0,1	0,1 —	— —	— —	— —
Pb	0,005 —	0,05 0,005	0,1 —	0,5 0,05	0,5 0,005	0,1 0,05	1 0,05	1 0,01	0,1 0,01	0,01 0,005

Показатели преломления карбонатов определены методом «фокального экранирования», разработанным Ю. А. Черкасовым [8] с помощью стандартного набора иммерсионных жидкостей ($n_{\text{макс}} = 1,780$). Измерялся один независимый показатель преломления (для кальцита и доломита n_0 , для сидерита n_e), и по графику зависимости между показателями преломления карбонатов [9, 10] определяли недостающие величины.

Структура и генетические взаимоотношения карбонатов определялись в полировках и прозрачных шлифах. Отнесение кальцитов к тем или иным разновидностям или генерациям проводили на основе особенностей морфологии и других физических свойств. При этом образцы из мономинеральных прожилков не всегда удается однозначно идентифицировать. Так, например, кальцит (см. табл. 1, anal. № 26), относимый по внешним признакам к K_1 , судя по интенсивности термического высвечивания, более соответствует K_2 . Противоречивы данные и по anal. № 25 (см. табл. 1).

Разделение кальцита по возрастным группам проводилось путем анализа возрастных соотношений между минералами непосредственно в жилах.

Ниже дается характеристика карбонатов.

Сидерит. Химически сидерит может быть отнесен к марганцовистым сидероплезитам (7,2 — 12,7% MgCO_3 ; 17—16% MnCO_3). Оптически (15 определений) близок к сидероплезиту: $n_0 = 1,828 \div 1,851$; $n_e = 1,600 \div 1,615$.

Можно выделить два поколения сидерита. Ранний сидерит встречается в виде мелкозернистого, реже фарфоровидного, желтовато-серого агрегата, образующего линзы и прожилки у зальбандов жил. Мелкозернистый сидерит метасоматически замещает сланцы и ранний анкерит, цементирует брекчии обломков пород и кварца. Фарфоровидные массы сидерита с массивной или линзовидной полосчатой текстурой цементируют брекчии либо осаждаются в виде волнистой полосы вдоль лежащего бока крустификационных жил (см. рис. 4, Б).

Поздний сидерит образует столбчатые щетки ромбоэдрических кристаллов по зальбандам жил. Мощность корок зависит отчасти от мощности жил и колеблется от 1 мм до 2—3 см. Столбчатые щетки сидерита сложены в основном тупыми ромбоэдрами с искривленными гранями. Ромбоэдрические кристаллы в результате геометрического отбора ориентированы таким образом, что их оси L_3 параллельны стенкам жил.

Между зернистым и фарфоровидным сидеритом существуют переходы по величине зерна. Наряду с этим встречаются перекрывающие отложения фарфоровидного и столбчатого сидерита.

Известно много примеров влияния силы тяжести на морфологию сидерита. К их числу относятся асимметричные жилы (рис. 9) и «минералогические уровни» [11], образующиеся в участках сужения либо закупорки жильной трещины обломками вмещающей породы. В сидеритовых «уровнях» тонкозернистые слои сидерита

вначале изгибаются соответственно поверхности дна. В прогнутых участках образуются линзовидные слои тонкозернистого агрегата, которые по мере заполнения пустот выполаживаются и приобретают горизонтальное положение. Широко распространены осадки зародышей кварца, сфалерита и леллингита на верхних гранях ромбоэдров сидерита.

Сидерит замещается гематитом, гётитом, а также агрегатом кварца, кальцита и хлорита.

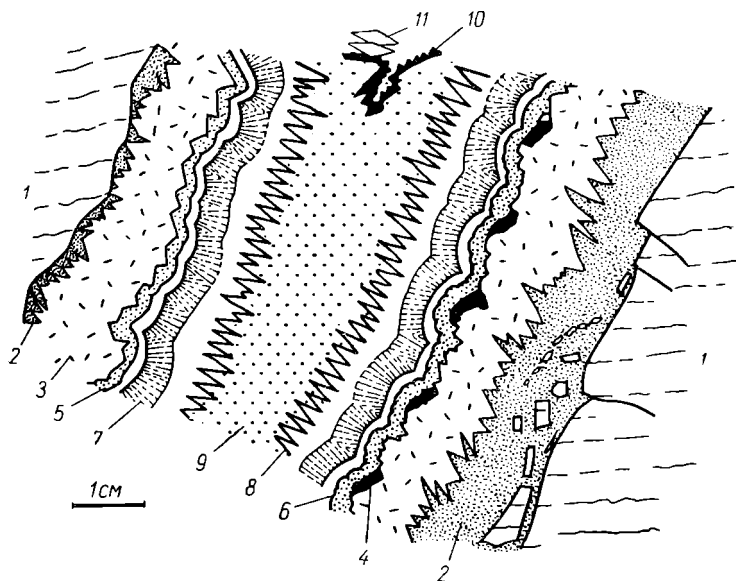


Рис. 9. Асимметричная структура сидеритовой жилы:

1 — глинистый сланец; 2 — сидерит; 3 — розовый анкерит; 4 — присыпки светло-зеленого хлорита; 5 — кальцит МК_2 голубовато-серый с темно-серой периферической зоной; 6 — кальцит МК_2 бледно-серый; 7 — кальцит К_2 бледно-розовый радиально-лучистый; 8 — скаленоэдрический кальцит К_2 с оторочкой гематита; 9 — кальцит К_2 зернистый, бурый, насыщенный иглами гётита; 10 — пирит; 11 — кальцит.

Анкерит. Химическим анализом в анкеритах установлено 11,2—13,3% FeCO_3 ; 3,2—5,8% MnCO_3 ; 20,2—28,3% MgCO_3 ¹.

Четко различаются два поколения постсидеритового анкерита: раннее — розовый анкерит, образовавшийся до отложения барита, и более поздний по отношению к бариту — бледно-розовый, белый и желтоватый анкерит. Оптически оба карбоната сходны и могут быть отнесены к группе анкерита — паранкерита. Наибольшие значения $n_0 = 1,715$, $n_e = 1,525$; наименьшие $n_0 = 1,701$, $n_e = 1,515$. Для анкерита характерны кристаллы в виде основного

¹ Такие карбонаты, согласно работе [12], могут быть отнесены к железистым доломитам.

ромбоэдра с плавно или ступенчато-изогнутыми гранями. Кристаллы анкерита местами эпитаксиально нарастают на сидерит. Друзовые корки обычно имеют столбчатое строение.

Влиянием силы тяжести объясняется асимметричность анкеритсодержащих жил, где анкеритовая корка или одиночные кристаллы анкерита покрывают щетки сидерита лишь вдоль лежащего бока, в то время как у висячего бока жилы анкерит отсутствует либо наблюдается в виде одиночных кристаллов.

В последующие стадии местами происходило «покраснение» анкерита, вызванное окислением железа и образованием дисперсного гематита, а также замещение анкерита кальцитом (см. табл. 1, anal. № 27).

Анкерит в сростании с арсенидами $\text{Co} - \text{Fe} - \text{Ni}$ часто бывает окрашен в яркий фиолетово-розовый цвет. Результаты химического анализа ярко-розового анкерита ($n_0 = 1,713$; $n_e = 1,523$), ассоциирующегося с арсенидами $\text{Co} - \text{Fe} - \text{Ni}$ и самородным серебром, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав кобальтистого анкерита
(Аналитик З. И. Донских)

Оксид	Содержание, вес. %	Оксид	Содержание, вес. %	Оксид	Содержание, вес. %	Оксид	Содержание, вес. %
FeO	7,93	CaO	28,92	SiO ₂	0,37	H ₂ O	—
MnO	5,82	NiO	0,72	As	—	CO ₂	43,49
MgO	10,59	CoO	1,84	S _{общ.}	0,15	Сумма	99,96

Кальцит K_1 по содержанию FeO близок к отлагающимся вслед за ним марганцовистым кальцитам. Кальцит K_1 обычно слабо окрашен в фиолетово-розовый цвет. Показатели преломления (средние значения): $n_0 = 1,671$; $n_e = 1,495$.

Кальцит K_1 образует агрегаты радиальных сростков и столбчато-шестоватые корки. Вершины столбчатых кристаллов имеют в разрезе обычно треугольные очертания, а в продольном сечении остроклиновидную форму и, по-видимому, представляют собой острые ромбоэдры. Симметрично расположенные корки кальцита K_1 покрывают щетки анкерита (рис. 10) и рассекаются прожилками кальцита MK_2 и K_2 . Кальцит K_1 не содержит сульфидов.

Марганцовистый кальцит (МК) отличается относительно высоким содержанием марганца — от 6 до 8% MnCO_3 . Среди марганцовистых кальцитов можно четко выделить два поколения, разобщенные проявлением тектонических подвижек (рис. 11) и выпадением гематита (см. рис. 6): соответственно кальцит MK_1 и MK_2 . Кальцит MK_1 , как правило, радиально-столбчатый, кальцит MK_2 — радиально-волокнистый, колломорфный (рис. 12). В некоторых участках жил последовательная смена $MK_1 \rightarrow MK_2$ нарушается: колломорфные корки чередуются с корками столбчатого карбоната. Столб-

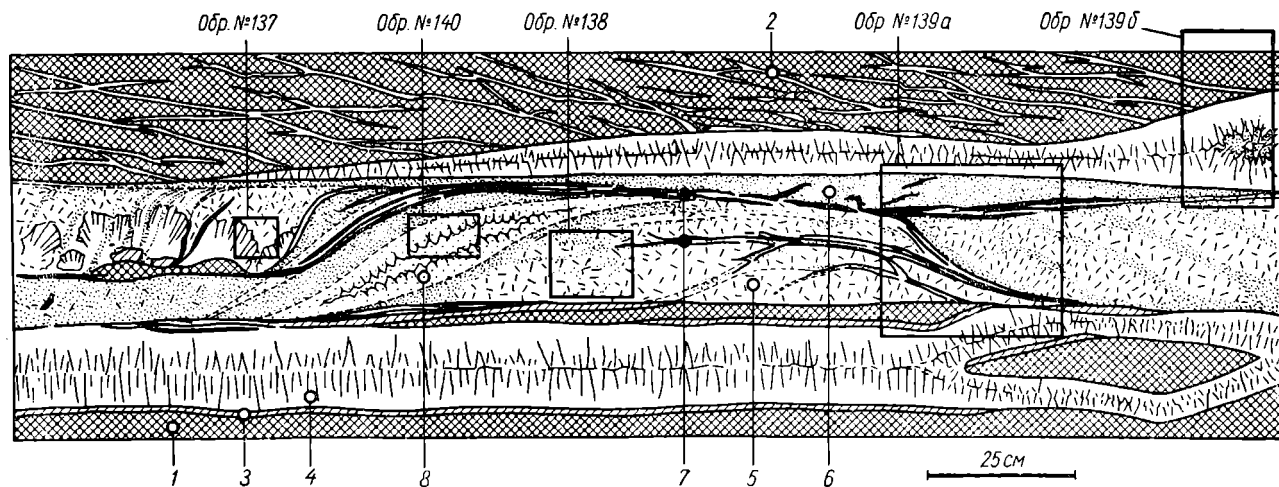


Рис. 10. Зарисовка участка карбонатной жилы:

1 — роговик; 2 — сидерито-анкеритовые прожилки; 3 — гематитизированный анкерит; 4 — кальцит K_1 ; 5 — кальцит K_2 ; 6 — зернистый кальцит K_3 ; 7 — настуран; 8 — кальцит $K_4 + K_5$.

чатый $МК_1$ местами отсутствует, и колломорфный $МК_2$ отлагается непосредственно на анкерит (см. рис. 5). Показатели преломления столбчатого $МК_1$ и колломорфного $МК_2$ колеблются в одинаковых пределах ($n_0 = 1,669—1,678$; $n_e = 1,494—1,500$)¹.

Кальцит $МК_1$ образует агрегаты радиальных сростков и сферолитов с остроазубренной поверхностью. Судя по сечениям, кристаллы $МК_1$ представлены острыми ромбоэдрами и вытянутыми скаленоэдрами. Главные оси кристаллов (L_3) ориентированы ради-

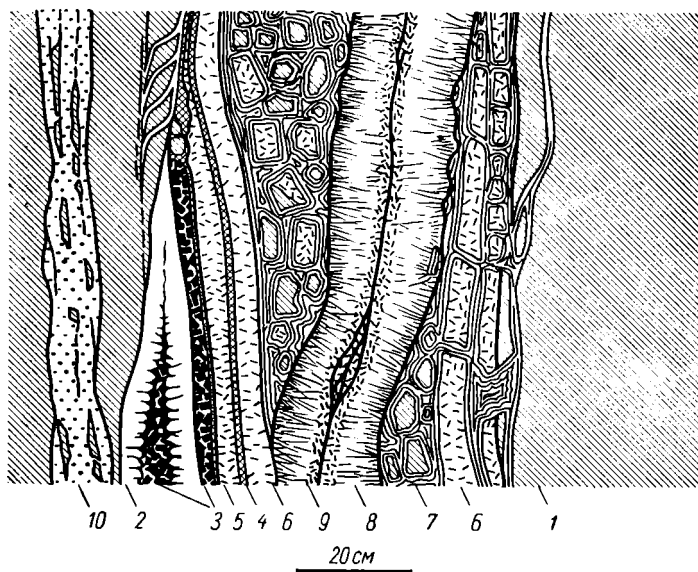


Рис. 11. Прожилка кальцита $МК_2$, секущий брекцию кальцита $МК_1$, сцементированную кальцитом $К_2$ (поперечный разрез):

1—сланец; 2—сидерит; 3—барит; 4—анкерит; 5, 6—кальцит $МК_1$; 7—кальцит $МК_2$; 8—кальцит $К_2$; 9—кальцит $К_3$; 10—кальцит $К_6$.

ально. Кальцит $МК_1$ в полировках полупрозрачен; непрозрачные участки представляют собой зоны расщепления столбчатых кристаллов.

Столбчатый $МК_1$ и $К_1$ совместно в жилах не наблюдались. Кальцит $МК_1$ является марганцевистой разновидностью лучистого кальцита $К_1$. Величина кристаллов $МК_1$ уменьшается, но габитус остается остроромбоэдрическим.

Кальцит $МК_2$ образует колломорфные корки с гладкой или бугорчатой поверхностью почек, имеющих в срезе зональное строе-

¹ По данным В. Ф. Петруня [13], показатель преломления кальцита возрастает в направлении наибольшего расщепления кристаллов, соответственно увеличивается и содержание марганца. Проведенные измерения не выявили подобной закономерности.

ние. В одном случае удалось установить обрастание кальцита K_1 марганцовистым кальцитом MK_2 .

Существует некоторая связь между структурой марганцовистого кальцита и мощностью жилы. В тонких (порядка нескольких санти-

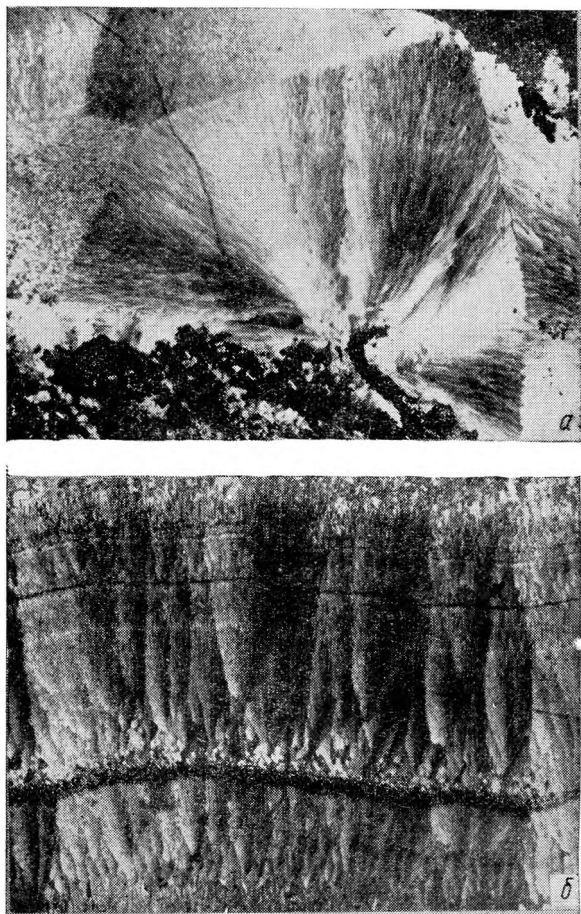


Рис. 12. Радиальноволокнутое строение сферолитов марганцовистого кальцита MK_2 (фото прозрачного шлифа; николи скрещены; $\times 10$):

а — в почковидных агрегатах; *б* — в корках.

метров) и маломощных (до 30—50 см) жилах манганокальцита более тонковолокнистые и часто наблюдаются в виде сферолитовых почковидных корок. В мощных жилах и в раздувах (0,5—5 м) карбонаты тонколучистые до груболучистых; почковидные агрегаты в них, как правило, отсутствуют.

В подавляющем большинстве случаев марганцовистый кальцит наблюдается в виде симметрично расположенных корок, покрывающих щетки анкерита I или сидерита. Но имеются отдельные участки жил, где в результате проявления силы тяжести рост почковидных корок происходил преимущественно вдоль лежащего бока, в то время как вдоль висячего бока нарастали лишь разобщенные сферолиты. В жилах на обращенных кверху погребенных поверхностях сферолитов можно обнаружить агрегаты хлорита, иллита, гематита. На выступах и в закупоренных брекчией участках жил наблюдаются слоистые минералогические уровни.

Окраска кальцитов $МК_{1.2}$ белая и светло-розовая. Последующие процессы изменения, связанные прежде всего с окислением Fe^{2+} и Mn^{2+} [14], приводят к появлению в отдельных зонах темно-серой или буро-красной окраски. Пылевидный галенит, метасоматически развивающийся в кальците, придает кальциту голубовато-серую окраску.

Известно большое число примеров полного или частичного замещения сферолитов МК доломитом и анкеритом, особенно в маломощных жилах (см. табл. 1, anal. № 41).

Кальцит K_2 . Кальцит K_2 по содержанию $MnCO_3$ является промежуточной разновидностью между кальцитом МК и более поздними генерациями кальцита. Кальцит K_2 часто окрашен в буро-ватый цвет; показатели преломления: $n_0 = 1,668 \div 1,674$ и $n_c = 1,493 \div 1,497$.

Кальцит K_2 образует грубостолбчатые лучистые агрегаты, нарастающие на сферолиты $МК_2$, а также пересекающие жилы, выполненные кальцитом МК (см. рис. 11) и K_1 (см. рис. 10). В раздувах мощных кальцитовых жил иногда встречаются гигантские сферолиты кальцита K_2 радиусом 50 см и более. Обычно толщина корки K_2 не превышает 20 см.

Столбчатые индивиды лучистых агрегатов кальцита K_2 в пустотах заканчиваются скаленоэдрическими вершинами. Поскольку столбчатые индивиды кальцита K_2 в лучисто-шестоватых агрегатах имеют близкую кристаллографическую ориентировку, такие агрегаты при механических деформациях реагируют как блоккристаллы, т. е. раскалываются вдоль общего для всех индивидов направления спайности. Вдоль системы трещин по направлениям спайности и зонам роста развивается местами перекристаллизация кальцита K_2 , которая приводит к исчезновению столбчатой структуры. Вдоль таких обычно сравнительно маломощных (порядка нескольких миллиметров) мелкозернистых зон перекристаллизации первичная окраска кальцита K_2 меняется. Появляются пятнистые голубовато-серые, серые, оранжево-желтые и розовые участки. Реликты столбчатого кальцита становятся серовато-бурыми. Зоны перекристаллизации обычно мутные и непрозрачные в отличие от полупрозрачных кристаллов столбчатого K_2 . При химическом (см. табл. 1, anal. № 21, 22, 30—32) и спектральном анализе разноокрашенных участков и определении показателей преломления в пределах точ-

ности анализов изменения в составе не были отмечены. В центре некоторых зон перекристаллизации встречен поздний доломит.

Доломит. При анализе доломита (см. табл. 1, anal. № 41), заместившего почковидный кальцит МК_2 , было установлено до 13,2% MnCO_3 . В агрегате доломита с реликтами столбчатого кальцита (см. табл. 1, anal. № 47) количество марганца соответствует содержанию его в кальците K_2 .

Из семи замеров показателей преломления два соответствуют доломиту ($n_0 = 1,688 \div 1,698$; $n_e = 1,506 \div 1,513$), остальные имеют повышенные значения ($n_0 = 1,699 \div 1,707$; $n_e = 1,514 \div 1,519$), свойственные паранкериту. Доломит окрашен в светлые желтовато-серые и желтые тона.

Доломит встречается в виде полных псевдоморфоз по марганцовистому кальциту, в виде включений мелких ромбоэдрических кристаллов и их агрегатов в массе кальцита K_1 и K_2 и в виде столбчатых корок в пустотах (см. рис. 5). Кристаллы доломита представляют собой основные ромбоэдры с искривленными гранями. Внешняя зона кристаллов часто более прозрачна.

Кристаллы доломита в начальные стадии отложения эпитакисально нарастают на кристаллы кальцита. Отчетливо наблюдается совпадение осей L_3 основных ромбоэдров доломита и острых ромбоэдров кальцита. Доломит селективно развивается вдоль отдельных зон роста щеток кальцита, захватывая участки расщепления столбчатого или лучистого строения.

При доломитизации находящиеся в кальците скелетные кристаллы галенита также подвергаются частичному вытеснению доломитом. Точно установлено, что доломит образовался до настурана и до кальцита, сопровождающего настуран.

Зернистые слоистые осадки доломита (минералогические уровни) встречаются редко (рис. 13). Судя по реликтам обломков кальцита K_1 в основании уровня, такие уровни образуются в пустотах растворения. На дне некоторых пустот растворения встречаются также обломки вмещающих пород. Отложившийся на корку доломита уровень кальцита K_3 (см. рис. 13) содержит многочисленные обломки сланцев.

Кальцит K_3 . К кальциту K_3 отнесена серия разновидностей кальцита, выпавших вслед за доломитом либо развивающихся одновременно с процессом доломитизации. Кальцит K_3 отличается низким содержанием железа, марганца и магния. Цвет кальцита белый, розовый, серый; показатели преломления: $n_0 = 1,668 \div 1,675$, $n_e = 1,492 \div 1,498$.

Наиболее широко распространены мелкозернистые агрегаты, крупнокристаллические заполнения пустот и столбчатые корки. Для кристаллических зерен кальцита, особенно для крупных, характерны изогнутые поверхности спайности, указывающие на радиально-блоковое строение. Характерным признаком столбчатых агрегатов кальцита K_3 является наличие угловатых пустот между кристалла-

ми. В друзовых пустотах кристаллы K_3 имеют скаленоэдрический облик.

В сложных крустификационных жилах кальцит K_3 отлагался в виде внешних зон на кристаллах K_1 , K_2 . Настуран по отношению к кальциту K_3 , по-видимому, более поздний, но, поскольку настуран выделялся неоднократно, не всегда удается отличить K_3 от K_4 . Во всяком случае, отложения настурана вдоль зеркал скольжения

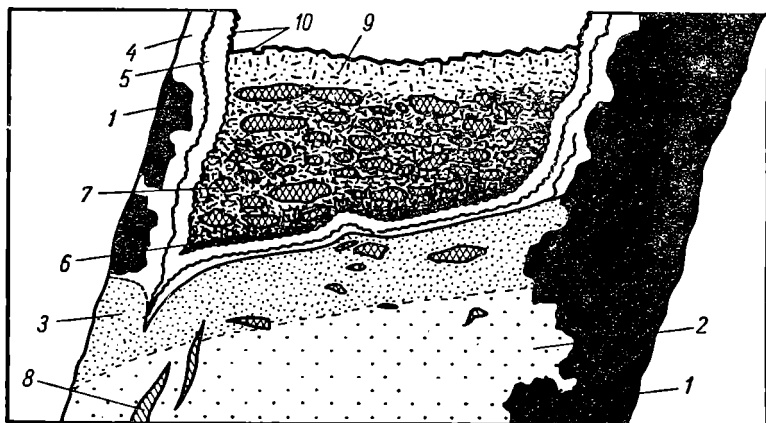


Рис. 13. Строение минералогического уровня:

1 — скуттерудит; 2, 3 — мелкозернистый доломит; 4, 5 — зона корок светло-серого доломита; 6 — гематитизированный агрегат хлорита и кальцита; 7 — тот же агрегат с обломками сланцев (не гематитизирован); 8 — кальцит; 9 — кальцит K_4 с гематитом; 10 — корка марказита.

в кальците K_3 (рис. 14) распространены довольно широко. Не исключена возможность, что первые порции настурана отлагались в карбонатных жилах до кальцита K_3 , который также можно отнести к «рудным» кальцитам.

Изменения первичной структуры, а также окраски агрегатов кальцита K_3 проявлены крайне слабо. Вместе с тем широко развито вторичное пятнистое красно-бурое окрашивание, вызванное отложением в мелких пустотах привнесенного гематита и гётита.

Кальцит K_4 . К кальциту K_4 отнесены все разновидности кальцита, отложившиеся одновременно или почти одновременно с настураном. По химическому составу кальцит K_4 мало отличается от кальцитов K_3 и K_5 . Для него характерно ничтожное количество железа и небольшая примесь марганца. Цвет кальцита белый, иногда светлый желтовато-серый; показатели преломления: $n_o = 1,668 \div 1,674$; $n_e = 1,493 \div 1,497$.

Кальцит K_4 обычно крупнокристаллический (до 5 см). В тонких прожилках кристаллические зерна, естественно, мелкие, но протягиваются от одного зальбанда к другому. Плоскости спайности ровные; скорлуповатость, указывающая на мозаичность кристаллов, не наблюдается. Кристаллы в пустотах и зоны роста кристалличе-

ских зерен показывают, что кальцит K_4 скаленоэдрический. Кальцит K_4 встречается также в виде внешних зон на кристаллах кальцита ранних генераций.

Кальцит K_4 встречается в виде небольших линз и ветвящихся прожилков в массе ранних жильных карбонатов и вмещающих пород, а также наблюдается в виде цемента брекчий. Кальцит K_4 сопровождается отложением настурана, прецедуруя настурану или вы-

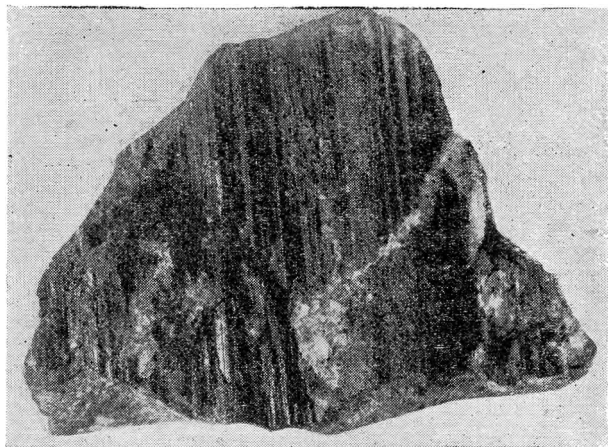


Рис. 14. Отложение настурана на зеркалах скольжения ($1/2$ натуральной величины).

деляясь позже него. Часто наблюдаются признаки одновременного роста кристаллов кальцита K_4 и сферолитов настурана, аналогичные отмеченным для Рудных гор [15]. Нередко встречаются также чередования последовательно сменяющихся крустификационных корок кальцита и настурана.

Для кальцита K_4 характерны структуры перекристаллизации. В массе зернистых агрегатов, свойственных кальциту K_3 , развиваются крупные кристаллические зерна с извилистыми границами. Агрегаты зернистого кальцита часто окрашены дисперсным вишнево-бурым гематитом. В редких случаях кальцит, выполняющий промежутики между выделениями настурана, содержит включения полусфер гематита и хлорита с коническими индукционными основаниями.

Кальцит K_5 . К этой группе отнесено не менее пяти поколений пострудных кальцитов. Иногда их удается наблюдать в пределах одного прожилка (см. рис. 4). Весьма возможно, что отмеченная группа охватывает выделения кальцита не только последней стадии, но и гипергенных процессов. Ранние генерации K_5 , по-видимому, являются закономерным продолжением и окончанием основной ми-

нерализации. В то же время основная масса кальцита K_5 вызвана новой вспышкой минерализации, связанной с интенсивным трещинообразованием, и поступлением битумов. Имеющиеся анализы (см. табл. 1, анализ. № 39, 40, 46) характеризуют ранние поколения кальцита K_5 : розовый скаленоэдрический и белый скаленоэдрический кальцит из обособленной жилы в граните, а также кальцит, ассоциирующийся с битумом. Показатели преломления кальцита K_5 : $n_o = 1,668 \div 1,674$; $n_e = 1,493 \div 1,497$. Цвет кальцита K_5 : белый, розовый, реже желтый, бурый, серый, оранжево-красный, зеленовато-серый и черный.

Кальцит K_5 встречается в виде зернистых агрегатов с кристаллизационными друзовыми пустотами. Кристаллы кальцита K_5 отличаются богатством кристаллографических форм и достигают иногда десятков сантиметров. Широко развиты закономерные (часто скелетные) сростки различных кристаллов, позволяющие определить относительное время развития отдельных форм: скаленоэдр $\{21\bar{1}1\}$ — призма $\{10\bar{1}0\}$ — тупой ромбоэдр $\{01\bar{1}2\}$. Широко развиты лучистые сростки, образованные путем расщепления скаленоэдров. Встречаются также почковидные сферолитовые агрегаты кальцита K_5 .

Поздний, пострудный кальцит K_5 встречается практически во всех жилах, образуя параллельные прожилки, мощные линзы и жилы либо выполняя друзовые пустоты.

Кальциты K_5 часто содержат включения пирита, марказита, реже гематита, гётита, хлорита и местами обильную вкрапленность киновари. В поздних генерациях встречается пирротин. В ассоциации с кальцитом был установлен крупнокристаллический арагонит (подтвержден рентгено-структурно), образующий структуры одновременного роста с марказитом.

3. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Текстурные особенности карбонатов изученных ураноносных жил (широкое развитие друз, щеток, сферолитовых корок, многочисленные признаки проявления силы тяжести при формировании агрегатов) показывают, что жилы образовались путем заполнения открытых трещин. Почковидные сферолитовые агрегаты свидетельствуют о существенных пересыщениях. Эти агрегаты напоминают отложения современных карбонатных источников и, возможно, в какой-то мере связаны с просачиванием CO_2 или растворов на поверхность.

Последовательность отложения карбонатов в гидротермальных жилах изученного месторождения, включая доурановую минерализацию флангов, показывает на существование четкой закономерности в фиксации основных катионов: $Ca — Mg — Fe — Mg — Ca$ (своеобразной «магнезиально-железистой волны», местами осложненной дополнительным поступлением магния).

Появление карбонатов в последовательности, обратной увеличению их растворимости (первая полуволна $Ca — Mg — Fe$), по-

видимому, свидетельствует [6] о выщелачивании катионов из вмещающих пород; появление железа свидетельствует о максимуме выщелачивания. Группа карбонатов, отлагающаяся в последовательности $\text{Fe} - \text{Mg} - \text{Ca}$ (вторая полуволна), соответствует нормальному ряду выпадения солей в порядке повышения их растворимости. Сидерит, как наименее растворимый, выпадает первым.

Закономерное изменение карбонатов по мере развития процесса, по-видимому, связано с изменением pH растворов. Как предполагает Д. С. Коржинский [16], при понижении кислотности происходит осаждение катионов из раствора в порядке возрастающей основности. При повышении кислотности должно происходить замещение более сильных оснований более слабыми. Указывается также, что основность возрастает с понижением энергии ионизации. Энергия ионизации ($\text{Fe}^{2+} - 12,04 \text{ эв}$, $\text{Mn}^{2+} - 11,53 \text{ эв}$, $\text{Mg}^{2+} - 11,33 \text{ эв}$, $\text{Ca}^{2+} - 8,99 \text{ эв}$) показывает, что наиболее основными свойствами обладает кальций.

С позиций Д. С. Коржинского [16], последовательность $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Fe}$ можно рассматривать как указатель повышения кислотности растворов, а последовательность $\text{Fe} - \text{Mg} - \text{Ca}^1$ — как указатель понижения кислотности. Если это так, то уран выпадает совместно с поздним кальцитом в позднюю щелочную стадию процесса.

Щелочная стадия основной урановой минерализации наблюдается и в Рудных горах [6], однако там она предшествует отложению $\text{Mg} - \text{Fe}$ -карбонатов. Надо отметить, что в литературе и для Рудных гор отмечались ранние карбонаты железа, магния, марганца (например, [18]), поэтому там можно встретить последовательность: $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Fe (I)} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{U} - \text{Ca} - \text{Mg} - \text{Fe (II)} - \text{Mg} - \text{Ca}$. Это предположение кажется тем более вероятным, что гематитовое оруденение в крупных разломах, по времени предшествующее отложению настурана, образовалось путем замещения ромбических карбонатов. По-видимому, в Рудных горах две магнезиально-железистые волны, отражающие появление двух волн кислотности, соответствуют двум циклам минерализации.

Если признать единый путь развития процессов для варисской минерализации [19], то, рассматривая карбонатную минерализацию изученного месторождения, можно говорить об отсутствии в ней второй магнезиально-железистой («кислотной») волны $\text{Mg} - \text{Fe(II)} - \text{Mg}$. В Рудных горах в поздний цикл минерализации произошла доломитизация ураноносных жил. Отсутствие второго цикла в рассмотренном примере хорошо объясняет сохранение некоторых первичных структур и текстур настурановых руд.

Урановые месторождения Рудных гор рассматриваются в грубых чертах как «пятиметальные», в то время как изученное месторожде-

¹ Ряд $\text{Fe} - \text{Mg} - \text{Ca}$ (сидерит $\rightarrow$ анкерит $\rightarrow$ доломит $\rightarrow$ кальцит) установлен для урано-молибденовых месторождений и рассматривается так же, как показатель увеличения pH растворов [17].

ние может служить классическим примером «полиметаллической» группы. Сопоставление карбонатной минерализации месторождений пиятиметальной и полиметаллической групп (рис. 15) показывает на

Месторождение урана	Последовательность отложения карбонатов		
	$Ca-Mg-Fe-Mg-Ca$	$Ca-U-Ca$	$Mg-Fe-Mg-Ca$
Полиметаллическое			
Пиятиметальное			

Рис. 15. Схема последовательности образования карбонатов в варисских месторождениях урано-полиметаллической и пиятиметальной формации.

генетическое единство процессов минерализации и подчеркивает промежуточное положение основного сброса урана в общей линии процесса.

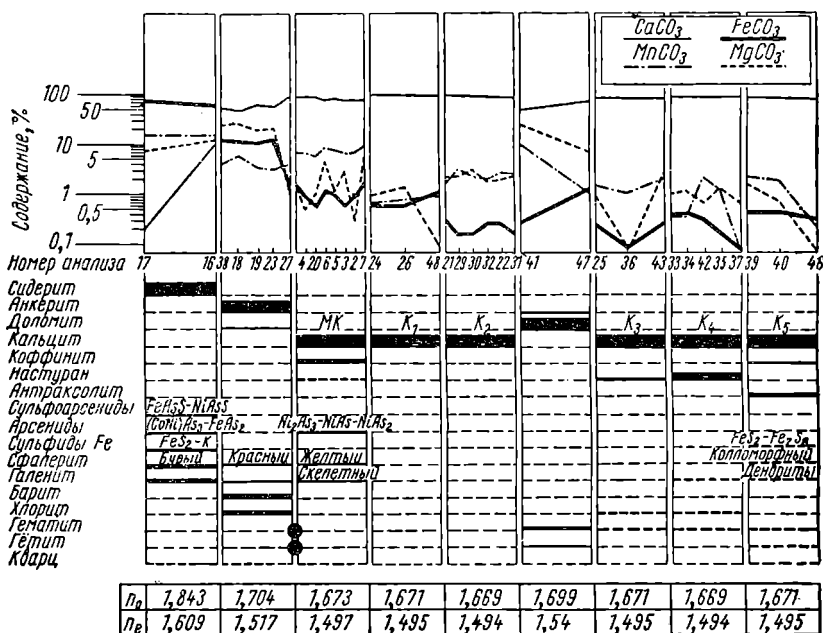


Рис. 16. Схема изменения химизма и последовательности отложения карбонатов.

Схема, изображенная на рис. 16, показывает что отделение коф-финита от настурана связано с изменением состава растворов. Ран-

ний коффинит находится в ассоциации с галенитом, никелином, герсдорфитом, поздний коффинит — совместно с антраксолитом. Небольшие порции настурана отлагались одновременно с первым коффинитом. Основная масса настурана, образующего прожилки, гигантские почки и минералогические уровни (см. рис. 1 и 7) [20], отлагалась в перерыве между выделениями сульфидов и сопровождалась местами лишь ничтожными выделениями галенита и халькозина.

Настуран в основной своей массе выделялся с безжелезистым кальцитом K_3 , K_4 (см. рис. 16) и не сопровождался минералами Fe^{2+} и Mn^{2+} . Иногда настуран образует метасоматические гнезда в марганцовистом кальците MK_2 , окруженные ореолом радиогенной гематитизации [14]. Нет никаких признаков существенного влияния железистых карбонатов на осаждение настурана. Несмотря на постоянное присутствие карбонатов с Fe^{2+} в ураноносных жилах, настуран очень редко встречается на контакте с анкеритом и почти не встречается на контакте с сидеритом. Сидерит близ настурана зачастую оказывается неизмененным [14], поэтому нет никаких оснований считать карбонаты железа осадителем настурана. Более того, сидерит и настуран в природе являются антагонистами, хотя эксперименты показывают иные результаты [21]. Различия могут быть вызваны более высоким значением pH природных растворов: экспериментальное осаждение производилось в кислой среде.

На отложение настурана в щелочную стадию процесса указывает присутствие не только кальцита, но, по некоторым данным [22], и гематита.

Настуран столь же часто отлагается в жилах, содержащих гематит в безжелезистом кальците, как и в жилах кальцита, не содержащих гематит. Вместе с тем гематит отлагается и на неурановых месторождениях в конце отложения сульфидов; в нашем примере до урановой минерализации или после отложения настурана [14], но до образования поздних сульфидов. Отмеченные данные позволяют связывать образование гематита с концентрацией и валентным состоянием серы. И образование гематита, и отложение минералов урана могут быть связаны с окислительно-восстановительными процессами, вызванными переходом серы в различные валентные состояния по мере повышения pH растворов.

В период отложения сульфидов, когда велика роль сульфидной серы, в растворе присутствует U^{4+} , образуются сульфиды, арсениды, карбонаты с повышенным содержанием Fe^{2+} и Mn^{2+} . В такой обстановке отлагается преимущественно коффинит, сопровождаемый небольшим количеством настурана.

В период между отложением ранних и поздних сульфидов (и арсенидов) по мере увеличения щелочности растворов возникают условия, при которых ионы серы восстанавливают $U(VI)$ до $U(V)$ (U_3O_8) настуранов и окисляют $Fe(OH)_2$. Окислению Fe^{2+} в твердой фазе может способствовать появление кислорода в участках образования настурана ($U_3O_8 \rightarrow 3UO_2 + O_2$).

Пострудные карбонаты K_2 вызывали местами интенсивное вытеснение настурана, с чем, возможно, связано образование позднего коффинита в отличие от раннего, сохранившего свою структуру. С поздними кальцитами связано замещение настурана битумами, в результате чего образуются ураноносные антраксолиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Справочник. М., Госгеолтехиздат, 1957.
2. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
3. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
4. Пелымский Г. А. В сб. «Геофизическая разведка». Вып. II. М., Гостоптехиздат, 1963, стр. 65.
5. Бродин Б. В. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 52.
6. Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
7. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов в горных породах. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1951.
8. Черкасов Ю. А. В сб. «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 184.
9. Татарский В. Б. Микроскопическое определение карбонатов групп кальцита и арагонита. Л., Гостоптехиздат, 1955.
10. Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
11. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1963.
12. Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии. Т. 2. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
13. Петрунь В. Ф. Тр. Криворожского горнорудного ин-та. Сер. геол. и минерал. Вып. 2. М., Госгеолиздат, 1958, стр. 33.
14. Дымков Ю. М., Бродин Б. В. «Атомная энергия», 10, 35 (1961).
15. Дымков Ю. М. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, сер. вторая, 91, 1962, стр. 299.
16. Коржинский Д. С. В сб. «Конференция Проблемы постмагматического рудообразования». Т. 2. Прага, Изд. АН ЧССР, 1965, стр. 305.
17. Власов Б. П. и др. Геология месторождений урано-молибденовой рудной формации. М., Атомиздат, 1966.
18. Maucher W. Die Bildungsreiche der Mineralien als Unterlage für die Einteilung der Erzlagertypen. Freiberg i.s., 3—55, 1914.
19. Шнейдерхен Г. В сб. «Рудные регенерированные месторождения». М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 11.
20. Дымков Ю. М. «Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва», сер. II. Ч. 89, 1960, стр. 651.
21. Рафальский Р. П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
22. Коржинский Д. С. В сб. «Конференция Проблемы постмагматического рудообразования». Прага, Изд. АН ЧССР, 1963, стр. 429.

ВАНАДИЕВЫЕ МИНЕРАЛЫ В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИЛАХ РУДНЫХ ГОР

Н. П. ЕРМОЛАЕВ

Особенности развития гидротермальной урановой минерализации в Рудных горах неоднократно обсуждались в работах некоторых исследователей [1,2]. Детальное изучение музейных образцов из гидротермальных месторождений этого района позволило нам обнаружить в ассоциации с настураном и коффинитом эндогенные минералы ванадия. Факты подобного рода не единичны. Уиксом и Томпсоном [3], Лаверти и Гроссом [4], Фишером [5] и другими американскими исследователями были описаны ассоциации первичных минералов урана с монтрозейтом, окислами ванадия и ванадатами из месторождений плато Колорадо. При этом на некоторых объектах (Темпл-Маунтин, Биг-Индиан-Уош, Ми-Вида) большое внимание уделено изучению изменений боковых пород [6], а также структур замещения минералами урана и ванадия растительных остатков и карбонатного цемента песчаников [7] и сульфидов [8]. Эпигенетический характер оруденения, констатация элементов структурного рудоконтроля и значительный временной разрыв в образовании пород и руд предопределили развитие представлений [6, 9, 10] о формировании некоторых крупных урано-ванадиевых месторождений плато Колорадо термальными растворами. Б. В. Бродиным и Ю. М. Дымковым [11] изучен монтрозейт в ассоциации с радиоактивными минералами из гидротермальных жил Пршибрамского месторождения (ЧССР).

Таким образом, в настоящее время можно считать, что урано-ванадиевая ассоциация в гидротермальном процессе — явление не исключительное, но скорее рядовое. Необходимость тщательного изучения ванадиевых минералов в урансодержащих комплексах определяется не только практическим, но и теоретическим значением этой проблемы. Данные, получаемые при таких исследованиях, позволяют уточнить наши представления об изменениях окислительно-восстановительной обстановки при рудообразовании.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЖИЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Призальбандовые части жил, содержащих минералы ванадия, сложены оторочками гребенчатого кварца (с тонкой вкрапленностью гематита) и маломощными (1—5 см) зонами окварцевания во вмеща-

ющих породах. На этой оторочке кристаллизуется столбчатый и грубозернистый кварц, одновременно с которым отлагаются минералы ванадия, гётит, сульфиды меди и железа, гидрослюда, флюорит. На контакте грубозернистого кварца и призальбандового гребенчатого кварца наблюдается зона выделений мелких (0,08—0,12 мм в диаметре) сферолитов коффинита. Среди них встречаются хорошо развитые сферолиты с индукционными поверхностями, свидетельствующими об одновременном росте с кварцем (рис. 1). Чаше коффинит корродируется, а иногда и полностью замещается с образованием псевдоморфоз более поздним кварцем, халькопиритом, минералами ванадия, настураном.

Вслед за коффинитом, ближе к оси жилы располагаются сростки и единичные зерна минералов ванадия, отмечаемые для Рудных гор впервые. Под микроскопом наблюдается по крайней мере пять минеральных видов, но диагностика некоторых из них может быть произведена лишь приближенно. Обнаруженные минералы ванадия¹ характеризуются невысокой твердостью² ($H \leq 355 \text{ кг/мм}^2$), заметным двуотражением, очень резкой оптической анизотропией с изменением окраски при скрещенных николях от синей до коричневой и быстрой окисляемостью. Цвет минералов ванадия в отраженном свете белый или светло-желтый с изменением оттенков от золотистого до кремового и коричневого, редко — голубоватого. Наиболее распространенным и достоверно определенным из минералов этой группы является монтрозеит ($\text{V, Fe}\text{O}(\text{OH})$) — моногидрат трехвалентных ванадия и железа.

Монтрозеит в полированных шлифах наблюдается в виде корродированных настураном и сульфидами игольчатых кристаллов, удлиненных по (001), а также в виде их радиально-лучистых сростков (рис. 2 и 3) с иглами размером до 2 мм. Характерна совершенная спайность. Грани кристаллов несут штриховку в направлении удлинения призм. Цвет в отраженном свете белый с характерным коричневым оттенком. В окружении более ярких минералов (пирита) оттенок монтрозеита кажется зеленовато-бурым.

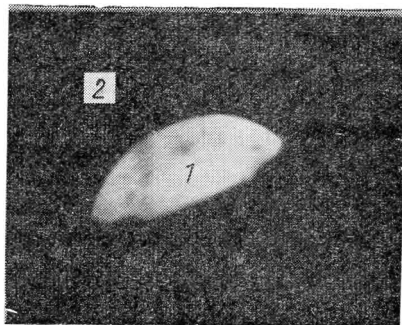


Рис. 1. Взаимоотношения коффинита (1) и кварца (2), свидетельствующие о совместном их росте (фото аншлифа в иммерсионном масле; без анализатора; $\times 2100$).

¹ Во всех случаях ванадий определялся качественной химической реакцией с солянокислым анилином (реакция И. В. Тананаева).

² Определение абсолютной твердости проводилось на приборе ПМТ-3 со стандартной нагрузкой на индентер 10 г, эпнобъективом с $F = 6,16$ и окуляр-микрометром АМ9-2.

Определение отражающей способности монтрозейта в белом свете показало, что характеристика R меняется во времени. Отражение R для свежеприготовленных шлифов равно примерно 28 % (принятое R

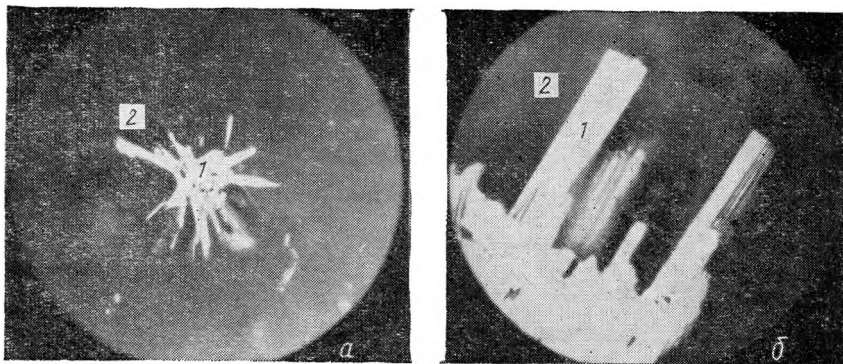


Рис. 2. Игольчатые кристаллы монтрозейта (1) в кварце (2) (фото аншлифов, без анализатора):

а — $\times 600$; б — фото в иммерсионном масле, $\times 1900$; (на границах монтрозейта видна продольная штриховка).

пиритового стандарта 54,5%). При этом полированный срез минерала характеризуется ярким бронзовым (до золотистого) оттенком. Повторные измерения, проведенные через 10 дней, дали величину

$R = 22,5\%$. Оттенок минерала стал коричневым¹. Схема светового угасания в монтрозейте при скрещенных николях отображена на рис. 4. Внутренних рефлексов не наблюдается.

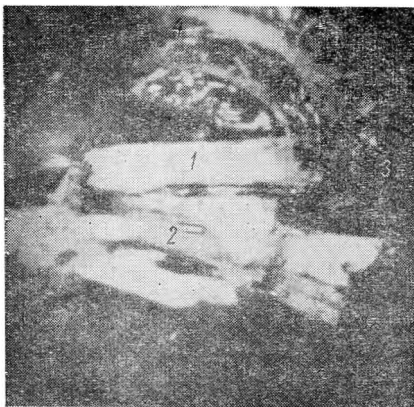


Рис. 3. Замещение монтрозейта по периферии зерен гетитом; коффинит замещается последовательно монтрозейтом и гетитом (фото аншлифа в иммерсионном масле; без анализатора; $\times 1900$):

1 — монтрозейт; 2 — гетит; 3 — кварц; 4 — коффинит.

Определение микротвердости на срезах, перпендикулярных к удлинению кристаллов, дало $H_{ср} = 279 \text{ кг/мм}^2$, а на срезах, приблизительно параллельных удлинению, $H_{ср}'' = 269 \text{ кг/мм}^2$. Среднее значение микротвердости для косых срезов составляет $H = 274 \text{ кг/мм}^2$ (по девяти определениям) при колебаниях от 226 до 355 кг/мм^2 . Для срав-

¹ По данным Б. В. Бродина и Ю. М. Дымкова, отражающая способность монтрозейта из Пршибрама в белом свете составляет 19—21% [11].

нения ниже приводятся определения микротвердости гётита и опубликованные литературные данные (табл. 1).

Таблица 1
Микротвердость монтрозеита и гётита

Минерал	Стандартная нагрузка на индентер, г	Микротвердость, кг/мм ²	
		Данные Н. П. Ермалова	Данные В. В. Бродина и Ю. М. Дымкова [11]
Монтрозеит (V, Fe) О·ОН	10	274 (226—355)	266—360
Гётит (тонкокристаллический) FeO·ОН	100	493 (438—555)	467—515

Другие минералы ванадия развиваются, в основном замещая монтрозеит в подчиненных по отношению к нему количествах. В отраженном свете выделяются две группы таких минералов:

1) минералы ванадия, не отличающиеся по твердости от монтрозеита. К ним относятся участки зерен монтрозеита с более коричневым оттенком. Исходя из представлений Гаррелса [12] и данных Эванса и Мрозе [13], можно предположить, что это парамонтрозеит — продукт окисления монтрозеита. Характер анизотропии и прочие оптические свойства сходны со свойствами монтрозеита;

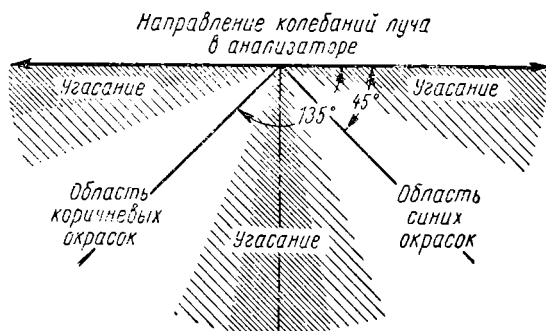


Рис. 4. Схема угасания монтрозеита в отраженном свете при скрещенных николях [косая штриховка — области серых (блеклых) переходных окрасок].

2) минералы ванадия более мягкие, чем монтрозеит. В виде отдельных зерен минералы этой группы не наблюдаются, но образуют поликристаллические агрегаты, замещающие монтрозеит по периферии его выделений. Морфологически среди них выделяются аг-

регаты вытянутых игольчатых или таблитчатых кристаллов (с толщиной отдельных игл не более 0,01 мм) и агрегаты бесформенных зерен. В отраженном свете выделения бесцветные или бледно-желтые с отчетливо розовым (по сравнению с монтрозеитом) оттенком. Микротвердость игольчатых кристаллов в плоскости, перпендикулярной удлинению (по девяти измерениям) $H_{\text{ср}}^{\perp} = 95 \text{ кг/мм}^2$ (при вариациях от 86 до 111 кг/мм²). В плоскости, параллельной удлинению (по восьми измерениям), $H_{\text{ср}}^{\parallel} = 89 \text{ кг/мм}^2$ (68 — 107 кг/мм²). Для микрозернистых агрегатов бесформенных зерен $H_{\text{ср}} = 69 \text{ кг/мм}^2$ (65—77 кг/мм²).

Определение отражающей способности для минералов этой группы на свежеприготовленных срезах (белый свет, пиритовый стандарт) дало значение $R = 31,5\%$. По прошествии 10 дней $R = 24\%$. Характер анизотропии тот же, что и у монтрозеита. Для микрозернистых скоплений угасание агрегатное. В отличие от монтрозеита у этих «мягких» ванадиевых минералов наблюдаются внутренние рефлексы в синих и желтых тонах, видимые даже в воздухе.

В этих «мягких» ванадиевых минералах, активно замещающих монтрозеит, фиксируются кальций и медь. В свою очередь сами они интенсивно корродируются и замещаются более поздним халькопиритом, что позволяет говорить об их эндогенном происхождении.

В прозрачных шлифах (при толщине шлифа 0,03 мм) все рассмотренные минералы ванадия не прозрачны. Однако изучение фракции 5—10 мкм в иммерсионном масле при увеличении в 500 раз позволяет констатировать для этих минералов некоторые дополнительные свойства, характерные для порошка. Около 95% зерен препарата, полученного при высверливании зубным бором в каплю глицерина и содержащего все ванадиевые минералы, находящиеся в срастаниях, полупрозрачны. В проходящем свете преобладают темно-бурые (коричневые) цвета. Плеохроизм относительно редок. При этом чаще он наблюдается по следующим схемам: темно-бурый → коричневый; темно-синий → черный (непрозрачный); буровато-серый → темно-серый. Реже отмечаются иные типы плеохроизма: оливково-зеленый → зеленовато-черный; бурый → желтовато-коричневый. В зернах бурого (со всеми перечисленными оттенками) цвета заметна совершенная спайность в одном направлении. Они количественно преобладают над зернами с иной окраской и, очевидно, являются монтрозеитом. Около 5% прочих зерен порошкового препарата прозрачны. Их цвета более яркие, а плеохроизм более част. Преобладают следующие цветовые переходы: вишнево-красный → оранжево-красный; зеленовато-коричневый → бесцветный; коричневый → бледно-зеленый; бурый → зеленовато-бурый → зеленовато-желтый. Значительно реже наблюдается плеохроизм в оранжево-желтых тонах. Четкой спайности в прозрачных зернах не наблюдается.

Порошкограмма смеси ванадиевых минералов, полученной при высверливании зубной бормашиной в каплю глицерина, позволяет

индицировать, кроме линий монтрозента, также основные линии некоторых ванадатов и окислов ванадия (табл. 2). Сопоставляя физические и химические свойства минералов этой группы, приходим к выводу, что наиболее вероятными представителями ванадатов в рудногорском материале являются корвузит $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$, вольбортит $Cu_3(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и меланованадит $2CaO \cdot 2V_2O_4 \times 3V_2O_5 \cdot xH_2O$ ¹. Таким образом, общая последовательность отло-

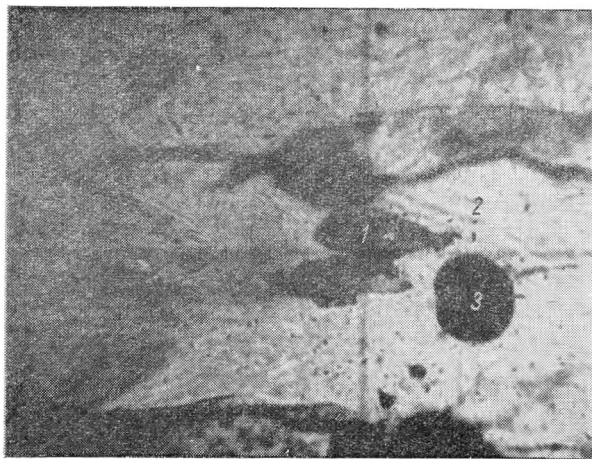


Рис. 5. Гидромусковит в подсмолковом грубопризматическом кварце (фото прозрачного шлифа, без анализатора; $\times 1000$):

1 — гидромусковит; 2 — кварц; 3 — сферолит более позднего настурана.

жения ванадиевой минерализации в исследуемом материале такова: монтрозент — парамонтрозент (?) — ванадаты кальция и меди. В порядке последовательности выделения они замещают друг друга и, кроме того, активно замещаются халькопиритом, пиритом, а также (в меньшей степени) гётитом, гидрослюдами, кварцем, настураном.

Редко встречаемые зерна ванадатов, прозрачных в проходящем свете, с четко выраженным плеохроизмом в вишнево-красных и оранжевых тонах, по свойствам наиболее близки минералам группы хеветита $(Na_2, Ca)V_6O_{16} \cdot (3 \div 9)H_2O$. Ванадаты этого типа относятся американскими исследователями [3] к высокоокисленным рудам. В Рудных горах их эндогенное происхождение также весьма сомнительно.

¹ Детальное описание минералов ванадия, свойства которых аналогичны свойствам исследуемых зерен, приводится в работах [3, 11, 13].

Таблица 2

Порошкограммы минералов ванадия

Исследуемый препарат (смешанная фаза)*		Мониторизент из Пришибрама [11]	Основные линии минералов ванадия из месторождений плато Колорадо [3]									Роскоэлит из Парадокс-Вэлли, шт. Колорадо [14]	
I	$\frac{d}{n}$		мониторизент	новый окисел V^{3+} и V^{4+}	корвузит	вольбортит	меланованадит	хеветит	метакхеветит	Na-хеветит	роскоэлит	I	$\frac{d}{n}$
3 5	7,94 7,22	—	—	—	—	7,2 (с.)	8,5 (с.)	8,2 (с.)	8,1 (с.)	7,97 (с.)	—	—	—
3 3	4,69 4,27	4,71 (сл.) 4,31 (с.)	4,29 (с.)	4,72 (с.)	—	—	4,21 (с.)	—	—	—	4,50 (ср.)	3 8 1	5,01 4,54 4,39
1 2	4,00 3,56	3,75 (сл.)	—	3,83 (ср.)	3,47 (ср.)	—	—	—	—	—	—	1 3 5	4,13 3,91 3,66
10 7 10	3,33 3,18 3,10	3,38 (с.)	3,39 (с.)	3,17 (ср.)	—	—	—	—	3,08 (ср.)	3,13 (с.)	3,34 (с.)	8 5	3,35 3,11
9 3 4	3,03 2,81 2,70	2,90 (сл.)	—	—	—	2,88 (ср.)	2,99 (ср.)	3,06 (ср.)	—	2,72 (с.)	—	4 3	2,90 2,70
0,5 0,5	2,52 2,42	2,64 (с.) 2,48 (ср.)	2,65 (ср.)	2,47 (ср.)	—	2,56 (ср.)	—	—	—	—	2,59 (ср.)	8 5	2,60 2,42

2 5 2	2,40 2,32 2,25	2,21 (сл.)	—	—	—	2,39 (ср.)	—	2,29 (ср.) 2,20 (ср.)	—	—	—	3 3	2,28 2,21
5 7 2	2,15 2,01 1,952	2,14 (сл.)	—	—	1,95 (сл.)	—	—	—	—	—	—	5 5	2,16 2,00
2 4 4	1,911 1,851 1,810	1,908(сл.)	—	—	1,83 (сл.)	—	—	—	1,80 (ср.)	—	—	— —	— —
2	1,750	1,692(сл.) 1,688(сл.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,72
4 5	1,657 1,628	1,605(сл.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,67
1 1	1,495 1,471	1,504(ср.) 1,488(ср.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1,52
5 3	1,445 1,370	1,420(ср.) 1,379(ср.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 3	1,44 1,38
3	1,314	1,293(сл.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3 3	1,35 1,31
1 1	1,281 1,253	1,283(сл.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,26

* Съемка велась К. В. Федотовой в камере РКД диаметром 57,3 мм; Мп-фильтр; Fe-антикатод; диаметр препарата 0,5 мм.

Гидрослюды, кристаллизующиеся совместно с кварцем, вслед за замещающими минералы ванадия халькопиритом и гётитом¹ встречаются в большинстве образцов, хотя и в небольших количествах (1—3% массы жильных минералов). Они приближенно диагностированы как гидромусковит — иллит (рис. 5) либо как хлорит (селадонит?). В последнем случае (с хлоритом) обязательно ассоциирует некоторое количество гидроокислов железа. Порошкограмма

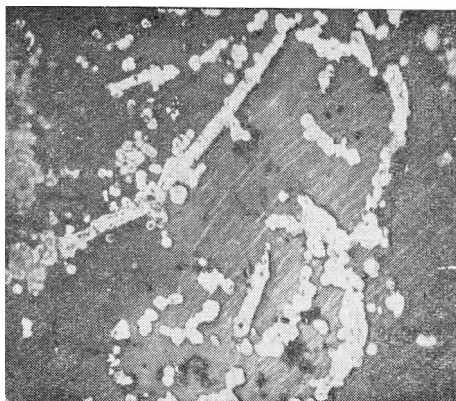


Рис. 6. Метасоматическое развитие настурана по границам зерен грубопризматического кварца (фото аншлифа; без анализатора; $\times 135$).

гидрослюд, замещающих минералы ванадия (механическое разделение таких микрозернистых агрегатов невозможно), обнаруживает ряд линий роскоэлиты $(K, Na) \cdot (Al, V)_2 \cdot AlSi_3O_{10} \cdot (OH, F)_2$ (см. табл. 2).

После гидрослюд с зернистым кварцем кристаллизуется большое количество пирита и единичные зерна темнофиолетового флюорита. С самыми последними порциями высаживающегося из растворов кремнезема или сразу после окончания кристаллизации кварца отлагается настуран. Настуран образует выделения двух типов:

1) метасоматически замещает по трещинкам и границам зерен ранее образовавшиеся кварц, коффинит, ванадиевые минералы и реже флюорит. Такие выделения настурана имеют характер единичных сферолитов или их агрегатов, вытянутых в виде цепочек по контурам замещаемых зерен кварца, пирита и т. п. (рис. 6);

2) крустифицирует совместно с карбонатом срединные (осевые) части жил, образуя крупные сферолиты и массивные сплошные выделения.

Сначала настуран развивается метасоматическим путем, затем крустификационным. С настураном ассоциируют небольшие количества сульфидов железа, меди и висмута, рассеянных в контурах его выделений в виде эмульсионной вкрапленности, а также мелкочешуйчатый гематит, развивающийся по зонам роста сферолитов настурана.

В позднейшие (постурановые) стадии гидротермального процесса ассоциирующий с настураном карбонат замещается магниезальными карбонатами (брейнеритом, доломитом) с арсенидами Ni —

¹ Результаты определения микротвердости этого гётита приведены в табл. 1.

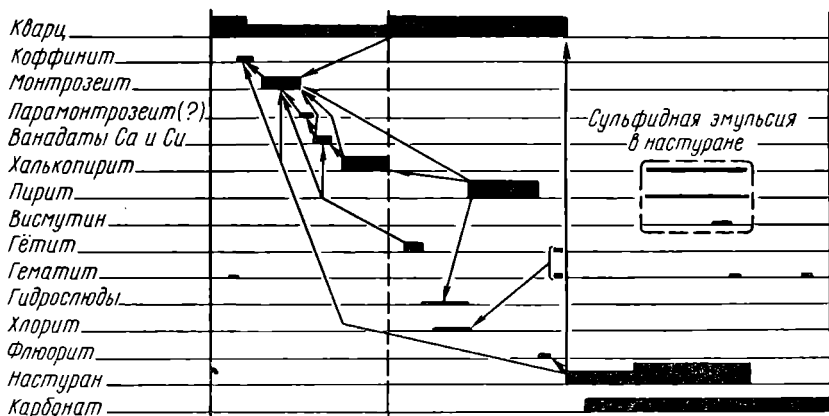


Рис. 7. Схема последовательности отложения минералов в кварцево-настурано-карбонатную стадию (стрелками указаны характерные реакции замещения; прерывистая линия — внутристадийные подвижки).

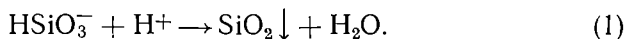
Со, кварцем с гематитом и сульфидами и другими минералами. Эти последующие процессы в настоящей работе не освещаются.

Рассмотренная последовательность жильного минералообразования в уранорудную стадию гидротермального процесса отображена на рис. 7.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Изменение pH. Н. Т. Соколовой [15] установлено, что для рудного процесса на месторождениях Рудных гор характерны карбонатизация вмещающих пород и связанное с этим повышение концентрации OH^- -ионов в поровом растворе. Буферные реакции, стабилизирующие щелочность этих растворов (гидролиз кали-натровых полевых шпатов, растворение свободного кремнезема), определяют вынос из пород гидросиликатного иона. В меньших количествах происходит вынос алюминия, двухвалентных оснований и в некоторых случаях щелочей. Вынос этих компонентов из пород обуславливает формирование в жильных полостях кварца и гидроалюмосиликатов (гидрослюд, хлорита).

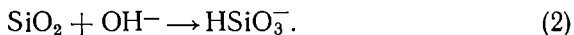
Наиболее значительная роль в жильном выполнении принадлежит донастурановому кварцу (см. рис. 7). Ион HSiO_3^- , поступая в жильную полость, попадает в более кислую обстановку по сравнению с поровым раствором пород, где повышенная концентрация гидроксильных ионов — следствие карбонатизации породообразующих алюмосиликатов. При этом в жиле происходит отложение кремнезема (а также парагенных кварцу гидрослюд):



Таким образом, первые порции урановых минералов могут отлагаться из растворов совместно с кварцем, что находится в соот-

ветствии с данными минераграфического изучения рудных образцов. Вместе с тем высокая активность гидросиликатного иона в жильном растворе на начальном этапе уранового рудоотложения (что следует из изложенных выше соображений) создает возможность для формирования коффинита — силиката урана.

Кристаллизация призматического (столбчатого, грубозернистого) кварца, очевидно, сопровождается понижением кислотности жильного раствора [см. уравнение (1)]. Соответственно в условиях постепенного повышения концентрации OH^- -ионов в жильной полости должен наступить момент, когда отложение кремнезема прекратится и начнется его миграция в виде HSiO_3^- -иона от места отложения урановой минерализации. Более того, при этом начнет растворяться часть кремнезема, отложившегося ранее:



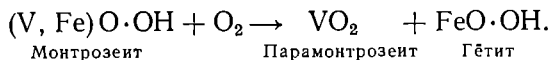
Таким путем образуются цепочки сферолитов метасоматического настурана по подстилающему его столбчатому кварцу (см. рис. 6). Интенсивное отложение урановых минералов при понижении активности гидротермального иона в растворе предопределяет также возможность замещения ранее выкристаллизовавшегося коффинита настураном. Последующее отложение настурана происходит только с карбонатом.

Анализ последовательности отложения минералов и направления внутрижильных замещений позволяет считать, что для рассмотренной стадии гидротермального процесса характерно постепенное повышение щелочности жильного раствора в начале рудоотложения с последующей стабилизацией значения pH в результате протекания буферных реакций [реакции типа (1) и (2)].

Изменение Eh. Факт первоначального отложения коффинита $[\text{U(IV)}]^1$, а затем настурана $[\text{U(IV)} \text{ и } \text{U(VI)}]$ с частичным замещением им выделений коффинита свидетельствует о вполне определенном для рассмотренных случаев повышении значения окислительно-восстановительного потенциала. В этом аспекте особый интерес приобретает анализ условий отложения ванадиевых минералов. Сразу вслед за кристаллизацией коффинита образуется монтрозейт — моногидрат трехвалентных ванадия и железа. По данным Эванса и Гаррелса [16], отложение минералов трехвалентного ванадия в близко-нейтральной и щелочной среде является индикатором резко восстановительных условий среды. Последующая кристаллизация минералов четырехвалентного ванадия (парамонтрозейт), а затем пентавалентного ванадия (ванадаты кальция и меди) свидетельствует о закономерном возрастании значения Eh среды. Весьма характерно, что монтрозейт замещается по периферии кристаллов не только минералами четырех- и пентавалентного ванадия, но и гё-

¹ U(IV) в коффините, согласно представлениям Ю. М. Дымкова и Н. Г. Назаренко [18].

титом (см. рис. 3). Реакция такого типа может быть представлена по схеме:



Намечаются определенные аналогии между изменением окислительной обстановки при гидротермальном рудоотложении в Рудных горах и описанными Гаррелсом [12] процессами прогрессивного окисления урано-ванадиевых руд плато Колорадо. Устойчивость

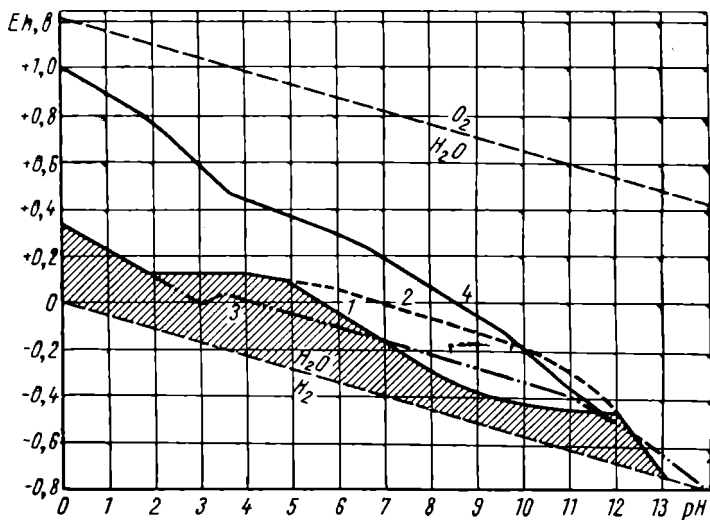


Рис. 8. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от кислотности среды (pH) в воде при стандартных условиях (заштриховано поле устойчивости четырехвалентного урана).

Для системы $U(IV) - U(VI)$ при $C_U = 10^{-3}$ м/л [17]: 1 — при $\Sigma CO_2 = 10^{-1}$ м/л; 2 — при $\Sigma CO_2 = 0$. Для системы $V(III) - V(IV) - V(V)$ при $C_V = 10^{-2}$ м/л [16]: 3 — для системы $V(III) - V(IV)$; 4 — для системы $V(IV) - V(V)$.

ионов в системе $U(IV) - U(VI)$ при образовании гидроксильных и карбонатных комплексов уранила (по Наумову), а также ионов трех-, четырех- и пятивалентного ванадия (по Эвансу и Гаррелсу) в водных растворах в зависимости от значений pH и Eh показана на рис. 8. Сопоставление этих кривых показывает, что в условиях достаточно высокой концентрации карбонатных ионов в растворе уранил в слабощелочной среде не будет восстанавливаться даже трехвалентным ванадием. Отложение коффинита предопределяется в первую очередь понижением концентрации карбонатных ионов в растворе, т. е. отвечает общим представлениям о механизмах уранового рудообразования [15]. Из этого графика видно, что коф-

финит при постепенном возрастании величины Eh среды может отлагаться до монтрозеита, вместе с ним или сразу после него, но непременно предшествует отложению ванадатов (за исключением резкощелочных условий, что мало вероятно для природных процессов). Поправка на реальную температуру наблюдаемой зависимости, по-видимому, не нарушает, поскольку при этом меняется главным образом положение полей устойчивости конкретных ионов относительно осей координат.

Настуран, как фаза, содержащая и четырех- и шестивалентный уран, при высоких первоначальных концентрациях углекислоты

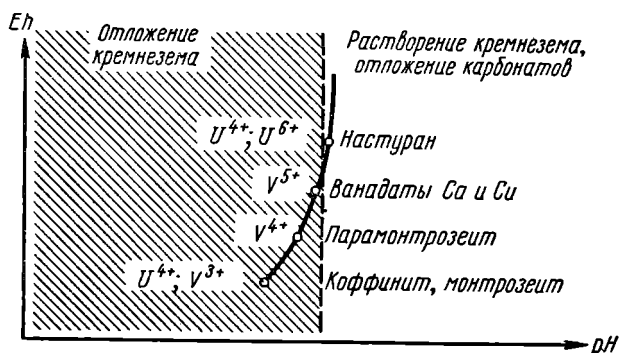


Рис. 9. Схема последовательности отложения минералов урана и ванадия из гидротермальных растворов при изменении Eh и pH.

в растворе, вероятно, может отлагаться совместно с монтрозеитом. Однако в условиях пониженных концентраций карбонатных ионов, скорее всего на заключительных этапах рудоотложения, когда значительная часть углекислоты уже удалена из раствора, настуран будет отлагаться совместно с минерализацией окисленного ванадия или даже позже нее (кривая 1 на рис. 8 поднимается, приближаясь к кривой 2). Реальность подобного случая подтверждается приведенными минераграфическими наблюдениями. В конкретных условиях перерыв в осаждении урана из растворов (между коффинитом и настураном) объясняется, по-видимому, существованием на определенном интервале процесса достаточно высокой концентрации углекислоты.

Изложенный материал позволяет охарактеризовать эволюцию физико-химической обстановки в жильной полости при отложении урановой и ванадиевой минерализации из гидротермальных растворов следующими общими чертами:

1) непрерывное повышение значения окислительно-восстановительного потенциала;

2) некоторое увеличение щелочности жильного раствора в начале рудоотложения с последующей ее стабилизацией в результате про-

текания буферных процессов в конце рудной стадии (при отложении настурана).

Схематически эволюция значений Eh и рН растворов для рассмотренного примера гидротермального рудообразования представлена на рис. 9.

ВЫВОДЫ

1. В гидротермальных жилах Рудных гор установлено присутствие монтрозеита — моногидрата трехвалентного ванадия и железа, а также группы минералов четырех- и пентавалентного ванадия, диагностированных приближенно, и ванадий содержащей гидрослюда — роскоэлита.

2. Отложение ванадиевых минералов в урановорудном гидротермальном процессе — явление не исключительное. Образование минералов ванадия подчиняется общим закономерностям изменения окислительно-восстановительных условий в рудоотлагающих растворах.

3. Ассоциация монтрозеит — коффинит в близконеutralных и щелочных водных средах отвечает резко восстановительной обстановке при минералообразовании. В условиях непрерывного возрастания окислительного потенциала ассоциация монтрозеит — коффинит будет предшествовать отложению настурана.

4. Интенсивная карбонатизация вмещающих пород, характеризующая начало рудного процесса, обуславливает (в результате протекания буферных реакций) отложение урановых и ванадиевых минералов в ассоциации с кварцем. Отложение рудных минералов с карбонатом характеризует заключительный этап процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
2. Harlass E., Schützel H. Z. angew. Geol., 11, No. 11, 569 (1965).
3. Weeks A. D., Thompson M. E. U. S. Geol. Survey, Bull., 1009-B, 1954.
4. Лаверти К. А., Гросс Е. Б. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 620 (Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
5. Фишер Р. П. В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 374.
6. Изаксен Я. В. В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 396.
7. Gross E. B. Econ. Geol. No. 7, 632 (1956).
8. Coleman R. G. Econ. Geol., No. 1, 1 (1957).
9. Gruner et al. Econ. Geol., No. 3, 243 (1951).
10. Шумакер Е. М. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 480 (Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
11. Бродин Б. В., Дымков Ю. М. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, сер. 2. Ч. 90, 1961, стр. 653.

12. Garrels R. M. Amer. Inst. Chem. Engrs., Nuclear Eng. and Sci. Congr. Reprint 250, 1955.
13. Evans H. T., Mrose M. E. Amer. Mineralogist, **40**, No. 9—10, 861 (1955).
14. Heinrich, Levinson. Цитир. по ASTM x-Ray Powder Data File, Baltimore, Apr. 1959.
15. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
16. Evans H. T., Garrels R. M. Geochim. et Cosmochim. Acta, **15**, No. 1—2, 131 (1958).
17. Щербина В. В., Наумов Г. Б. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 5.
18. Дымков Ю. М., Назаренко Н. Г. «Геохимия», № 4, 304 (1962).

ОБ АССОЦИИ НАСТУРАНА И КОФФИНИТА С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ И ФЛЮОРИТОМ

Г. А. ТАНАНАЕВА

1. ВВЕДЕНИЕ

Флюорит довольно широко распространен на некоторых зарубежных месторождениях урана, причем на многих из них наблюдается гидротермальная аргиллизация вмещающих пород. В этом случае в ореоле гидротермального изменения развиваются каолинит, монтмориллонит, аллофан, бейделлит, хлорит, а иногда также флюорит [1—3]. Значительную роль флюорита в урановых месторождениях США подчеркивали Батлер и Шнабель [4]. Эверхарт [5] среди урановых гидротермальных месторождений США выделяет железо-свинцово-флюоритовый тип, отличающийся простым составом: помимо настурана и флюорита рудные тела содержат сульфиды железа и меди, галенит, сфалерит и иногда молибденит. Флюорит широко распространен и в урановых месторождениях Франции [6]. Наряду с флюоритом в качестве жильных минералов здесь часто встречается кварц.

Большинство месторождений, в которых настуран ассоциирует с флюоритом, залегает в кислых породах, преимущественно молодого возраста (третичного), и сопровождается аргиллизацией вмещающих пород [месторождение Мунлайт в шт. Невада; жилы Томас Рейндж и месторождение Мэрисвейл в шт. Юта; Джеймстаун в шт. Колорадо США; месторождения в районе Лимузен во Франции; Вёльсендорф в ФРГ и др.]; однако глинистые минералы в настурановых прожилках в качестве жильного выполнения не отмечены.

Приведенный выше краткий обзор данных по ассоциации настурана с флюоритом позволяет прийти к выводу о том, что аргиллизация является наиболее характерным процессом гидротермального изменения, сопровождающим эту ассоциацию, хотя во многих опубликованных работах по флюорито-настурановым месторождениям отсутствуют какие-либо указания на характер изменений вмещающих пород.

2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ

Нами были детально изучены рудопроявления, где настуран и коффинит ассоциировали с флюоритом и глинистыми минералами в прожилках, которые сопровождалась аргиллизацией вмещающих пород и залегали в кварцевых порфирах третичного возраста.

Изучение этих рудопроявлений и месторождений позволило уточнить особенности условий их формирования и прийти к выводу о генетической связи флюорито-настурановых жил и аргиллизации.

В табл. 1 перечислены минералы, установленные нами в ураноносных прожилках.

Т а б л и ц а 1
Состав ураноносных прожилков

Группа минералов	Распространенные	Мало распространенные
Рудные	Настуран Коффинит Марказит Пирит Вюртцит	Сфалерит Галенит
Жильные	Галлуазит Флюорит	Байерит Монтмориллонит Кальцит Ломонтит Хлорит Барит

По преобладанию того или иного минерала можно выделить следующие типы прожилков: 1) настурано-галлуазитовые с другими глинистыми минералами и флюоритом; 2) настурано-флюоритовые; 3) настурано-байеритовые и 4) коффинито-кальцитовые.

Такая классификация условна, так как эти типы прожилков связаны постепенными переходами; кроме того, они содержат одни и те же сульфиды: пирит, марказит, вюртцит, небольшое количество галенита.

Все это свидетельствует о том, что прожилки различных типов образовались одновременно из одного и того же раствора, но в разных условиях.

Переходим к краткой характеристике перечисленных в табл. 1 минералов и их взаимоотношений.

3. ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ

Настуран обладает обычными для него физическими и оптическими свойствами. По определению А. С. Анисимовой, параметр решетки $a_0 = 5,41\text{\AA}$. Взаимоотношения настурана с другими минералами исключительно постоянны. Дисульфиды железа — марказит и пирит — в основном предшествуют отложению настурана: почки и корочки этих минералов обычно отлагаются непосредственно на стенках трещин и обрастают корочками настурана. Иногда во внешних частях сульфидных корочек можно наблюдать чередо-

вание тонких полос настурана с марказитом, реже с пиритом. Небольшое количество пирита и марказита выделяется после настурана (рис. 1). Вюртцит выделяется до настурана, одновременно с ним и после него. Многочисленные почковидные выделения вюртцита приурочены к отдельным зонам в настуране.

Изучение под электронным микроскопом настурана, ассоциирующего с галлуазитом, показало, что галлуазит развивается не только между почками настурана, но и содержится в виде многочисленных

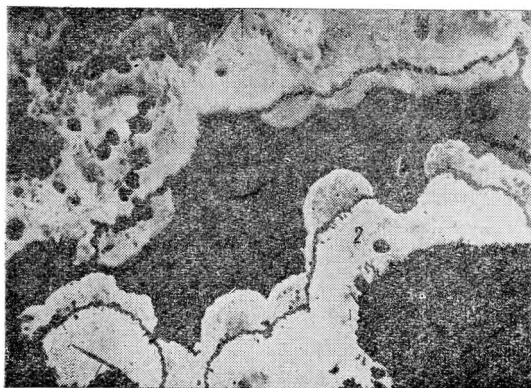


Рис. 1. Взаимоотношения настурана (1) с марказитом (2) (шлиф полированный; при одном никеле; $\times 150$).

включений в настуране. Благодаря этому настуран приобретает пониженную отражательную способность, а иногда его почки кажутся рябоватыми, неоднородными в отраженном свете [7]. Настуран, содержащий вкрапленность галлуазита, имеет несколько пониженную плотность, по определению Е. И. Погодиной, равную 5,356. Включения галлуазита отмечаются также в вюртците и иногда в дисульфидах железа и флюорите. Наличие включений галлуазита в перечисленных минералах свидетельствует о том, что они кристаллизовались в массе галлуазита, захватывая при этом частицы последнего. Отложение галлуазита предшествовало отложению настурана и продолжалось после образования настурана: в центральных частях прожилков встречаются линзы галлуазита с мельчайшими включениями вюртцита, флюорита, реже—одного галлуазита. Встречаются и обратные соотношения между галлуазитом и настураном: скопления настурана с вкрапленностью галлуазита окаймляются настураном, не содержащим включений галлуазита. Промежутки между выделениями настурана в этом случае заполнены флюоритом.

Отложению настурана, а иногда и дисульфидов железа предшествует также отложение бледно-зеленого хлоритоподобного минерала.

Коффинит распространен менее широко, чем настуран. Пржилки с коффинитом сложены кальцитом и ломонитом. В подчиненном количестве присутствуют флюорит и галлуазит. Дисульфиды железа и вуртцит развиты в ассоциации с коффинитом так же широко, как с настураном. В прожилках с коффинитом обычно присутствует настуран.

Коффинит макроскопически похож на настуран: он имеет черный цвет, смолистый блеск, раковистый излом и выделяется в виде почек и корочек. Его плотность, определенная пикнометром, равна 4,39. В отличие от настурана он просвечивает в тонких осколках буроватым цветом. В отраженном свете коффинит отличается низкой отражательной способностью, близкой к таковой жильных минералов; он изотропен, внутренние рефраксы слабые; красноватого цвета; в проходящем свете прозрачен, имеет бурый или зеленовато-бурый цвет, слабо плеохроирует до светло-коричневого, в скрещенных николях анизотропен. Показатели преломления, определенные в иммерсионных жидкостях: $N_g = 1,731 \pm 0,002$; $N_p = 1,725 \pm 0,002$. Данные рентгено-структурного анализа приведены в табл. 2. Они хорошо совпадают с имеющимися в литературе [8—10].

Таблица 2

Результаты рентгенометрического анализа коффинита
(условия анализа: $\text{Cu } K_{\alpha\beta}$ -излучение, напряжение 40 кВ, сила тока 16 мА, аналитик Г. А. Сидоренко)

№ линии	hkl	I	d/n^*	№ линии	hkl	I	d/n^*
1	011	2	4,57	8	411	1	1,63
2	200	5	3,45	9	024	3	1,42
3	112	3	2,63	10	152	1	1,24
4	031	2	2,17	11	044	1	1,162
5	013	2	1,98	12	244	2	1,108
6	312	5	1,81	13	552	1	0,943
7	400	1	1,73				

* Усреднено по трем дебаеграммам.

Корочки коффинита имеют типичное сферолитовое строение. Кроме того, в отраженном свете при больших увеличениях видна тонкая зональность в отдельных почках и корочках.

Исследования под микроскопом отчетливо показывают, что основная масса дисульфидов железа, особенно марказита, выделялась раньше коффинита: почковидные и дендритовидные выделения марказита, обрастаемые пиритом, окаймляются корочками коффинита так же, как и настураном. Лишь незначительное

количество этих минералов отлагалось после коффинита, причем среди поздних выделений дисульфидов железа резко преобладает пирит, друзочки кубических кристалликов которого обрастают корочки коффинита.

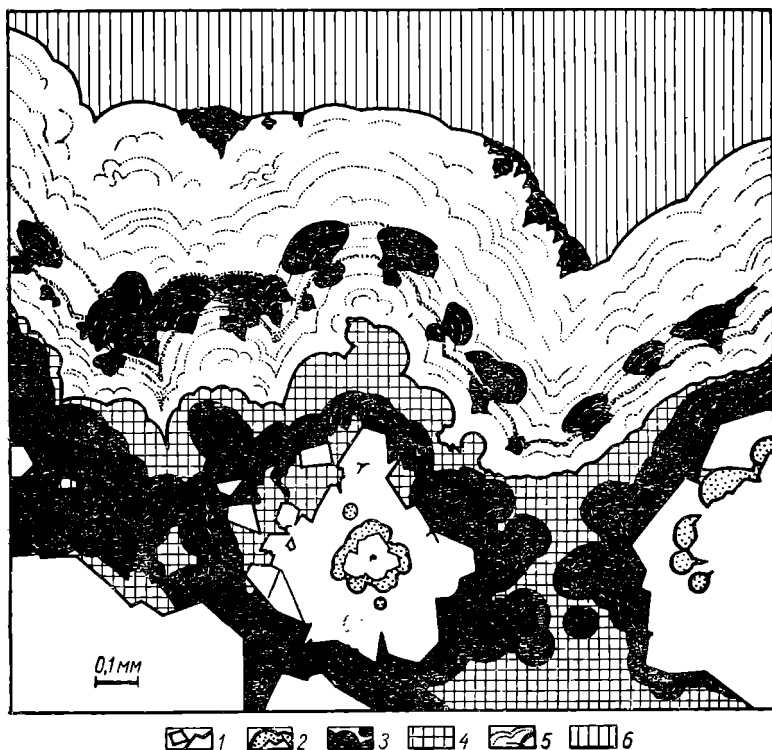


Рис. 2. Строение коффинито-настурановой корочки (видны индукционные поверхности между настураном и коффинитом; зарисовка участка полированного шлифа:

1 — пирит; 2 — вюртцит; 3 — настуран; 4 — флюорит; 5 — коффинит; 6 — кальцит.

Вюртцит в основном отлагается раньше коффинита, но встречаются почки этого минерала, нарастающие на коффинит либо приуроченные к различным зонам коффинитовых корочек.

Крайне сложны взаимоотношения коффинита с настураном. В корочках коффинито-настуранового состава наблюдается многократное чередование полос этих двух минералов. При этом в отдельных полосах коффинита можно видеть разрозненные почки настурана, имеющие характерные конусовидные основания, обусловленные наличием индукционных поверхностей между настураном и коффинитом (рис. 2). Подобные структуры являются показателем одновременного роста двух сферолитов [11]. Отмеченные коффи-

нито-настурановые полосы обрастают чисто коффинитовыми, за которыми снова могут следовать коффинито-настурановые или настурановые.

Пустоты в центральных частях прожилков выполнены марганцовистым кальцитом, подчиненным количеством ломонтита с отдельными кристаллами флюорита или барита. Реже здесь встречаются глинистые минералы.

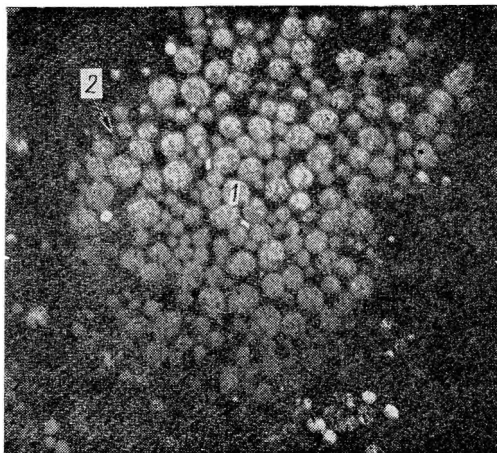


Рис. 3. Включения глобулей пирита (1) в настуране (2) (шлиф полированный; при одном никеле; $\times 320$).

Марказит широко распространен в ураноносных прожилках. Он образует зональные корочки с натечной поверхностью, гроздевидные и почковидные выделения, нарастающие на стенках трещин. Выделения марказита часто обрастают каймой пирита, который, возможно, замещает марказит. Марказит является наиболее ранним из рудных минералов.

Пирит — также широко распространенный минерал, встречающийся в виде почковидных, глобулитовых и кристаллизованных форм. Почки и корочки с натечной поверхностью имеют тонкоzonальное строение и залегают обычно в основании корочек настурана. Глобулиты пирита или выделения, имеющие структуру «оруденелых бактерий» [9], представляют собой сферические образования, состоящие из мельчайших зерен с квадратными или треугольными очертаниями (рис. 3). Глобулиты заключены в галлуазите, настуране или зональном пирите, иногда они обрастают марказитом. Встречаются глобулиты, имеющие сложное строение: они представляют собой сферические скопления, состоящие из мелких глобулитов и окаймленные настураном. Подобные выделения мине-

ралов принято считать результатом раскристаллизации коллоидов, что доказано экспериментально [12, 13]. Пирит, имеющий форму глобулитов, выделяется раньше настурана.

Третья, мало распространенная разновидность — пирит в виде щеток кубических кристаллов, нарастающих на корочки настурана и коффинита.

И пирит, и марказит содержат повышенное количество мышьяка (десятые доли процента, реже целые проценты), что характерно для

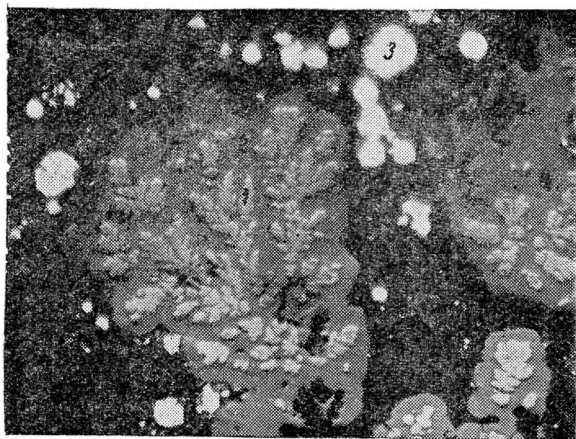


Рис. 4. Дендриты вюртцита в настуране (шлиф полированный; при одном никеле; $\times 320$):

1 — вюртцит; 2 — настуран; 3 — пирит.

низкотемпературных дисульфидов железа. Марказит содержит сотые и десятые доли процента марганца и молибдена.

Вюртцит и сфалерит распространены очень широко, причем первый преобладает. Оба минерала встречаются в виде мельчайших почковидных и дендритовидных выделений, размер которых не превышает первые десятые доли миллиметра (рис. 2, 4). Более крупные почки имеют концентрически зональное строение, а в проходящем свете — отчетливое радиально-лучистое угасание. В проходящем свете вюртцит более ранних генераций красноватый, более поздних — бесцветный.

Вюртцит выделяется из раствора неоднократно: почки вюртцита (обычно красноватого) встречаются в основании корочек настурана; они же приурочены к отдельным зонам в настуране, нарастая основаниями на границы между этими зонами. Нередко наблюдаются конусовидные индукционные поверхности между вюртцитом и настураном, указывающие на их одновременный рост.

Дисульфиды железа обычно предшествуют вюртциту. Мельчайшие выделения вюртцита наряду с флюоритом нередко бывают

рассеяны в массе галлуазита в центральных частях прожилков. Этот вюртцит бесцветен.

Галенит очень редок. Наблюдается в виде тонких шнурочков и отдельных, очень мелких почек на границе между дисульфидами железа и настурана, реже окаймляет почки раннего вюртцита.

Галлуазит и ферригаллуазит являются наиболее распространенными жильными минералами, ассоциирующимися с настураном, реже с коффиномитом. Галлуазит, ассоциирующийся с настураном, редко имеет белый цвет, обычно он розоватый, желтоватый, зеленоватый, реже темно-зеленый и бурый. Розоватые оттенки галлуазита обуславливаются тонкой примесью флюорита, что легко устанавливается оптически и рентгенометрически. Светлоокрашенные разновидности под микроскопом в проходящем свете изотропны; зеленые и бурые — анизотропны, образуют сноповидные сростки, чешуйки и сферолиты. Показатели преломления N_m , определенные в иммерсионных жидкостях, у изотропных разновидностей равны 1,53; у анизотропных 1,54—1,55. Минералы обладают раковистым изломом, матовым или восковым блеском, их твердость 1—2.

Под электронным микроскопом выявляется трубчатая форма частиц минерала, характерная для галлуазита [14].

Химические анализы пяти образцов ферригаллуазита приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что минералы содержат различные количества окиси железа — от 3,70 до 12,16. Отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в них близко к 1 : 2 или немного больше, что, по данным И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой, характеризует группу галлуазитов-ферригаллуазитов [15]. В образцах присутствует небольшое количество окиси магния [от 0,16 до 1,32%], причем намечается тенденция к возрастанию содержания окиси магния с возрастанием содержания окиси железа. Присутствие примеси CaO обусловлено постоянной примесью флюорита.

Дифференциальные кривые нагревания приведены на рис. 5. Большинство из них типично для галлуазита [16]. Остановки, характерные для окислов железа, на них отсутствуют, что свидетельствует о вхождении окиси железа в решетку анализируемого минерала. Исключение составляет образец № 59-3 — минерал бурого цвета, на кривой нагревания которого имеется эндотермическая реакция при 400°C , характерная для гётита. Образец № 59-1 показывает присутствие монтмориллонитового компонента.

Рентгенометрические данные изученных образцов приведены в табл. 4. Из этой таблицы видно, что только единичные образцы (59-4) имеют дебаграмму, отвечающую чистому галлуазиту [16, 17]. Большинство же минералов, кроме линий галлуазита, имеет линии, характерные для монтмориллонитов и даже гидрослюд.

Описанные нами минералы близки оптически, термически и частично рентгенометрически к ранее изученным закономерным смесям галлуазита и метагаллуазита с монтмориллонитом (предположительно, глиноземистая разность группы гинзбургитов с высоким содержанием монтмориллонитовой составляющей [18]). Изученные нами

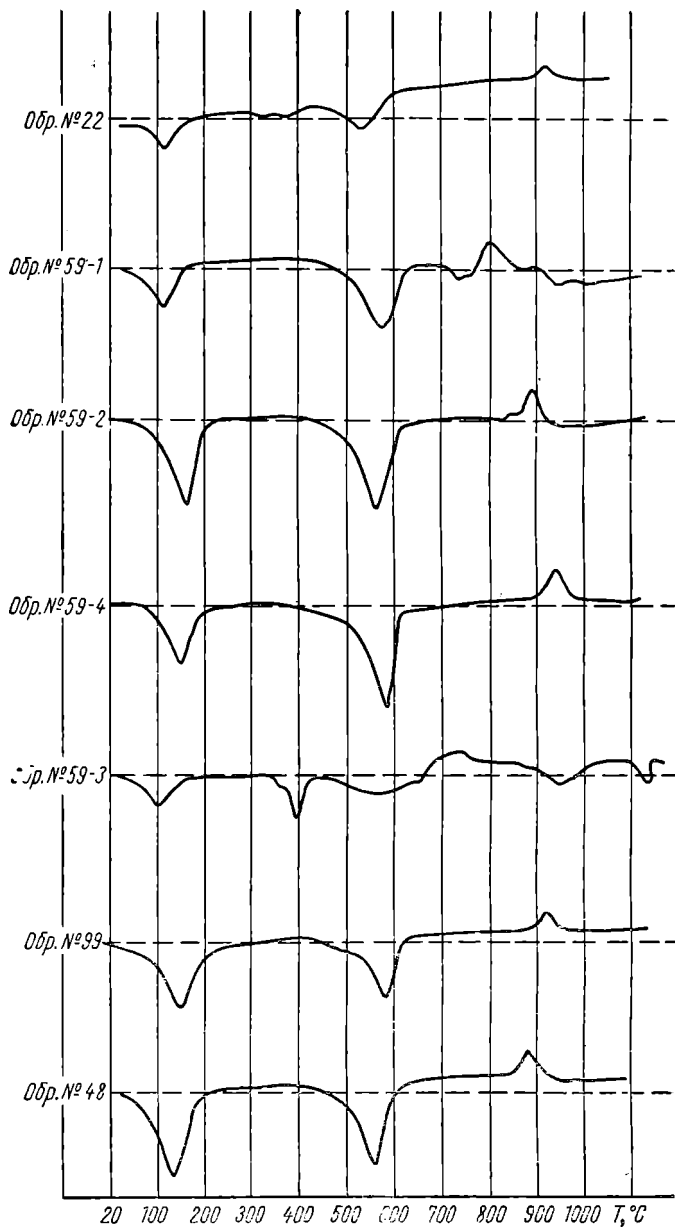


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания глинистых минералов.

**Результаты химического анализа минералов группы галлуазита—
ферригаллуазита**

Оксид	Обр. № 44 (светло-зеле- ный)		Обр. № 59-4 (желтый)		Обр. № 59 (бурый)		Обр. № 48 (зеленый)		Обр. № 99 (буровато- желтый)	
	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.
SiO ₂	38,06	633,5	40,93	681	36,25	603,5	40,56	675	45,16	752
TiO ₂	Не опр.	—	Не опр.	—	Нет	—	Нет	—	Не опр.	—
Al ₂ O ₃	29,57	289	31,12	290	28,2	277	22,8	224	19,15	187
Fe ₂ O ₃	3,70	23	4,26	26,5	6,35	39,5	9,38	58,5	12,16	76,5
FeO	Не опр.	—	Не опр.	—	0,23	3	0,49	7	Нет	—
MnO	Не опр.	—	Не опр.	—	Нет	—	Нет	—	Не опр.	—
MgO	0,16	4	0,27	6	0,95	23,5	0,96	23,5	1,32	32
CaO	7	125	2,88	51	5,10	91	5,04	90	2,65	47
Na ₂ O	0,78	12,5	0,70	11	0,25	4	0,28	5	0,66	10,5
K ₂ O	0,12	1	0,11	1	0,25	2,5	0,26	2,5	0,06	0,5
H ₂ O ⁻	4,91	274	5,16	286	9,53	530	7,53	418	6,26	346
H ₂ O ⁺	Не опр.	—	13,51	750	12,53	694	13,45	748	10,74	595
Zn	—	—	0,28	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	0,55	—	—	—	—	—	—	—
п. л. п.	16,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,52	—	99,77	—	99,47	—	100,75	—	99,42	—

Примечание. Аналитики: О. А. Алексеева (обр. № 44, 59-4, 99),
Р. М. Телешова и Л. С. Абрамова (обр. № 59,48).

минералы также обладают свойствами, типичными для галлуазита: химический состав, термическая характеристика, а для большинства образцов также характерна трубчатая форма частиц. Вместе с тем рентгенометрические данные для этих минералов (за исключением пробы с малым количеством окиси железа № 59-4) отличаются от таковых для галлуазита и близки к монтмориллонитовым.

Как уже указывалось, галлуазиты и ферригаллуазиты выполняют пространство между почками настурана, образуют скопления в центральных частях прожилков, а иногда слагают целиком прожилки, переходящие по простиранию в настурано-галлуазитовые. Тонкая вкрапленность флюорита, флюоритовые гнезда и секущие прожилки, а также мельчайшая вкрапленность вюрцитита присутствуют в галлуазите и ферригаллуазите почти во всех случаях. Тонкая вкрапленность этих минералов особенно густа в зальбандах прожилков и вблизи скоплений настурана и дисульфидов железа. В центральных частях галлуазит или ферригаллуазит почти не содержит включений. Наиболее темные разновидности наблюдаются в виде четких линзовидных выделений среди светлого галлуазита (они представляют собой более поздние образования).

Галлуазит (ферригаллуазит), находящийся в непосредственном контакте с настураном, часто имеет буровато-красную окраску и, несмотря на это, дает дебаеграмму чистого галлуазита. По-видимому, такая окраска обусловлена гидролизом железа, входящего в решетку минерала, под воздействием радиоактивного облучения.

Каолинит распространен меньше, чем другие глинистые минералы. Макроскопически его трудно отличать от галлуазита; он имеет белый, розовый и желтоватый цвет, под микроскопом отличается чешуйчатым строением агрегатов и более высоким двупреломлением. Кривая нагревания и дебаеграмма типичны для каолинита. Как и галлуазит, каолинит содержит тонкую вкрапленность флюорита и вюртцита.

Однако частицы каолинита в вюртците и настуране при изучении под электронным микроскопом не установлены. Взаимоотношения каолинита с галлуазитом не ясны. По-видимому, он выделялся несколько позднее галлуазита.

Байерит представляет собой гексагональную модификацию $Al(OH)_3$ в отличие от гидраргиллита, для которой известны моноклинная и триклинная модификации [19].

Байерит известен преимущественно как искусственный продукт, получаемый при переработке бокситов по методу Байера, т. е. осаждением тригидрата глинозема угольной кислотой из раствора щелочных алюминатов. Единственное достоверное сообщение о нахождении природного байерита (встреченного с гипсом и кальцитом в осадочных породах эоцена в Израиле) — работа Гросса и Хеллера [20].

Аналог байерита — гидраргиллит — широко распространен в природе, особенно в бокситах и коре выветривания, но известен и как гидротермальное образование в ассоциации с цеолитами, флюоритом, кальцитом, галлуазитом [21, 22].

Байерит, установленный нами, образует маломощные (2—5 мм) корочки на породе или галлуазите. Цвет минерала розоватый или желтоватый, излом раковистый, блеск матовый или восковой; твердость 1—2, плотность 2,4. Показатели преломления определены с иммерсией $N_g = 1,574$; $N_p = 1,566$; $N_g - N_p = 0,009$. Под микроскопом в проходящем свете байерит бесцветен и обнаруживает тонковолокнистое и микросферолитовое строение. Отдельные сферолиты, кроме того, имеют тонкозональное строение. В центре сферолитов нередко присутствует скрытокристаллическое ядро. Встречаются участки, сложенные скрытокристаллическим или тонкочешуйчатым агрегатом байерита и дендритовидными выделениями вюртцита. Данные неполного химического анализа приведены в табл. 5.

Из приведенного анализа видно, что глинозем и вода преобладают. Незначительное количество кремнезема связано с примесью галлуазита, на которой нарастала корочка байерита. Кривая нагревания, приведенная на рис. 6, полностью соответствует кривым нагревания байерита и гидраргиллита, приведенным в работе [23].

Рентгенометрические данные

№ линии	Обр. № 59-4		Обр. № 44		Обр. № 59-4A		Обр. № 59		Обр. № 48	
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
1	—	—	—	—	2	14,53	2	17,65	9 ш.	14,53
2	—	—	6	11,39	2	11,21	—	10,90	2	11,10
3	10 ш.	9,72	9	—	10	9,88	3 ш.	—	3	9,82
4	—	—	9 ш.	7,50	—	—	—	7,48	—	—
5	4	4,93	4	4,93	3	4,84	2 р.	4,99	2	4,82
6	10	4,40	10	4,45	8	4,40	8 р.	4,46	9	4,39
7	—	—	2 ш.	4,07	—	—	—	—	1	4,17
8	—	—	7	3,73	4	3,69	1	3,68	1	3,73
9	—	—	—	—	4	3,50	4	3,52	—	—
10	4	3,34	—	—	—	—	—	—	4	3,32
11	—	—	6	3,17	9	3,15	10	3,17	2	3,16
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	1	2,85	1 ш.	2,80	—	—	—	—	1	2,84
14	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,67
15	4	2,59	2	2,57	2	2,58	1	2,595	4	2,55
16	—	—	1	2,517	1	2,49	1	2,504	1	2,44
17	—	—	1	2,334	—	—	—	—	—	—
18	—	—	1	2,223	—	—	—	—	—	—
19	—	—	2	2,142	5	2,14	6	2,100	1	2,13
20	—	—	7	1,938	9	1,94	10	1,938	4	1,939
21	—	—	—	—	2	1,82	2	1,828	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,720
23	2	1,688	2	1,686	1	1,68	—	—	2	1,677
24	2	1,637	4	1,644	7	1,67	7	1,650	1	1,641
25	—	—	2	1,512	1	1,51	1	1,513	2	1,510
26	7	1,483	7 ш.	1,485	4	1,48	2	1,487	4	1,479
27	—	—	2	1,367	1	1,38	1	1,390	1	1,357
28	—	—	—	—	4	1,36	4	1,369	—	—
29	3	1,287	1	1,273	1	1,29	—	—	1	1,271
30	—	—	1	1,255	4	1,26	4	1,255	1	1,257
31	3	1,236	2	1,235	1	1,23	2	1,236	—	—
32	—	—	3	1,118	—	—	6	1,118	—	—
33	—	—	—	—	—	—	4	1,055	—	—
34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Аналитик С. И. Берхин. Условия съемки: обр. № 59-4A.

для глинистых минералов

Обр. № 99		Галлуазит [17]		Метагаллуазит [17]		Монтмориллонит [24]		Флюорит [24]	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
—	—	—	—	—	—	10	15,3	—	—
4 ш.	11,32	—	—	—	—	—	—	—	—
2	9,40	10	10,1	—	—	—	—	—	—
4 р.	7,50	—	—	6	7,41	—	—	—	—
4 ш.	4,93	—	—	—	—	8	5,15	—	—
10 ш.	4,45	8	4,46	10	4,432	10	4,50	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	4	3,60	—	—	—	—
—	—	5	3,40	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5 р.	3,03	—	—	—	—	10	3,07	7	3,148
2 р.	2,76	—	—	—	—	—	—	—	—
9 ш.	2,55	5	2,56	4	2,562	10	2,61	—	—
4 ш.	2,48	—	—	—	2,493	—	—	—	—
4	2,34	3	2,37	1	2,405	4	2,41	—	—
—	—	3	2,23	0,5	2,222	2	2,24	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2,155	—	—
—	—	—	—	—	—	2	1,905	10	1,928
—	—	—	—	0,5	1,805	—	—	—	—
1	1,719	—	—	—	—	6	1,708	—	—
2 ш.	—	3	1,67	2	1,680	—	1,682	—	—
1 ш.	1,637	—	—	—	—	—	—	7	1,644
8	1,510	—	—	—	—	10	1,497	—	—
7	1,489	5	1,48	5	1,484	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,363
—	—	1	1,28	1,5	1,283	6	1,292	—	—
2 ш.	1,257	—	—	—	—	—	—	5	1,251
1 ш.	1,235	1	1,23	1,5	1,233	6	1,247	—	—
—	—	—	—	0,5	1,110	—	—	7	1,113
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,048
—	—	—	—	0,5	1,023	—	—	—	—
—	—	—	—	0,5	0,970	2	0,970	5	0,964
—	—	—	—	0,5	0,858	2	0,863	—	—

59-4А, 48, 99—Fe-излучение, обр. № 44, —Si-излучение; 2R = 86 мм, d = 0,3 мм.

**Результаты химического анализа байерита
(аналитик Р. М. Телешова)**

Окисел	Содержание, вес. %	Окисел	Содержание, вес. %
SiO ₂	2,71	K ₂ O	0,20
TiO ₂	Не обнару- жено	Na ₂ O	0,06
Al ₂ O ₃	53,2	H ₂ O ⁻	1,71
Fe ₂ O ₃	1,54	H ₂ O ⁺	25,15
FeO	0,45	S	1,76
MnO	0,06	Zn	1,36
CaO	2,34		
MgO	1,92	С у м м а	87,18

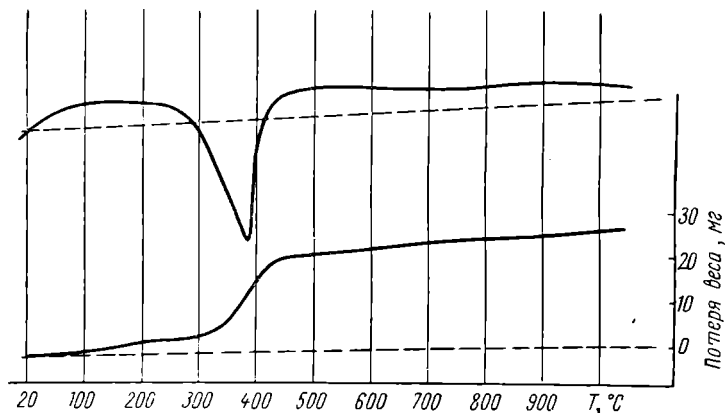


Рис. 6. Дифференциальная кривая нагревания и кривая потери веса байерита [обр. № 25; навеска 82,4 мг, потеря 28,8 мг (около 34,95%)].

Порошкограмма минерала (табл. 6) имеет большое сходство с приведенными в работах [17, 20, 24] и отличается от порошкограмм гидраргиллита¹.

Байерит занимает строго определенное место в общей последовательности образования минералов. Как можно видеть из приведенных микрофотографий (рис. 6—8), он выделяется после дисульфидов железа (пирита и марказита), нарастая на корочки и почки этих минералов. Вюртцит частично предшествует байериту, частично выделяется по зонам роста байерита. Изредка можно видеть индукционные поверхности между этими минералами — структуры одно-временного роста. К границам отдельных зон в почках байерита приурочены также мельчайшие почки настурана. В основном же

¹ В анализируемом материале присутствуют также линии флюорита и настурана.

Рентгенометрические данные байерита
(аналитик С. И. Берхин, ИГЕМ)

№ линии	Г. А. Тананаева (обр. № 25-60)		В. И. Михеев [24]		Гросс и др. [20]	
	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	5	5,29	—	—	—	—
2	10	4,77	100	4,71	Сильные	4,73
3	8	4,35	55	4,35	Средние	4,36
4	1	3,54	—	—	—	—
5	4	3,22	20	3,20	Средние	3,19
6	3	3,12	—	—	—	—
7	4	2,67	3	2,70	Слабые	2,70
8	9	2,40	3	2,462	—	—
9	1	2,35	6	2,358	—	—
10	4	2,22	60	2,17	Сильные	2,21
11	1	2,19	1	2,157	Слабые	2,16
12	—	—	3	2,075	—	—
13	—	—	4	2,027	—	—
14	8	1,976	3	1,985	—	—
15	5	1,916	—	—	—	—
16	1	1,861	1	1,839	—	—
17	8	1,736	20	1,722	Средние	1,720
18	—	—	1	1,694	—	—
19	4	1,637	3	1,647	—	—
20	1	1,614	6	1,602	—	—
21	4	1,596	3	1,572	—	—
22	1	1,552	4	1,555	—	—
23	1	1,528	—	—	—	—
24	—	—	8	1,458	Слабые	1,454
25	9	1,447	5	1,446	—	—
26	—	—	4	1,393	—	—
27	5	1,386	3	1,382	—	—
28	4	1,331	1	1,349	—	—
29	—	—	8	1,334	—	—
30	1	1,288	1	1,278	—	—
31	1	1,254	1	1,256	—	—
32	1	1,241	—	—	—	—
33	7	1,206	4	1,213	—	—
34	4	1,164	1	1,180	—	—
35	5	1,114	—	—	—	—
36	1	1,103	—	—	—	—
37	2	1,083	—	—	—	—
38	1	1,053	—	—	—	—
39	1	1,041	—	—	—	—

последний выделяется после байерита, окаймляя его выделения.

В тесном сростании с байеритом иногда находятся игольчатые выделения минерала, определенного по оптическим свойствам как бёмит. Он бесцветен, имеет высокий рельеф, анизотропен. Розетки и отдельные иголки этого минерала приурочены к периферии выделений байерита и также окаймляются настураном. Наиболее поздним минералом является флюорит, покрывающий тонкой корочкой байерит и настуран.

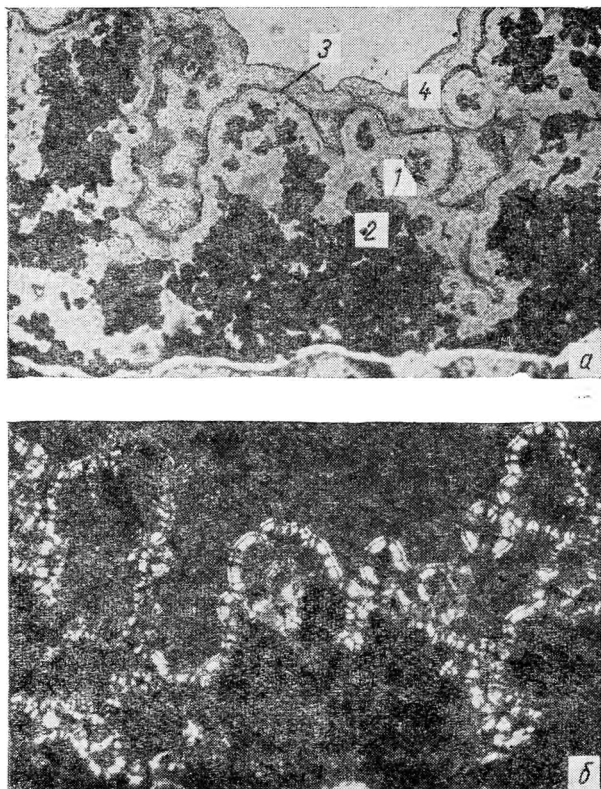


Рис. 7. Строение корочки с байеритом:
 а — шлиф прозрачный, при одном николе; 1 — байерит; 2 — марказит;
 3 — настурит; 4 — флюорит; б — то же, при скрещенных николях
 (видно радиальнолучистое строение выделений байерита).

Описанная ассоциация байерита с другими минералами свидетельствует о том, что минерал имеет гидротермальное происхождение. Согласно экспериментальным данным [25, 26], байерит и гидраргиллит образуются при температуре не выше 155°C, при более высокой они переходят в моногидрат — бёмит.

Флюорит является весьма распространенным минералом. Обычно он образует тонкие смеси с галлуазитом и ферригаллуазитом, но встречаются и его мономинеральные выделения.

Установлено несколько генераций флюорита. Ранний флюорит предшествует отложению всех остальных минералов, включая дисульфиды железа. Поздний флюорит выделяется в пустотах среди кальцита или сечет галлуазито-флюоритовые скопления. Кроме того, флюорит широко развит в ореоле гидротермально измененных

пород около ураноносных прожилков, замещая при этом полевые шпаты. Корки промежуточных генераций флюорита чередуются с корками настурана. В галлаузите флюорит присутствует в виде

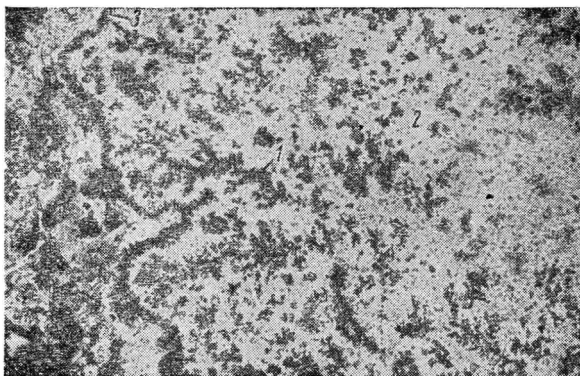


Рис. 8. Дендриты вюртцита в байерите (шлиф прозрачный; при одном николе; $\times 150$:
1 — вюртцит; 2 — байерит; 3 — настуран.

мельчайших кубических кристалликов, а также в виде сравнительно крупных изометрических выделений, мутных вследствие наличия в них включений галлауазита.

Флюорит в большинстве случаев бесцветен, лишь иногда окрашен в бледно-фиолетовый цвет. Окраска распределена зонально и приурочена к внешним зонам минерала.

Кальцит наиболее характерен для прожилков с коффицитом, в которых он выполняет центральные части. Макроскопически он

Т а б л и ц а 7

Результаты химического анализа игольчатого кальцита
(аналитик Л. Т. Царева)

Окисел	Содержание, вес. %	Окисел	Содержание, вес. %	Окисел	Содержание, вес. %	Окисел	Содержание, вес. %
FeO	0,40	CaO	51,30	Al ₂ O ₃	0,51	H ₂ O ⁺	Не опр.
MnO	4,60	Na ₂ O	0,05	н.о.	0,14	CO ₂	42,95
MgO	0,00	K ₂ O	0,03	H ₂ O ⁻	0,00	С у м м а	99,98

имеет розоватый или желтоватый цвет. Встречаются две разновидности кальцита: зернистый и игольчатый. Игольчатые выделения кальцита собраны в радиально-лучистые образования. Показатели преломления обеих разновидностей одинаковы: $Ng = 1,622 \pm 0,002$; $Np = 1,482 \pm 0,002$; $Ng - Np = 0,180$.

Результаты химического анализа (табл. 7) позволяют сделать вывод о составе карбоната: FeCO_3 — 0,61%; MnCO_3 — 6,57%; CaCO_3 — 92,81%. Кальцит является наиболее поздним минералом. Позже него выделяются лишь небольшие количества флюорита, который наблюдается в виде мелких друз на стенках в пустотах этого минерала.

Ранние генерации флюорита слабо корродируются кальцитом, однако замещение кальцита поздним флюоритом не установлено.



Рис. 9. Каемка воднопрозрачных кристаллов альбита (1), нарастающих на зерно измененного плагиоклаза (2) на контакте с прожилком настурана (3) (шлиф прозрачный; при одном николе; $\times 70$).

Ломонтит значительно уступает по распространенности кальциту, с которым он тесно ассоциируется. Ломонтит представлен белыми полупрозрачными табличками, нарастающими на коффинит и настуран. В прозрачных шлифах отчетливо видна спайность. Удлинение минерала положительное, угол погасания с $Ng = 37^\circ\text{C}$, оптически одноосный положительный. Показатели преломления определены с иммерсией: $Ng = 1,524$; $Np = 1,517$; $Ng - Np = 0,007$. В кислотах ломонтит растворяется с выделением геля кремнекислоты. Ломонтит является одним из наиболее поздних минералов. После него отлагается только кальцит и небольшое количество флюорита.

Альбит образует мелкие воднопрозрачные кристаллики, нарастающие на вкрапленниках плагиоклаза вмещающих пород при пересечении их прожилками настурана (рис. 9). Они имеют форму табличек и изредка полисинтетически sdвойникованы. Показатели преломления: $Ng = 1,537 \pm 0,002$; $Np = 1,525 \pm 0,002$. Зерна альбита угасают одновременно с вкрапленниками плагиоклаза (олигоклаза и олигоклаз-альбита). В отличие от плагиоклаза, содержащего включения флюорита, глинистых минералов, насту-

рана и других минералов, зерна альбита водянпрозрачны и не содержат включений. Реже зерна альбита нарастают на кварцево-полевошпатовую основную массу породы, интенсивно замещенную на контакте с ураноносными прожилками настуром, флюоритом и глинистыми минералами.

Образование альбита на контакте с изменными полевыми шпатами свидетельствует о местном повышении концентрации натрия в растворе, обусловленном выносом его из породы ураноносными растворами.

4. ОКОЛОЖИЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД, ВМЕЩАЮЩИХ УРАНОНОСНЫЕ ПРОЖИЛКИ

Ураноносные прожилки залегают в гранито-порфирах¹ светло-серого цвета и в ксенолитах осадочных пород — аргиллитов и мергелей. Прожилки сопровождаются оторочками измененных пород, в которых отчетливо выделяются две зоны: непосредственно к прожилку примыкает зона темно-серого цвета благодаря густой вкрапленности настурана и сульфидов (вторая зона). За этой зоной следует зона светло-серой, иногда зеленоватой породы, более плотного сложения, чем неизменная порода (первая зона). В пределах этой зоны развиты глинистые минералы и флюорит, замещающие полевые шпаты.

В первой зоне около ураноносных прожилков структура породы в основном сохраняется. В зернах полевых шпатов развиваются флюорит, глинистые минералы, каолинит, галлуазит бледно-зеленый, иногда аномально синий хлорит. Незамещенные части полевых шпатов, особенно плагиоклаза, становятся водянпрозрачными. Пелитовые частицы в них исчезают. Мощность первой зоны составляет 0,5—1,0 см. Границы ее как с неизменной породой, так и со следующей зоной, прилегающей к прожилку, довольно резкие.

Во второй зоне, прилегающей непосредственно к прожилку с настуром и коффиномитом, содержится густая вкрапленность урановых минералов. Мощность ее также составляет 0,3—1,0 см. В этой зоне наблюдается интенсивное замещение калиевых полевых шпатов настуром, возможно, также коффиномитом и некоторым количеством сульфидов (рис. 10). Плагиоклаз содержит лишь единичные включения настурана (рис. 11). Помимо настурана в первой зоне можно видеть выделения флюорита и глинистых минералов, замещающие полевые шпаты. Замещение флюоритом особенно характерно для плагиоклаза. Реликты неизменных полевых шпатов здесь, так же как и в первой зоне, водянпрозрачны.

¹ Вмещающий гранит-порфир представляет собой массивную серую или темно-серую породу с многочисленными вкрапленниками олигоклаза, калиевого полевого шпата, кварца, реже биотита. Основная масса имеет микрогранитную или микроаллотриоморфнозернистую структуру и состоит из калиевого полевого шпата, альбита, кварца и редких зерен биотита. Она составляет 72—84% породы. Полевые шпаты пелитизированы и в проходящем свете имеют буроватый цвет.

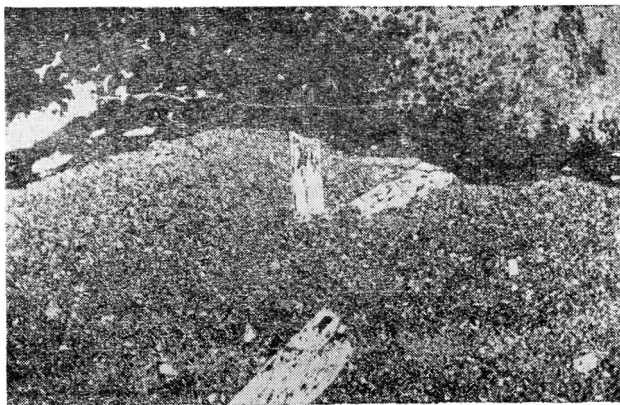


Рис. 10. Вкрапленность настурана в породе вблизи настуранового прожилка. Видны слабо измененные вкрапленники плагиоклаза (шлиф прозрачный; при одном николе; $\times 70$).



Рис. 11. Замещение вкрапленников калиевого полевого шпата настураном (шлиф прозрачный; при одном николе; $\times 70$):

1 — калиевый полевой шпат; 2 — плагиоклаз; 3 — настуран.

Основная масса породы замещается вторичными минералами значительно интенсивнее, чем вкрапленники, и часто становится почти непрозрачной.

Карбонаты в обеих зонах отсутствуют, хотя в удалении от ураноносных прожилков в породе они отмечаются.

В табл. 8 приведены результаты химических анализов неизмененных пород и пород из ореола изменения около ураноносных прожилков. Из результатов анализа можно видеть¹, что переход от неизмененной породы к первой зоне сопровождается некоторым выносом щелочей (от 39 до 31 мол. кол. K_2O ; от 95 до 84 мол. кол. Na_2O), небольшим выносом кремнезема и заметным привносом воды (от 33 до 74 мол. кол.) и фтора (от 1 до 3 мол. кол.), а также кальция (от 14 до 22 мол. кол.).

В зоне, прилегающей к ураноносному прожилку, наблюдается дальнейший вынос щелочей (до 23 мол. кол. K_2O до 63 мол. кол. Na_2O). Выносятся также глинозем (от 143 мол. кол. в неизменен-

Таблица 8

**Результаты химического анализа кварцевого порфира
и продуктов его гидротермального изменения**

Окисел	Обр. № 32-60 (неизмененный кварцевый порфир)		Обр. № 32-60/1 (изме- ненный кварцевый порфир 0,5—1,0 см от контакта)		Обр. № 32-60/2 (измененный квар- цевый порфир на контакте)	
	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.
SiO_2	73,60	1225	72,67	1210	53,60	892
TiO_2	Следы	—	Следы	—	Следы	—
Al_2O_3	14,61	143	14,29	140	11,27	111
Fe_2O_3	0,46	2,5	0,50	3	0,63	4
FeO						
MnO	—	—	—	—	—	—
MgO	0,20	5	0,61	40	0,54	13
CaO	0,85	14	1,26	22	3,03	54
K_2O	3,70	39	3,10	33	2,19	23
Na_2O	5,92	95	5,21	84	3,94	63
H_2O^+	0,23	13	0,56	30	1,51	83
H_2O^-	0,37	20	0,80	44	1,23	69
F	0,20	—	0,60	—	1,30	—
S	0,02	—	0,02	—	0,27	—
As	0,00	—	0,00	—	0,00	—
CO_2	—	—	—	—	0,58	—
U_3O_8	0,03	—	0,03	—	18,64	—
Сумма . .	100,09	—	100,36	—	100,04	—

* Аналитик Т. Л. Покровская.

¹ Для более точного суждения о перераспределении компонентов необходимо учитывать изменение объемного веса.— *Прим. ред.*

ной породе до 111 в описываемой зоне) и кремнезем (от 1225 мол. кол. в неизменной породе до 892 в измененной). Одновременно происходит заметный привнос воды, фтора, кальция (33—152 мол. кол. H_2O ; 1—7 мол. кол. F; 14—54 мол. кол. CaO). Интересно, что окись магния, которая накапливается в первой зоне, вблизи прожилка с настураном снова частично выносятся. Привнос этого элемента обуславливает появление небольших количеств бледно-зеленого хлорита. Появление кальция и фтора связано с образованием флюорита, а воды — с образованием различных глинистых минералов.

Как видно из приведенных данных, изменения вмещающих настурановые прожилки пород сопровождаются выносом сильных оснований (калия и натрия) и привносом более слабых оснований (кальция и магния). Одновременно происходит привнос воды и фтора и вынос кремнекислоты и глинозема. Все это показывает, что растворы, под воздействием которых произошло изменение пород, обладали кислой реакцией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование ураноносных прожилков начинается с отложения галлуазита или ферригаллуазита, часто в тонкой смеси с флюоритом. При отсутствии галлуазита в прожилках формирование их начинается с отложения хлорита и гидрослюда. После галлуазита и байерита и частично одновременно с ними отлагаются дисульфиды железа, вюртцит, настуран и коффинит. Отложение двух последних минералов в большинстве случаев происходит одновременно. Если настуран и коффинит встречаются в различных прожилках, то они занимают совершенно аналогичное положение в общей последовательности отложения минералов, но отложение настурана происходит, по-видимому, в несколько более растянутом интервале времени.

Одновременно с коффинитом и настураном, а частично также до них и после них выделяется вюртцит. После настурана и вюртцита выделяются кальцит и кристаллический пирит, а также ферригаллуазиты в смеси с флюоритом. Флюорит является наиболее «проходящим» минералом.

Кальцит, играющий подчиненную роль в составе ураноносных прожилков, несколько обособляется в пространстве от глинистых минералов, обычно ассоциируясь с коффинитом. Тесная ассоциация этих минералов указывает на близкие условия их образования. Кальцит вместе с ломонитом заканчивает формирование ураноносных прожилков.

Изменения вмещающих ураноносные прожилки пород заключаются в выносе щелочей, глинозема, кремнезема и привносе фтора, воды, кальция и незначительных количеств магния и железа.

Анализ приведенных данных позволяет высказать некоторые предположения о характере растворов, привнесивших уран, и о причинах отложения урановых и сопутствующих им минералов.

Прежде всего несомненно, что в этих растворах большая роль принадлежала фтору, а угольная кислота, которой придается большое значение в формировании урановых месторождений других типов [27], в рассматриваемом случае играла подчиненную роль. Характер изменения вмещающих пород и отложение в самих прожилках в начале их формирования глинистых минералов свидетельствует о том, что первоначально эти растворы имели кислую реакцию.

Вопрос о переносе урана в таких растворах наиболее детально рассмотрен В. В. Щербиной и Г. Б. Наумовым [28], которые установили, что уран в них может находиться в виде комплексных уранилфторидных соединений с отношением $\text{UO}_2^{2+}:\text{F} = 1:6$. Область существования этих соединений охватывает кислую и нейтральную область, а при высоких концентрациях фтора даже слабощелочную.

Наличие в ураноносных прожилках таких минералов, как галлуазит, ферригаллуазит, байерит и вюртцит, свидетельствует о низкой температуре ураноносных растворов (она едва ли превышала 150—200°C).

Ураноносные растворы, попадая в трещины в породе, начинали интенсивно реагировать с нею. Известно, что фтор легко вступает в реакции с глиноземом, образуя устойчивые в водных растворах комплексные соединения — фторалюминаты, из которых наиболее прочными являются AlF_2^- , AlF_4^- и пр. [29]. Кальций также образует с фтором растворимый в воде гексафторосиликат $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, устойчивый в кислых растворах. При нейтрализации раствора это соединение распадается на CaF_2 и метакремневую кислоту.

В результате взаимодействия с породой урансодержащего кислого раствора происходит вынос из породы в раствор щелочей, глинозема и других компонентов и нейтрализация раствора. Вынесенные из породы глинозем и кремнезем выпадают из раствора в виде галлуазита, вслед за которым при дальнейшей его нейтрализации выпадают сульфиды железа, свинца, цинка и настуран. К концу формирования ураноносных прожилков щелочность растворов еще более возрастает, в результате выделяются кальцит и ломонтит. Постоянная ассоциация коффинита с кальцитом и ломонтитом свидетельствует, по-видимому, о том, что коффинит образуется при более высоких значениях pH, чем настуран, для образования которого пределы значений pH более широкие. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными Фугсом и Хоэкстра [9] и Р. П. Рафальским [30].

Причиной отложения настурана и коффинита является, по-видимому, распад уранилфторидов в результате нейтрализации раствора.

Изложенное позволяет прийти к выводу о том, что наличие зон аргиллизации и флюоритизации в районах развития молодых (третичных) пород может быть поисковым признаком на уран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright H. D., Schulge W. P. *Econ. Geol.*, **52**, 115 (1957)
2. Керр К. Ф. В кн. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 451 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
3. Бекрафт Б. Е. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 322 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
4. Батлер А. П., Шнабель Р. У. Там же, стр. 265.
5. Эверхарт Д. Л. В кн. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 305 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
6. Рубо М. В кн. «Геология урана и тория». С., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 178 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
7. Тананаева Г. А., Фролова К. Е. «Докл. АН СССР», **166**, № 4, 944 (1966).
8. Сидоренко Г. А. Рентгенометрический определитель урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
9. Fuchs L. H., Hoekstra H. R. *Amer. Mineral.*, **44**, 1057 (1959).
10. Branche G., Moringat B. *Compt. rend. Acad. sci., Paris*, **248**, 2358 (1959).
11. Дымков Ю. М. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 91, вып. 3, 299 (1962).
12. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
13. Лебедев Л. М. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 89, вып. 3, 333 (1960).
14. Бейтс Т. Ф., Комер Дж. Дж. В сб. «Вопросы минералогии глин». М., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 47.
15. Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Ферригаллуазит и ферригаллуазитовые глины. Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, № 4, 133 (1960).
16. Грим Р. Е. Минералогия глин. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
17. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965.
18. Берхин С. И., Витовская И. В., Гинзбург И. И. В сб. «Кора выветривания». Вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 7.
19. Sasvari K. *Acta geol. Acad. hung.*, **4**, 123 (1956).
20. Gross S., Heller L. A. *Mineral. Mag.*, **33**, 723 (1963).
21. Бонштедт-Куплетская Э. М. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Ч. 76, вып. 4, 1947, стр. 239.
22. Семенов Е. И. Тр. Ин-та минер. геохимии и кристаллогр. редких элементов АН СССР. Вып. 9, 1962, стр. 67.
23. Феодотьев К. М. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Вып. 120, Петрограф. сер. № 35, стр. 86—94, 1949.
24. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
25. Рожкова Е. В., Соловьев В. В., Карюкина В. Н. Тр. Всес. ин-та минер. сырья, нов. сер., вып. 2, 1949, стр. 3.
26. Эрвин Г., Осборн Е. В сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., Изд-во иностр. лит. 1954, стр. 51.
27. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
28. Щербина В. В., Наумов Г. Б. Там же, стр. 5.
29. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
30. Рафальский Р. П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА

**МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНО-МОЛИБДЕНОВОЙ
РУДНОЙ ФОРМАЦИИ**

А. Б. КАЖДАН

По мере разведки и освоения новых гидротермальных урановых месторождений все чаще встречаются руды, в которых урановая смолка тесно ассоциирует с сульфидами молибдена.

Длительное время все исследователи включали такие месторождения в состав образований смолково-сульфидной рудной формации, однако их специфические особенности и постоянно растущее число подобных примеров привели к необходимости выделения самостоятельной формации урано-молибденовых руд.

Впервые формация урано-молибденовых руд была выделена Н. А. Хрущовым, который подчеркнул ее практическое значение как источника уранового сырья и отметил незначительную роль в балансе запасов молибдена [14]. Урано-молибденовая формация нашла свое место и в классификации урановых месторождений, опубликованной Я. Д. Готманом и И. Н. Зубревым [3]. Особенности минерального состава месторождений урано-молибденовой формации были описаны в статьях К. В. Скворцовой, Е. В. Копченовой и др. [5, 9, 10], а их структурно-геологические особенности — в работах Н. П. Лаверова, Б. Л. Рыбалова, В. Н. Котляра, Д. Я. Суражского и др. [6—8, 13].

В большинстве этих работ подчеркивается гидротермальное происхождение месторождений и их тесная пространственная связь с эффузивными и экструзивными образованиями, преимущественно кислого состава.

Наиболее полная сводка по геологии месторождений урано-молибденовой рудной формации приведена в работе [1]: здесь рассматривается положение урано-молибденовых месторождений в региональных структурах складчатых областей, время и место оруденения в процессе развития складчатой области, связи оруденения с магматизмом, структурами и особенностями состава вмещающих пород, а также минералого-геохимические особенности месторождений и физико-химические условия их формирования.

За последнее время появились дополнительные новые данные о закономерностях размещения и некоторых других геологических особенностях месторождений урано-молибденовой формации.

РЕГИОНАЛЬНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ УРАНО-МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Закономерностям размещения гидротермальных урановых месторождений в региональных структурах уделяли внимание многие исследователи. Большинство из них подчеркивает связь гидротермального уранового оруденения с поздними стадиями развития геосинклинальных областей, районами развития гранитоидных магматических пород и участками повышенной жесткости внутри или по периферии крупных складчатых зон. Так, М. М. Константинов и Е. Я. Куликова [4] считают наиболее благоприятными для формирования гидротермальных урановых месторождений зоны сочленения архейских щитов с более поздними складчатými обрамлениями. А. И. Семенов [11] выделяет пять перспективных типов металлогенических зон: краевые части платформ и области сочленения их со складчатыми поясами, срединные массивы и области сочленения их с обрамляющими складчатыми зонами, поздние краевые прогибы подвижных поясов, поздние внутренние прогибы в пределах геоантиклинальных поднятий и разломы глубокого заложения в периферических частях древних платформ. По мнению Ф. И. Вольфсона, И. П. Кушнарева и др. [2], гидротермальные урановые месторождения развиваются преимущественно в краевых частях геосинклинальных зон, обрамляющих древние щиты и платформы; в узких прогибах между сближенными древними платформами; в интрагеоантиклинальных поднятиях внутри геосинклинальных областей и в зонах развития позднего магматизма в пределах щитов и платформ. В. И. Смирнов в одной из наиболее поздних сводок, посвященных этому вопросу [12], обращает внимание на то, что около 93% гидротермальных урановых месторождений связано с поздними стадиями геосинклинального развития складчатых зон, причем подавляющее их число встречается только в складчатых зонах определенного типа. Этот тип складчатых зон характеризуется резко ослабленной интрузивной и эффузивной деятельностью на ранней стадии развития геосинклинали, превращением ее в складчатый пояс с образованием срединного поднятия по классической схеме инверсии в среднюю стадию развития и мощным гранитоидным магматизмом на средней и поздней стадиях развития геосинклинали. По данным В. И. Смирнова, около 65% гидротермальных урановых месторождений располагается внутри таких складчатых поясов в пределах срединных массивов и только незначительная их часть приходится на периферические зоны геосинклинальных поясов (около 10%) или на их жесткое обрамление (около 25%).

В работе [1] предложено следующее разделение гидротермальных ураноносных районов в зависимости от их регионально-структурных особенностей:

- 1) районы в периферических областях древних щитов;
- 2) районы в пределах активизированных платформ;

3) районы в складчатых обрамлениях и в периферических зонах древних кристаллических глыб;

4) районы внутри складчатых поясов в срединных массивах с отчетливым геоантиклинальным режимом их развития.

В периферических областях древних щитов преобладают месторождения урано-железистой, золото-урановой и настурано-сульфидной формаций. Обычно они располагаются в породах протерозойского возраста, в зонах сопряжения с более древними архейскими образованиями. Для них характерны отсутствие видимых связей с магматическими породами и региональная близость с метаморфогенными месторождениями меди, железа и золота.

В пределах активизированных платформ гидротермальные урановые месторождения самых различных рудных формаций располагаются как в породах древнего кристаллического основания, так и в отложениях платформенного чехла, образуя рудные узлы или зоны, следующие направлениям глубинных разломов. При наличии довольно четкой металлогенической зональности внутри отдельных рудных полей сами рудные поля не обнаруживают тяготения к определенным металлогеническим зонам, располагаясь в зонах развития оловянно-вольфрамовой, золото-молибденовой, ртутно-сурьмяной и другой рудной минерализации.

В складчатых обрамлениях древних кристаллических глыб урановые месторождения принадлежат главным образом к карбонатно-настурановой и кварцево-настурановой рудным формациям. Они приурочены к нижним частям разрезов складчатых толщ, а в периферических зонах самих глыб — к породам древнего кристаллического основания. Урановые месторождения часто обнаруживают отчетливые пространственные связи с экзо- или эндоконтактовыми зонами заведомо более ранних гипабиссальных гранитных интрузивов, а также с крупными разломами, которыми контролируется размещение не только рудной минерализации, но и магматических пород.

Ураноносные районы с месторождениями настурано-молибденовой, реже настурано-сульфидной, рудной формации приурочены к срединным массивам, которые представляют собой блоки с отчетливым геоантиклинальным режимом внутри складчатых геосинклинальных поясов. В отличие от древних кристаллических глыб срединные массивы приобретают повышенную жесткость только в процессе развития складчатого пояса и, таким образом, представляют собой участки ранее завершившейся складчатости.

В региональных структурах большинства складчатых областей выделяются крупные тектонические блоки, каждый из которых отличается индивидуальными чертами геосинклинального развития. Границы между ними совпадают с зонами разломов глубокого заложения и длительного развития, которыми контролировались размещение областей осадконакопления и сноса, распределение фаций и мощностей осадков, а также распределение интрузивных и эффузивных магматических образований. Заложение наиболее крупных

тектонических зон относится к начальным периодам развития складчатых поясов, а иногда и к более ранним периодам. Позже, в процессе геосинклинального развития, часто возникают новые крупные разломы других направлений, образующие с более ранними разломами крестообразные структуры пересечения.

В строении каждого блока отчетливо выделяется несколько структурных этажей, каждый из которых объединяет образования законченного тектоно-магматического цикла. Обычно наблюдаются три или четыре таких этажа: кристаллическое (складчатое) основание, собственно геосинклинальный структурный этаж, полуплатформенный и платформенный структурные этажи. Образование геосинклинального структурного этажа часто удается расчленить на несколько структурных ярусов, отражающих отдельные стадии в развитии данного тектоно-магматического цикла. Нижний структурный ярус соответствует начальной, средний структурный ярус — средней и верхний структурный ярус — поздней стадии геосинклинального развития данного блока. В состав образований каждого структурного этажа и яруса входят не только осадочно-метаморфические, но и магматические породы. Границы между отдельными структурными ярусами проводятся по плоскостям региональных размылов и несогласий с учетом мощностей и особенностей фациального состава отложений, морфологических типов складчатых структур, петрогенетических особенностей, возрастов и последовательности внедрений магматических пород.

Индивидуальные черты развития отдельных блоков наиболее отчетливо проявляются на ранних и средних стадиях развития складчатых поясов, определяя прежде всего особенности их геотектонического режима. Блоки с геосинклинальным режимом развития характеризуются полнотой разрезов, повышенными мощностями и своеобразным фациальным составом вулканогенных и осадочных толщ, проявлениями нескольких последовательных фаз линейной складчатости и мощной магматической деятельностью на ранней стадии развития, главным образом в виде лав и интрузий преимущественно основного состава. На средней стадии развития магматическая деятельность в форме небольших гранитоидных интрузий проявляется слабо, а в позднюю стадию практически затухает. На протяжении всего геосинклинального периода такие блоки проявляют максимальную мобильность, наиболее долго сохраняя типичные черты подвижного пояса.

Для блоков с геантиклинальным режимом развития характерны сокращенные мощности, пестрота фациального состава осадков и выпадение из разрезов отдельных свит, толщ, а часто и целых структурных ярусов. Магматическая деятельность начиная с конца ранней стадии протекает весьма интенсивно: сначала в виде многофазных гранитоидных интрузий повышенной основности, а затем гранитных интрузий, эффузивных и субвулканических образований среднего и кислого состава, малых интрузий и даек. В процессе развития подвижных поясов геантиклинальные блоки

сравнительно быстро теряют свою мобильность и приобретают заметную жесткость, превращаясь в своеобразные зачатки будущей платформы. Трещинная тектоника развивается в них более интенсивно и начинается раньше, чем в соседних геосинклинальных блоках.

К концу геосинклинального периода индивидуальные черты в развитии отдельных блоков постепенно сглаживаются, и после завершения процессов складкообразования, эффузивной деятельности и субвулканического магматизма неустойчивые колебательные движения сменяются слабым общим поднятием всей складчатой области, что знаменует собой переход к новому, полуплатформенному этапу развития.

Начало полуплатформенного этапа устанавливается в разрезах складчатых областей по региональному размыву разновозрастных геосинклинальных образований и по трансгрессивному залеганию на них отложений полуплатформенного структурного этажа.

Металлический анализ ряда складчатых поясов с расшифровкой особенностей их блокового строения и геотектонического режима отдельных блоков позволяет установить важнейшие закономерности размещения в них месторождений урано-молибденовой формации.

1. Независимо от геологического возраста складчатого пояса и гидротермальных месторождений урано-молибденовой формации они располагаются исключительно в пределах блоков с геантиклинальным режимом тектонического развития. Как правило, эти блоки представляют собой срединные массивы повышенной жесткости и могут рассматриваться как зачатки будущей платформы.

2. Месторождения урано-молибденовой формации развиты только в тех геантиклинальных блоках, в которых гранитоидный магматизм средних и поздних стадий проявился многофазно, причем не только в интрузивной, но обязательно в эффузивной и субвулканической формах. Характерной особенностью магматизма рудоносных блоков является смена гранитоидных интрузий средней стадии мощным наземным вулканизмом и субвулканической деятельностью с образованием магматических продуктов преимущественно кислого состава, а также повторное проявление интрузивной деятельности в виде гипабиссальных интрузий, малых интрузий и различных даек во второй половине поздней стадии геосинклинального развития блока.

3. В пределах перспективных блоков рудные поля располагаются в пологих прогибах, выполненных вулканогенно-пирокластическими образованиями преимущественно кислого состава, которые представляют собой депрессионные структуры остаточных геосинклиналей. Наиболее крупные месторождения тяготеют к краевым частям этих прогибов или к более широким зонам взаимопереходов остаточных депрессий, в сопряженные с ними пологие поднятия. Рудные поля и отдельные месторождения располагаются в участках сочленения, расщепления или пересечения тектонических нарушений

древнего заложения и длительного развития, которыми определяются и границы остаточных прогибов, а также размещение магматических образований в верхних частях земной коры.

4. В тех случаях, когда рудные поля, месторождения или отдельные рудные тела располагаются в эффузивно-пирокластических породах верхнего структурного яруса, они контролируются структурами древних вулканических аппаратов, породами жерловых фаций или зонами малых интрузивов и даек.

5. Урановая гидротермальная минерализация является заведомо более поздней по отношению ко всем проявлениям кислого субвулканического магматизма, гранитоидным интрузиям, малым интрузиям и дайкам, в том числе и по отношению к наиболее молодым региональным дайкам среднего или основного состава.

Положение отдельных рудных полей и месторождений в регионально-геологических структурах складчатых поясов и отдельных блоков в значительной степени определяется особенностями предрудного геотектонического развития этих блоков. Перечисленными регионально-геологическими закономерностями намечаются только самые общие связи урано-молибденовых месторождений со структурами отдельных складчатых поясов и блоков, в то время как исключительное разнообразие индивидуальных черт геотектонического развития обуславливает многообразие форм связей урано-молибденовых месторождений с различными элементами геологического строения. Исходя из этого, можно выделить по крайней мере пять типов рудоносных блоков, которые, обладая общими перечисленными выше благоприятными регионально-геологическими критериями, отличаются друг от друга мощностями и фациальным составом отложений, полнотой и последовательностью магматизма, особенностями проявления трещинной тектоники и некоторыми другими чертами. Весьма вероятно, что по мере открытия и освоения новых районов и месторождений урано-молибденовой рудной формации разнообразие и количество этих типов будет увеличиваться.

Для рудоносных блоков первого типа характерно сложное их внутреннее строение и пониженная стабильность на протяжении почти всего периода геосинклинального развития. В отличие от блоков остальных типов в них отчетливо выделяются внутренние геоантиклинальные и геосинклинальные зоны, развитие которых происходит с инверсией режима в конце ранней стадии.

В структурах блоков первого типа сохраняются образования всех ярусов геосинклинального структурного этажа. В одном из изученных нами блоков нижний структурный ярус включает в себя толщи вулканогенно-осадочных пород и гранитоидные интрузии нескольких последовательных магматических фаз. Мощности заметно метаморфизованных и дислоцированных образований достигают 5000—6000 м в интрагеосинклинальных зонах блока и не превышают 2500—3000 м в геоантиклинальных зонах. Интрузивные породы ранних фаз отличаются повышенной основностью, а крупные

батолитоподобные интрузивы главных этапов складчатости имеют гранодиоритовый или гранитный состав.

Образования среднего структурного яруса состоят из песчано-глинистых, реже карбонатных отложений с прослоями эффузивов среднего состава и прорывающих их гранитных интрузий. Они отличаются слабым региональным метаморфизмом, сложены в пологие мультисинклинальные складки, и мощность их достигает 1000 м в интрагеосинклинальных зонах. В интрагеосинклинальных зонах мощность этих образований сокращается до первых сотен метров. На размытой поверхности пород нижнего структурного яруса или кристаллического фундамента образования среднего яруса залегают трансгрессивно.

Верхний структурный ярус включает в себя толщу вулканогенно-осадочных пород и прорывающие ее экструзивные образования, субвулканические интрузии, малые интрузии и дайки. Породы залегают спокойно, образуя пологие брахискладки с углами падения не более 15—20°. Субвулканические и экструзивные образования близки по составу к кварцевым порфирам, ортофирам и гранитпорфирам, а более поздние малые интрузии представлены граносиенитами, гранодиоритами и диоритами. Суммарные мощности образований не превышают 1000 м, а на многих участках блока они размыты до основания. Наиболее поздние интрузивные породы представлены дайками диабазовых и диоритовых порфиритов.

В пределах блока местами сохраняются породы платформенного структурного этажа, представленные прибрежно-морскими или континентальными осадочными отложениями мощностью до 1000—2000 м.

Крупные разломы длительного развития, заложенные еще в догеосинклинальный период, определяют границы блока, размещение площадей осадконакопления и сноса, а также положение магматических пород. Связанные с ними субпараллельные или сопряженные, но также достаточно крупные разломы оказывают влияние на положение и границы интрагеосинклинальных и интрагеоантиклинальных зон, определяя внутреннее строение блока. Наиболее интенсивные перемещения по крупным разломам проявились в первой половине геосинклинального периода, а по мере консолидации складчатого пояса эти движения постепенно затухали. Во второй половине средней стадии возникли секущие разломы нового направления, и начиная с этого времени в распределении областей осадконакопления и сноса, фаций и мощностей осадков, а также в размещении магматических образований наблюдается влияние разломов обоих направлений. Структурами пересечения этих разломов определяют границы поздних депрессионных структур, выполненных эффузивно пирокластическими образованиями, распределение жерловых фаций, субвулканических интрузий и небольших штоков молодых интрузивных пород. По-видимому, последовательное формирование нескольких крупных батолитообразных массивов гранитоидных пород на ранних стадиях развития блока способствовало

быстрой его консолидации. Уже на средней стадии развития он приобрел заметную жесткость, что обеспечило благоприятные условия для формирования густой и хорошо проработанной сети трещинных структур. Обращает на себя внимание и относительно слабое развитие эффузивной магматической деятельности, которая, следуя непосредственно за внедрением гранитоидных интрузий, быстро сменилась общим поднятием блока с интенсивным разрывом слагающих его пород.

В рудоносных блоках первого типа месторождения располагаются по периферии интрагеоантиклинальных зон в породах нижнего структурного яруса, непосредственно в зонах крупных тектонических разломов или в оперяющих их трещинах. Часто вмещающими оруденение породами служат интенсивно измененные (брезитизированные) гранитоиды, в которых подновленные рудовмещающие трещины развиваются в приконтактных зонах. Иногда эти разломы или трещины бывают выполнены субвулканическими телами кислых магматических пород, представляющими собой корневые части древних вулканических аппаратов.

Рудоносные блоки второго типа отличаются более простым внутренним строением и большей стабильностью на протяжении всего периода геосинклинального развития. В строении геосинклинального структурного этажа также принимают участие все три структурных яруса, однако суммарные мощности образований нижнего яруса не превышают первых сотен метров, а на значительных территориях блока они вообще не сохраняются в разрезах.

Образования среднего яруса, мощность которых достигает 2000—2500 м, трансгрессивно залегают на породах нижнего яруса или на размытой поверхности складчатого кристаллического основания. Они представлены песчано-глинисто-карбонатными и вулканогенными отложениями и прорывающими их интрузивными породами габбро-диоритового и гранитоидного состава.

Среди пород верхнего структурного яруса преобладают пирокластические породы, переслаивающиеся с продуктами наземных излияний и континентальными песчано-глинистыми отложениями. Эти отложения прорываются близкими им по возрасту субвулканическими интрузиями и экстрюзиями среднего и кислого состава, а также более молодыми интрузиями гранитоидов, малыми интрузиями и дайками. Суммарные мощности образований верхнего структурного яруса достигают 1000—1500 м.

По сравнению с блоками первого типа здесь значительно слабее и менее полно проявляется интрузивный магматизм ранней стадии и сокращается мощность образований нижнего структурного яруса, что указывает на повышенную жесткость и стабильность блока уже в самом начале геосинклинального периода. В среднюю стадию развития эти блоки снова приобретают повышенную подвижность, часто даже несколько большую, по сравнению с блоками первого типа. Об этом свидетельствуют значительные мощности отложений двух

верхних ярусов, а также появление трещинных интрузий основного состава в начале средней стадии развития блока.

В блоках второго типа урано-молибденовые месторождения располагаются по периферии пологих депрессионных структур, выполненных осадочно-вулканогенными отложениями верхнего структурного яруса, часто в широких экзоконтактовых зонах гранитоидных интрузивов, прорывающих осадочно-вулканогенные отложения. Рудные месторождения или отдельные рудные тела залегают в основании разрезов верхних структурных ярусов и реже непосредственно под ними, в верхних частях разрезов средних структурных ярусов. В первом случае их положение контролируется зонами контактов субвулканических интрузивов или структурами крупных вулканических аппаратов, присутствие которых связано с наличием крупных разломов в подстилающих породах нижних ярусов и складчатого основания. Во втором случае рудомещающими структурами являются трещинные зоны, непосредственно связанные с крупными разломами на глубине. Часто эти зоны бывают залечены субвулканическими интрузиями, экструзивными образованиями или дайками.

Рудоносные блоки третьего типа характеризуются практически полным отсутствием образований нижнего структурного яруса, а также отсутствием проявлений магматизма на ранней стадии геосинклинального развития блока.

Образования среднего структурного яруса слагаются осадками песчано-глинистого и карбонатного состава, а в верхних частях разрезов — вулканогенными отложениями. Они прорываются крупными батолитообразными интрузиями гранитов с большим числом штоков и даек дополнительных интрузий, которые образуют протяженные поясы и скопления в местах пересечения крупных тектонических разрывов. Отложения средних ярусов сложены в линейные, часто брахиподобные складки и слабо метаморфизованы. Мощность их достигает 3000 м и более. Верхний структурный ярус слагается мощной толщей эффузивных и пирокластических пород с подчиненным значением туфогенно-осадочных отложений. В нижних частях разрезов преобладают породы андезитового или дацитового состава, а в верхних частях — кислые пирокластические породы и липаритовые лавы. В толщах эффузивно-пирокластических пород широко развиты субвулканические интрузивы, некки и дайки гранодиорит-порфиров, гранит-порфиров, граносиенит-порфиров и монцонитов. Наиболее молодыми являются дайки гранофилов и диабазовых порфиритов. Мощности образований верхнего структурного яруса нередко достигают 5000 м. Обычно они выполняют пологие мульдобразные структуры типа остаточных депрессий, ограниченных по периферии зонами крупных разломов. На размытой поверхности более древних пород образования верхнего яруса залегают плащеобразно, однако границы между породами среднего и верхнего ярусов часто оказываются неотчетливыми. Кроме крупных линейных разломов на поздней стадии развития блока в поро-

дах яруса иногда развиваются крупные кольцевые разломы, окаймляющие центры древней вулканической деятельности. Связанные с ними пологие межформационные разрывы нередко вмещают тела субвулканических интрузивов, а иногда контролируют и урано-молибденовое оруденение.

В развитии магматических процессов обращает на себя внимание раннее завершение гранитоидной интрузивной деятельности, которое уже в конце средней стадии сменяется мощным проявлением эффузивного и субвулканического магматизма. При этом характерно, что в разрезах вулканогенных толщ экструзивные и субвулканические образования количественно преобладают над потоковыми и лавовыми фациями. Самыми поздними магматическими образованиями являются дайки диабазовых и диоритовых порфиритов. Урано-молибденовые месторождения в этих блоках располагаются в кислых субвулканических и экструзивных породах в нижних частях разрезов образований верхнего структурного яруса. Положение субвулканических интрузивов и экструзивов контролируется участками сопряжения древних разломов под покровами пород верхнего яруса. Хотя урановая минерализация в молодых малых интрузивах и не встречается, наблюдается тесная пространственная связь урано-молибденовых месторождений с полями развития интрузивных кварцевых порфиров и близких к ним малых интрузий, что связано, по-видимому, с общностью путей их прониκновения в верхнюю часть земной коры. Непосредственно рудовмещающими структурами являются зоны контактов субвулканических интрузивов, в которых развиты системы пологих трещин отдельностей, особенно вблизи крутопадающих разломов.

В рудоносных блоках четвертого типа непосредственно на складчатом основании залегают образования верхнего структурного яруса, представленные вулканогенно-пирокластическими и осадочными терригенными породами. В одном из изученных блоков суммарная мощность образований яруса составляет не более 1500—2000 м. В низах разрезов преобладают вулканогенные породы среднего и основного состава, которые перекрываются толщей кислых пирокластических и эффузивных пород с большим количеством субвулканических интрузий и экструзий аналогичного состава. Выше залегает осадочно-вулканогенная толща, переходящая кверху в свиту красноцветных песчаников и алевролитов. Обращает на себя внимание полное отсутствие проявлений интрузивной деятельности на ранней и средней стадиях развития блока. В отличие от предыдущих типов интенсивная интрузивная деятельность не проявилась и после эффузивно-субвулканической фазы поздней стадии, за исключением даек диоритовых и диабазовых порфиритов. Залегая на интенсивно метаморфизованном складчатом основании, породы верхнего структурного яруса слагают пологие брахискладки, рассеченные многочисленными разломами самых разных направлений. По сравнению с блоками первых трех типов густота сети тектонических трещин здесь значительно больше, однако амплитуды

перемещений по отдельным разломам не превышают первых сотен метров в нижних частях разрезов отложений верхнего структурного яруса и первых десятков метров в верхних частях. По плоскостям сместителей тектонических трещин развивается дорудная тектоническая глина, вследствие чего многие из них оказывали экранирующее влияние при движении рудообразующих растворов.

Урано-молибденовые месторождения и отдельные рудные залежи располагаются в нижней части разреза вулканогенных образований и исключительно отчетливо контролируются горизонтами благоприятных для рудоотложения пирокластических пород кислого состава. Есть основания предполагать, что размещение рудных полей и отдельных месторождений определяется положением и морфологическими особенностями субвулканических интрузий кварцевых порфиров или структурами древних вулканических аппаратов, отражающих распределение долгоживущих разломов в породах складчатого основания.

Рудоносные блоки пятого типа также характеризуются предельно сокращенным разрезом отложений геосинклинального структурного этажа. Образования нижних и средних ярусов в разрезах этих блоков практически отсутствуют, за исключением некоторых гранитоидных интрузий, для которых можно предполагать, что они внедрились в период ранней или средней стадии геосинклинального развития блока. Среди пород, слагающих верхний структурный ярус, преобладают кислые эффузивы, пирокласты и туфогенные отложения. Мощности этих пород не превышают 1000—1200 м. Среди них встречаются субвулканические тела и более поздние дайки регионального распространения. Эффузивно-пирокластические породы и связанные с ними субвулканические интрузивы образуют единый магматический комплекс, весьма типичный для завершающих стадий развития подвижных поясов.

Бедущую роль в структурах рудоносных блоков играют круто- и пологопадающие разрывы, а также кольцевые сбросы. Для крутопадающих разломов характерны суммарные амплитуды перемещения до нескольких сотен метров и длительный период их развития. Пологопадающие разрывы развиваются вблизи нековых участков или вокруг субвулканических тел в прослоях осадочно-вулканогенных пород. Кольцевые сбросы, заложенные в период вулканической деятельности, заполнялись затем экструзивными телами, а позже гидротермальными образованиями.

Урано-молибденовые месторождения в блоках пятого типа располагаются в верхних частях разрезов эффузивных и субвулканических пород, но распределяются по вертикали неравномерно, тяготея к участкам, где рудовмещающие разрывы пересекают благоприятные для рудоотложения горизонты эффузивных или пирокластических пород. Рудовмещающими структурами являются в большинстве случаев зоны мелких слепых, часто кулисообразных трещин, сформированные вблизи древних экструзивов в более молодых эффузивно-пирокластических породах.

Таблица 1

Схема развития геосинклинальных рудоносных блоков различного типа

Этаж и ярус	I тип			II тип			III тип		
	Осадконакопление	Интрузивный магматизм	Рудная минерализация	Осадконакопление	Интрузивный магматизм	Рудная минерализация	Осадконакопление	Интрузивный магматизм	Рудная минерализация
Полуплатформенный структурный этаж	Карбонатно-песчано-сланцевые толщи до 3000 м	—		Песчано-углистые толщи до 2000 м	—		Углисто-глинисто-песчаные толщи до 2000 м	—	
Геосинклинальный структурный этаж	Верхний структурный ярус	Осадочно-пирокластические толщи и кислые эффузивы до 1000 м	Дайки, малые интрузии, гипабиссальные гранитоиды Кислые субвулканические интрузии	Песчано-сланцевые толщи, пирокласты и кислые эффузивы до 3000 м	Дайки, малые интрузии, гипабиссальные гранитные интрузии Кислые субвулканические интрузии	●	Эффузивно-пирокластические и песчано-глинистые толщи до 5000 м	Дайки, малые интрузии Субвулканические интрузии кислые	●
	Средний структурный ярус	Эффузивно-песчано-глинистые толщи 500—1000 м	Граниты Гранодиориты	Песчано-сланцевые и эффузивные толщи 1000—3000 м	Гранитоиды Трещинные интрузии повышенной основности	●	Песчано-глинистые и эффузивные до 3000 м	Гранитоидные интрузии	
	Нижний структурный ярус	Вулканогенно-осадочные толщи 3000—5000 м	Гранитоиды повышенной основности Интрузии габброидного состава	● Осадочно-вулканогенные толщи до 500 м	Гранитоиды		—	—	
	Складчатое основание	Метаморфизованные толщи		Метаморфизованные толщи			Метаморфизованные толщи		

Полуплатформенный структурный этаж		IV тип			V тип.		
		Песчано-карбонато-глинистые до 2000 м	—		(?)	—	
Геосинклинальный структурный этаж	Верхний структурный ярус	Песчано-глинистые толщи, пирокласты и кислые эффузивы 1000—1500 м	Дайки Кислые субвулканические интрузии	●	Песчано-глинистые толщи, пирокласты и кислые эффузивы до 1000 м	Дайки, малые интрузии Кислые субвулканические интрузии	●
	Средний структурный ярус	—	—		—	Интрузии гранитоидов (?)	
	Нижний структурный ярус	—	—		—	—	
Складчатое основание		Метаморфизованные толщи	—		Метаморфизованные толщи	—	

Основные особенности рудоносных блоков перечисленных пяти типов приведены в табл. 1.

РУДОКОНТРОЛИРУЮЩЕЕ ЗНАЧЕНИЕ МАГМАТИЗМА, ТЕКТониКИ И СОСТАВА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Для магматизма рудоносных интрагеоантиклинальных блоков наиболее характерны преимущественно кислый состав магматических образований, многофазность процесса и чередование интрузивной, эффузивной и субвулканической форм его проявления. Типичная для ранних и средних стадий интрузивная форма магматизма сменяется в начале поздней стадии эффузивной и субвулканическими формами, а к концу поздней стадии снова проявляются многофазные процессы магматизма в формах гипабиссальных интрузий, малых интрузий и даек.

Ранние интрузии геоантиклинальных блоков обладают обычно повышенной основностью, при этом чем выше мобильность блока на определенной стадии его развития, тем более основным составом отличаются синхронные этой стадии интрузивные породы. Последующие фазы интрузивного магматизма характеризуются понижением основности пород, так что первый период интрузивной деятельности завершается обычно внедрением нормальных гранитов.

В период эффузивного и субвулканического магматизма также наблюдается эволюция состава изверженных пород. Для ранних фаз этого периода характерны вулканические продукты основного и среднего составов, которые сменяются во времени лавами, лавобрекчиями, туфолавами, туфоагломератами, а также экструзиями и субвулканическими интрузиями кислого состава.

В завершающий период интрузивной деятельности для гипабиссальных интрузий, малых интрузий и различных даек также наблюдается общая тенденция к изменению их состава от основных интрузий типа габбродиоритов до нормально-кислых, часто аляскитовых гранитов и далее до гранитоидов субщелочного состава.

Исследованиями Ф. И. Вольфсона, И. П. Кушнарева и др. [2] установлено, что по мере развития гранитоидного магматизма в продуктах более поздних магматических фаз наблюдается последовательное увеличение количества урана, молибдена, циркония, бериллия, иттрия и некоторых других элементов. Особенно высоким содержанием этих элементов характеризуются наиболее молодые гипабиссальные интрузии гранитов и малые интрузии субщелочных пород. Повышенные концентрации этих же элементов устанавливаются и в ореолах гидротермально измененных пород на месторождениях урано-молибденовой рудной формации, а также в урановых смолках, флюоритах и других минералах из этих месторождений. По мнению авторов, геохимическая родственность перечисленных образований позволяет предполагать и генетические связи между ними.

Особое место среди магматических продуктов рудоносных блоков занимают наиболее поздние и самые близкие по возрасту к оруденению дайки диабазов, лампрофиров, диабазовых и диоритовых порфиритов. Часто они образуют регионально развитые поясы, но не обнаруживают никаких признаков геохимического родства со всеми предыдущими магматическими породами. Появление этих даек, представляющих собой продукты уже иного магматического очага, знаменует собой переход к качественно новому геотектоническому этапу развития складчатого пояса, который выделяется как полуплатформенный этап [1].

Возрастные взаимоотношения гидротермальных урано-молибденовых образований с изверженными породами ранних магматических фаз не вызывают сомнений, поскольку они отчетливо пересекают гранитоидные интрузивы и следующие за ними многофазные эфузивно-субвулканические и экструзивные породы. Однако на многих месторождениях не удается наблюдать пересечений рудными прожилками более поздних малых интрузивов и даек, которые, располагаясь в участках развития интенсивного оруденения, часто остаются безрудными. Иногда прожилки урановой смолки, расположенные во вмещающих породах, резко обрываются при соприкосновении с дайками диабазов и как бы срезаются ими. Подобные соотношения рудных тел и даек позволяют некоторым исследователям высказывать мнение о послерудном возрасте даек и предполагать непосредственную генетическую связь урано-молибденового оруденения с рудовмещающими субвулканическими интрузиями. Однако это мнение не подтверждается фактическими данными, так как при тщательном наблюдении обнаруживаются прямые пересечения смолковыми прожилками даек диабазов и других дайковых пород. При этом чем интенсивнее гидротермальные изменения даек, тем чаще в них обнаруживается прожилковое урановое оруденение.

Микроскопическое изучение шлифов показывает, что урановая смолка в виде тонких прожилков часто следует всем изгибам контактов диабазовых даек со вмещающими породами. По данным Б. П. Власова [1], выделения урановой смолки в диабазах имеют форму полусфер со сферическими поверхностями, обращенными в сторону диабаза, или образуют в них цепочки, состоящие из мелких сферических включений. Часто в диабазах встречаются многочисленные карбонатные прожилки, пересекающие скопления урановой смолки и ассоциирующих с ней сульфидов. В тех случаях, когда рудоносные прожилки не соприкасаются непосредственно с дайками диабазов, но образуют штокверковые тела, расположенные по обе стороны от них, рудовмещающие трещины в висячих боках даек прилегают к последайковым тектоническим швам, а рудные тела вытягиваются параллельно контактам с дайками. Случаи экранирования урано-молибденового оруденения крутопадающими и особенно пологопадающими дайками диабазов отмечались многими исследователями как в отечественной, так и в иностранной литературе.

На последайковый возраст урано-молибденового оруденения указывает также гидротермальный метаморфизм (березитизация) вмещающих оруденение пород, в том числе и наиболее молодых даек диабазов, диабазовых порфиритов и лампрофиров. Дорудный возраст гидротермальной березитизации подтверждается многочисленными пересечениями березитизированных пород, кварцево-молибденовыми, кварцево-настуран-сульфидными и карбонатно-сульфидными прожилками и жилами.

Все сказанное позволяет утверждать, что урано-молибденовое оруденение не имеет непосредственной генетической связи с жерловыми фациями кислых эффузивов и отдельно от процессов наземного вулканизма значительным промежутком времени. Образование урано-молибденовых месторождений происходило не только позже завершения вулканической деятельности, но и после формирования наиболее молодых даек среднего и основного состава. Это мнение подтверждается и определениями абсолютного возраста руд, даек и субвулканических интрузивов. По данным Г. Д. Гладышева [1], в одном из ураноносных районов дайки кварцевых порфиров по меньшей мере на 30 млн. лет моложе эффузивных образований, выполняющих жерла древних вулканических аппаратов, а завершающие магматическую деятельность дайки диабазов моложе вулканических пород на 40—50 млн. лет; урановое оруденение еще моложе (по крайней мере на 10 млн. лет по сравнению с возрастом диабазовых даек).

Таким образом, несмотря на то что урано-молибденовое оруденение часто располагается непосредственно в кислых эффузивах или в субвулканических породах, его нельзя генетически связывать с процессами древнего вулканизма. От вулканической и экструзивной деятельности рудоотложение оторвано по крайней мере на один — полтора геологических периода, а его пространственная связь с жерловыми фациями или с древними вулканическими аппаратами является следствием общности путей проникновения тех и других в верхние части земной коры.

В пространственном размещении магматических пород, рудных полей и месторождений внутри геоантиклинальных блоков ведущая роль принадлежит разломам глубокого заложения и длительного развития. Часть из них (обычно «продольные» разломы) закладывается еще перед началом геосинклинального тектоно-магматического цикла, а более мелкие, поперечные разломы — в среднюю стадию развития блока. Наиболее отчетливо долгоживущие разломы проявлены в породах складчатого (кристаллического) основания и несколько хуже в образованиях нижнего и среднего структурных ярусов. В породах верхних ярусов они проявлены неотчетливо — в виде серий сближенных трещин, залеченных поздними и субвулканическими телами, дайками и гидротермальными образованиями.

Большинство рудных полей и месторождений урано-молибденовой формации тяготеет к крестообразным структурам пересечения

поперечных разломов. В блоках второго и третьего типов роль разломов обоих направлений примерно одинакова и крестообразные структуры проявляются наиболее отчетливо. В блоках четвертого и пятого, а иногда и второго или третьего типов кроме крестообразных разломов важную роль в размещении магматических пород и рудных месторождений приобретают кольцевые разломы. Глубинные разломы различных направлений и кольцевые разломы определяют контуры остаточных депрессий и оказывают влияние на размещение выполняющих эти депрессии эффузивных образований.

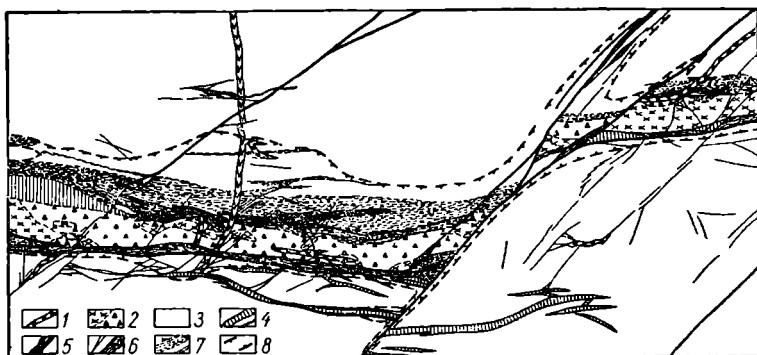


Рис. 1. Схема локализации оруденения в зоне разломов (план, по Б. П. Власову):

1 — дайки андезитовых порфиров; 2 — фельзиты и эруптивные брекчи; 3 — граниты; 4 — кварцево-пиритовые жилы; 5 — участки развития урановой минерализации; 6 — тектонические нарушения; 7 — милониты гранитов; 8 — контур безмилонитизации.

Развитие локальных рудовмещающих структур тесно связано с более крупными региональными разрывами и различается в зависимости от их положения в структурах этажей и ярусов.

При расположении рудовмещающих структур в кристаллическом основании или в образованиях нижнего структурного яруса они характеризуются исключительно сложным внутренним строением — зонами милонитизации, пронизанными сериями жильных интрузивных пород, корневыми частями более молодых субвулканических тел, эруптивными брекчиями, а также дайками диоритовых и диабазовых порфиров. По данным Б. П. Власова [1], рудные тела, залегающие в образованиях нижнего структурного яруса, локализуются в эндоконтактовых частях крупных интрузивных массивов. Рудовмещающие разломы имеют крутые падения и состоят из нескольких милонитизированных субпараллельных зон. Рудные тела располагаются в эруптивных брекчиях или в непосредственной близости от них (рис. 1). С глубиной наблюдается сокращение площадей эруптивных брекчий и уменьшение количества и размеров обломков по отношению к цементирующей массе. Главные тектонические швы представлены зонами интенсивно раздробленных, иногда развальцован-

ных пород с многочисленными прослоями тектонической глинки трения. Кроме главных тектонических швов в пределах зон разломов встречаются другие субпараллельные швы, расположенные кулисообразно в их висячих боках, и большое число швов иной ориентировки. По условиям и времени образования они разделяются на две группы: оперяющие трещины, возникшие на ранних этапах формирования разломов, и более поздние, поперечные, тектонические швы.

Участки интенсивно трещиноватых пород, вытянутые вдоль зон рудовмещающих разломов, являлись основными участками локализации урано-молибденового оруденения. Урановые руды в них имеют прожилково-вкрапленные текстуры и образуют залежи различных размеров, расположенные в зонах наиболее интенсивно березитизированных пород, которые по своим физико-механическим свойствам, в частности по проницаемости и пористости, наиболее благоприятны для рудоотложения. Морфологические особенности рудных тел и их положение в структурах месторождений определяются главным образом строением мелких зон трещиноватости в пределах крупных разломов и наличием молодых секущих нарушений. Среди них чаще всего встречаются рудные тела в лежащих боках разломов, рудные тела в зонах крупных разломов между главными тектоническими швами и рудные тела в поперечных тектонических трещинах, прилегающих к основным разломам со стороны лежащих боков.

При расположении месторождений в основаниях верхних структурных ярусов или в верхних частях средних ярусов оруденение размещается внутри субвулканических интрузивов или в породах жерловых фаций, выполняющих структуры древних вулканических аппаратов. Непосредственно рудовмещающими в этих случаях являются прототектонические трещины отдельности или пологие межформационные разрывы, реже крутопадающие трещины, подновленные в процессе перемещений по крупным разломам. Положение и форма рудных тел определяются конфигурацией контактов субвулканических интрузивов или некковых тел. Руды характеризуются брекчиевыми текстурами, которые развиты не только на верхних горизонтах месторождений, но и прослеживаются на значительные глубины. Влияние физико-механических свойств вмещающих пород на формирование рудных скоплений в этих случаях достаточно отчетливо не проявляется.

По данным Н. П. Лаверова [1], рудные тела имеют штокверковое строение (рис. 2 и 3). Наиболее крупные из них, представленные сложными штокверками, располагаются в небольших интрузивах, выполняющих зоны крупных долгоживущих разломов. В этих случаях форма рудных штокверков определяется формой интрузивов. Более мелкие рудные тела в корневых частях субвулканических интрузивов представляют собой линейнотрещинные зоны штокверкового строения. Рудовмещающие структуры, ограниченные тектоническими плоскостями с глинками трения, образуют зоны дробления,

в которых рудные минералы выполняют мелкие прожилки и гнезда в трещинах отрыва, участках пересечения отдельных трещин, а также в местах их сочленения и изгиба. На верхних горизонтах рудные тела имеют, как правило, значительную мощность, хотя и характеризуются весьма неравномерным распределением оруденения. На нижних горизонтах они переходят в более компактные оруденелые трещинно-жилвные зоны.

Отдельный тип представляют собой рудные тела в пологих тектонических зонах, которые отличаются многоярусным строением. В плане они располагаются по периферии сложных экструзивных тел кластолав, а в разрезе — на участках выполаживания их контактов.

Урано-молибденовые месторождения, залегающие в эффузивно-пирокластических образованиях верхнего структурного яруса, распределяются по разрезу этих отложений крайне неравномерно. Основные рудные концентрации сосредоточены только на тех участках, где рудоконтролирующие разрывы пересекают благоприятные для рудоотложения горизонты слоистых эффузивных или пирокластических пород.

Среди них выделяются пирокластические выбросы, спекшиеся туфы, слабоперемытые вулканогенно-осадочные отложения, лавовые покровы, послойные инъекции и экструзивные образования, слагающие жерла вулканов. Рудные тела представлены сериями сближенных крутопадающих жил сложного строения, которые в плане и в разрезе располагаются кулисообразно и в основном параллельно друг другу, или же густой сетью рудных прожилков и вкраплений. Часто рудная минерализация тяготеет к поясам поздних даек, более ранним экструзивным телам фельзитов или кварцевых порфиров, а также к зонам широко проявленных гидротермальных (фумарольно-сульфатарных) изменений вмещающих пород.

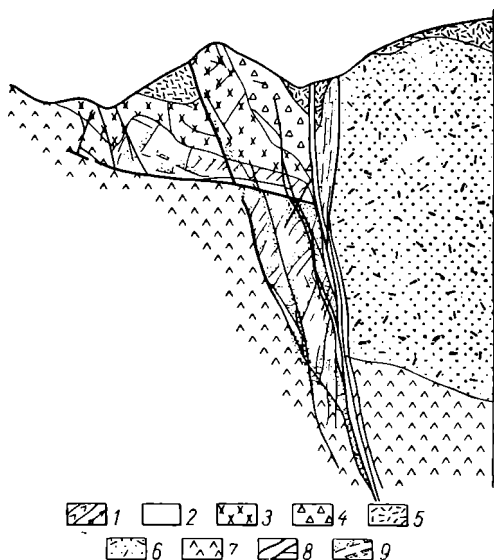


Рис. 2. Схема штокверкового месторождения, приуроченного к многофазному субвулканическому интрузиву (разрез, по Б. Л. Рыбалову и Н. П. Лаверову):

1 — дайки диабазов и лампрофиров; 2 — 4 — породы интрузива; 2 — граносиенито-порфиры; 3 — липариты; 4 — кластолавы и лавобрекчии липаритов; 5 — псаммитовые туфы кислых пород; 6 — туфогенные песчаники, аргиллиты; 7 — андезиты, дациты, их туфы; 8 — крупные разрывы и мелкие трещины; 9 — рудные тела.

Жилообразные рудные тела проявляют отчетливую пространственную приуроченность к скрытым неккам и дайкам фельзитов, заполняющих жерловины палеовулканов (рис. 4). Часто эти образования не обнажаются на дневной поверхности, и тогда рудные тела располагаются несколько выше их, являясь структурным продолжением дайковых тел и некков по восстанию. Однако как серии рудных жил, так и прожилково-вкрапленное оруденение располагаются

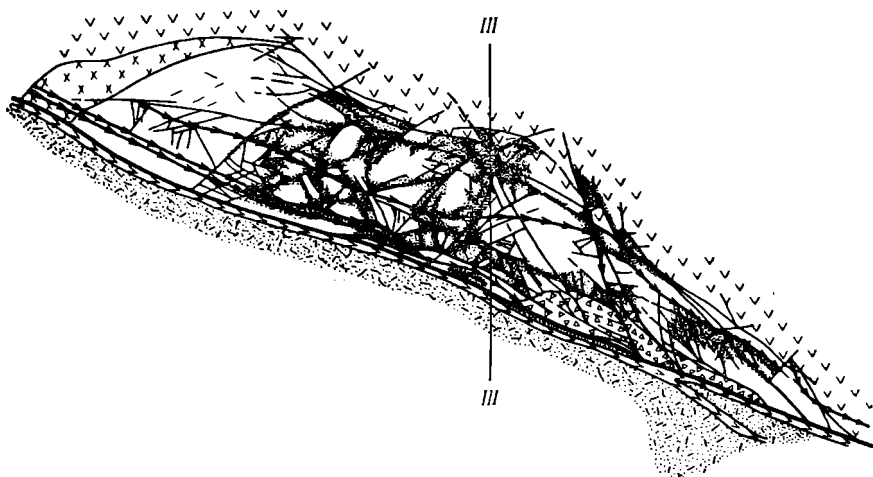


Рис. 3. Схематизированный план штокверкового месторождения (условные обозначения см. на рис. 2; III—III— линия разреза, изображенного на рис. 2).

только в литологически благоприятных горизонтах вмещающих пород. По данным Г. Д. Гладышева [1], на одном из подобных месторождений урано-молибденовое оруденение размещается только в пирокластических отложениях, в то время как в массивных сферолит-порфирах, эффузивно-осадочных породах и в конгломератах с дацитовым цементом наблюдается лишь непромышленная рудная минерализация. В породах различного состава существенно различается внутреннее строение жильных зон. В брекчиях, в кластолавах кварцевых порфиров и в туфах рудные трещины образуют сложнопостроенные линейные штокверки, в которых вертикальные границы отдельных рудных прожилков практически совпадают с контактами этих пород. Переходя в подстилающие или перекрывающие их сферолит-порфиры, игнимбриты, флюидальные кварцевые порфиры или осадочные образования, большая часть прожилков выклинивается, а ширина зоны и интенсивность гидротермального изменения вмещающих пород заметно уменьшаются.

На других месторождениях встречается и широкоразвитое вкрапленное оруденение, приуроченное к горизонтам сфероидальных фельзитов и спекшихся туфов кислого состава.

Как показали специальные исследования, наиболее благоприятными для рудоотложения являются породы, имеющие большую эффективную и истинную пористость, высокую проницаемость и пониженную прочность на сжатие. По данным Г. Д. Гладышева и Н. П. Лаверова [1], безрудные интрузивные кварцевые порфиры имеют весьма незначительные пористость (0,6—3,5%) и проницаемость (около $1 \cdot 10^{-4}$ *мдарси*) при высокой прочности на сжатие

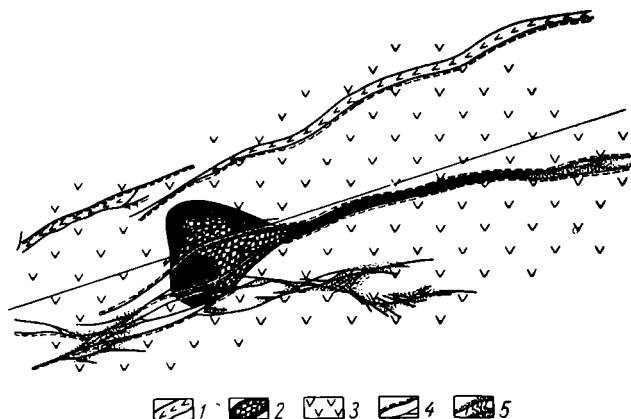


Рис. 4. Схематизированный план рудной жильной зоны, тяготеющей к экструзиву (по Н. П. Лаверову):

1—кварцевые порфиры; 2—фельзиты (породы экструзива); 3—кластолавы кварцевых порфиров; 4—тектонические швы и трещины; 5—рудные жилы и сопровождающие их альбитизированные породы.

(2890—4370 кГ/см^2). Покровные кварцевые порфиры разных текстур существенно отличаются по своим физико-механическим свойствам. Их пористость изменяется от 1,9 до 14,5%, а прочность — от 1750 до 2570 кГ/см^2 . Рудовмещающими являются серицитизированные, каолинизированные и пиритизированные разности кварцевых порфиров, эффективная прочность которых достигает 15% при средней прочности на сжатие около 1280 кГ/см^2 . Наиболее измененные туфы и туфобрекчии, вмещающие основное оруденение, имеют исключительно высокую эффективную пористость (19—21%) при прочности 1100 кГ/см^2 и проницаемости $5 \cdot 10^{-4}$ *мдарси*.

На месторождениях, залегающих в образованиях верхних структурных ярусов, заметное повышение пористости и проницаемости пород связано с проявлениями фумарольно-сульфатарной деятельности, что в известной мере объясняет преимущественную локализацию рудных залежей в интенсивно осветленных туфах, туфобрекчиях, эруптивных брекчиях, спекшихся туфах и некоторых других разновидностях эффузивно-пирокластических пород. Не затронутые фумарольно-сульфатарными изменениями массивные и мелкопори-

стые породы (фельзиты, кварцевые порфиры, сферолит-порфиры и пр.) обычно не вмещают промышленноценного оруденения.

Не исключено также, что преимущественная приуроченность рудных концентраций к измененным породам, в особенности к серицитизированным и каолинизированным разностям, может быть связана и с их благоприятными для рудоотложения химическими свойствами.

СТАДИЙНОСТЬ ПРОЦЕССА РУДООБРАЗОВАНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД И АССОЦИАЦИИ НАСТУРАНА

Специфической особенностью руд урано-молибденовых месторождений является тесная ассоциация настурана с сульфидами молибдена, преимущественно с их скрытокристаллическими рентгеноаморфными разностями: микрочешуйчатым и колломорфным

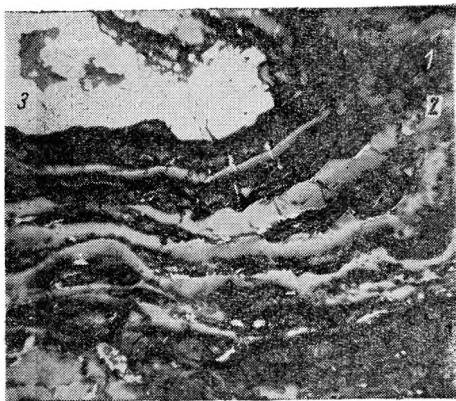


Рис. 5. Чередование полос настурана и тонкочешуйчатого молибденита в прожилке (шлиф полированный, $\times 90$ (фото Г. А. Тананаевой):

1 — настуран; 2 — молибденит; 3 — пирит.

молибденитом, иордизитом и фемолитом (рис. 5). Кроме сульфидов молибдена в рудах различных месторождений урано-молибденовой формации присутствуют дисульфиды железа (пирит, реже марказит и бравоит), галенит, сфалерит, блеклые руды и некоторые другие сульфиды. Среди жильных минералов преобладают кварц, серицит и различные карбонаты.

За редким исключением, формирование урано-молибденовых месторождений происходит в три последовательные стадии гидротермального процесса: кварцево-карбонатно-сульфидную, молибдено-настуран-сульфидную и барито-флюорито-карбонатную.

В первую, кварцево-карбонатно-сульфидную, стадию образуются ранние кварцевые, реже кварцево-карбонатные или карбонатные жилы и прожилки. На месторождениях, залегающих в породах кристаллического основания или нижнего структурного яруса, преобладают существенно кварцевые жилы, часто значительной мощности, в которых главным рудным минералом является пирит. Иногда к нему добавляется в небольших количествах молибденит, темный сфалерит, магнетит и самородное золото. Формирование кварцево-сульфидных жил сопровождается процессами метасома-

тического замещения вмещающих пород, выносом из них щелочей и глинозема и привносом серы и некоторых тяжелых металлов.

На месторождениях, залегающих среди субвулканических тел в основании верхних или в верхах средних структурных ярусов, жилы и прожилки первой стадии отличаются анкерито-сульфидным составом, характеризуются небольшой мощностью; длина их составляет несколько метров. Из рудных минералов в их составе преобладает темный сфалерит, пирит, арсенопирит и иногда другие сульфиды. Зальбанды прожилков оторочены гребенчатым кварцем, а их центральные части выполнены анкеритом и параанкеритом. Иногда в составе прожилков преобладает кварц с заметным количеством турмалина, биотита и арсенопирита.

Образования следующей молибдено-настурано-сульфидной стадии отчетливо пересекают ранее сформированные кварцево-карбонато-сульфидные прожилки.

На месторождениях, залегающих в породах нижнего структурного яруса, настурановые прожилки редко превышают несколько миллиметров и лишь иногда достигают нескольких сантиметров. Они группируются в серии, образуя штокверковые зоны, или слагают рудные брекчии и микробрекчии, в которых обломки кварцево-сульфидных жил сцементированы молибденито-настурановым агрегатом.

Настуран нескольких генераций обычно находится в тесном контакте с сульфидами молибдена и кварцем. Настуран первой генерации в ассоциации с тонкокристаллическим сульфидом молибдена имеет небольшое распространение и образует чрезвычайно мелкие выделения. Настуран второй генерации образует крупные выделения, отличается более высокой отражательной способностью и также содержит вкрапленность сульфидов молибдена.

Сульфиды молибдена представлены скрытокристаллическими рентгеноаморфными и реже раскристаллизованными разновидностями. По агрегатному состоянию и физическим свойствам Г. А. Тананаева [1] выделяет землистую, плотную скрытокристаллическую и мелкочешуйчатую разновидности сульфида молибдена.

Землистый иордизит содержит 15—45% молибдена и 1—5% урана. На дебаграммах устанавливаются слабые расплывчатые линии урановой смолки, пирита, реже кварца и глинистых минералов. Линии, соответствующие молибдениту, обычно отсутствуют.

Плотный скрытокристаллический иордизит также рентгеноаморфен. В отраженном свете он отличается от обычного молибденита пониженной отражательной способностью, коричневым оттенком и изотропностью.

Тонкочешуйчатый молибденит дает четкую дебаграмму и по оптическим свойствам не отличается от обычного молибденита. В его агрегатах встречаются мелкие почковидные выделения настурана (рис. 6), причем с увеличением размеров выделений молибденита увеличиваются также и размеры ассоциирующегося с ним настурана. По минеральному составу среди гидротермальных образований,

содержащих настуран и молибденит, выделяются иордизито-смолк-
вые прожилки и кварцево-смолк-
вые прожилки с пиритом и
марказитом. Первые отличаются простым составом и имеют явно под-
чиненное значение. Кварцево-настурановые прожилки распростра-
нены более широко. В ассоциации с настураном преобладает мелко-
зернистый (до скрытокристаллического) кварц. Настуран обычно
выделяется в зальбандах прожилков, реже в их центральных частях.

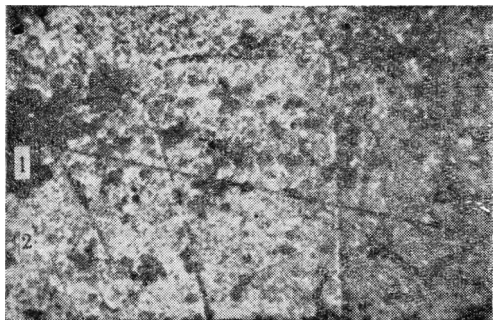


Рис. 6. Сферические включения настура-
на (1) в мелкочешуйчатом молибдените (2)
(шлиф полированный; $\times 700$; снято с иммер-
сий; фото Г. А. Тананаевой).

Кроме кварца в этих про-
жилках встречаются: пи-
рит, марказит, местами
сфалерит и галенит.

При наложении молиб-
денито-настурановых про-
жилков на ранее сфор-
мировавшиеся сульфиды
последние подвергаются за-
мещению другими минера-
лами, в том числе и насту-
раном.

На урано-молибденовых
месторождениях, залегаю-
щих в основаниях верхних
или в верхах средних
структурных ярусов, руд-
ные образования молибде-

но-настурано-сульфидной стадии часто представлены тремя пара-
генетическими ассоциациями настурана: ранней иордизито-смолк-
вой, сульфидно-настурановой и поздней карбонатно-настурановой.

По данным И. В. Мельникова [1], ранняя иордизито-настурано-
вая ассоциация включает в себя гребенчатый кварц, урановую смол-
ку первой генерации, иордизит, мелкозернистый кварц второй ге-
нерации и серицит. Прожилки и гнезда сульфидно-настурановой
ассоциации сложены настураном второй генерации с блеклыми руда-
ми, бурнонитом и галенитом. Поздняя карбонатно-настурановая ас-
социация состоит из настурана третьей генерации, клейофана, га-
ленита, халькопирита, хлорита и кальцита.

Настуран первой генерации имеет сложные взаимоотношения
с криптокристаллическим молибденитом. В нижних частях рудных
тел оба минерала обычно слагают совместные колломорфные обра-
зования. Под микроскопом наблюдается чередование полос крипто-
кристаллического молибденита и настурана или вкрапленность на-
стурана в молибдените. В верхних частях рудных тел криптокристал-
лический молибденит, как правило, отсутствует и наблюдается лишь
чешуйчатый молибденит, образующий тонкие агрегативные смеси
с настураном, причем чешуйки молибденита всегда находятся между
почками настурана или заполняют трещинки в них.

Настуран второй генерации выделяется в виде коркообразных
сферических сростков или в виде отдельных сферокристаллов. Иног-

да он образует радиально-лучистые агрегаты, состоящие из игольчатых выделений.

Настуран третьей генерации обычно образует изолированные мелкие округлые выделения, иногда срастающиеся в единый агрегат с галенитом и клейофаном. Диаметр выделений настурана третьей генерации составляет 0,003—0,005 мм. Сульфид молибдена первой генерации представлен криптокристаллическим или чешуйчатым молибденитом (рис. 7). Отражательная способность криптокри-

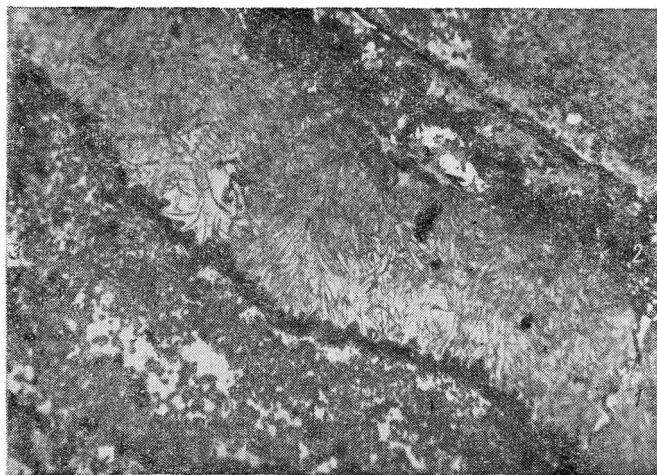


Рис. 7. Криптокристаллический молибденит и спутановолокнистые агрегаты настурана (волосовидные образования и сплошные поля темно-серого цвета; $\times 165$; николи параллельны; фото И. В. Мельникова):

1 — молибденит; 2 — настуран; 3 — вкрапленность молибденита.

сталлического молибденита заметно ниже, чем у нормально раскристаллизованного. Двухотражение его очень слабое, анизотропия также выражена значительно слабее, чем у нормально раскристаллизованного молибденита. Рентгеновский анализ обычно показывает его рентгеноаморфность.

Молибденит второй генерации образует отдельные чешуйки размером до 0,005 мм в длину. Отражательная способность его близка к стандартной (14—30%). Он резко анизотропен, с цветными эффектами в голубых и розовых тонах вблизи положения угасания. При переходе прожилков, сложенных минералами иордизито-настурановой ассоциации, из пород кислого в породы среднего или основного состава ассоциации не происходит. Однако при пересечении контакта аналогичных пород прожилками сульфидно-настурановой и карбонатно-настурановой ассоциаций в них заметно увеличивается содержание кальцита и полностью исчезает настуран в тех

участках прожилков, которые залегают в основных или средних породах.

В пространственном распределении описываемых ассоциаций настурана также устанавливаются некоторые закономерности. В верхних и средних частях рудных тел образования иордизито-настурановой ассоциации распространены главным образом вблизи крупных разрывов, а образования более поздних — сульфидно-настурановой и карбонатно-настурановой — ассоциаций удалены

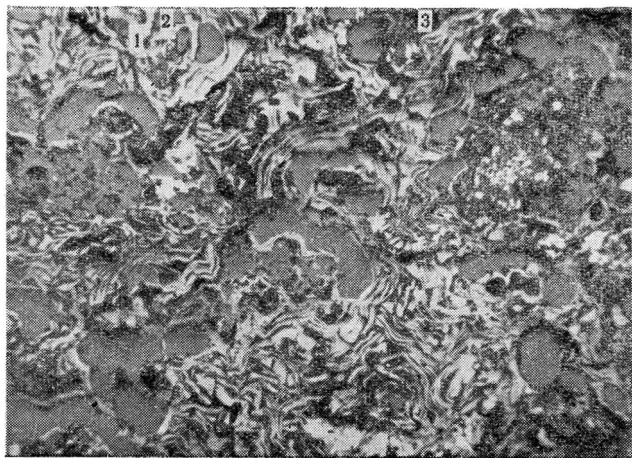


Рис. 8. Листочки молибденита вокруг выделений настурана (полированный шлиф; $\times 85$; фото Г. Д. Гладышева):
1 — молибденит; 2 — настуран; 3 — нерудные минералы.

от них, но развиты значительно шире. В нижних частях рудных тел, в линейновытянутых рудных зонах, все три ассоциации пространственно совмещены. В некоторых месторождениях образования сульфидно-настурановой и карбонатно-настурановой ассоциаций имеют более ограниченное распространение на глубину по сравнению с образованиями иордизито-настурановой ассоциации.

На урано-молибденовых месторождениях, залегающих среди эффузивно-пирокластических пород верхнего структурного яруса, образованиями настурано-сульфидной стадии слагаются многочисленнные рудные жилы или прожилково-вкрапленные рудные залежи. Для жильных месторождений, по данным Г. Д. Гладышева [1], характерны два типа рудных жил: с незначительным и большим содержанием сульфидов.

Рудные жилы с незначительным содержанием сульфидов типичны для верхних и средних частей рудных тел, в то время как жилы с большим количеством сульфидов развиты преимущественно в их нижних частях. Обильное развитие молибденита особенно характерно для глубоких горизонтов месторождений (рис. 8).

Минеральный состав жил первой группы сравнительно прост. Главным рудным минералом в них является настуран, в подчиненном количестве развит галенит и еще менее пирит, сфалерит, халькопирит. Жильная масса представлена раздробленной и гидротермально измененной вмещающей породой, в меньшей мере серицитом, кальцитом, хлоритом и кварцем.

Жилы настурана с большим содержанием сульфидов сложены теми же минералами, что и жилы предыдущей группы, однако количественные соотношения между настураном и сульфидами в них совершенно другие. Кроме настурана значение главных рудных минералов приобретают молибденит, галенит и реже блеклые руды, а остальные сульфиды присутствуют в явно подчиненных количествах. Иными здесь оказываются и взаимоотношения настурана с сульфидами. Если в жилах первой группы настуран в виде крупных почек всегда отлагается первым, а сульфиды размещаются в межпочечном пространстве или по трещинкам настурана, то в жилах второй группы появляется настуран более ранней генерации, образующий тесные взаимопрорастания с сульфидами и сульфосолями.

В месторождениях прожилково-вкрапленного типа среди сульфидно-настурановых прожилков выделяются более ранние настурано-галенито-пиритовые и более поздние фемолито-халькопиритотенантитовые прожилки и вкрапления. При этом фемолит, выполняя мелкие трещины в настуране первой генерации, пересекается мелкими прожилками настурана второй генерации и тесно ассоциирует с пиритом и сфалеритом. По наблюдениям К. В. Скворцовой и др. [10], в участках замещения другими минералами фемолит легко теряет свой блеск и кристаллическую структуру, распадаясь на агрегат тонкозернистого пирита и иордзита.

Самыми поздними являются образования барито-флюоритокальцитовый стадии, наиболее полно представленные на месторождениях, залегающих в породах нижних и средних, а также в основаниях верхних структурных ярусов. Для месторождений, приуроченных к эффузивно-пирокластическим породам верхнего яруса, проявление этой стадии не типично, поскольку для них вообще характерно меньшее число стадий гидротермального процесса.

В упомянутых выше месторождениях жилы и прожилки этой стадии характеризуются небольшими мощностями и сравнительно небольшими длинами по простиранию (первые десятки метров). Слагаются они в основном нерудными минералами — кальцитом, баритом и флюоритом, среди которых встречаются редкие вкрапления клейофана, галенита, пирита, халькопирита, реже других рудных минералов, в том числе киновари и пираргирита.

Минеральный состав жил и прожилков не постоянен. При приближении к крупным тектоническим разрывам в составе жил увеличивается количество барита и кальцита и заметно уменьшается, вплоть до полного исчезновения, количество хлорита, халькопирита и пирита. По падению жил в их составе уменьшается количество барита и флюорита и возрастает количество кварца, хлорита примерно

при таком же содержании кальцита и сульфидов. В жилах нередко отсутствует флюорит, количество которого заметно падает при переходе жил из пород среднего состава в породы кислого состава, что свидетельствует о зависимости количества флюорита в жилах от содержания в породах окиси кальция.

Прожилки данной стадии нередко пересекают жильные образования анкерито-сульфидной и настурановой стадий. По данным Г. А. Тананасовой [1], в участках пересечения прожилков анкерито-сульфидной стадии, в прожилках и жилах кварцево-барито-флюорито-кальцитовой стадии резко возрастает количество галенита, который интенсивно, вплоть до полных псевдоморфоз, замещает пирит и железистый сфалерит. При пересечении прожилками кварцево-барито-флюорито-кальцитовой стадии настурановых прожилков урановая смолка и молибденит интенсивно корродируются и замещаются флюоритом и кальцитом. При этом вблизи участков замещения в секущих прожилках, в кварце второй генерации, а также в кальците и флюорите появляются мельчайшие округлые выделения настурана, а также концентрически зональные и радиальнолучистые сферолиты молибденита.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Свежие неизменные породы встречаются на месторождениях урано-молибденовой рудной формации крайне редко. В большинстве случаев рудные тела сопровождаются отчетливыми ореолами гидротермально измененных березитизированных пород. Иногда ореолы березитизации развиваются на фоне более ранней фумарольно-сульфатарной аргиллизации, которая проявляется задолго до начала гидротермального рудообразования, еще в процессе вулканической деятельности. Фумарольно-сульфатарные изменения пород типичны только для урано-молибденовых месторождений, залегающих среди кислых эффузивно-пирокластических пород верхнего структурного яруса. Обычно площади фумарольно-сульфатарных изменений тяготеют к системам тектонических трещин, развитых в породах верхнего яруса, над зонами долгоживущих нарушений. Особенно широко эти изменения развиваются в горизонтах вулканогенно-пирокластических пород, обладающих оптимальными пористостью и проницаемостью. Как правило, фумарольно-сульфатарные изменения охватывают широкие площади, далеко уходя за пределы отдельных месторождений.

По описанию Г. Д. Гладышева [1], слабоизмененные породы макроскопически почти не отличимы от неизменных. Однако микроскопически устанавливается, что выделения биотита в них замещаются мусковитом, магнетитом и лейкоксомом, а по основной массе и по вкрапленникам калиевого полевого шпата развивается кальцит. При более сильном изменении появляются признаки обеления пород, сначала в виде отдельных пятен, а затем в виде сплошной белой массы, на фоне которой сохраняются отдельные розовые кри-

сталлики полевых шпатов и прозрачные глазки кварца. Во флюидальных разновидностях эффузивов часто возникают чередующиеся обеленные и не затронутые аргиллизацией полосы. В обеленных породах обычно появляется вкрапленность пирита. При обелении пород полевошпатовая составляющая основной массы замещается тонкозернистыми глинистыми минералами и тонкочешуйчатыми гидрослюдами, а в порфировых выделениях полевых шпатов развиваются гидрослюды и каолинит. В породах, подвергшихся максимальной фумарольно-сульфатной аргиллизацией, незамещенными остаются только кварц и мусковит. В составе аргиллизированных пород по сравнению с неизмененными породами значительно уменьшается содержание окисного железа, а в пиритизированных породах и близких содержаниях суммарного железа увеличивается содержание закисного железа и серы.

Гидротермально измененные породы обычно представлены березитами, а в некоторых случаях по составу близки к гидротермальным аржиллитам.

На урано-молибденовых месторождениях, залегающих в породах складчатого основания или нижнего структурного яруса, рудная минерализация всегда вписывается в ореол березитизированных пород и располагается в участках их максимального изменения. Чаще всего березиты бывают приурочены к зонам крупных долгоживущих разломов, особенно к участкам их пересечения с поперечными тектоническими швами. В плане они представляют собой линзовидные тела, удлинённые в направлении простирания главного разлома.

По данным И. М. Воловиковой [1], в центральных частях разломов, где резко увеличивается трещиноватость и дробленность пород, образуются мономинеральные кварцевые ядра, двуминеральные кварцево-серицитовые или кварцево-пирофиллитовые породы. Внутри ореола березитизации изменения имеют зональное строение. В породах гранитоидного состава во внешней, наиболее удаленной от трещины зоне облик пород почти не изменяется, но под микроскопом видно, что роговая обманка и биотит замещаются хлоритом и анкеритом, а магнетит — пиритом. Во второй зоне микроклин замещается шахматным альбитом, а в третьей зоне альбит почти полностью замещается серицитом. В четвертой зоне хлорит замещается серицитом, почти полностью утрачивается первоначальная структура и образуется кварцево-серицито-анкеритовая порода. В пятой зоне исчезает анкерит и увеличивается количество серицита и кварца. Вблизи трещины, в шестой зоне, исчезает пирит, а иногда около трещин вместо серицита появляется пирофиллит. Породы шестой зоны имеют зеленовато-серый цвет и не содержат реликтов неизмененных разностей, за исключением зерен перекристаллизованного кварца. В седьмой зоне, непосредственно у рудной трещины, развивается метасоматический кварц, заместивший пирофиллит. Мощности зон варьируют в зависимости от степени трещиноватости пород. Наиболее мощными всегда

...аются зоны кварцево-серицито-анкеритовая и кварцево-серицито-пирофиллитовая.

Гидротермальные изменения в фельзитах проявляются в образовании двух постепенно переходящих одна в другую зон: внешней — кварцево-серицито-пирофиллитовой и внутренней — кварцевой. В диабазовых гидротермальных изменениях чаще всего выражаются в серицитизации вкрапленников плагиоклазов и в карбонатизации и хлоритизации основной массы. Значительно реже наблюдается окварцевание основной массы диабазов. Можно считать, что диабазы подвергаются тем же процессам березитизации, интенсивность которых, однако, не достигает максимума, и монокварцевые ядра не образуются. Меньшая степень изменения диабазов связана, по-видимому, с особенностями их состава, а также с весьма слабой степенью их тектонической проработки.

На большинстве месторождений, залегающих в верхах, средних или в основаниях верхних структурных ярусов, наблюдаются сходный состав и зональность березитизированных зон, однако гидротермально измененные породы на этих месторождениях пространственно разобщены с участками развития рудных прожилков. Только в отдельных случаях удается наблюдать отчетливые пересечения березитизированных пород рудными прожилками или прожилками других стадий минерализации, что свидетельствует о значительном разрыве во времени между процессами формирования гидротермально измененных пород и руд.

Гидротермальной березитизации подвергаются все известные на месторождениях разновидности пород, особенно породы среднего состава. Пространственно березитизированные зоны тяготеют к крупным тектоническим нарушениям, с которыми в общем плане связана и прожилковая урано-молибденовая минерализация.

Исследованиями И. В. Мельникова [1] установлено, что вокруг рудных прожилков синхронно с их формированием также происходили аналогичные изменения вмещающих пород, которые проявились в образовании двух групп метасоматических минералов. Более ранней из них является группа — кварц, серицит и глинистые минералы, а более поздней — карбонат, железистый хлорит и альбит.

Появление более ранней группы метасоматических минералов связано с формированием иордизито-настурановой парагенетической ассоциации. Более поздняя группа метасоматических минералов отложилась одновременно с сульфидно-настурановой и карбонатно-настурановой парагенетическими ассоциациями.

Метасоматические минералы в пределах ореола околожилных изменений распределены зонально. Для более ранней группы наблюдается лишь горизонтальная зональность, заключающаяся в развитии кварца и серицита во внутренней и серицита во внешней зонах измененных пород. Метасоматические минералы более поздней группы проявляют элементы не только горизонтальной, но и вертикальной зональности. В верхних частях рудных тел во

внутренней зоне ореола вблизи рудных прожилков развивается кальцит, в средней зоне — кальцит и железистый хлорит, во внешней зоне ореола — альбит. В средних частях рудных тел во внутренней зоне ореола изменения развивается карбонатно-хлоритовый агрегат, в средней зоне происходит альбитизация андезина и во внешней — анкеритизация темноцветных минералов. В нижних частях рудных тел, во внутренней зоне ореола по плагиоклазам, развивается железистый хлорит, в средней зоне наблюдается карбонатно-хлоритовое замещение и в наружной зоне — замещение темноцветных минералов хлоритом.

Изменения химического состава рудовмещающих пород около иордизито-настурановых прожилков и зональное размещение метасоматических минералов показывают, что их отложение сопровождалось частичным выносом из пород щелочных металлов, щелочных земель и привносом в них кремнезема. Образование сульфидно-настурановой и карбонатно-настурановой минеральных ассоциаций происходило на фоне выноса из пород кремнезема и привноса в них щелочей, щелочных земель и углекислоты.

Рудные тела месторождений, залегающих среди эффузивно-пирокластических пород верхнего структурного яруса, также сопровождаются ореолами гидротермального изменения, которые имеют симметрично-зональное строение. Из-за того что околожилльные ореолы развиваются обычно на фоне фумарольно-сульфатных изменений, микроскопически отчетливо выделяется только самая внутренняя зона гидротермальной аргиллизации, а внешние зоны окварцевания и альбитизации не отличимы от них по внешнему облику и могут быть выделены только микроскопически. Однако, несмотря на это, наиболее мощной и наиболее типичной для этой группы месторождений следует считать зону альбитизации, поскольку гидротермальная аргиллизация и окварцевание могут отсутствовать, что особенно часто наблюдается на верхних горизонтах месторождений, и тогда альбитизация вмещающих пород начинается непосредственно от рудных жил.

Внутренняя зона гидротермальной аргиллизации особенно типична для нижних горизонтов месторождений, где она представлена дезинтегрированными рыхлыми породами, которые отчетливо выделяются резкими границами и более светлой окраской (рис. 9). Обычно мощность ее изменяется несколькими десятками сантиметров, причем отчетливая зависимость между мощностью жил и мощностью зон аргиллизации не устанавливается.

Для всех месторождений урано-молибденовой формации, как и для многих других урановых месторождений, весьма характерно окolorудное покраснение вмещающих пород. Размеры ореолов покраснения зависят от мощностей рудных тел и пористости вмещающих пород. По данным Г. Д. Гладышева [1], в породах с высокой эффективной пористостью их ширина достигает десятков метров, а в породах с низкой эффективной пористостью и проницаемостью покраснение исчезает на расстояниях 2—3 м от рудных

С мере приближения к рудным скоплениям интенсивность покраснения постепенно усиливается, и вблизи них породы приобретают густой кирпично-красный цвет.

При микроскопическом изучении установлено, что покрасневшие породы содержат мельчайшие включения гематита, играющие

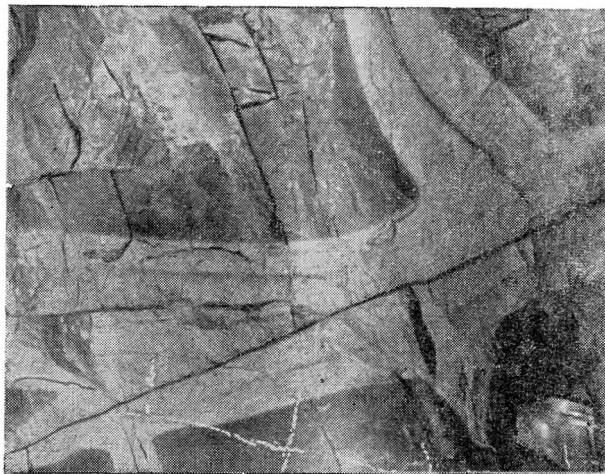


Рис. 9. Гидротермальная аргиллизация пород вокруг рудного прожилка (кровля выработки; масштаб 1:10; фото Г. Д. Гладышева).

роль пигмента. Тончайшие иголки и пластинки этого минерала концентрируются преимущественно в порфировых выделениях полевых шпатов (особенно ортоклаза), значительно меньше в основной массе пород и совершенно отсутствуют во вкрапленниках кварца.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНО-МОЛИБДЕНОВОЙ ФОРМАЦИИ

Накопленные к настоящему времени фактические материалы по геологии гидротермальных урано-молибденовых месторождений позволяют утверждать, что они образуют самостоятельную рудную формацию, занимающую определенное место в истории развития складчатых областей. Эти месторождения характеризуются своеобразной геологической позицией, определенным временем образования, а также специфическими особенностями вещественного состава руд и околожильных изменений.

1. Месторождения урано-молибденовой рудной формации встречаются только в пределах складчатых областей, в блоках с геоантиклинальным тектоническим режимом, для которых типичны про-

явления многофазного гранитоидного магматизма обязательно в интрузивной, эффузивной и субвулканической формах.

Месторождения, расположенные непосредственно в эффузивно-пирокластических породах, контролируются структурами древних вулканических аппаратов, породами жерловых фаций, телами или зонами субвулканических интрузивов и даек. Если же они располагаются в породах нижних структурных ярусов или непосредственно в образованиях складчатого фундамента, значение основных рудоконтролирующих структур приобретают участки сопряжения различных долгоживущих разломов, которыми определяются и пути проникновения эффузивно-субвулканических образований, малых интрузий и даек в верхние части земной коры.

2. Месторождения урано-молибденовой формации моложе всех проявлений магматической деятельности данного тектоно-магматического цикла. Они формируются в начале полуплатформенного периода, т. е. на рубеже качественно нового геотектонического этапа развития складчатого пояса.

3. Основной особенностью минерального состава руд является тесная связь настурана с сульфидами молибдена, главным образом с их скрытокристаллическими рентгено-аморфными разностями: микрочешуйчатым молибденитом, иордизитом и фемолитом.

Для процесса формирования руд характерна многостадийность. В первую стадию происходит ранняя предрудная березитизация вмещающих пород; за ней следует кварцево-карбонатно-сульфидная стадия, главная — молибденито-настурано-сульфидная и поздняя — барито-флюорито-сульфидная стадии. При формировании месторождений на относительно больших глубинах гидротермальные образования всех стадий минерализации размещаются в пределах крупных разломов и пространственно совмещены. На месторождениях, сформированных в пределах меньших глубин, предрудные березиты разорваны в пространстве с образованиями более поздних стадий. В близповерхностных месторождениях наблюдается преимущественное развитие минеральных образований более поздних стадий.

В рудах урано-молибденовых месторождений встречаются три характернейшие парагенетические ассоциации настурана: молибденито- (иордизито)-настурановая, карбонатно-сульфидно-настурановая и кварцево-пирито-настурановая. Первая из них распространена на довольно широком интервале глубин и определяет возможность отнесения данного месторождения к образованиям урано-молибденовой рудной формации. Две другие ассоциации, типичные соответственно для верхних или нижних горизонтов месторождений, позволяют судить о возможных глубинах формирования и эрозионного среза рудных залежей.

Как правило, в глубоко сформированных месторождениях главную роль играет кварцево-пирито-(марказито)-настурановая парагенетическая ассоциация, а иордизито-настурановая имеет подчиненное значение, причем количество иордизита в рудах умень-

шается с глубиной. В месторождениях, сформированных на меньших глубинах, основной и наиболее протяженной по вертикальному размаху парагенетической ассоциацией является иордизито-настурановая. С глубиной она становится единственной промышленно-ценной ассоциацией и в составе ее увеличивается количество иордизита и кварца. В месторождениях, расположенных близко к поверхности, главная роль часто принадлежит карбонатно-сульфидно-настурановой ассоциации, а иордизито-настурановая ассоциация практически отсутствует в верхних частях рудных тел, появляясь только на глубоких горизонтах.

Изучение и анализ вертикальной зональности размещения парагенезисов настурана позволили И. В. Мельникову [1] сделать вывод о том, что для молибденито-настурановой парагенетической ассоциации существует определенная оптимальная глубина формирования — от 800 до 1500 м. Выше этого интервала доминирующее значение приобретает сульфидно-настурановая (или карбонатно-сульфидно-смолоквая), а ниже — кварцево-настурановая парагенетическая ассоциация. Однако закономерности распределения молибдена в рудах урано-молибденовой формации не ограничиваются только оптимальными интервалами глубин, а имеют значительно более сложный характер. Так, на многих месторождениях этого типа наблюдаются элементы горизонтальной зональности, когда по мере удаления от рудоносных разломов закономерно изменяется и вещественный состав руд. Гидротермальные образования молибденито-настуранового состава располагаются в этих случаях вблизи рудоносных разломов, а по мере удаления от них количество молибдена в рудах уменьшается. На значительном удалении от рудоконтролирующих разломов доминирующее значение приобретают безмолибденовые сульфидно-настурановые или карбонатно-сульфидно-настурановые руды.

Изучение геологических условий и анализ глубин эрозионного среза месторождений позволяют считать, что верхние части рудных залежей формировались на глубинах 400—1500 м от земной поверхности периода рудообразования. Наибольшие глубины формирования (1000—1500 м) предполагаются для месторождений, залегающих в породах нижнего структурного яруса или в породах складчатого основания. Несколько меньшие глубины (около 500—1000 м) устанавливаются для месторождений, залегающих в верхах среднего или низа верхнего структурных ярусов, и еще меньшие глубины (порядка 400—500 м) — для месторождений, залегающих в эффузивно-пирокластических образованиях верхнего структурного яруса. Для приведенного интервала глубин, по расчетам И. В. Мельникова [1], внешнее литостатическое давление при формировании месторождений вероятнее всего изменялось в пределах от 100 до 375 атм, а гидростатическое — от 40 до 150 атм. Для суждения о вероятных температурных пределах формирования месторождений упомянутый автор использует экспериментальные данные по синтезу иордизита (верхний предел не выше 250—300° С), данные Перно

по термическому исследованию окислов урана переменного состава (устойчивость до температуры 140°C) и верхнюю температурную границу устойчивости гётита ($165 \pm 15^{\circ}\text{C}$), который иногда встречается в составе некоторых смолковых и парагенетических ассоциаций. На основании этих данных верхняя температурная граница образования руд урано-молибденовой формации принимается им равной 200°C .

Физико-химические особенности гидротермальных растворов, возможные формы переноса урана, а также эволюция состава рудоносных растворов в процессе минералообразования изучались многими исследователями и изложены в цитированной выше коллективной работе [1]. Если возможность совместного нахождения уранило-карбонатных комплексов и сульфид-иона в карбонатных растворах доказаны в настоящее время теоретически и практически, то о переносе и отложении молибдена в месторождениях урано-молибденовой формации еще нет определенного мнения.

Присутствие иордизита — метаколлоидного минерала — в очень тесных сростаниях с мелкозернистым настураном позволяет И. В. Мельникову [1] считать, что при формировании этой ассоциации происходило образование геля сложного состава. Одна часть этого геля (настуран) затем раскристаллизовалась полностью, а другая осталась в виде иордизита, который, как показали экспериментальные данные, образуется при хеомстарении геля $\text{MoS} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Упомянутый автор допускает, что перенос молибдена мог осуществляться в виде тиомолибдатов, поскольку в щелочной среде молибден образует хорошо растворимые молибдаты типа R_2MoO_4 , где R — калий или натрий. Соосадителем, выпадающим из раствора одновременно с MoS_3 или несколько раньше, мог быть FeS (переходящий при раскристаллизации геля $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в пирит) или настуран, который обычно начинает выпадать из раствора несколько раньше иордизита. При этом количество соосажденного молибдена увеличивается в присутствии в растворе гидрокарбоната калия или натрия (как электролита), а соосаждение проходит даже в слабощелочной среде с $\text{pH } 7 \div 7,8$.

Нами перечислены только наиболее общие особенности и условия образования месторождений урано-молибденовой рудной формации. В зависимости от конкретных геологических условий, состава вмещающих пород и типа рудоконтролирующих структур для отдельных рудных полей и месторождений они могут приобретать самые различные индивидуальные черты. Рудоносные блоки могут быть сложены всеми тремя, двумя или только одним структурным ярусом. В связи с этим и урано-молибденовые месторождения в блоках различных типов могут располагаться в образованиях нижнего структурного яруса (или в породах складчатого основания), вблизи границы среднего и верхнего ярусов или в породах верхнего структурного яруса. В каждом из этих случаев особенности тектонической проработки, состава, возраста и условий формирования рудовмещающих пород определяют тип рудоконтролирующих структур.

Геолого-минералогические особенности месторождений урано-

Характеристика блоков и геолого-минералогические особенности месторождений	I тип	II тип
Особенности строения рудоносных блоков	В строении блоков принимают участие образования всех трех структурных ярусов. Мощности образований каждого яруса значительные. В пределах блоков выделяются внутренние геосинклинальные и геосинклинальные зоны. Интрузивный магматизм полный и многофазный на всех стадиях развития блока	Наиболее полно развиты образования среднего и верхнего структурных ярусов. отложения нижнего яруса маломощные. Интрузивный магматизм менее полный, особенно на ранней стадии развития блока
Положение месторождений в разрезе блоков	В породах нижнего структурного яруса или в образованиях складчатого основания	В верхних частях разреза яруса или в низ
Рудоконтролирующие факторы	Месторождения располагаются в участках сопряжения крупных долгоживущих тектонических разрывов	Месторождения располагаются в субвулканических интрузивах, внедрение которых контролировалось структурами пересечения крупных разломов. Часто оруденелыми являются корневые части древних вулканических аппаратов
Влияние вмещающих пород	Оруденение тяготеет к зонам интенсивной березитизации, которые отличаются повышенной пористостью	Влияние вмещающих пород оруденения не уста
Изменение вмещающих пород	Интенсивная предрудная березитизация, пространственно связанная с рудными телами	Заметная предрудная бедных тектонических швов разорванная с ми, вокруг которых цитизации, окварцева гиллизации и карбона

молибденовой формации в рудоносных блоках различного типа

III тип	IV тип	V тип
Хорошо развиты образования среднего и верхнего ярусов. Образований нижнего структурного яруса нет. Интрузивный магматизм проявлен только на средней и поздней стадиях развития блока	Образования нижнего и среднего ярусов полностью отсутствуют. Отложения верхнего яруса отличаются значительной мощностью. Интрузивный магматизм на всех стадиях развития блока почти отсутствует (только дайки и субвулканические интрузии)	Образования нижнего и среднего ярусов полностью отсутствуют. Отложения верхнего структурного яруса отличаются небольшой мощностью. Интрузивный магматизм в форме малых интрузий, субвулканических интрузий и даек проявляется на поздней и, возможно, на средней стадии развития блока
зов среднего структурных верхнего яруса	В эффузивно-пирокластических породах верхнего структурного яруса	
Месторождения располагаются в зонах контактов крупных субвулканических интрузивов, часто в местах расщепления или пересечения долгоживущих разломов, наиболее отчетливо проявленных в породах складчатого фундамента	Месторождения располагаются в интенсивно трещиноватых и литологически благоприятных эффузивно-пирокластических породах, образуя в них межпластовые залежи прожилково-вкрапленных руд	Месторождения располагаются в литологически благоприятных горизонтах эффузивно-пирокластических пород, образуя в них жильные зоны, которые часто контролируются экзоконтактами древних некков или субвулканических интрузий
род на локализацию навливается	Устанавливается отчетливый литологический контроль, главным образом горизонтами пород, обладающих благоприятными физико-механическими свойствами	
резитизация вдоль крупных, обычно пространственными рудными телами наблюдаются зонсерии, альбитизации, артизации пород	Интенсивно проявленные заведомо дорудные фумарольно-сульфатные изменения на широких площадях и более локальные околорудные изменения в виде аргиллизации, окварцевания и альбитизации. В IV типе преобладает окварцевание, в V — альбитизация	

Характеристика блоков и геолого-минералогические особенности месторождения	I тип	II тип
Текстуры руд	На нижних горизонтах прожилковые и вкрапленные; в верхних частях месторождений брекчиевые	Прожилково-вкрапленные
Стадийность и минеральный состав	Три стадии: кварцево-сульфидная, настурано-сульфидная и барито-карбонатная. Молибденита в рудах мало, и его количество уменьшается с глубиной. Главная рудная ассоциация кварцево-пирито-настурановая	Три стадии; кварцево-карбонато-сульфидная, иногда с турмалином, иордизито-настурановая (или сульфидно-настурановая) и флюорито-карбонатная. Молибденита много, и его количество увеличивается с глубиной. Главные рудные ассоциации: вверху — сульфидно-настурановая, внизу — иордизито-настурановая
Предполагаемые глубины формирования, м	1000—2500	1000—2250

тур, формы и вещественный состав рудных тел, особенности околорудных изменений и другие специфические черты конкретных урано-молибденовых месторождений.

В табл. 2 систематизированы основные геолого-минералогические особенности месторождений урано-молибденовой формации в рудноносных блоках различного типа. Установленные закономерности размещения урано-молибденовых месторождений в различных геологических условиях, а также особенности минерального состава руд и околорудных изменений вмещающих пород могут быть использованы как региональные и местные поисковые критерии на всех стадиях процесса освоения недр.

ЛИТЕРАТУРА

1. В л а с о в Б. П. и др. Геология месторождений уран-молибденовой рудной формации. М., Атомиздат, 1966.
2. В о л ь ф с о н Ф. И. и др. «Геология и разведка», № 9, 12 (1961).
3. Г о т м а н Я. Д., З у б р е в И. Н. «Сов. геология», № 3, 43 (1963).

III тип	IV тип	V тип
Брекчиевые и прожилково-вкрапленные	Вкрапленные и прожилково-вкрапленные	Брекчиевые и прожилковые
Три стадии: анкеритно-сульфидная, сульфидно-настурановая (или иордизито-настурановая) и барито-флюорито-карбонатная. Молибденита много, и количество его с глубиной увеличивается. Главные рудные ассоциации: вверху — сульфидно-настурановая, внизу — иордизитно-настурановая	Три стадии: кварцево-карбонатная, сульфидно-настурановая, хлорито-кальцитовая. Молибденит присутствует во всех рудных телах. Количество его увеличивается по мере приближения к рудоконтролирующим разломам. Главная рудная ассоциация сульфидно-настурановая, а вблизи разломов молибденито-настурановая	Одна стадия. Вверху молибденита нет, а в рудах преобладает галенит, сульфиды и настуран. На нижних горизонтах появляются руды молибденито-настуранового состава
1000—2250	750—1750	500—1500

4. Константинов М. М., Куликова Е. Я. Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960.
5. Копченова Е. В., Скворцова К. В. «Докл. АН СССР», 123, № 1, 159 (1958).
6. Котляр В. Н. «Геология и разведка», № 9, 60 (1960).
7. Котляр В. Н. «Геология и разведка», № 1, 58 (1961).
8. Лавров Н. П. и др. Тр. ИГЕМ АН СССР. Вып. 82, 1962, стр. 116.
9. Скворцова К. В. и др. Геология рудных месторождений, № 5, 53—63 (1961).
10. Скворцова К. В. и др. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. Ч. ХСIII, вып. 4, 1964, стр. 436—443.
11. Семенов А. И. В сб. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. II. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 111.
12. Смирнов В. И. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». М., Госатомиздат, 1963, стр. 10.
13. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
14. Хрущов Н. А. Молибден. Оценка месторождений при поисках и разведке. М., Госгеолтехиздат, 1961.

К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Л. С. ЕВСЕЕВА, Н. П. ФОМИНА, В. И. КОЧЕТКОВ, Д. Я. СУРАЖСКИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Экзогенные эпигенетические месторождения урана, являясь одним из наиболее важных источников сырья для мировой атомной промышленности, в течение многих лет привлекают к себе пристальное внимание специалистов по геологии расщепляющихся материалов. Описанию их посвящено более 400 работ различных советских и иностранных авторов; большое число работ еще не опубликовано.

По мнению большинства исследователей, два признака объединяют месторождения описываемой группы: во-первых, явный разрыв во времени формирования рудовмещающих пород и наложенной на них урановой минерализации; во-вторых, приуроченность последней к нормальным (т. е. не метаморфизованным) осадочным породам, обогащенным сульфидами железа, растительными остатками или продуктами полимеризации нефти и газов. В настоящее время можно считать доказанным, что все эти месторождения представляют собой результат деятельности подземных вод (холодных или нагретых), переносивших уранил-ион скорее всего в составе карбонатных комплексов и отлагавших свой полезный груз на контакте с сульфидами или окисляющимся органическим веществом. Обычно, хотя и не всегда, оруденение контролируется фильтрационной способностью рудоносных свит.

Вместе с тем месторождения, хотя и отвечающие этим признакам, все же резко отличаются друг от друга по положению в региональных геологических структурах, гидродинамической обстановке, типам рудопроводящих каналов, морфологии рудных тел, составу рудовмещающих пород и характеру веществ, ответственных за осаждение урана из растворов.

Взаимосвязь между перечисленными геологическими факторами не установлена, относительное значение каждого из них в процессе рудообразования не выяснено, чем и объясняется отсутствие до настоящего времени общепринятой классификации экзогенных эпигенетических месторождений урана.

Существующие группировки последних основаны на разных принципах. Одни исследователи [1—4] в качестве главного классификационного критерия принимают состав рудовмещающих пачек;

другие [5] — условия, определяющие форму рудных залежей; третьи [6] — характер эпигенетической зональности, развитой в рудоносных толщах.

Совершенно очевидно, что ни один из этих критериев сам по себе не может служить основанием для выделения генетических типов.

Действительно, расчленение описываемых рудных образований по чисто литологическому признаку находится в явном противоречии с представлением о наложенном характере рудного процесса, поэтому неизбежно приводит либо к объединению в одной группе совершенно разнотипных месторождений, либо к отнесению к разным группам месторождений, вполне тождественных по основным генетическим особенностям.

То же можно сказать о систематике Катаямы, важным недостатком которой является, кроме того, отсутствие единого классификационного признака. Катаяма выделяет среди месторождений, сформированных подземными водами, три типа: первый («основной, контролируемый палеоканалами») — по отношению к элементам палеотопографии; второй («песчаниковые линзы с роллами») — по литолого-морфологическому признаку; третий («связанные с колебаниями уровня грунтовых вод») — по механизму осаждения металла. Использование такой эклектической классификации на практике сопряжено со значительными трудностями, особенно в тех случаях, когда все три признака характеризуют одно и то же месторождение.

Классификация по характеру эпигенетической зональности представляется, несомненно, наиболее интересной. Однако и она не достигает цели, так как значительное количество важных рудных объектов, в которых не наблюдается непосредственной связи урановых концентраций с эпигенетической зональностью, остается за рамками соответствующей классификационной схемы. В лучшем случае такой подход дает возможность отразить химизм рудного процесса, оставляя в стороне другие важные вопросы генезиса, в том числе и вопрос о характере и происхождении рудоконтролирующих и рудолокализирующих структур. Между тем размещение рудных полей, так же как и пространственные формы рудоносности, находится в столь очевидной зависимости от структурных элементов, что их нельзя не принимать во внимание при классификации любых эпигенетических месторождений, как эндогенных, так и экзогенных.

Само собой разумеется, что и структурные элементы, рассматриваемые изолированно, не могут служить основой для выделения генетических типов. Наряду с ними необходимо учитывать гидродинамическую обстановку в период рудообразования, состав рудоносных растворов, определяемый по их взаимодействию с боковыми породами, и характер геохимических барьеров, вызывающих осаждение урана из подземных вод. Только при таком комплексном подходе может быть создана классификация эпигенетических месторождений, которую можно было бы использовать при решении прак-

тических задач, возникающих в процессе их поисков, разведки и промышленной оценки.

Настоящая статья, в основу которой положен анализ литературных данных, а также дополнительная информация, полученная ее авторами при изучении некоторых месторождений описываемого типа, представляет собой попытку приблизиться к решению этой сложной проблемы.

СТРУКТУРНЫЙ КОНТРОЛЬ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Как правило, рудные поля экзогенных эпигенетических месторождений ассоциируются с разнообразными структурными элементами: крупными антиклиналями и синклиналями, моноклиналями бортов межгорных и предгорных впадин, региональными сбросами и т. п. Генетическое значение пространственных связей такого рода обычно остается невыясненным. Все же с некоторой долей условности, как всегда в подобных случаях, описываемые рудные образования по их положению в региональных геологических структурах можно разделить на две большие группы:

первая группа — месторождения в краевых частях межгорных или предгорно-равнинных депрессий, выполненных горизонтально залегающими или слабо дислоцированными осадками;

вторая группа — месторождения в поясах сложных разрывно-складчатых деформаций, осложняющих платформенный чехол, как в краевых, так и в центральных частях межгорных или предгорно-равнинных депрессий.

Тип региональных структур важен прежде всего потому, что он определяет границы гидродинамических зон, благоприятных для эпигенетического ураноаккумуляции, и, кроме того, в известной степени влияет на скорость движения подземных вод. Важное значение имеет также общий характер тектонического развития местности, от которого зависит длительность поступления растворов в бассейн. Наиболее благонадежными в этом отношении следует, по-видимому, считать районы, в которых области питания поднимались в течение большого промежутка времени, но со сравнительно небольшой скоростью, исключающей возможность уничтожения рудных залежей эрозийными процессами.

Как правило, ураноносность связана с гидрогеологически раскрытыми структурами, представляющими собой в настоящее время области сравнительно активного водообмена.

Наиболее часто эпигенетические месторождения урана встречаются в межгорных и предгорно-равнинных артезианских бассейнах, реже в равнинных и в малых горных бассейнах. Очевидно, быстрый водообмен в малых горных артезианских бассейнах не благоприятен для отложения урана, так как обилие протекающих кислород-содержащих вод приводит к полному окислению веществ- восстано-

вителей (особенно сульфидов железа) и уничтожению геохимического барьера.

В равнинных артезианских бассейнах, наоборот, скорость водообмена слишком мала, и в этих условиях для накопления заметного количества урана потребуется сохранение относительно спокойной тектонической обстановки и устойчивость режима подземных вод в течение весьма длительного промежутка времени — случай, чрезвычайно редкий.

Однако на участках развития соляных и нефтегазоносных куполов и раскрытия последних в результате эрозии или трещинообразования возникают окна разгрузки подземных вод, повышающие интенсивность водообмена и тем самым создающие необходимые предпосылки для эпигенетического рудонакопления.

Из сказанного ясна гидрогеологическая позиция месторождений каждой из выделенных ранее групп.

Районы развития месторождений первой группы представляют собой периферические части межгорных и предгорно-равнинных артезианских бассейнов. Рудные поля находятся в непосредственной близости от областей питания подземных вод. Руда является продуктом деятельности низкотемпературных нисходящих растворов, поступающих в бассейны главным образом по зонам контактов осадочных пород с кристаллическим фундаментом, по проницаемым пластам, а отчасти, возможно, также и по трещинам в самом фундаменте. К этой группе можно отнести, в частности, месторождения гор Люкачукай в шт. Аризона [7], Хэппи-Джек и Элк-Ридж в шт. Юта [8], Джек-Пайл в шт. Нью-Мексико [9], Гес-Хиллс в шт. Вайоминг [10], а также месторождения, описанные З. А. Некрасовой [11], А. И. Германовым [12], Л. С. Евсеевой и др. [13], С. Г. Батулиным и др. [6] и др. Отличительная особенность большинства из них — контроль оруденения эпигенетической зональностью и отсутствие сколько-нибудь отчетливой связи рудных тел с локальными структурными элементами. Месторождения данной группы большинством исследователей называются инфильтрационными.

Районы развития месторождений второй группы — раскрытые или полураскрытые части межгорных, предгорно-равнинных и равнинных артезианских бассейнов, представляющие собой области разгрузки подземных вод. Главные их особенности — восходящее движение вод с большим, чем в предыдущем случае, использованием каналов трещинного типа и, по-видимому, термальный характер растворов. К этой группе можно отнести, в частности, месторождения Биг-Индиан-Уош и Темпл-Маунтин в шт. Юта [8], Амброзия-Лейк в шт. Нью-Мексико [14, 15], Палангана в шт. Техас [16], а также одно из месторождений, описанное в работе [17]. Они располагаются как вблизи областей питания артезианских бассейнов, так и на значительном удалении от них. В последнем случае в стратиграфическом разрезе обычно наблюдаются водопроницаемые красноцветные породы, по которым уран в растворах мог мигрировать на большие

расстояния. Аналогичную роль играли, по-видимому, крупные разрывные деформации, которые, как правило, фиксируются в районах развития месторождений описываемой группы. Как указывалось, большинство этих месторождений приурочено к сложным узлам разрывно-складчатых деформаций — антиклиналям второго и третьего порядков, нефтегазоносным и соляным куполам со сложной разломной тектоникой, воронкам обрушения и т. п. Значение этих структур не ограничивается их ролью как областей разгрузки пластовых вод. В прошлом, до установления современных пьезометрических напоров, они могли представлять собой зоны разгрузки вод глубокой циркуляции с повышенной температурой, поднимавшихся к поверхности земли по глубоким трещинам. Разрывы в водоупорных экранах в некоторых случаях служили путями проникновения из глубин нефти и газа. Подземные воды при своем движении к очагам разгрузки, являясь агентами переноса урана, одновременно разрушали нефтяные залежи, превращая нефть в асфальтоподобные вещества, способствующие выпадению урана из растворов.

Различие между двумя описанными выше группами месторождений подчеркивается также формами структурного контроля локализации руд.

Месторождения первой группы чаще всего находятся в пространственной связи с такими структурными элементами, как крылья и оси синклиналей, моноклинали бортов межгорных и предгорных впадин, зоны контакта платформенных отложений с породами кристаллического фундамента и древние эрозионные врезы, выполненные флювиальными осадками. Роль рудопроводящих каналов играют почти исключительно зоны оптимальной пористости, ограниченные водонепроницаемыми барьерами и характеризующиеся определенным «коэффициентом пропускания» (произведение проницаемости пласта на мощность), а термин «рудолокализирующие структуры» в данном случае может быть присвоен главным образом песчаник-аргиллитовым контактам, к которым обычно, хотя и не всегда, приурочиваются рудные тела. При всем многообразии пространственных форм рудоносности наиболее характерными для месторождений этого типа являются развальцованные рудные тела («роллы») с криволинейными границами, имеющие в поперечном сечении С- или S-образные очертания. Механизм их образования хорошо описан в работах [18, 19]. Весьма обычны также пластообразные, линзообразные и гнездообразные залежи. Как правило, оруденение не обнаруживает какой-либо связи с разрывными деформациями или антиклинальными складками второго и высшего порядков. Поэтому рудные тела, имеющие форму седловидных залежей или трещинных жил большой мощности, в этих месторождениях встречаются крайне редко. Локализация руд на одном из месторождений этой группы схематично показана на рис. 1.

В противоположность этому месторождения второй группы в большинстве случаев обнаруживают вполне очевидную связь с антиклиналями, нефтегазоносными и соляными куполами, соляными

диапировыми складками. Роль рудопроводящих каналов наряду с зонами оптимальной пористости нередко играют крупные разломы, а роль рудолокализирующих структур — своды, крылья и периклинальные замыкания антиклиналей и куполовидных поднятий, трещины скалывания и разрыва, а также воронки обрушения в соляных куполах и трубках взрыва. Поэтому здесь наряду с наиболее распространенными пластообразными телами нередко встречаются рудные залежи трубообразной или жильной формы. Последние обыч-

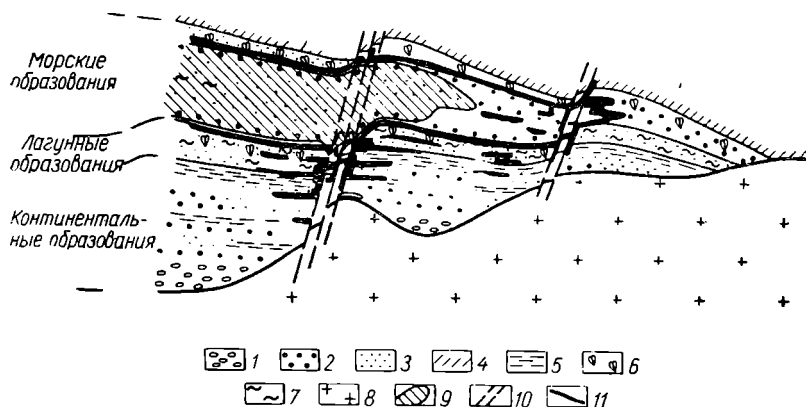


Рис. 1. Схематический разрез одного из месторождений первой группы:
1 — конгломераты; 2 — гравелиты; 3 — песчаники; 4 — глины пластичные серые; 5 — глины битуминозные темно-серые; 6 — растительные остатки; 7 — следы деятельности илоедов; 8 — породы палеозойского фундамента; 9 — лимонитизированные породы; 10 — зоны трещиноватости; 11 — оруденение.

но фиксируются на участках развития трещин, выполненных продуктами метаморфизма нефти (рис. 2). Роллы для таких месторождений не характерны. Они наблюдаются только в случае перераспределения первично отложенного урана в результате вторичных процессов, под действием инфильтрационных вод, как это описано, например, Шоу и Гренджером [18] для месторождения Амброзия-Лейк.

Следует вместе с тем иметь в виду, что морфология рудных залежей эпигенетических месторождений урана зависит не только от структурных элементов, но также и от проницаемости пород и характера распределения в них компонентов, осаждающих уран из растворов. В частности, установлено [12, 13], что роллы образуются в условиях фильтрации рудоносных растворов через породы с относительно равномерной пористостью (или трещиноватостью) и равномерным распределением восстановителей. Большое значение имеет при этом контакт проницаемых пород с линзами и пропластками глин. В зависимости от его конфигурации роллоидные залежи бывают обратными, незавершенными, асимметричными и сложными [20]. Иногда роллы представлены только незамкнутыми крыльями,

прилегающими к глинам в кровле и подошве песчаного пласта. В некоторых случаях, как, например, на месторождении Ширлей-Бейсин [18], большие роллы состоят из серии отдельных роллов меньшего размера. Их длинные оси вытянуты обычно согласно слоистости осадков, т. е. по направлению наибольшей проницаемости пород. Аналогичные рудные тела на месторождении Рифль в песчаниках формаций Энтрада и Навайо описаны Фишером [2]. Пластообразные

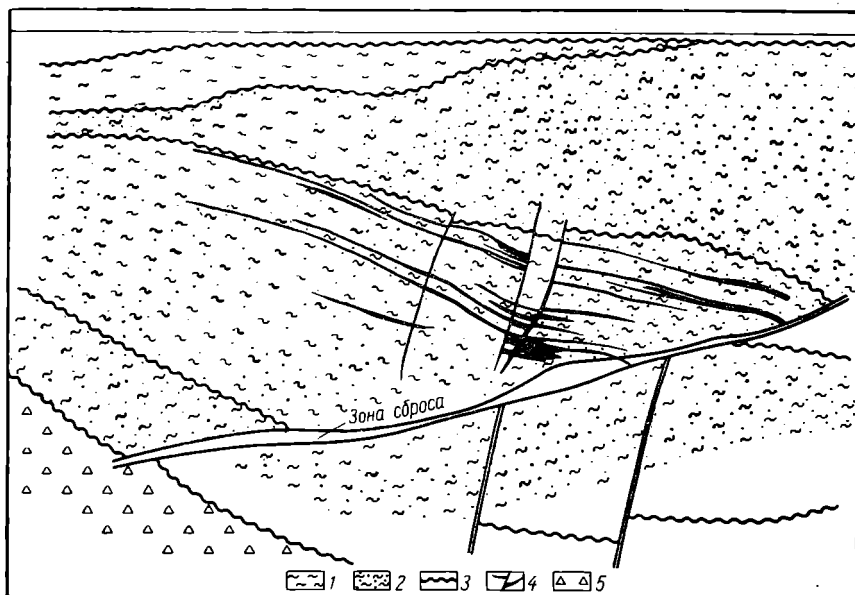


Рис. 2. Схематический разрез урано-битумного месторождения на крыле соляного штока:

1 — глины; 2 — песчаники и алевролиты; 3 — границы свит; 4 — урано-содержащие битумы; 5 — надсолевая битуминозная брекчия.

и линзообразные залежи обычно локализуются на участках скопления углефицированных растительных остатков, древесины и других восстановителей и ориентированы параллельно напластованию или слоистости пород.

На месторождении Джек-Пайл (шт. Нью-Мексико), где уран ассоциирует с растительными остатками и минерализованными стволами деревьев, наряду с пластообразными залежами встречаются уникальные по форме вертикальные столбы углисто-урановых руд. Они представляют собой вертикальные цилиндры диаметром около 5 см, высотой до 1,2 м. Слоистость песчаников не нарушается, хотя цилиндры секут ее. Углистый характер руд свидетельствует о том, что форма залежей является, по-видимому, следствием своеобразного распределения в пласте захороненной растительности.

Большинство известных в настоящее время эпигенетических месторождений урана контролируется гидродинамическими условиями, возникшими в результате последней (раннетектонической) фазы орогенеза и последовавшего за ней эрозионного цикла. Это, однако, не исключает возможности эпигенетического уранонакопления в аналогичной обстановке в более древние геологические эпохи и захоронения этих древних месторождений в результате последующей седиментации. Примером такого рода может служить изучавшееся авторами инфильтрационное месторождение урана в углях палеозойского возраста на склоне гранитного массива [19]. По всей видимости, уран в углях был осажден из подземных вод в домеловое время, когда структура являлась раскрытой. В настоящее время весь район закрыт меловыми осадками мощностью до 200 м. Таких месторождений мы знаем пока немного, но это, очевидно, связано с большими трудностями при поисках.

ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОКОЛУРДНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

В промышленных эпигенетических месторождениях урана рудовмещающими являются породы самого разнообразного состава: конгломераты, песчаники, аргиллиты, алевролиты, известняки, доломиты, бурые угли, лигниты, иногда углистые сланцы и т. п. Общие для них признаки — это, во-первых, резкая изменчивость фильтрационной способности (наиболее продуктивны, как правило, пачки пород, контрастные по проницаемости) и, во-вторых, повышенное содержание органического вещества или других компонентов, фиксирующих уран, растворенный в подземных водах.

Малопроницаемые породы, участвующие в строении продуктивных пачек, ограничивают рудопроводящие каналы и создают контрастные изменения скорости фильтрации подземных вод. Вместе с тем они влияют также и на геохимическую обстановку, так как оказываются более устойчивыми по отношению к окисляющему действию рудоносных растворов и в них, таким образом, дольше сохраняются восстановительные условия, приводящие к осаждению урана. Именно этим можно, по-видимому, объяснить отмеченную выше приуроченность рудных тел к песчанико-аргиллитовым контактам.

Как правило, все ураноносные породы претерпевают околорудные изменения, по которым иногда можно судить о геохимических условиях, господствовавших в период рудообразования. Эти изменения зависят в первую очередь от литологического состава продуктивного пласта и содержания в нем веществ, способствующих осаждению урана, мигрирующего в подземных водах.

По этим двум признакам все эпигенетические месторождения урана можно разделить следующим образом:

1) месторождения, в которых уран связан с твердыми битумами (в пестроцветных континентальных толщах и карбонатных породах);

2) месторождения, в которых уран связан с углями, углистыми сланцами и углистыми песчаниками (в кластических и карбонатных породах);

3) месторождения, в которых уран связан со скоплениями ископаемых растительных остатков в породах континентальных фаций;

4) месторождения, в которых уран связан с сульфидами железа в песчаниках континентального и прибрежно-морского происхождения, с незначительным содержанием органических веществ.

Месторождения урансодержащих твердых битумов в пестроцветных континентальных толщах обычно располагаются в нефтегазовых провинциях и связаны непосредственно с нефтяными проявлениями или соляными куполами, но некоторые из них известны также в районах, где проявления нефти и газа не установлены. Рудовмещающие красноцветные породы под влиянием газов и жидких нефтяных битумов, как правило, осветлены (восстановлением) до зеленых и серых.

В качестве примера приведем одно из месторождений в пределах соляного купола, где рудоносные породы залегают в виде шапки непосредственно на битуминозной брекчии кепрока. Оно характеризуется наличием широкого ореола осветленных пород¹, связанного с интенсивным просачиванием и последующим окислением жидких углеводородов и газов. Наибольшему осветлению подверглись наиболее проницаемые пачки, обычно рудоносные. Снизу вверх эти изменения постепенно затухают. Рудные залежи располагаются в серых песчаниках и имеют в основном пластово-линзообразную форму. Вмещающие мелко- и среднезернистые песчаники состоят из кварца и полевых шпатов и сцементированы карбонатно-глинистым и железисто-глинистым материалом. Рудные залежи содержат неправильные включения и прожилки черных твердых урансодержащих битумов типа оксикеритов. В меньшем количестве распространены цветные (красные, оранжевые и желтые) твердые, иногда слабоураноносные битумы и жидкие нефтеподобные битумы, не содержащие урана. Ореолы распространения тех и других битумов в плане и разрезе почти совпадают. Предполагается, что все разновидности битумов имеют единое происхождение и что различие между ними связано в основном с действием минерализующих растворов. Битумы агрессивно замещают глинисто-карбонатный цемент и обломочные зерна кварца и полевого шпата. Уран в форме настурана присутствует в виде мелких включений в оксикеритах. Подчиненное значение имеет вкрапленность настурана в цементе песчаников рудовмещающей пачки.

¹ Как в советской, так и зарубежной литературе явление превращения красноцветных пород в серые, серо-зеленые и зеленые вследствие процессов восстановления обозначается терминами «осветление» и «обеление». Авторы для этого явления здесь и далее применяют термин «осветление». Под «обелением» же подразумевается изменение окраски осветленных восстановленных пород до белой, белесовато-серой, зеленовато-белой под влиянием более поздних процессов.

По цвету пород (рис. 3) выделяются четыре зоны: неизменных красноцветных пород, зеленоцветных, сероцветных и максимального распространения обеленных пород. Граница между зонами красноцветных и зеленоцветных пород проведена по скважинам, в которых суммарная мощность зеленоцветных пород составляет 40% общей мощности продуктивной пачки. Там, где мощность красноцветов

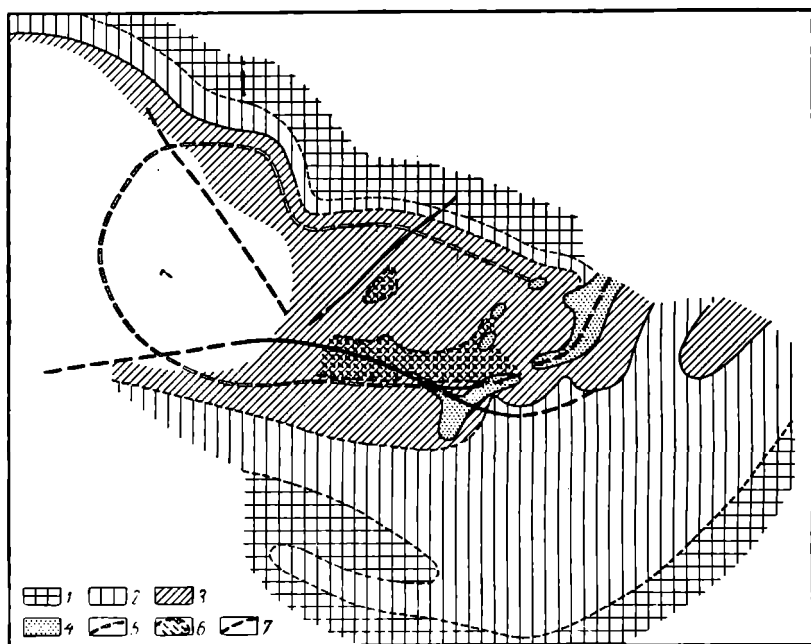


Рис. 3. Схематическая карта эпигенетических изменений цвета пород продуктивной свиты вокруг залежи ураноносных битумов:

1 — красноцветы; 2 — зеленоцветы; 3 — сероцветы; 4 — обеленные породы; 5 — граница распространения надсолевой битуминозной брекчии; 6 — ураноносные битумы; 7 — разломы.

превышает 60% общей мощности пород в разрезе, породы условно считаются неизменными.

Граница зоны серых пород проведена там, где их мощность составляет 40% общей мощности разреза (остальные 60% могут быть только зеленоцветами или зеленоцветами в переслаивании с обеленными породами). Контуры зоны обеленных пород проведены там, где мощность их составляет 20% общей мощности пород в разрезе.

Северо-восточная граница красноцветных и эпигенетически измененных пород не оконтурена. В зоне красноцветов преобладают красноцветные песчаники (красно-бурые, коричневатобурые, кирпично-красные, розовато-красные и сиреневые) с подчиненными прослоями зеленых песчаников, красных глин и алевролитов. Красные

песчаники имеют мелко- и среднезернистую структуру; в их цементе кроме карбоната (кальцит) и глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит) развиты гидроокислы железа, придающие породе красную окраску.

Переход красноцветных пород к зеленоцветным постепенный. В переходной зоне окраска песчаников часто пятнистая. Наблюдаются слабые изменения в карбонатном и глинистом цементе. Среди бурой пелитоморфной массы цемента появляются осветленные пятна,

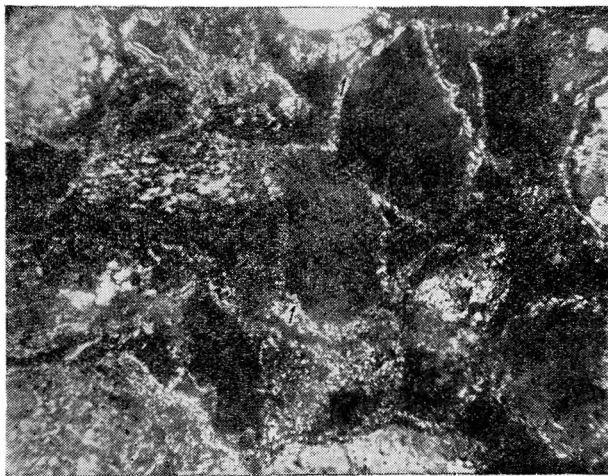


Рис. 4. Гидрослюда (1), развивающаяся по каолиниту (проходящий свет; без анализатора; $\times 105$).

состоящие из новообразованных кристаллов кальцита или более крупных чешуек новообразованного каолинита.

Зеленоцветные породы (зона зеленоцветов) развиты в виде широкой полосы (шириной до 3 км) на юге и юго-востоке и узкой лентой (предположительно шириной 150—500 м) протягиваются на севере месторождения. По интенсивности и характеру эпигенетических изменений зеленоцветные породы рассматриваются как переходные между серыми и неизмененными красными породами. Окраска песчаников в зоне зеленоцветов преимущественно зеленовато-серая или зеленая различной интенсивности, связана с появлением в цементе зеленой гидрослюды. В зоне зеленоцветов остаются красными в основном прослои глин и реже алевролитов. Гидрослюда в виде тонкочешуйчатых агрегатов прорастает каолинитовый цемент, нередко полностью замещая его. В начальную стадию замещения тонкие чешуйки гидрослюды облекают зерна кварца на стыке с каолинитовым цементом (рис. 4). В проходящем свете цвет гидрослюды желтовато-зеленый или бледно-зеленый. Кроме гидрослюды в зеленоцветах появляются в небольших количествах сидерит и сульфиды железа

(пирит, марказит). Сидерит находится обычно в тесной ассоциации с кальцитом цемента, частично перекристаллизованным. Обычно он встречается в виде мелких округлых стяжений и ромбовидных кристаллов, нарастающих на новообразованные агрегаты кальцита (рис. 5).

Сульфиды железа (пирит и марказит) образуют тонкую вкрапленность округлых зерен и кубиков, развиваются в виде неправильных включений и реже удлинённых кристаллов в цементе песчаников.

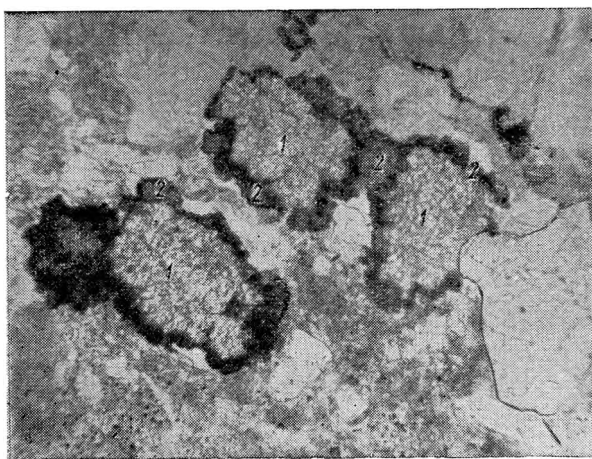


Рис. 5. Новообразования кальцита (1) и сидерита (2) в зеленом песчанике (проходящий свет; николи скрещены; $\times 150$).

Зеленые песчаники обычно слабосцементированные, карбонатные разности более крепкие.

Сравнивая значения средневзвешенных содержаний железа и серы в красноцветах и зеленоцветах (рис. 6), а также их минеральный состав, можно отметить, что при переходе красных песчаников в зеленые окисное железо из цемента красноцветов восстанавливается с образованием сульфидов, гидрослюда и сидерита.

Сероцветные породы (зона сероцветов) на месторождении являются рудовмещающими. Они распространены в надсводовой части соляного купола и лежат непосредственно на брекчии кепрока. Все породы (песчаники, алевролиты и глины) имеют серую окраску. Рудные песчаники имеют темно-серую, коричневатую-серую и черную окраску в зависимости от количества урансодержащего битума и размеров его включений. В состав цемента входят гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, сульфиды железа, битумы. Непосредственно в рудных зонах песчаники декарбонатизированы. В некотором удалении от рудных залежей в локальных участках серые песчаники плотно сцементированы кальцитом. Спорадически термическими

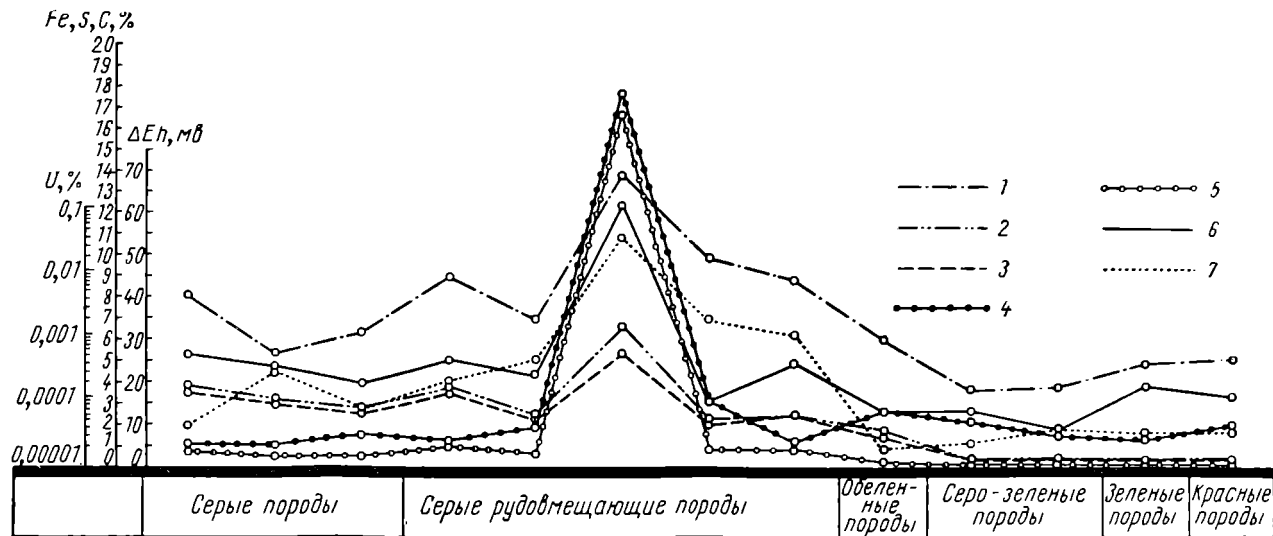


Рис. 6. Средневзвешенные содержания железа, серы, урана и углерода в песчаных породах продуктивной свиты и изменение восстановительной емкости (ΔE_h) по разрезу через рудную залежь:

1 — восстановительная емкость; 2 — сера общая; 3 — сера сульфидная; 4 — углерод общий; 5 — углерод органический; 6 — железо (суммарное в пересчете на Fe_2O_3); 7 — уран.

анализами устанавливается примесь доломита. Сульфиды железа (пирит, марказит) в серых песчаниках часто образуют тонкодисперсную густую вкрапленность с едва различимыми при больших увеличениях кубиками и удлиненными кристаллами. Иногда вкрапленники сульфидов группируются в полосы, параллельные напластованию, и песчаники приобретают полосчатый облик с чередованием более светлых и более темных полос, обогащенных пиритом и марказитом. Крупные скопления пирита имеют неправильную форму,

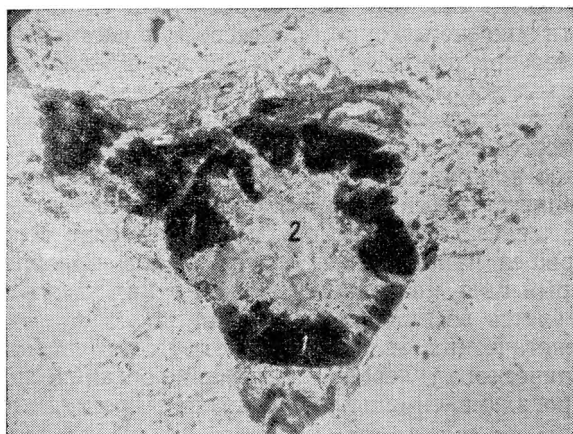


Рис. 7. Зерно пирита (1), замещенное цветным битумом (2) (прозрачный шлиф; без анализатора; $\times 220$).

обволакивают обломочные зерна, выполняя при этом роль цемента. Марказит образует обычно удлиненные и копьевидные кристаллы. Различается несколько генераций пирита и марказита; наиболее распространены сульфиды добитумной генерации, нередко замещаемые твердыми битумами (рис. 7). Наибольшее количество сульфидов железа отмечается вблизи скоплений урансодержащих битумов.

Обеленные породы располагаются среди зоны сероцветов в виде пятен, пространственно приуроченных к серии нарушений (см. рис. 3). Они характеризуются рыхлостью, сыпучестью, имеют белый цвет, обусловленный отсутствием рассеянного органического вещества и сульфидов и развитием каолинита в цементе. Каолинит разъедает зерна полевых шпатов и обломочный кварц. Наряду с каолинитом в цементе обеленных песчаников встречается диккит в виде пластинчатых кристалликов гексагонального облика среди тонкочешуйчатого каолинита. Первичный карбонат в цементе отсутствует. В некоторых случаях наблюдаются новообразованные кристаллы кальцита, прорастающие вторичный каолинитовый цемент.

Пирит и марказит в обеленных песчаниках встречаются спорадически в виде свежих обычно крупных скоплений, кубиков и кон-

креций. Рже отмечаются тонкозернистые пылевидные скопления, образующие темноокрашенные пятна и полосы. Изредка наблюдаются скопления жидких битумов. И сульфиды железа, и битумы в обеленных песчаниках приурочены, как правило, к участкам повышенной трещиноватости пород и являются более поздними образованиями по отношению к процессам обеления песчаников.

Сопоставление средневзвешенных содержаний валового железа (в форме Fe_2O_3), серы общей и сульфидной, общего и органического углерода в породах рудовмещающей пачки раздельно по выделенным эпигенетическим зонам (см. рис. 6) позволяет сделать вывод о направленности эпигенетических процессов и, в частности, о заметном выносе железа при переходе красных пород в зеленые.

Сероцветные породы содержат больше железа благодаря обогащению рудных зон новообразованными пиритом и марказитом. В зоне обеленных пород, как и в зеленоцветных, отмечается дефицит железа и серы. Слабо проницаемые породы (глины) в зоне зеленоцветов не затронуты эпигенетическими изменениями, они остаются красными, содержание железа в них не изменяется. В зоне сероцветов, где эпигенез прошел наиболее интенсивно, глины приобретают серый и зелено-серый цвет, содержание железа в них уменьшается почти вдвое, появляется восстановленная сера.

В эпигенетических зеленоцветах отмечается небольшое количество органического углерода. Содержание органического углерода в серых породах максимальное и связано с проникновением в них битумов.

Таким образом, к процессам вторичного минералообразования на месторождении относятся пиритизация, карбонатизация и декарбонатизация, окремнение, гидрослюдизация, каолинизация, образование урансодержащих битумов.

Каждая эпигенетическая зона, как это было показано выше, характеризуется специфическим комплексом и интенсивностью эпигенетических изменений. Для всех зон характерна пиритизация¹, являющаяся показателем восстановленности пород. Интенсивность пиритизации в различных зонах показана на рис. 8. Количество сульфидов подсчитывалось визуально в шлифах; по мере возможности это количество коррелировалось с содержанием сульфидной серы по данным химических анализов. По количеству сульфидов в шлифах подсчитывались средневзвешенные содержания их на рудовмещающую пачку по каждой скважине. Затем цифры средних содержаний использовались для построения на плане кривых изосодержаний. По изолиниям содержаний условно выделено три контура: 1) слабой пиритизации (до 0,5% сульфидов от единичной вкрапленности); 2) средней пиритизации (0,5—3% сульфидов); 3) интенсивной пиритизации (более 3% сульфидов).

Слабая пиритизация отмечается в переходной зоне от красно-

¹ Для упрощения здесь под пиритизацией подразумевается образование пирита и марказита.

цветов к зеленоцветам и в зоне зеленоцветных пород. Для большей части зоны сероцветных пород характерна средняя пиритизация. Интенсивная пиритизация развита вблизи скоплений ураносодержащих битумов и тяготеет к зонам тектонических нарушений.

По многочисленным описаниям [14, 21], аналогичные изменения вмещающих пород в околорудной зоне характерны для известного

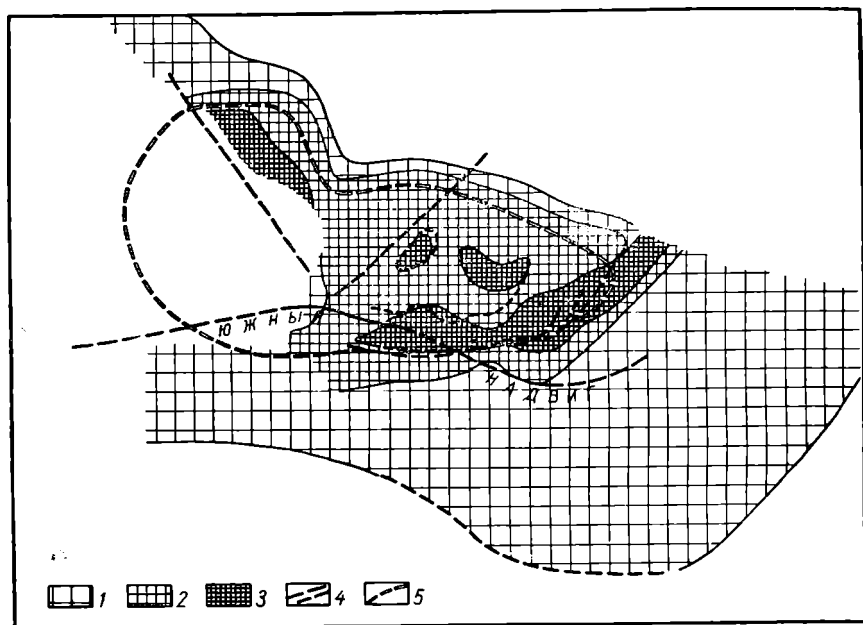


Рис. 8. Схема распределения сульфидов железа в породах продуктивной свиты вокруг урано-битумной залежи:

1 — менее 0,5% сульфидов железа; 2 — 0,5—3% сульфидов железа; 3 — более 3% сульфидов железа; 4 — контур урановой минерализации; 5 — контур битуминозной надсолевой брекчии.

месторождения Амброзия-Лейк, расположенного в конгломератах и крупнозернистых песчаниках горизонта Вестуотер формации Моррисон. В рудных песчаниках цементом является «асфальтит»¹, замещающий кластический материал и кальцитовый цемент. Первичные руды (не измененные процессами последующего окисления) имеют черный или коричневатый цвет в зависимости от содержания

¹ Как уже неоднократно упоминалось в советской литературе, термин «асфальтит» в данном случае, по-видимому, употребляется неправильно. По принятой в СССР классификации В. А. Успенского (1953), асфальтиты в большинстве случаев, судя по приводимым в зарубежной литературе данным химического анализа битумов, соответствуют керитам и антраксолитам. В дальнейшем при описании зарубежных месторождений нами условно сохраняется термин «асфальтит».

асфальтита. Основным рудным минералом является коффинит, образующий вкрапленность в асфальтите.

Эпигенетические изменения представлены пиритизацией и кальцитизацией пород в околорудной зоне. На некоторых участках отмечается и декальцитизация. На большей части площади распространения горизонта Вестуотер (за пределами рудных залежей) песчаники окрашены в красноватый цвет благодаря наличию в цементе гематита. Урановая руда сосредоточена в осветленных зонах, в которых преобладает серый цвет пород. Если в кровле рудной залежи залегают глины, то верхняя часть горизонта окрашена в красный, а подошва в серый цвет. Пирит повсеместно ассоциирует с рудой. Согласно Дж. Или [14], распространение углеводородов контролируется купольной структурой, а ореолы осветленных пород распространены гораздо шире, часто они встречаются и в безрудных участках. Предполагается, что более поздние (по отношению к битумам) ураноносные растворы проходили через относительно большие площади, но уран концентрировался в структурных ловушках и лишь там, где были осаждающие агенты, т. е. в данном случае асфальтит. Указывается, что количество урана, как правило, пропорционально количеству присутствующего асфальтита. Зоны серых осветленных песчаников Вестуотер используются в качестве поискового признака.

Примерно такое же объяснение эпигенетической окраски рудомещающих пород формации Моррисон дают Шоу и Гренджер [18]. Они указывают, что большая часть первичных пластовых залежей урана в формации Моррисон и руды Амброзия-Лейк находятся в осветленных, так называемых благоприятных песчаниках белого и светло-серого цвета, образовавшихся из красноцветов. В них широко развит пирит, преобразованный из гематита. При гипергенном выветривании осветленные песчаники изменяются до розовых, желтых и оранжевых, причем, как правило, эти песчаники при окислении приобретают более светлые тона окраски, чем первичные красноцветы. Содержавшийся в них пирит превращается преимущественно в лимонит. В отличие от первично-красноцветных песчаников эти эпигенетические красноцветы рассматриваются, как благоприятный поисковый признак в песчаниках толщи Мосс-Бэк.

Подобные же явления отмечаются в районе поднятия Сан-Рафаэл, где урановые руды, залегающие в песчаниках толщи Мосс-Бэк, состоят из коффинита и настурана, диспергированных в хрупком асфальтите. Кроме того, присутствуют нерадиоактивные жидкие и твердые битумы. В ассоциации с рудой находятся также углефицированные растительные остатки и ископаемые бревна.

Керр [22] отмечает, что урансодержащие породы толщи Мосс-Бэк осветлены и приобретают желто-коричневую окраску в зоне выветривания. Осветленные участки отмечаются вдоль линий сбросов и по трещинам в полях обрушения, близ которых породы приобретают белый и палево-зеленый цвета. Осветление пород сопровождается пиритизацией и появлением в цементе новообразованных каолинита и иллита. По мнению Керра, поисковым признакам на уран являет-

ся также доломитизация в зонах обрушения, хотя она и предшествовала урановой минерализации. Предполагается, что доломитизация, образование зон осветления пород и более поздняя урановая минерализация обусловлены воздействием восходящих растворов. Авторы работы [23] считают, что образование асфальтитов явилось следствием полимеризации и окисления нефти рудными растворами, влиявшими также на изменение внешнего облика пород.

Эпигенетические изменения такого же характера отмечаются и в урано-битумных месторождениях, расположенных в пестроцветных

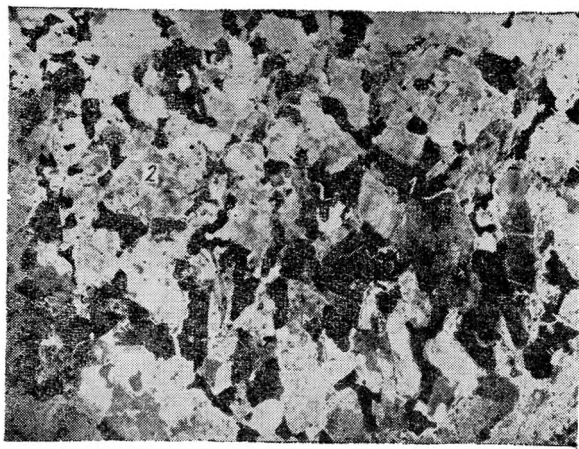


Рис. 9. Аркозовый песчаник с антраксолитом (1) в цементе (2) (прозрачный шлиф; без анализатора; $\times 18$).

толщах за пределами нефтегазоносных площадей. Одно из них [24] представлено урансодержащими оксиантраксолитами, сконцентрированными преимущественно в отложениях древних речных русел.

Битумы замещают карбонатный цемент пород (рис. 9), иногда образуют псевдоморфозы по карбонатным стяжениям (рис. 10), реже встречаются в секущих и послойных коротких прожилках. Содержание урана неравномерное даже в пределах одного включения битума. Основным рудным минералом является настуран, равномерно рассеянные включения которого можно наблюдать в отраженном свете внутри тех зерен битумов (рис. 11), содержание урана в которых превышает 5%. В остальных случаях размер минеральных включений находится, по-видимому, за пределами разрешающей способности микроскопа. С урансодержащими битумами постоянно ассоциируют новообразования пирита.

За пределами рудного поля преобладают красноцветы с подчиненными прослоями сероцветов. Красная окраска обусловлена наличием в цементе пород тонкорассеянного гематита. Скопления

урансодержащих битумов находятся в сероцветных и зеленоцветных породах с преимущественно глинистым цементом (каолинит и зеленая гидрослюда). Минералогическое изучение твердых урансодержащих

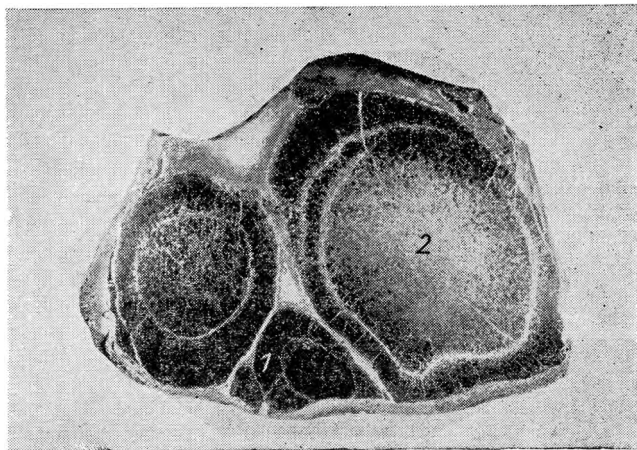


Рис. 10. Псевдоморфозы битума по карбонату (аншлиф; $\times 2$):
1 — антракосилит; 2 — незамещенный песчаный материал.

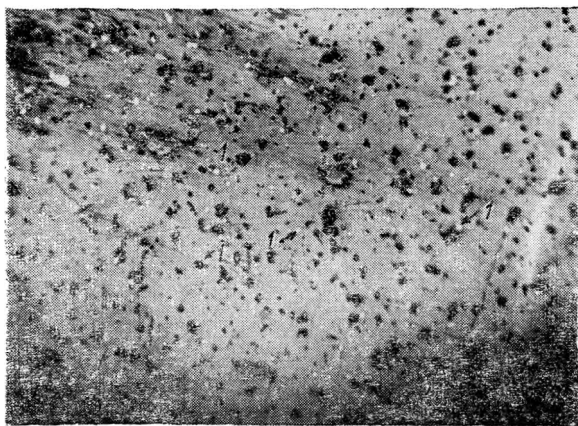


Рис. 11. Включение настурана (1) в битуме (полированный шлиф; $\times 300$).

битумов — оксиантракосилитов позволяет предполагать, что они являются продуктами изменения жидких углеводородов, сконцентрированных в купольной части структуры. Наличие ореолов осветленных пород, ширина которых обычно пропорциональна размерам скоплений битумов, указывает на несомненную связь процессов би-

тумизации и осветления. Последовательность эпигенетических изменений можно себе представить следующим образом. Проникая в толщу красноцветных пород с рассеянными окисными соединениями железа, битумы окислялись, создавая вокруг себя восстановительную обстановку. Восстановление окисного железа до закисного сопровождалось частичным выносом и перераспределением его¹, перекристаллизацией глинистого цемента с образованием гидрослюд, пиритизацией и общим осветлением пород. При окислении битумов образовалось некоторое количество углекислого газа, способствовавшего переотложению кальцита. По мере окисления битумы приобретали способность концентрировать уран. Существенную роль в концентрации урана играли пористость и трещиноватость пород; большинство рудных залежей приурочено к тектонически ослабленным зонам.

Месторождения ураносодержащих битумов в карбонатных породах обычно сопровождаются менее значительными по площади и интенсивности эпигенетическими изменениями цвета пород, чем такие же месторождения в песчаниках. Это объясняется тем, что карбонатные породы в отличие от обломочных пестроцветных имеют первично-серую, светло-серую или белую окраску. Известные, по литературным источникам, месторождения и рудопроявления такого типа расположены в нефтегазоносных провинциях. Одно из них, представляющее наибольший интерес по характеру околорудных изменений вмещающих пород, описано в работах [6, 25]. Месторождение расположено в известняках, доломитовых известняках и доломитах, представляющих собой региональные водо- и нефтегазоносные горизонты среди пестроцветных глинисто-алевролитовых и глинисто-песчанистых пачек.

Карбонатные породы характеризуются преимущественно светло-серой окраской, оолитовой или органогенной структурой. Контурные рудные тела следуют по границам скоплений преобразованного органического вещества нефтяного ряда, первично находившегося в карбонатных породах в тонкорассеянной форме. Максимальные концентрации урана и органического вещества наблюдаются в наиболее проницаемых слоях крупнооолитового известняка. В первичных рудах урановые окислы² образуют порошокватые и тонкозернистые агрегаты в тесной ассоциации с органическим веществом, пиритом, ванадиевыми минералами (не диагностируемыми). Органическое вещество проникает по концентрам в оолиты, выполняет поры и мелкие трещинки, т. е. повторяет формы скоплений нефти и ее производ-

¹ В осветленных породах валовое содержание железа обычно ниже, если они не обогащены пиритом.

² По данным И. Г. Ченцова [26], окислы урана представлены тонкозернистыми и почковидными выделениями настурана и порошокватыми агрегатами урановых черней. Те и другие имеют близкие величины кислородных коэффициентов и, когда позволяет размер выделений, дают четкие рентгенограммы. Таким образом, урановые черни здесь, по-видимому, можно считать разновидностью настурана, отличающейся по размеру выделений.

ных. По классификации В. А. Успенского [27], твердое урансодержащее органическое вещество относится к оксикериту. Кроме того, на месторождении встречаются озокерит и жидкая нефть, не несущие урана.

Специфичным для этого месторождения является роллообразная форма рудной зоны. Образование ролла сопровождается появлением четырех геохимических зон по направлению движения пластовых нисходящих вод.

I зона — зона пластовой лимонитизации и выщелачивания карбонатных пород — начинается от поверхности и прослеживается по падению на большие расстояния. Породы пористые, кавернозные и имеют пятнистую красноватую окраску, обусловленную присутствием гидроокислов железа. Нижняя граница этой зоны устанавливается по смене окисных форм железа на закисные, т. е. по появлению пирита и марказита на глубине.

II зона — зона обеления, растворения, кальцитизации и пиритизации находится между геохимическим барьером (по железу) и рудными телами. В этой зоне полностью отсутствует рассеянное органическое вещество, и для нее характерно резкое обеление карбонатной толщи. Только отдельные пятна коричневато-бурых битумов встречаются в наиболее пористых участках, но и они являются результатом процесса, наложенного на процесс обеления. Незначительное количество железа (до 0,1 %) связано в основном с новообразованиями пирита и марказита. Карбонатные породы этой зоны отличаются от сходных с ними неизмененных пород тем, что несут следы интенсивного растворения, вторичной перекристаллизации и кальцитизации.

III зона — зона уранового оруденения — характеризуется скоплениями урановых минералов в тесной ассоциации с оксикеритами и сульфидами железа, а также интенсивным развитием стилолитовых швов и других текстур растворения и перекристаллизации пород.

IV зона — зона сравнительно мало измененных пород — непосредственно продолжает рудную. Здесь породы довольно равномерно окрашены в серые тона, содержат рассеянное органическое вещество и тонкодисперсный пирит. Текстуры растворения почти полностью отсутствуют. Перекристаллизация пород незначительная.

Месторождения урансодержащих углей в породах дельтово-речных и озерно-болотных фаций описаны во многих работах, однако околорудные изменения в них почти совершенно не изучены. Как правило, для таких месторождений не отмечается каких-либо различий в окраске рудоносных и безрудных пород, и единственным признаком эпигенетических процессов в рудовмещающей толще служит обычно появление новообразованных пирита и кальцита, сопровождающих рудные тела. Возможно также слабое окварцевание.

Месторождения ураноносных углей в карбонатных породах в общем мало известны. Одно из них, изученное авторами работы [19], сложено светло-серыми детритовыми и афанитовыми известняками с маломощными прослоями серых и зеленовато-серых глин, алевритов и линзующимися пластами углей. Наибольшая концентрация урана приурочена к участкам повышенной трещиноватости углей. Радиоактивности известняков уменьшается по мере уменьшения их угленосности.

Неизменные известняки обычно серые и светло-серые, плотные, не кавернозные, несут незначительное количество пирита и рассеянного углистого вещества. В почве и подошве ураносодержащих углей они становятся белыми, сильно выщелоченными, местами рыхлыми до мелоподобных, лишенными органического вещества и пирита. Вместе с тем в известняках и углях отмечается вторичная пиритизация, кальцитизация и окремнение.

Месторождения, в которых уран связан со скоплениями ископаемых растительных остатков в песчаниках континентальных фаций, встречаются во многих странах и особенно широко распространены на плато Колорадо в США. Характерным для них является замещение настураном или коффинитом карбонизованных стволов деревьев, ветвей, стеблей папоротников и листьев и другого растительного материала, частично углефицированного. Вблизи рудных залежей вмещающие красноцветные породы приобретают зеленовато-серую окраску, на месторождении Биг-Индиан-Уош эпигенетический характер изменения подчеркивается сопровождающими его процессами флюоритизации, кальцитизации и окремнения. Иногда, как это наблюдается, например, в районе Уайт-Кэньон [8], рудоносные песчаники на поверхности выветривания приобретают светло-оранжевую окраску.

В некоторых случаях на различных стадиях процесса восстановления и удаления окислов железа цвет пород меняется от желтовато-коричневого до зеленого, серого и белого [8]. Повсеместно отмечается тесная связь между интенсивностью урановой минерализации и шириной ореола измененных пород.

Месторождения, в которых уран связан с сульфидами железа в песчаниках континентальных и прибрежно-морских фаций, наиболее детально изучены советскими исследователями [12, 13, 17, 19]. Обычно в этих месторождениях отмечается несколько зон, последовательно располагающихся вниз по падению продуктивных пачек в направлении движения подземных вод: 1) зона поверхностного окисления; 2) зона пластового окисления; 3) зона уранового оруденения и 4) зона сероцветных безрудных пород.

Сероцветная зона представляет собой исходный состав пород, не подвергнутых эпигенетическим преобразованиям. Обычно это мелкозернистые слабо сцементированные песчаники или пески преимущественно кварцевые с глинистым или глинисто-карбонатным цементом. Окраска их светло-серая, серая и реже темно-серая. Местами в небольших количествах встречаются скопления обуглившихся

растительных остатков и фосфатизированных костных обломков. Среди аутигенных минералов преобладают сульфиды железа (пирит, реже марказит и мельниковит). В песчаниках прибрежно-морских фаций в переменных количествах отмечаются сидерит, анкерит и глауконит. Распределение аутигенных минералов неравномерное, скопления пирита часто приурочены к углефицированным растительным остаткам.

Зона поверхностного окисления развивается в верхних частях разреза на глубину первых десятков метров. Окислены обычно все породы, в том числе и глинистые. Песчаники имеют желтую, коричнево-желтую и красно-бурую окраску, глины — серовато-зеленовато-желтую.

Вторичные минералы представлены гидроокислами железа, ярозитом, псиломеланом, гипсом, кальцитом.

Зона пластового окисления развивается по проницаемым песчаным породам. В кровле и подошве зоны обычно залегают пропластки неокисленных глин. Пирит, карбонаты железа, глауконит, биотит и хлорит почти полностью преобразуются в гидроокислы железа и гидрослюды. Соответственно породы приобретают серовато-желтую, желтую и реже розовую окраску. Иногда вблизи границы с зоной уранового оруденения в окисленных песчаниках отмечаются несколько повышенные содержания урана, возникшие в связи с сорбцией этого металла гидроокислами железа.

В зоне уранового оруденения пески и песчаники в связи с развитием регенерированных сульфидов железа приобретают серый и темно-серый цвет. Граница с зоной пластового окисления отмечается резкой сменой окраски пород. Урановая минерализация представлена в основном урановыми чернями, иногда на участках скопления углефицированных растительных остатков присутствует настуран и коффинит [28]. Переход к безрудным породам постепенный.

Исследования, проведенные авторами настоящей статьи, дают представление о характере перераспределения железа, серы и урана при эпигенетических преобразованиях на одном из месторождений описываемого типа (рис. 12). Повышенное содержание Fe_2O_3 в рудных пробах (2,3%) связано с новообразованием сульфидов в зоне уранового оруденения. Среднее содержание Fe_2O_3 в неизмененных сероцветных породах является, по-видимому, фоновым (исходным) для продуктивной свиты. Дефицит железа в зоне пластового окисления и концентрация в рудных залежах являются следствием его частичного выноса из зоны окисленных пород.

Эпигенетическая зональность, в общем аналогичная описанной, хотя и с некоторыми вариациями, наблюдается на таких месторождениях плато Колорадо, как Ширлей-Бейсин, Паудер-Ривер и Амброзия-Лейк [18], Рифл [2], Фолл-Ривер [29] и пр. Повсеместно, там, где присутствуют ролловидные залежи, неизмененные породы, располагающиеся в выпуклой части роллов, заметно пиритизированы, тогда как измененные песчаники вогнутой части пирита, как правило, не содержат. Процессы изменения довольно часто выра-

жаются в перекристаллизации глинистого цемента и развитии гидрослюд, благодаря которым породы приобретают зеленоватую окраску.

Суммируя изложенный выше фактический материал, околорудные изменения для эпигенетических месторождений различных типов вкратце можно охарактеризовать следующим образом.

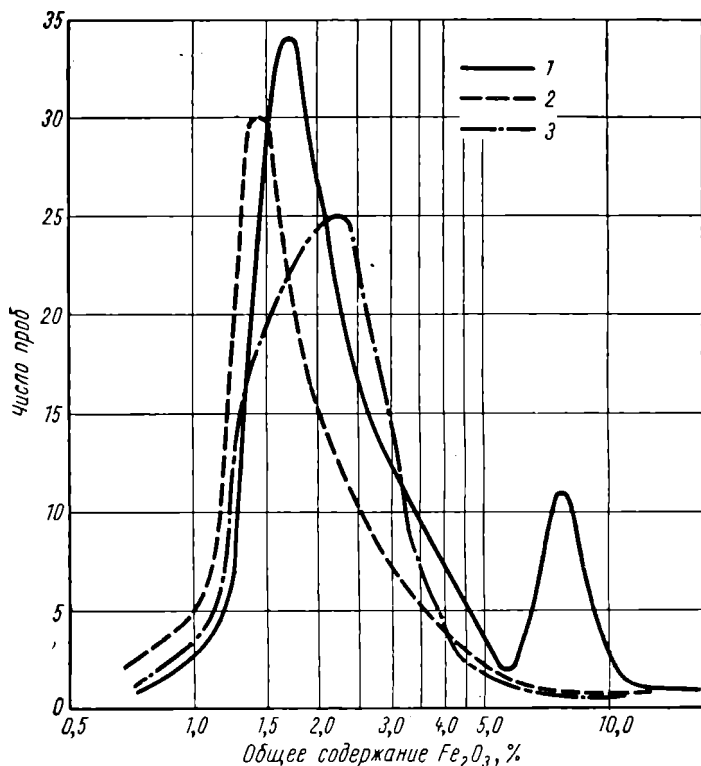


Рис. 12. Вариационные кривые содержания железа в породах продуктивного пласта:

- 1 — неизменные породы (130 проб, максимальное содержание железа 1,75%);
- 2 — окисленные породы (94 пробы, максимальное содержание железа 1,45%);
- 3 — рудные пески и песчаники (88 проб, максимальное содержание железа 2,30%).

Для урано-битумных месторождений в пестроцветных континентальных свитах характерно осветление первично-красноцветных пород, связанное с восстановительным влиянием углеводородов, и более позднее обеление, обусловленное каолинизацией, выносом железа, окислением дисперсных органических веществ. Обычно наблюдается также вторичная кальцитизация, окварцевание, перекристаллизация карбонатов в цементе песчаников и новообразование сульфидов железа.

Для урано-битумных месторождений в известняках и доломитах с первично-серой и светло-серой окраской наиболее типичны про-

цессы, приводящие к обелению, а иногда к лимонитизации рудоносных пород с появлением в них новообразованных прожилков кальцита, вторичного пирита и других сульфидов. Вблизи рудных залежей часто развиваются пустоты и каверны.

На месторождениях, в которых уран связан с ископаемыми углями, эпигенетические изменения проявлены обычно менее ярко. Они могут выражаться в частичном обелении угленосных пород, их пиритизации, образовании прожилков кальцита по микро- и макротрещинам в углях. Эти же изменения характерны и для месторождений, локализованных в углистых песчаниках и сланцах.

Эпигенетические изменения пород, характерные для месторождений, в которых уран связан со скоплениями растительных остатков в песчаниках континентальных фаций, в основном те же, что и для месторождений со скоплениями битумов. Это осветление пород, если они первично-красноцветные, их обеление, вторичная кальцитизация, окремнение, пиритизация. Эпигенетические изменения пород, формировавшихся в восстановительной обстановке (первично-сероцветных), аналогичны изменениям урансодержащих угленосных свит.

Для месторождений, в которых уран связан с сульфидами железа в песчаниках континентальных и прибрежно-морских фаций, наиболее типично образование эпигенетических зон окисления. Главными минеральными новообразованиями здесь являются гидроокислы железа, гидрослюда, регенерированные сульфиды железа и пр.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Современные представления о геохимических условиях образования эпигенетических месторождений урана в крупнейшей рудной провинции — плато Колорадо — освещены в работах американских исследователей [30, 31, 32]. Основные положения созданной ими теории сводятся к следующему:

1) месторождения сформированы водными растворами, по общему химическому составу близкими к современным подземным водам плато (растворы имели преимущественно нейтральную и слабощелочную реакцию, окислительные и слабовосстановительные значения потенциалов);

2) уран мигрировал в виде уранилдикарбонатного комплексного иона в нейтральных растворах и в виде уранилтрикарбонатного в слабощелочных. В связи с этим присутствие в растворах CO_2 и ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- оказывало существенное влияние на концентрацию, устойчивость и миграцию урана в растворах;

3) осаждение урана, ванадия, сульфидов меди, железа и других металлов из растворов являлось результатом восстановительных процессов. Роль восстановителей играли органические вещества, сероводород и, возможно, водород;

4) ассоциация минералов, формировавшихся в период рудообразования, была довольно простой: окислы урана состава UO_{2+x} ,

коффинит $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, монтрозейт $VO(OH)$, силикаты ванадия, пирит, халькопирит, барит, халькозин, кальцит, кварц и гипс. В процессе гипергенного окисления этот минеральный комплекс значительно усложнился;

5) как следует из термодинамических расчетов, углеродистые вещества и сероводород обладают восстановительными свойствами, достаточными для осаждения уранинита и монтрозейта из разбавленных водных растворов при температуре $25^\circ C$. Тем не менее Гаррелс и др. [32] склонны считать, что водные рудообразующие растворы на плато были нагреты, но их температура не могла превышать $100\text{--}120^\circ C$ — предела, выше которого карбонатные комплексы уранила становятся неустойчивыми;

6) термодинамические расчеты, применяемые для изучения химических процессов, протекающих при низких температурах и давлениях, могут с успехом применяться и для процессов рудоотложения на плато Колорадо.

До последнего времени одним из наиболее сложных вопросов являлся вопрос о механизме взаимодействия металлических компонентов с природным органическим веществом.

По мнению многих специалистов [33-38], осаждение урана из водных растворов в присутствии органических веществ обусловлено процессами образования комплексных уранорганических соединений и адсорбцией. В то же время анализ природных геохимических условий локализации урана, как это было показано выше, свидетельствует о преобладающем значении при образовании месторождений процессов восстановления урана.

Авторами настоящей статьи были выполнены некоторые эксперименты с целью выяснения роли восстановительных реакций в общем, довольно сложном комплексе процессов взаимодействия органических веществ с ураном.

Были выполнены две параллельные серии опытов с природными урансодержащими битумами и водными растворами урана: одна серия — в мешалках при свободном доступе кислорода, другая — в статических условиях в атмосфере азота. Можно предполагать, что в первой серии во время опытов могли иметь место реакции образования труднорастворимых уранорганических соединений и сорбция урана битумами. Возможность окислительно-восстановительных реакций в подобных условиях опытов сводится к минимуму. Во втором случае при опытах в атмосфере азота могли иметь место все указанные реакции, в том числе и окислительно-восстановительные.

Сравнивая содержание урана в битумах после той и другой серии опытов, можно с некоторой долей допущения принять, что увеличение количества осажденного урана во второй серии опытов произошло главным образом за счет окислительно-восстановительных реакций. Опыты выполнялись с природными урансодержащими битумами типа керитов и оксикеритов. Битумы твердые, нерастворимые

в органических растворителях, черные и коричневатые, содержат 65—80% углерода, 4—5% водорода и 5—10% серы.

Горючая масса составляет 74—93%, содержание урана (до опытов) от 0,08 до 1,2%. Восстановительная емкость (ΔE_h) битумов, определявшаяся по методике Л. С. Евсеевой и Н. П. Фоминой [17], колеблется в пределах от 35 до 90 мв. В опытах применялись водные растворы азотнокислого уранила и гидрата UO_3 . В первой серии опытов содержание урана в различных образцах битумов повысилось на 0,012—0,12%. Если эти количества вычесть из содержаний урана, полученных в соответствующих образцах битумов при опытах второй серии, то с некоторым приближением можно принять, что за счет восстановительных реакций содержание урана в битумах повысилось на 0,106—0,410%. Окислительно-восстановительные реакции в отличие от реакции образования труднорастворимых соединений и сорбции протекают медленно. Поэтому, несмотря на то что продолжительность опытов второй серии достигла двух месяцев, в некоторых случаях равновесие между твердой и жидкой фазами не было достигнуто. Это обстоятельство мешает увязать полученные результаты с составом битумов и их восстановительной емкостью. Способность изучавшихся природных урансодержащих битумов обогащаться ураном даже в простейших условиях опытов свидетельствует о том, что их свойства как осадителя урана в процессе рудообразования не были полностью использованы.

По данным работ [39, 40], механизм осаждения урана из водных растворов органическими веществами растительного происхождения заключается в следующем. Вступая в контакт с активными группами органического вещества, шестивалентный уран переходит из раствора в твердую фазу, образует внутрикомплексные или солеобразные соединения, и уже в составе уранорганического комплекса восстанавливается до четырехвалентного, окисляя органическое вещество с образованием новых активных групп. В результате происходит извлечение все новых и новых порций урана из водного раствора и переход его через стадию уранорганических соединений в состояние окислов. К активным группам, вступающим в реакцию с ураном, авторы относят спиртовые, карбоксильные и карбонильные группы.

Не исключено, что аналогичные переходы имеют место и при взаимодействии шестивалентного урана с продуктами окисления нефти. Следует отметить, что нарастание восстановительных свойств органических веществ при их окислении может быть связано также с увеличением количества гуминовых кислот в процессе окисления.

Таким образом, ведущая роль окислительно-восстановительных реакций в процессах эпигенетического рудообразования урана в осадочных породах с органическими веществами подтверждается анализом природных условий, экспериментальными данными и термодинамическими расчетами.

Осаждение и накопление урана в осадочных породах в результате процессов восстановления можно считать общей чертой геохими-

ческих условий образования всех известных эпигенетических месторождений. Очевидно, что общей чертой является также привнос урана в шестивалентном состоянии разбавленными водными растворами.

В соответствии с выводами Гаррелса и др. [30—32] можно считать, что перенос урана растворами и его осаждение из них в основном контролируются концентрацией водородных ионов (pH), окислительно-восстановительным потенциалом $[Eh]$ и активностью ионов урана в растворе. В природной системе водный раствор — порода эти физико-химические показатели, в свою очередь, находятся в зависимости от отдельных химических компонентов, которые могут находиться как в жидкой, так и в твердой фазах. К ним в водных растворах относятся: кислород, двухвалентное железо, органические кислоты, углеводородные газы, различные формы углекислоты и сероводорода, азотистые соединения и пр. В породах такими компонентами являются сульфиды железа и других металлов, минералы двухвалентного железа, карбонаты, органические вещества растительного и нефтяного происхождения.

Источником значительной части компонентов в растворах являются породы, по которым циркулируют подземные воды, вследствие чего состав пород в значительной степени определяет и характер геохимических процессов, сопутствующих рудоотложению. Можно выделить два типа таких процессов: процессы, протекающие в присутствии значительных количеств углекислоты и ее производных, и процессы, протекающие без участия углекислоты. Углекислота в растворе в первую очередь оказывает влияние на условия миграции урана. В отсутствие ее уран мигрирует только в растворах с окислительными потенциалами, а в присутствии углекислоты и ее производных ионов уран может мигрировать в слабовосстановительной обстановке, проходя, например, через сероцветные неокисленные породы с небольшим количеством восстановителей. Соответственно и осаждение (восстановление) урана происходит при более восстановительных значениях потенциалов из карбонатных растворов. Теоретически это подтверждается термодинамическими расчетами Г. Б. Наумова [41], экспериментально — работами Т. П. Поповой [42]. При формировании месторождений, связанных с органическими веществами растительного или нефтяного происхождения, углекислота появляется как продукт окисления органических веществ под действием водных растворов. Окисление это может протекать как с участием кислорода, так и без него, в результате реакции углеводородов с сульфат-ионом (редукция SO_4^{2-} с участием бактерий), при которой образуется сероводород и углекислота, а также, возможно, реакции с водой, при которой углеводороды, разлагая воду, реагируют с кислородом. Конечным продуктом этих реакций является углекислота [43]. Слабокислая реакция растворов и присутствие в них углекислоты вызывают интенсивное растворение и перераспределение в породах карбонатов кальция и магния. В результате происходит перекристаллизация карбонатного цемента в песчани-

ках, растворение кальцита на одних участках и образование зон вторичной кальцитизации на других. В несколько меньших масштабах наблюдаются также процессы вторичной доломитизации.

Так как железо наиболее миграционноспособно в форме $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, присутствие уголекислоты способствует выносу его из таких минералов, как сидерит и гидрослюда. Это приводит к образованию в породах зон с пониженным содержанием железа и к преобразованию гидрослюд в каолинит. Породы в этих зонах обычно приобретают светло-серую и белую окраску.

Наряду с этим в результате поступления в растворы органических кислот вблизи скоплений органических веществ происходит растворение и переотложение в породах кремнезема с образованием зон вторичного окварцевания.

Определения восстановительной емкости природных органических веществ по методике, разработанной Л. С. Евсеевой и Н. П. Фоминой [17], показали, что наибольшей восстановительной емкостью обладает порошкообразная гуминовая кислота, выделенная из углей (450 мв); для ископаемой древесины эта величина равна 300 мв, торфа — 215 мв, каменного угля — от 300 до 115 мв, битума типа антраксолита — 125 мв, битума типа керита — от 75 до 55 мв, коричневых твердых битумов — около 40 мв, воскоподобных битумов — 30 мв, жидких, тягучих битумов — 10—20 мв, жидкой нефти — 10 мв.

В органических веществах растительного происхождения агентами восстановления являются гуминовая кислота и сероводород, образующийся в результате редукции сульфат-иона вод при участии бактерий; возможно, в реакциях восстановления принимает участие также органическая сера. Уже на самых ранних стадиях захоронения, гумификации и углефикации благодаря присутствию гуминовых кислот растительность приобретает высокие восстановительные свойства. Поэтому породы, вмещающие каменные и бурые угли, прослон углефицированных глин и песчаников восстанавливаются еще в процессе диагенеза. В отличие от них породы, содержащие твердые органические вещества нефтяного происхождения, восстанавливаются только на поздних стадиях эпигенеза — в период разрушения и окисления нефти. Это восстановление может быть дорудным, одновременным и продолжаться после формирования урановых руд. Изучение восстановительных свойств природных урансодержащих битумов показывает, что эти свойства нарастают по мере окисления и полимеризации битумов. Так, жидкая нефть имеет восстановительную емкость, характеризующуюся величиной $\Delta E_h = 10$ мв, в то время как емкость керита достигает, как уже указывалось, 55—75 мв, антраксолита — 125 мв. Битумы промежуточных стадий полимеризации имеют промежуточные значения восстановительной емкости. Содержание урана (в пределах месторождений) в различных разновидностях битумов часто пропорционально величине их емкости и колеблется от 0,001 % в тягучих буро-желтых битумах до 1,5 % и более в твердых черных керитах. Содержание урана порядка 0,05%

наблюдается в битумах, имеющих восстановительную емкость 30—40 *мв*. Таким образом, продукты окисления нефти становятся реакционноспособными по отношению к урану только начиная с определенной стадии их окисления и полимеризации под воздействием ураноносных растворов.

Нарастание восстановительных свойств битумов по мере их окисления вызывает соответствующие эпигенетические изменения пород. Как показано в предыдущем разделе, в непосредственной близости от участков скопления окисляющихся битумов трехвалентное железо красноцветных пород восстанавливается и образует сульфиды. При этом сульфид-ион поступает из вод вследствие редукции сульфат-иона. С удалением от битумов сульфиды сменяются другими минералами закисного железа — гидрослюдами и сидеритом. Гидрослюды образуются, по-видимому, в слабокислой и нейтральной средах, сидерит — в слабощелочной. В процессе восстановления железа при недостатке сульфидного иона в растворе часть железа благодаря присутствию CO_2 переходит в раствор и перераспределяется или выносится в виде $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

При слабой обводненности пород и незначительном содержании в водах сульфат-иона сульфидов образуется мало; в этом случае все двухвалентное железо переходит в гидрослюды, создающие ярко-зеленую окраску пород. Чаще всего такое явление наблюдается в слабопроницаемых глинах и аргиллитах, из которых железо не может быть вынесено растворами. Как уже указывалось, восстановление и осветление красноцветных пород — процесс, не всегда синхронный с рудоотложением. На упомянутом в предыдущем разделе урано-битумном месторождении в красноцветной толще перми (судя по наличию трех генераций пирита: дорудной, внутрирудной и послерудной) восстановление пород, связанное с поступлением углеводородных газов из нижележащей битуминозной надсолевой брекчии, началось до рудоотложения, имело место во время отложения руд и продолжалось впоследствии. В этом случае положение рудных залежей контролируется не цветовыми границами, а восстановительной емкостью пород (рис. 13). Максимальной восстановительной емкостью отличаются рудовмещающие серые песчаники с битумами и сульфидами, минимальной — светло-серые с зеленоватым оттенком и обеленные песчаники с пониженным содержанием железа. Обеление пород связано с «выгоранием» дисперсных органических веществ, выносом двухвалентного железа, каолинизацией полевых шпатов и гидрослюд. Вследствие недостатка кислорода возможно также неполное окисление пирита без образования гидроокислов трехвалентного железа. В большинстве случаев обеление пород, содержащих органические вещества как растительного, так и нефтяного происхождения, на урановых месторождениях — процесс, сопутствующий рудоотложению и развивающийся, по-видимому, при участии ураноносных растворов. В обеленных породах часто наблюдается образование позднего пирита, что может быть результатом взаимодействия органических веществ с растворами, содержа-

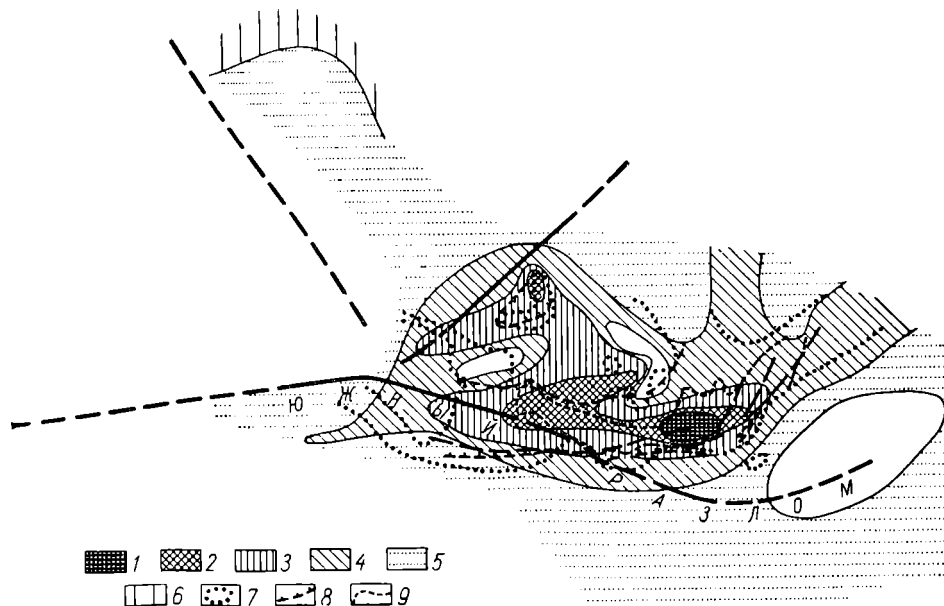


Рис. 13. Схема изменений восстановительной емкости пород вокруг залежи ураноносных битумов.

Средневзвешенная величина ΔE_h пород (мв): 1—выше 60; 2—от 60 до 50; 3—от 50 до 40; 4—от 40 до 30; 5—от 30 до 20 мв; 6—менее 20; 7—контур распространения битумов (твердых и вязких); 8—контур урановой минерализации; 9—контур промышленной рудной залежи.

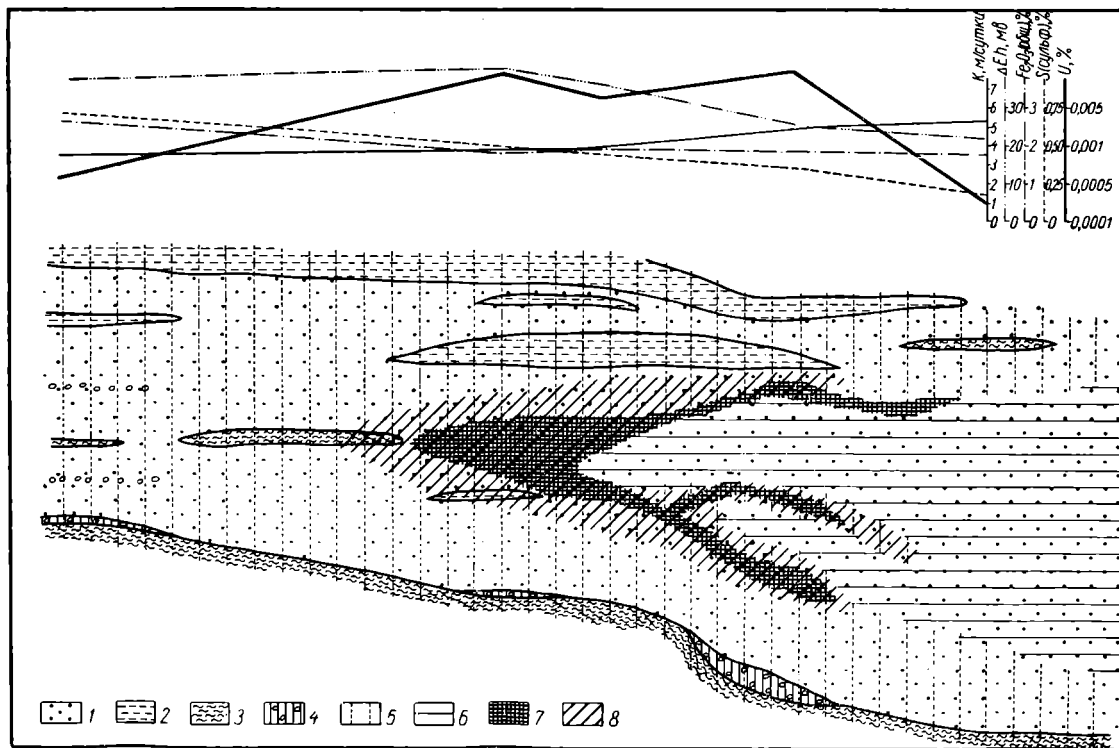
щими сульфат-ион и железо. Несмотря на наличие сульфидов, восстановительная емкость обеленных пород очень невысока, чем и объясняется беспрепятственная миграция через них урана в растворах, содержащих уголекислоту.

Второй тип химических процессов, характерных для эпигенетического рудообразования в осадочных породах, — это процессы, протекающие в отсутствие уголекислоты или же при незначительном ее количестве. Они характерны для месторождений, залегающих в терригенных пиритизированных породах с незначительным количеством органических веществ. Главным восстановителем урана здесь является низковалентная сера (ионы S^{2-} , SO_3^{2-} и пр.), но наряду с серой в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие также двухвалентное железо и рассеянное органическое вещество. Сульфиды железа в низкотемпературных условиях становятся реакционноспособными только при разложении в процессе окисления [13]. Экспериментальное изучение зависимости E_h — pH в растворах, полученных при окислении пирита кислородсодержащей дистиллированной водой [13], показало, что при увеличении pH значения E_h сдвигаются в сторону отрицательных. В исходных растворах, содержащих двух- и трехвалентное железо, сульфат-ион и другие ионы серы, pH колеблется от 3,0 до 4,1, E_h — от +450 до +550 мв. При повышении pH до 5,5—7,0 E_h снижается до —0,15——0,20 в, т. е. до значений, являющихся восстановительными для урана и железа. В результате часть железа выпадает в виде черного осадка сульфидов. Если в исследуемый раствор в начале опыта ввести соль уранила, уран осаждается вместе с сульфидами железа. В природных условиях подобное изменение физико-химического равновесия в водах, фильтрующихся из зоны окисления в зону цементации, является одной из причин регенерации сульфидов. Появление в природных растворах сульфид-иона за счет редукции сульфат-иона подземных вод еще более понижает окислительно-восстановительный потенциал на геохимическом барьере и приводит к обогащению пород не только регенерированными, но и новообразованными сульфидами железа. В этих процессах, по данным некоторых исследований, весьма активное участие принимают сульфат-редуцирующие бактерии. Указанные процессы наиболее характерны для месторождений в зонах пластового окисления (6), однако они могут происходить и на месторождениях с вертикальной гидрогеохимической зональностью, создаваемой безнапорными грунтовыми водами.

Исследования, проведенные авторами на двух месторождениях, представленных ролловидными залежами, расположенными на выклинивании зон пластового окисления, показали резкое повышение восстановительной емкости пород на этом геохимическом барьере (рис. 14). Интенсивность уранового оруденения является функцией восстановительной емкости пород. Последняя в свою очередь находится в пропорциональной зависимости от исходной емкости неизмененных песчаников. Вероятно, там, где исходное содержание

Рис. 14. Изменения восстановительной емкости пород (ΔEh), содержания железа, серы и урана в породах продуктивного пласта вблизи рудного ролла:

1 — песчаники и пески; 2 — алевролиты; 3 — глины; 4 — песчанник известковый; 5 — серые породы; 6 — буровато-желтые породы; 7 — урановая минерализация; 8 — $\Delta Eh > 40$ мв.



веществ-восстановителей невелико, формирование рудных залежей не происходит даже при наличии ярко выраженной зоны окисления. Иногда рудные роллы встречаются в окисленных или же в сероцветных породах, на некотором удалении от цветовой границы. Оруденение в окисленных породах в отдельных случаях является результатом наложения последующих окислительных процессов, в сероцветных же породах оно может быть обусловлено повышенной концентрацией в рудовмещающей толще органических веществ. Дело в том, что геохимический барьер совпадает с цветовой границей только в породах, несущих относительно небольшое количество этих веществ. При повышенном содержании органического углерода процесс окисления приводит к увеличению роли углекислоты, способствующей появлению между зонами окисленных и рудных пород промежуточной зоны сероцветных пород, из которых железо частично выносятся. В этом случае геохимический барьер для урана будет располагаться на границе этих частично окисленных и неизмененных пород. Таким путем образуется зональность, как бы переходная от зональности в месторождениях пластового окисления к зональности месторождений в углистых песчаниках и битуминозных известняках. К аналогичному результату приводит, вероятно, и повышение концентрации в водах иона HCO_3^- . Вообще говоря, органические вещества как растительного, так и нефтяного происхождения являются более сильными восстановителями, чем сульфиды, поэтому они способны осаждать уран из более разбавленных растворов и в больших количествах, чем последние.

Месторождения, сформированные в результате описанных двух геохимических разных процессов, несколько отличаются друг от друга по минеральному составу руд. Для минеральных ассоциаций рудных залежей в породах с органическими веществами, особенно нефтяного происхождения, характерно наличие коффинита, настурана и большого количества сопутствующих элементов, таких, как медь, ванадий, молибден, хром, свинец, цинк, мышьяк и пр. На месторождениях в пиритизированных породах в составе рудных минералов преобладают урановые черны, тогда как настуран и коффинит имеют подчиненное значение. Элементов-спутников здесь гораздо меньше, и присутствуют они в меньших количествах. Чаще всего это селен, ванадий, следы молибдена.

Различия в геохимических условиях формирования рудных залежей сказываются и на их дальнейшей эволюции. Там, где главным восстановителем урана являются сульфиды железа, продвижение зоны окисления по падению пласта вызывает выщелачивание урана и перетолжение его на новом геохимическом барьере. По данным К. Е. Иванова [13], на одном из месторождений в песчано-глинистых породах мелового возраста граница пластовой зоны окисления за 500 тыс. лет опустилась на 500—550 м. Вместе с ней переместилась и рудная залежь. Геохимические исследования, выполненные Рошолтом и др. [44, 45], дали уверенные доказательства миграции рудных залежей на аналогичных месторождениях Гес-Хиллс и

Примерная схема классификации

Группа	Подгруппа	Тип
I. Месторождения, образованные нисходящими холодными растворами вблизи областей питания подземных вод (инфильтрационные)	1. Месторождения в бортах равнинных, предгорно-равнинных и крупных межгорных впадин	а. Месторождения ураноносных углей, углистых сланцев, лигнитов: 1) в песчано-глинистых толщах; 2) в карбонатных толщах
		б. Месторождения в битуминозных или углистых карбонатных породах
		в. Месторождения в гетерогенных кластических толщах с окаменелыми стволами деревьев и скоплениями углефицированных растительных остатков
		г. Месторождения в песчано-глинистых породах, обогащенных сульфидами железа и в небольшом количестве углефицированными растительными остатками
		д. Месторождения в песчано-глинистых породах, обогащенных углефицированными растительными остатками, в меньшей степени сульфидами железа

эпигенетических месторождений урана в осадочных породах

Характерные особенности		Примеры месторождений
преобладающая форма рудных залежей	главные окolorудные изменения пород	
Пластообразная и линзообразная	Пиритизация, кальцитиза- ция, окремнение. Обеле- ние карбонатных пород, перекристаллизация це- мента песчаников	Ураноносные угли юр- ского [11] и карбоно- вого [19] возрастов
Роллообразная в ком- бинации с линзами и гнездами	Образование межпластовых зон обеления и слабой лимонитизации в голов- ных частях пластов. Кальцитизация, пирити- зация	Месторождения в нефте- газоносных карбонат- ных породах [25,6]
Гнездообразная и линзообразная	Осветление первично-крас- ноцветных пород до серых и зеленых, обеление (каолинизация), пирити- зация, окремнение, каль- цитизация, декальцитиза- ция	Месторождение Хэппи- Джек, Монумент-Вел- ли [8,23]
Роллообразная в ком- бинации с линзооб- разной и пластооб- разной	Образование межпластовых лимонитизированных зон в первично-сероцветных породах и вторичных сульфидов на границе окисленных и неокислен- ных пород	Месторождение в песча- но-глинистых породах мела [13, 17, 19] Гэс- Хиллс [47]
То же	То же. Образование пере- ходной светло-серой или обеленной зоны между окисленными и неизме- ненными породами	Блэк-Хиллс, Ширлей- Бейсин и пр. [47]

Группа	Подгруппа	Тип
I. Месторождения, образованные нисходящими холодными растворами вблизи областей питания подземных вод (инфильтрационные)	2. Месторождения в малых межгорных впадинах и древних долинах	а. Месторождения в кластических толщах, гетерогенных по гранулометрическому и литологическому составу, с углефицированными растительными остатками и сульфидами железа
II. Месторождения, образованные холодными и термальными восходящими растворами в зонах затухающей разгрузки подземных вод (анагенные)	1. Месторождения в сводах, крыльях и переклиналных замыканиях антиклиналей второго и более высоких порядков, соляных и нефтегазоносных куполах	а. Месторождения в песчано-глинистых породах с продуктами окисления органических веществ нефтяного и газового происхождения (битумами)
		б. То же, в карбонатных породах
		в. Месторождения в гетерогенных кластических толщах с окаменелыми стволами деревьев и скоплениями углефицированных растительных остатков
	2. Месторождения в воронках обрушения, связанных с карстовыми явлениями, диатремами или трубками взрыва криптовулканического происхождения	а. Месторождения в гетерогенных по гранулометрическому и литологическому составу кластических породах с углефицированными растительными остатками, продуктами окисления органических веществ нефтяного и газового происхождения и сульфидами железа

Характерные особенности		Примеры месторождений
преобладающая форма рудных залежей	главные околорудные изменения пород	
Линзообразная, пластообразная, гнездообразная	Выражены слабо. Перекристаллизация цемента пород, пиритизация, перераспределение карбонатов (?), лимонитизация верхних частей разреза	Мейбелл (шт. Калифорния) [47]
Линзообразная, пластообразная, жиллообразная	Осветление первично-красноцветных пород до серых и зеленых, пиритизация, окремнение, кальцитизация и декальцитизация (флюорит?), обеление (каолинизация)	Амброзия-Лейк [14, 21], Палангана [16]
То же	Обеление, пиритизация, окремнение, флюоритизация (не всегда), кальцитизация	Месторождения в известняках и доломитах карбонового возраста [48]
Гнездообразная и линзообразная	Осветление первично-красноцветных пород до серых и зеленых, обеление, окремнение, пиритизация, кальцитизация	Биг-Индиан-Уош, Сан-Рафаэл-Свелл [23]
Гнездообразная, линзообразная, трубообразная, столбообразная	Осветление первично-красноцветных пород до серых и зеленых, либо обеление первично-сероцветных, окремнение, пиритизация, кальцитизация и декальцитизация, флюоритизация (?), доломитизация (?)	Хэппи-Бьюттс, Вудроу, Темпл-Маунтин и пр. [23, 8]

Блэк-Хиллс в шт. Вайоминг (США). Установлено, что перераспределение урана здесь началось 180 тыс. лет назад и продолжается в настоящее время. Таким образом, следуя за Грунером и Граттом [46, 10], месторождения этого типа в том виде, как мы их знаем, можно рассматривать как результат нескольких циклов осаждения, окисления, миграции и, вероятно, обогащения.

В противоположность этому рудные залежи, в которых уран связан с органическими веществами, обычно не мигрируют, так как сами породы окисляются быстрее, чем заключенные в них скопления растительных остатков и продуктов метаморфизма нефти. В таких случаях рудные залежи могут быть окружены полностью окисленными породами. Вынос урана из них возможен только при условии полного разрушения органических веществ в результате окислительных процессов.

О НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПАХ КЛАССИФИКАЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Основной вывод, который можно сделать на основе изложенного материала, заключается в том, что рациональная классификация экзогенных эпигенетических месторождений урана должна опираться на критерии трех различных порядков.

Критерий первого порядка — гидродинамические условия рудообразования, контролируемые региональными геологическими структурами. Они дают возможность разбить рассматриваемые месторождения на две большие группы: 1) образованные низкотемпературными нисходящими растворами вблизи областей питания артезианских бассейнов и 2) образованные восходящими растворами, иногда термального характера, в зонах разгрузки подземных вод. За месторождениями первой группы можно сохранить название «инфильтрационные», хотя этот термин и не вполне точно отражает механизм формирования руд¹. Месторождения второй группы в дальнейшем будем называть «анагенными», от греческого $\alpha'v\alpha$ (вверх).

Критерий второго порядка — местные структуры, контролирующие положение отдельных месторождений.

Выше отмечалось, что рудные концентрации инфильтрационного происхождения не подчиняются строгому структурному контролю. Морфологические различия между отдельными представителями месторождений этого типа обусловлены главным образом характером депрессий, к которым они приурочены. По этому признаку среди инфильтрационных месторождений целесообразно выделить два типа: а) месторождения в бортах равнинных, предгорно-равнинных и крупных межгорных впадин и б) месторождения в малых межгорных впадинах и древних долинах. Первые, как правило,

¹ Такие месторождения в соответствии с особенностями их происхождения лучше было бы назвать «катагенными», от греческого слова $\chi\alpha\tau\alpha$ (вниз). К сожалению, этого нельзя сделать, так как в геохимической литературе прочно укоренилось понятие о катагенезе, не имеющее ничего общего с лингвистическим значением этого термина.

представлены пластообразными и роллообразными залежами; для вторых более характерны залежи линзообразной и гнездообразной формы.

Анагенные месторождения в противоположность инфильтрационным, как правило, контролируются вполне определенными локальными структурами, и по этому признаку среди них можно различать: а) месторождения в сводах, крыльях и периклинальных замыканиях антиклиналей второго и более высокого порядков, а также приуроченные к соляным и нефтегазоносным куполам; б) месторождения в воронках обрушения, связанных с карстовыми явлениями или с трубками взрыва криптовулканического происхождения. Наиболее типичные формы рудных тел для первых месторождений: линзообразная, пластообразная, жилообразная; для вторых — часто трубообразная.

Критерий третьего порядка — состав рудоносных пород и заключенных в них веществ-осадителей. Они определяют химизм рудного процесса, т. е. тип рудоносного раствора и характер реакций на геохимическом барьере. Наибольшее значение имеет, безусловно, содержание в породах органических веществ, сульфидов и карбонатов. Поэтому среди месторождений каждой из выделенных ранее групп целесообразно различать месторождения в карбонатных породах с органическим веществом, в кластических породах с сульфидами и с органическим веществом растительного или нефтяного происхождения.

Классификация эпигенетических экзогенных месторождений урана (см. таблицу) является предварительной и, несомненно, будет изменяться и уточняться в процессе дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер Р. П. В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 375.
2. Fischer R. P. U. S. Geol. Survey Bull., 1101, 52 (1960).
3. Fischer R., Stewart J. H. Econ. Geology, 56, № 3, 509 (1961).
4. Данчев В. И., Лапинская Т. А. Месторождения радиоактивного сырья. М., «Недра», 1965, стр. 136.
5. Катаяма Н. В сб. «Труды XXI международного геохимического конгресса». Вып. 3. М., «Мир», 1964, стр. 245.
6. Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленцова О. Л., Каширцева М. Ф., Комарова Г. В. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., Атомиздат, 1965.
7. Masters J. A. Econ. Geol., 50, 111 (1955).
8. Изаксен Я. В. В кн. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 396. (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
9. Хилперт Л., Менч Р. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1958, стр. 324.
10. Гратт (мл.) В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955». Т. 6. Геология урана и тория. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 460.

11. Некрасова З. А. В сб. «Вопросы геологии урана». Приложение № 6 к ж. «Атомная энергия» за 1947 г., стр. 37.
12. Германов А. И. «Изв. АН СССР, сер. геол.», № 8, 75 (1960).
13. Евсеева Л. С., Иванов К. Е., Кочетков В. И. «Атомная энергия», 14, 474 (1963).
14. Gabelman I. W. et al. Mines Mag., 46, 58 (1956).
15. Габелман Д. ж., Бойер У. В сб. «Геология атомного сырья». М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 130.
16. Рассел Р. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 82.
17. Евсеева Л. С., Фомина Н. П. Окислительно-восстановительные свойства осадочных ураноносных пород. М., Атомиздат, 1965.
18. Shawe D. R., Ganger H. C. Econ. Geol., 60, 240 (1965).
19. Евсеева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1963.
20. Шоу Д. Р. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 297 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
21. Zitting R. T. Mines Mag., № 3, 53 (1957).
22. Керр П. Ф. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 119 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
23. Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 352.
24. Фомина Н. П. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. Вып. 6, 663 (1960).
25. Холодов В. Н., Комарова Г. В., Кондратьева И. А., Лисицын А. К. «Изв. АН СССР, сер. геол.», № 11, 50 (1961).
26. Ченцов И. Г. Тр. Ин-та геол. рудных месторождений, петрограф., минерал. и геохимии. Вып. 28. М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 43.
27. Успенский В. А., Радченко О. А. Тр. Всесоюзн. научн.-исслед. геолого-разведочн. ин-та. Вып. 185. М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 105.
28. Каширцева М. Ф. «Геология рудных месторождений», № 6, 65 (1963).
29. Vickers R. C. Econ. Geol., 52, 599 (1957).
30. Гаррелс Р. М. В сб. «Термодинамика геохимических процессов». М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 207.
31. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях М., Изд-во иностр. лит., 1962.
32. Hostetler P. B., Garrels R. M. Econ. Geol., 57, 137 (1962).
33. Moore G. M. Econ. Geol., 49, 170 (1954).
34. Брегер И., Дьюл М. В кн. «Геология атомных сырьевых материалов». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 486 (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
35. Манская С. М., Дроздова Г. В., Емельянова М. П. «Геохимия», № 4, 10 (1956).
36. Салаи А. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 72.
37. Пирс А. и др. Там же, стр. 53.
38. Рожкова Е. В. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 13.
39. Андреев П. Ф., Андреева И. В., Рогозина Э. М. «Геохимия», № 4, 12 (1962).
40. Андреев П. Ф., Чумаченко А. П. «Геохимия», № 1, 16 (1964).

41. Наумов Г. В., Мионов О. Ф. «Геохимия», № 3, 241 (1960).
42. Попова Т. П. Бюлл. науч-техн. информ. Мин-ва геологии и охраны недр СССР. М., Госгеолтехиздат, 1962, стр. 24.
43. Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
44. Rosholt I. N. Econ. Geol., **56**, 423 (1961).
45. Rosholt I. N. Geol. Surv. Profess. Paper, № 400-B (1960).
46. Групер I. W. Econ. Geol., **51**, 495 (1956).
47. Вудманси У. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 100.
48. Зубов А. И. «Геология рудных месторождений», № 5, 6 (1960).

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СВИНЦА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА БРАННЕРИТОВЫХ РУД

А. И. ТУГАРИНОВ, Г. Е. ОРДЫНЕЦ, Д. Я. СУРАЖСКИЙ,
А. С. САМОЛЕТОВ

В последние годы в пределах древней платформы, активизированной в мезозойское время, была обнаружена урано-титановая минерализация, характеризующая, очевидно, новый генетический тип урановых месторождений.

Детальные геологические, минералогические и геофизические исследования не дали однозначного ответа на некоторые важные вопросы генезиса руд, в том числе на вопрос об источнике металлов и абсолютном возрасте процесса минерализации. При решении подобных задач все более широко применяют методы изотопного анализа свинца.

В настоящей статье сделана попытка показать возможность использования свинцово-изотопного метода при определении возраста относительно молодой (150 млн. лет) урано-титановой минерализации и источника рудного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения характеристики изотопного состава свинца пород или руд в момент их образования необходимо было измерить изотопный состав свинца нерадиоактивных минералов с максимальным соотношением свинца к урану. В этом случае добавка радиогенного свинца в таких минералах за время их существования в результате распада рассеянного в них урана или тория была бы минимальной, практически ничтожно малой и не сказалась бы существенно на первоначальном изотопном составе обыкновенного свинца, захваченного минералом в момент его кристаллизации.

В качестве таких минералов — индикаторов обыкновенного свинца — в настоящем исследовании нами были избраны: при изучении изотопного состава свинца гранитоидов и гнейсов — микроклин, а для руд — сульфиды и сульфаты (галенит, блеклая руда, пирит, барит).

Для измерения абсолютного возраста радиоактивных руд были использованы концентраты браннерита.

Микроклин (а также сульфиды и барит) после дробления образца сравнительно просто отбирали под бинокулярной лупой. Получаемая фракция содержала, как правило, не менее 90—95 % микроклина, и навеска ее в связи с низким содержанием свинца (около 0,001 %) составляла до 10—15 г.

Что касается браннерита, то выделение чистой фракции его из руд оказалось невозможным в связи с тем, что этот минерал присутствует в виде очень тонкой вкрапленности и в тесном сростании с пиритом, рутилом и некоторыми другими минералами. Поэтому свинец выделялся из обогащенного концентрата, полученного после тщательно проведенного измельчения, промывки и электромагнитной сепарации.

В дальнейшем браннеритовый концентрат разлагали царской водкой с последующей обработкой нерастворимого остатка смесью плавиковой и соляной кислот. Этой же смесью разлагали и микроклина. Затем извлекали свинец дитизоном при pH 8, 5—9. После обработки дитизоната соляной и азотной кислотами нитрат свинца переводили в иодид.

Содержание свинца определяли на осциллографическом полярографе. Уран определяли по методу Сахарова, основанному на восстановлении U^{6+} солью Мора в фосфорнокислой среде и титровании U^{4+} ванадатом аммония. Погрешности в определении свинца и урана не превышали 2—3 %.

Анализ изотопного состава свинца проводился на масс-спектрометре типа МС-4 с использованием ионных источников, работающих по методу термоионной эмиссии с силикатным эмиттером. Регистрирующим устройством служил электрометрический усилитель. Относительная погрешность масс-спектральных измерений составляла 0,2—2,5 % в зависимости от количества свинца и распространенности изотопов. Минимальное количество свинца в пробе равнялось $1 \cdot 10^{-5}$ г.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Урано-титановые рудопроявления залегают в тектонических зонах, сформированных при неоднократных подвижках во внутренних частях активизированной платформы.

В исследованной части платформы выделяются два структурных яруса. Нижний ярус сложен интенсивно метаморфизованными докембрийскими гнейсами, сланцами, песчаниками и амфиболитами, среди которых наибольшее распространение получили силлиманитовые, кордиеритовые и амфиболо-пироксеновые кристаллические сланцы и гнейсы. Верхний ярус представлен карбонатными толщами кембрия и сланцево-песчаниковыми отложениями юры.

Устанавливается два периода интрузивной деятельности: докембрийский, представленный кислыми гранитоидами, возраст кото-

рого методами абсолютной геохронологии определяется в 2000 млн. лет, и мезозойский, представленный широко развитыми гипабиссальными щелочными и субщелочными интрузиями. Докембрийская интрузивная деятельность проявлялась в условиях складкообразования и регионального метаморфизма, сопровождавшихся плавлением субстрата и развитием процессов мигматизации и гранитизации. Разнообразные по составу мезозойские магматические расплавы внедрялись по долгоживущим разломам в течение длительного (40—60 млн. лет) промежутка времени. С мезозойскими интрузивами пространственно связана различная минерализация (золото, серебро, медь, уран, флюорит, молибден).

Тектоническая история района характеризуется преобладанием глыбовых движений. Среди разрывных деформаций выделяются докембрийские милонитовые швы и мезозойские зоны дробления и катаклаза.

Те и другие прослеживаются по простиранию на расстояния до десятков километров при значительной мощности (десятки метров). Наряду с региональными разломами в районе отмечается множество более мелких субпараллельных или оперяющихся зон дробления, большинство которых характеризуется интенсивным гидротермальным изменением вмещающих пород и несет урановую минерализацию.

Процесс минералообразования сопровождался неоднократным приоткрыванием трещин, дроблением боковых пород и являлся многостадийным. И хотя разные рудные зоны несколько отличаются друг от друга по структурным и минералогическим особенностям, они весьма близки по условиям формирования.

Наиболее характерными чертами минерализации являются:

1) выделение основного уранового минерала (браннерита) в средней стадии рудного процесса;

2) интенсивный метасоматоз вмещающих пород с развитием карбонатов, пирита, адуляра и глинистого минерала в доурановые стадии;

3) слабопроявленная сульфидная минерализация (блеклые руды, молибденит, галенит, халькопирит).

В самом общем виде последовательность процесса минералообразования представляется следующим образом:

а) интенсивное развитие анкерита и доломита, пирита, адуляра, глинистого минерала и образование метасоматитов;

б) становление кварцево-баритовых жил с сульфидами (блеклые руды, пирит, галенит, сфалерит);

в) формирование урано-титановых брекчий (браннерит, настуран) в ассоциации с пиритом и молибденитом;

г) развитие кварцево-карбонатных и флюорито-карбонатных прожилков;

д) образование отенита, торбернита, ураноцирцита, ковеллина, лимонита и некоторых других минералов в стадию гипергенеза.

Таблица 1

Изотопный состав свинца и возраст браннеритовых руд *

№ пробы	Содержание компонентов, вес. %		Изотопный состав свинца				Возраст, млн. лет		
	свинец	уран	Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸	$\frac{Pb^{206}}{U^{238}}$	$\frac{Pb^{207}}{U^{235}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}}$
13	0,052	2,66	≤0,03	94,26	4,96	0,75	137	140	130
14	0,096	5,95	≤0,03	93,78	5,10	1,09	112	115	190
15	0,0135	0,43	0,23	82,39	7,12	10,26	185	170	10
16	0,018	0,845	0,40	71,98	9,54	18,08	105	112	300
17	0,034	1,01	0,25	81,61	7,65	10,49	195	190	165
18	—	—	0,065	90,43	6,05	3,46	—	—	—
19	—	—	—	91,39	5,65	2,96	—	—	—
20	—	—	0,37	75,54	9,47	14,42	—	—	—
21	—	—	0,5	67,33	10,81	21,36	—	—	—
22	—	—	0,56	62,36	11,11	25,97	—	—	—
23	—	—	0,84	47,47	14,79	36,63	—	—	—
24	—	—	0,266	79,97	7,67	12,10	—	—	—
25	—	—	0,33	78,72	8,40	12,55	—	—	—
26	—	—	0,3	76,55	9,12	14,03	—	—	—
38	0,41	24,3	0,097	90,05	5,95	3,90	115	150	820

* Поправка на обыкновенный свинец вносилась по свинцу, характеризующему источник мезозойских интрузий (Pb²⁰⁴ : Pb²⁰⁶ : Pb²⁰⁷ : Pb²⁰⁸ = 1 : 17,47 : 15,38 : 37,07).

Для шести образцов, отобранных из различных рудных зон, помимо изотопного состава было проведено определение свинца и урана, что позволило непосредственно вычислить возраст урановой минерализации. Рассматривая результаты этой группы анализов, предварительно отметим, что значения возраста, определенные по отношению Pb²⁰⁷/Pb²⁰⁶ для молодых образований, отличаются большой ошибкой измерения, вызванной характером распада U²³⁵. Поэтому результаты последней графы табл. 1 следует исключить при определении возраста. Зато два других (урано-свинцовых) отношения хорошо совпадают для каждого образца. Расхождения в цифрах между образцами также невелики, если учесть молодой возраст и указанные выше трудности обработки браннеритовых руд. И хотя геохронологические границы по шкале 1964 г., принятой Комиссией по определению абсолютного возраста геологических формаций при Отделении наук о Земле АН СССР, для различных проб изменяются от альба (проба № 16) до низов юры (проба № 17), средний возраст этих образцов составил

$$\frac{Pb^{206}}{U^{238}} = 141 \text{ млн. лет и } \frac{Pb^{207}}{U^{235}} = 146 \text{ млн. лет.}$$

Несмотря на трудности анализа подобного материала, удалось получить замечательное совпадение значений возраста браннеритовой минерализации по основным урано-свинцовым отношениям

с возрастом щелочных интрузий рассматриваемого района.

Пробы № 18—26 характеризуют свинец браннеритовой минерализации участков III и IV (см. рис. 1). Их изотопный состав изменяется в зависимости от содержания обыкновенного свинца (Pb^{204}) и урана.

Результаты изотопного анализа свинца руд участка III (см. рис. 1 и табл. 1, пробы № 16, 17, 20—26) мы нанесли на диаграмму в координатах $\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} : \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$ (рис. 2). Как известно, разновозрастные образцы, имеющие различные добавки радиогенных свинцов, нанесенные на подобную диаграмму, располагаются на одной прямой — изохроне, угол наклона которой к оси абсцисс определяет возраст этой серии образцов по отношению Pb^{207}/Pb^{206} . Все девять образцов лежат на одной изохроне. Математическая обработка результатов анализов по методу наименьших квадратов позволила вывести уравнение изохроны:

$$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} = 14,85 + 0,04986 \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}.$$

Коэффициент 0,04986 по отношению Pb^{207}/Pb^{206} отвечает возрасту 195 млн. лет. Как уже указывалось, для столь молодых образований применять этот метод в геохронологических целях не рекомендуется из-за большой ошибки при очень малом наклоне прямой. Тем не менее, принимая полученную цифру лишь как ориентировочную, мы лишний раз получили отличное подтверждение мезозойского возраста урано-титановой минерализации конкретной рудной зоны (см. рис. 1, участок III).

Выполненные исследования, как нам кажется, убедительно показывают, что формирование браннеритовых руд происходило в верхнеюрское — нижнемеловое (145 ± 20 млн. лет) время, в одну эпоху с мезозойскими щелочными интрузиями района.

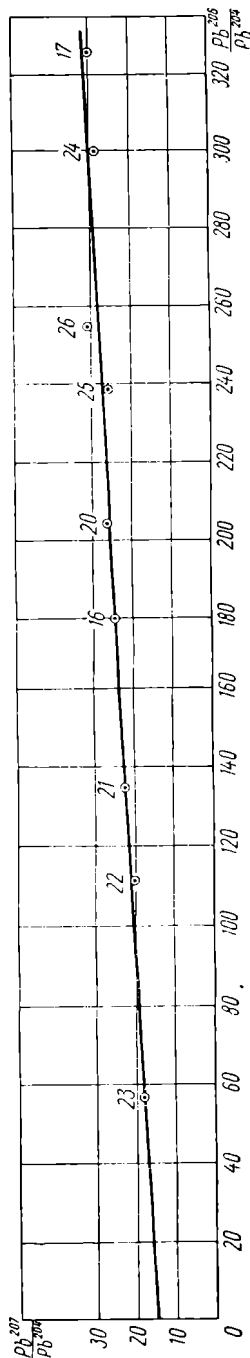


Рис. 2. Изотопный состав свинца браннеритовых руд (на кривой указаны номера проб из табл. 1).

ОБ ИСТОЧНИКЕ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СВИНЦА РУД И ПОРОД

В работах многих советских и зарубежных авторов [1—6] неоднократно указывалось на возможность использования данных об изотопном составе свинцов для решения многих вопросов генезиса руд. Аналогичный метод, несомненно, может быть использован и для решения сложной проблемы источника рудного вещества в описываемых рудопрооявлениях.

Источником рудного вещества для рудопрооявлений рассматриваемого района на начальной стадии его изучения считались мезозойские щелочные интрузии. Это предположение было основано на пространственной связи отдельных минерализованных зон с проявлениями мезозойского магматизма (см. рис. 1, участок *II*), а также на тесной геохимической связи урана в рудных зонах с молибденом и золотом, считавшимися производными указанного щелочного комплекса (см. рис. 1, участок *I*). Однако значительная удаленность браннеритовой минерализации в отдельных разломах от подобных интрузий позволяла предполагать и иной источник рудного вещества — метаморфизованные докембрийские толщи.

Для решения этого вопроса мы провели масс-спектральный анализ свинца, выделенного из галенитов, блеклых руд, пирита и барита, сопутствующих урано-титановой минерализации, и микроклинов вмещающих докембрийских пород.

В северо-западной части района на участке *II* (см. рис. 1) было отобрано шесть галенитов из кварцево-карбонато-баритовых прожилков, секущих мезозойские дайки и браннеритовую брекчию. Результаты анализа изотопного состава этих свинцов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Изотопный состав свинца галенитов участка *II*

№ пробы	Изотопные отношения свинца					
	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{207}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{206} + 207}$
27	16,57	15,17	36,71	1,09	2,21	1,16
28	16,60	15,20	36,64	1,09	2,21	1,15
29	16,90	15,17	36,87	1,11	2,18	1,15
30	16,78	15,39	37,25	1,09	2,22	1,16
31	16,86	15,44	37,01	1,09	2,20	1,14
32	16,84	15,44	37,15	1,09	2,21	1,15
Среднее	16,76	15,30	36,94	1,09	2,21	1,15

Как видно из табл. 2, все шесть галенитов обладают практически постоянным составом, который по всем изотопным отношениям отвечает докембрийскому свинцу, а не мезозойскому, как того можно

было бы ожидать, учитывая тесную пространственную и геохимическую связь галенитовых прожилков и мезозойских интрузий и даек, широкоразвитых на этом участке. Для сравнения укажем, что изотопный состав свинца галенитов альпийской эпохи складчатости [6] характеризуется величинами $\frac{Pb^{206}}{Pb^{274}} = 18,22$; $\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} = 15,57$ и $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 38,22$, а, по данным А. И. Тугаринова [7], для возраста 150 млн. лет — 18,70; 15,71 и 38, 52 соответственно.

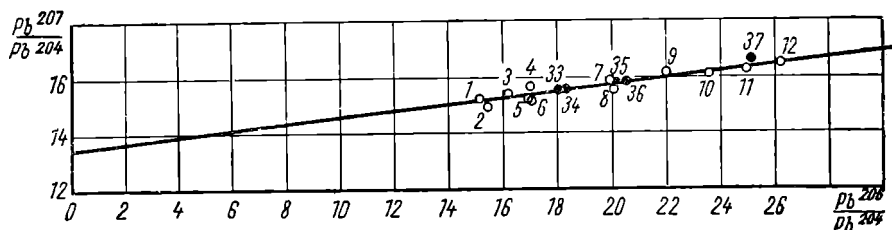


Рис. 3. Изотопный состав свинца и возраст докембрийских формаций:
○ — свинец микроклинов докембрийских формаций; ● — свинец сульфидов из рудных зон.

Браун [8] на основе анализа нескольких сотен рудных свинцов основных месторождений мира убедительно показал, что отношения Pb^{206}/Pb^{207} , Pb^{208}/Pb^{206} и $Pb^{208}/Pb^{206+207}$ для докембрийских месторождений составляют соответственно $1,00 \pm 0,10$; $2,30 \pm 0,15$ и $1,17 \pm 0,05$, а для постдокембрийских $1,18 \pm 0,06$; $2,10 \pm 0,07$ и $1,13 \pm 0,02$. Для рассматриваемых галенитов эти отношения составляют 1,09; 2,21 и 1,15, т. е. характеризуют докембрийский свинец.

Для сравнения изотопного состава свинца галенитов урано-титановых рудопроявлений и свинца вмещающих докембрийских пород мы изучили изотопный состав свинца 12 микроклинов из гранитов и гнейсов (табл. 3, рис. 3).

Как видно из табл. 3, все образцы по изотопному составу делятся на две группы.

Образцы № 1—6 имеют довольно близкий состав, отвечающий нормальной эволюции земной коры примерно 2000 млн. лет назад. Некоторый разброс цифр изотопа Pb^{208} объясняется повышенной концентрацией торийсодержащих акцессориев (ортит, малакон) в некоторых породах (обр. № 1, 5, 6). Средний изотопный состав свинца этой группы проб составляет:

$$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 16,30; \quad \frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} = 15,24; \quad \frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 36,91.$$

По-видимому, этот свинец является наиболее типичным для данного региона.

Изотопный состав свинца микроклинов

№ пробы	Характеристика	Изотопный состав свинца			
		Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸
1	Микроклин-роговообманковые граниты	1	15,18	15,21	38,25
2	Гранитизированные гнейсы	1	15,41	14,88	34,51
3	Розовые крупнозернистые граниты	1	16,22	15,38	35,89
4	Пегматиты, секущие гранито-гнейсы	1	17,04	15,63	37,26
5	Калишпатизированные граниты	1	16,96	15,20	37,76
6	Калишпатизированные гнейсы	1	16,98	15,15	37,79
7	Лейкократовые граниты	1	19,96	15,82	38,41
8	Биотитовые граниты	1	20,13	15,57	37,93
9	Лейкократовые граниты	1	22,06	16,13	42,11
10	»	1	23,58	16,07	47,84
11	»	1	24,97	16,21	96,71
12	»	1	26,22	16,42	70,00

Если теперь сравнить изотопный состав свинца галенитов, сопутствующих урановой минерализации и являющихся производными мезозойского источника (см. табл. 2), со средним составом свинца вмещающих гранитоидов и гнейсов (16, 30; 15, 24; 36, 91), то станет очевидным их практически полное сходство. Следовательно, изотопный состав свинца галенитов идентичен свинцу нижнепротерозойских вмещающих толщ. Это дает основания полагать, что он был мобилизован рудоносными растворами при прохождении их через метаморфические толщи фундамента.

Помимо указанных галенитов нами был проведен анализ свинца нескольких сульфидов и барита, отобранных из прожилков и брекчий на участке III (см. рис. 1) и тесно связанных с урано-титановой минерализацией (табл. 4).

Таблица 4

Изотопный состав рудного свинца участка III

№ пробы	Минерал	Общий свинец минерала			Радиогенная добавка*	
		Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸
		Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁶
33	Галенит	18,05	15,52	39,67	0,163	1,98
34	Барит	18,26	15,55	38,18	0,160	0,76
35	Блеклая руда	20,09	15,79	43,76	0,144	1,99
36	»	20,38	15,77	42,64	0,128	1,53
37	Пирит	25,05	16,54	82,43	0,145	5,42

* Поправка вносилась на свинец галенитов со средним составом: $\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}} = 16,7$;

$$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}} = 15,3; \quad \frac{Pb^{208}}{Pb^{206}} = 37,0.$$

Рудный свинец этого участка отличается заметной добавкой радиогенных изотопов. При исследовании этих образцов особое значение приобрели результаты, приведенные в двух последних графах табл. 4. Отношение $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}$, меняющееся от 0,76 до 5,42, свидетельствует о почти двойном повышении количества тория по сравнению с ураном. Если принять во внимание ничтожное содержание тория в рудных зонах и повышенные концентрации его в некоторых породах фундамента, станет очевидным и здесь влияние вмещающих толщ при формировании сульфидных жил. Еще более показательны результаты отношения $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$. Это отношение колеблется от 0,128 до 0,163 и явно соответствует возрасту источника (2000 млн. лет), роль которого, несомненно, играли породы фундамента. При нанесении данных для этих образцов на диаграмму (рис. 3) оказалось, что они строго расположились на изохроне 1900 ± 130 млн. лет.

Очевидно, что свинец сульфидов изучаемого района имеет своим единственным источником докембрийские породы фундамента.

О том, что вмещающие докембрийские породы действительно остро реагировали на геологические события, развернувшиеся в мезозойское время, свидетельствуют также данные табл. 3. Образцы № 7—12 были взяты в отличие от первых шести (удаленных от рудного района) вблизи ураноносных рудных зон и характеризуются поэтому аномальным изотопным составом, отличающимся для разных образцов различными радиогенными добавками.

Нанесение всех указанных данных на график (см. рис. 3) позволило вычислить их возраст по отношению $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$, являющемуся наиболее достоверным при датировании докембрийских формаций. Как видно из рис. 3, все микроклины в пределах ошибки лежат на одной прямой — изохроне и являются, таким образом, одновозрастными. При обработке результатов табл. 3 по методу наименьших квадратов было выведено уравнение изохроны $\left(\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = 13,48 + 0,1137 \frac{\text{Pb}^{206}}{\text{Pb}^{204}}\right)$, позволившее по отношению $\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = 0,1137$ определить возраст мигматитов и гранитоидов, вмещающих урано-титановую минерализацию, оказавшийся равным $1900 \pm \pm 130$ млн. лет.

Этот расчет можно сделать, исходя из предположения, что в микроклины интрузий, расположенных в зоне воздействия гидротермальных растворов мезозойского времени, был привнесен радиогенный свинец из радиоактивных минералов тех же интрузий докембрийского возраста (около 2000 млн. лет) в сравнительно недавнее время.

Тогда, сделав расчет по формуле

$$\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}} = \frac{1}{138} \frac{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}}{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}},$$

где $\frac{\text{Pb}^{207}}{\text{Pb}^{206}}$ — вычисленное отношение изотопов в добавке радиоген-

ного свинца (0,1137); λ_2 и λ_1 — постоянные распада U^{238} и U^{235} соответственно; t_1 — возраст докембрийских формаций; t_2 — возраст мезозойского магматизма, и принимая возраст мезозойского гидротермального метаморфизма (t_2) равным 145 млн. лет, приходим к выводу, что добавленный радиогенный свинец как в микроклинах вмещающих докембрийских пород, так и в некоторых жильных минералах действительно поступал из самих докембрийских формаций возрастом 1900 млн. лет.

Иначе говоря, уже на расстоянии в первые сотни метров от тектонических зон, минерализованных в мезозойское время, во вмещающих докембрийских породах происходит существенная перегруппировка вещества под влиянием просачивающихся метаморфических либо гидротермальных растворов. В результате часть радиогенного свинца аксессуарных радиоактивных минералов тех же пород частично мигрирует за пределы этих минералов, накапливаясь в калиевых полевых шпатах, либо даже уходит в рудные зоны.

Косвенным подтверждением этого эффекта является также постоянно обнаруживаемый дефицит радиогенного свинца в аксессуарных минералах интрузий, устанавливаемый при измерении абсолютного возраста по цирконам.

Об источнике других металлов в рудном процессе мы не располагаем достаточными данными, однако необходимо отметить, что свинец и уран в этом районе тесно связаны. Это было подтверждено совмещением геохимических ореолов свинца и урана вокруг браннеритовых залежей, а также данными математической обработки результатов анализов и вычисления парных коэффициентов корреляции на ЭВМ «Стрела». Так, на двух участках рудных зон для свинца и урана была выявлена значимая положительная корреляционная связь (коэффициенты корреляции $+0,97$ и $+0,84$). На этом основании можно предполагать, что древние формации фундамента являлись источником не только свинца, но и урана и, вероятно, других элементов.

В результате проведенного исследования получены следующие основные выводы:

1. Формирование браннеритовых руд происходило 145 ± 20 млн. лет назад, в одну эпоху со становлением мезозойского магматизма. Хорошая сходимость значений возраста по основным урано-свинцовым отношениям свидетельствует о надежности полученных цифр и возможности применения изотопно-свинцового метода для определения возраста молодых (мезозойских) руд.

2. Изотопный состав свинца сульфидов минерализованных зон свидетельствует о том, что источником рудного вещества в гидротермальном процессе могли являться не юрские щелочные интрузии, а вмещающие толщи нижнего протерозоя и прорывающие их гранитоиды возрастом 1900 ± 130 млн. лет.

3. В изотопных ореолах вокруг минерализованных в юрское время разломов во вмещающих докембрийских породах отмечается

перераспределение радиогенного свинца аксессуарных радиоактивных минералов, приводящее к появлению в микроклинах свинца с аномальным изотопным составом, являющегося вероятным индикатором рудных залежей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А. П., Тарасов Л. С., Зыков С. И. «Геохимия», № 1, 3 (1957).
2. Виноградов А. П., Зыков С. И., Тарасов Л. С. «Геохимия», № 6, 515 (1958).
3. Саппоп R. S. et al. *Econ. Geol.*, **56**, 1 (1961).
4. Рассел Р., Фаркуар Р. Изотопы свинца в геологии. М., Изд. иностр. лит. 1962.
5. Тугаринов А. И. В сб. «Химия земной коры». Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 153.
6. Старик И. Е. Ядерная геохронология. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1961.
7. Тугаринов А. И. Геологу о методах определения абсолютного возраста горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961.
8. Brown G. S. *Econ. Geol.*, **57**, No. 5, 673 (1962).

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЧЕРТАХ ГЕОХИМИИ СЕЛЕНА И УРАНА

А. И. ТУГАРИНОВ, И. Б. ДЬЯЧКОВА

Основные черты геохимии селена в земной коре определяются прежде всего аналогией свойств этого редкого элемента с серой. Выводы В. М. Гольдшмидта [1] и В. В. Щербины [2] о легкости изоморфного замещения серы селеном в сульфидных минералах были подтверждены многими экспериментальными исследованиями. Результаты изучения природных и искусственных систем $PbS-PbSe$ [3], $Bi_2S_3-Bi_2Se_3$ [4], Cu_2S-Cu_2Se [5], $FeS-FeSe$ [6] свидетельствуют о том, что между серой и селеном в сульфидах имеет место либо полный, либо широкий изоморфизм. Многократное превышение количества серы над селеном в земной коре приводит к значительному рассеиванию селена в сульфидах. Содержания селена в гипогенных сульфидах составляют десятитысячные, тысячные и реже сотые и десятые доли процента. Собственные минералы селена — селениды — являются большой редкостью и образуются лишь в специфической геохимической обстановке. Для образования селенидов необходимы прежде всего более высокие, чем обычно, отношения селена и серы [7].

Наиболее высокими отношениями $Se : S$ характеризуются осадочные породы, в которых селен присутствует в основном в форме самородного селена и селенидов, как правило, сопровождающихся проявлением урановой минерализации. В подобных осадочных месторождениях отношения селена к сере иногда повышаются до $1 : 180$ и даже до $1 : 3$, в то время как в крупных по геологическим запасам селена гипогенных колчеданных месторождениях они колеблются в пределах $1 : 1000-1 : 10\,000$. В гипергенных процессах легко создаются условия для нарушения первоначальных отношений $Se : S$. В виде иона SO_4^{2-} сера свободно мигрирует и сносится в море, а селен вследствие трудности окисления и легкой восстанавливаемости либо переносится на незначительные расстояния, либо фиксируется на месте. Месторождения вторичных сульфидов, сульфатов и осадочной серы содержат лишь ничтожно малые количества селена [1]. Миграционная способность селена в ионной форме ограничена более узкими, чем для серы, рамками окислительно-восстановительных и кислотнo-щелочных условий среды.

Геохимическим свойством, во многом определяющим общность судеб селена и урана в экзогенных процессах, является подвиж-

ность этих элементов в окислительных условиях и почти их неподвижность в восстановительной среде. Извлечение селена, урана из пород возможно растворами с достаточно высоким Eh , при котором элементарный селен окисляется до миграционноспособного четырех- и шестивалентного селена, а малоподвижный четырехвалентный уран — до подвижного шестивалентного урана. При

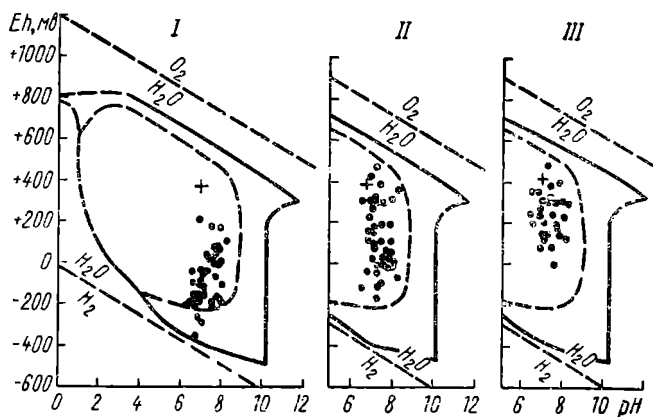


Рис. 1. Содержание урана в подземных водах в зависимости от Eh и pH среды (по А. К. Лисицыну):

I — до $3 \cdot 10^{-6}$ г/л; II — от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ г/л; III — более $3 \cdot 10^{-4}$ г/л.

этом наиболее благоприятной для совместного переноса селена и урана является щелочная среда. В кислой среде потенциал окисления Se^0 до Se^{4+} и тем более до Se^{6+} очень высок и достигается в природных условиях лишь в редких случаях. Как показали исследования [8], проведенные на колчеданных месторождениях Южного Урала, в водах с высокими Eh селен содержится в довольно значительных количествах, а в водах глубоких, бескислородных зон он полностью отсутствует. В водах, имеющих отрицательные Eh , уран присутствует обычно в очень небольших количествах [9].

Зависимость содержаний урана в рудничных водах от окислительно-восстановительных условий среды наглядно показана в работе А. К. Лисицына [10]. Диаграммы, заимствованные из этой работы (рис. 1), показывают, что с повышением Eh вод увеличивается и содержание в них урана. Влияние изменений pH на переход селена в раствор показано экспериментальными исследованиями по окислению минералов селена в различных средах [11]. При длительном окислении селенсодержащего галенита и клаусталита в 0,001*N* серноокислом растворе с добавкой кислорода (pH 2,6 ÷ 5,5; Eh = 526—600 мВ) селен не был обнаружен ни в одной пробе раствора, хотя происходило частичное растворение селенсодержащих минералов, о чем свидетельствовал переход в раствор свинца.

В щелочной среде с добавлением кислорода растворение селенсодержащих минералов шло параллельно с переходом в раствор значительных количеств селена. При окислении смеси клаусталита с пиритом в щелочной среде по мере падения рН раствора от 10,26 до 7,15 наблюдалось постепенное выпадение селена из раствора.

Исследования Денсона и др. [12] показали прямую зависимость содержаний урана от рН природных вод, связанных с позднетретичными туфами в некоторых районах плато Колорадо. Интересно, что наибольшее содержание селена (32 мг/л) соответствовало пробам воды с максимальным рН, хотя в целом зависимость содержаний селена от рН оказалась менее четкой, чем для урана.

Мигрирующие в поверхностных водах селен и уран концентрируются в породах, обладающих хорошей восстановительной способностью. Если же при благоприятных условиях (близость области денудации, окислительный характер растворов и т. д.) селен достигает морских бассейнов, то, подобно урану, он немедленно осаждается. В морских бассейнах селен и уран накапливаются в области шельфа [13, 14]. Процессы, связанные с отложением селена и урана в результате смены окислительных условий на восстановительные часто ведут к значительному разделению селена и серы. Так, концентрация селена в ураноносных битуминозных сланцах достигает 0,03%, что более чем в 1000 раз превышает его кларк [15]. При значительной пиритизации подобных сланцев такого обогащения серой не наблюдается.

Помимо окислительно-восстановительного фактора разделению селена и серы в экзогенных условиях способствуют и сорбционные явления. Экспериментальные исследования по окислению селенида свинца показали, что даже в сильно щелочной среде при добавлении кислорода селен не окисляется до SeO_4^{2-} , а переходит в раствор в виде селенит-иона. Добавление пирита для создания более высоких Eh не изменило картины окисления. Селен в виде селенит-иона, в отличие от ионов SeO_4^{2-} и SO_4^{2-} , хорошо сорбируется различными сорбентами. Так, селен в виде H_2SeO_3 полностью осаждается гидроокисью железа в интервале рН 6÷8 [16]. При адсорбции урана гидроокисью железа максимальная концентрация урана в адсорбенте отмечена при рН 6,7 [17]. Исследование сорбции селена на ярозите показало, что при рН 5,5 сорбируется от 40 до 45% селена. Сорбция урана глинистыми минералами также значительна [18]. Многие морские осадки, железные руды, глины, сланцы и алевролиты содержат повышенные количества селена и урана. Если рассчитать, исходя из данных Турекяна и др. [19], отношения содержаний в осадочных породах Se : S, то самое большее значение получится для сланцев, меньшее — для песчаников и значительно меньшее — для известняков (соответственно 1 : 4000; 1 : 4800 и 1 : 15 000). Среди наиболее распространенных типов осадочных пород самый высокий кларк урана отмечается в глинистых сланцах [13]. Процес-

сами сорбции некоторые исследователи объясняют повышенные концентрации урана в фосфоритах [18]. Многие фосфоритовые конкреции бывают также обогащены (до 0,068%) селеном [19].

Большую роль в концентрации селена и урана играет органическое вещество, которое оказывается, по-видимому, восстановителем и сорбентом. Селен совместно с ураном в очень больших количествах обнаружен в углистых сланцах эоценового возраста (шт. Вайоминг), лигнитах [20], в верхнекарбонových отложениях, представленных сланцами, обогащенными органическим веществом (шт. Юта) и т. д. В некоторых случаях при переработке битуминозных пород с целью извлечения урана, молибдена и ванадия возможно попутное получение селена [21]. Результаты изучения различных осадочных урановых месторождений показывают приуроченность сорбированного урана и селена к включениям органического вещества в песчаниках и известняках [22].

Образование высоких локальных концентраций урана и селена в песчаниках, углях, известняках и битумах многие исследователи связывают с эпигенетическими процессами. Примером таких локальных концентраций могут служить селено-урано-ванадиевые месторождения плато Колорадо. В стадию эпигенеза создаются наиболее благоприятные условия для образования подобных месторождений. Для эпигенеза характерна интенсивная циркуляция природных растворов (в том числе и кислородсодержащих), активизация процессов перераспределения элементов в породах. При благоприятном сочетании структурно-геологических факторов создается окислительно-восстановительный барьер, на котором происходит осаждение и концентрация из природных вод многих элементов, в том числе селена и урана.

Американскими геологами отмечалось, что характерной чертой многих месторождений урана в осадочных породах является концентрация этого элемента на контакте участков, обогащенных селеном и пиритом. При этом в участках, обогащенных селеном, устанавливается самородный селен и селениды, в частности селенид железа.

Наличие подобной зональности может быть объяснено построенной нами диаграммой полей устойчивости минералов Fe_2O_3 — FeSe_2 — FeS_2 — FeS в координатах Eh — pH при нормальных условиях и при $\Sigma\text{Se} = 10^{-5}$, $\Sigma\text{S} = 10^{-1}$ (рис. 2). При построении диаграммы использовались следующие уравнения¹:

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$, выражает равновесные отношения между гематитом и $\text{a}_{\text{Fe}^{2+}}$, откуда получено значение

$$\text{Eh} = 0,727 - 0,177\text{pH} - 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}};$$

¹ Соответствующие термодинамические константы, необходимые для расчетов, заимствованы у Латимера [23].

2) $\text{FeSe}_2 + 2e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Se}^{2-}$, выражающее равновесные отношения между ферроселитом FeSe_2 и $a_{\text{Fe}^{2+}}$, откуда

$$Eh = -2,14 - 0,02951 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0,0591 \lg a_{\text{Se}^{2-}};$$

3) $\text{FeS}_2 + 2e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^{2-}$, выражающее равновесные отношения между пиритом FeS_2 и $a_{\text{Fe}^{2+}}$, откуда

$$Eh = -1,31 - 0,0295 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0,059 \lg a_{\text{S}_2-};$$

4) $a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} = 10^{-18,4}$ — константа активности FeS [23], с помощью которой вычислялась активность $a_{\text{Fe}^{2+}}$ в равновесии с FeS

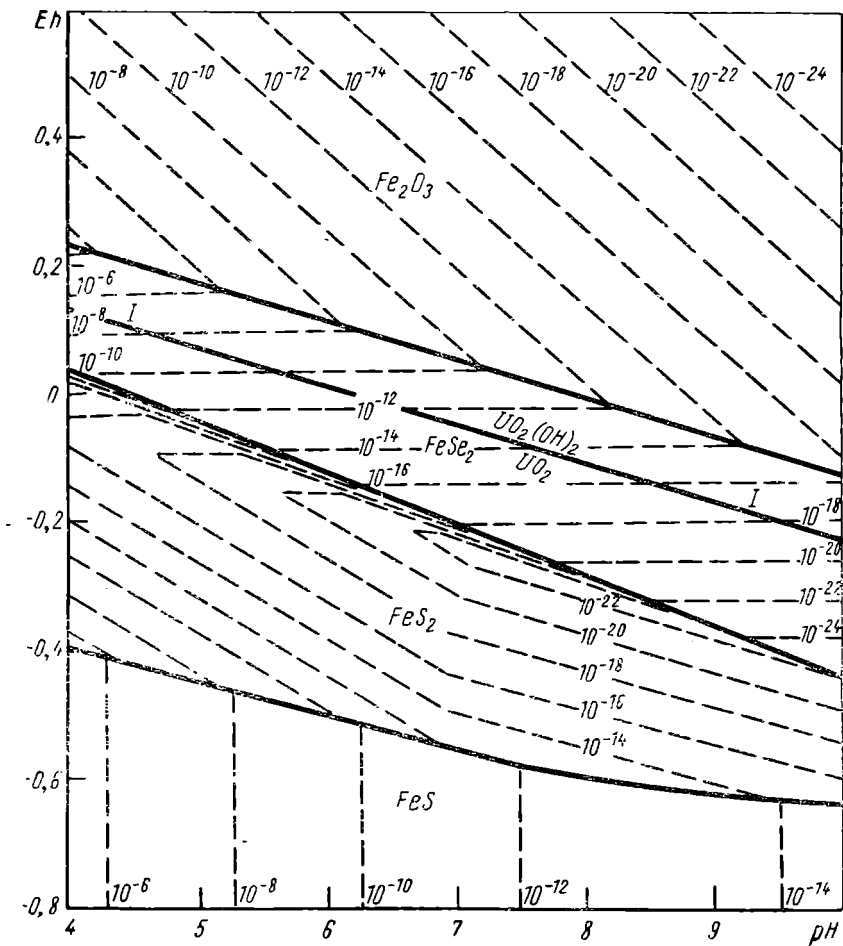


Рис. 2. Диаграмма полей устойчивости $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeSe}_2 - \text{FeS}_2 - \text{FeS}$ в координатах Eh—pH при $t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$, $\Sigma \text{Se} = 10^{-5}$ и $\Sigma \text{S} = 10^{-1}$ (I—I—граница устойчивости $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и UO_2 [14]).

для всех значений рН и Eh. Границы равновесия соседних минералов определялись серией точек на диаграмме Eh — рН, в которых $a_{\text{Fe}^{2+}}$ равны для обоих отношений. Линия 1—1 является границей полей устойчивости $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и UO_2 , по данным Гаррелса [24].

Из диаграммы следует, что если происходит постепенное снижение Eh растворов, то после отложения гематита начинается выпадение селенида железа, а при более низких Eh выпадает уран в виде UO_2 ; при самых низких значениях Eh осаждаются дисульфид и сульфид железа.

В гипогенных условиях наблюдаются такие же соотношения отмеченных минералов. При изучении селеновой минерализации в Гарце Тишендорф наметил подобную последовательность выпадения минералов: гематит → селениды (берцелианит, умангит, клаусталит и пр.) → сульфиды (пирит, марказит) [25]. Часто встречающийся в гипогенных урановых месторождениях парагенезис гематит — селениды — настуран хорошо укладывается в теоретическую диаграмму, приведенную на рис. 2. Таким образом, и в гипогенных условиях окислительно-восстановительный фактор в значительной степени определяет возможность образования минералов элементов переменной валентности в определенной последовательности. Однако сами по себе окислительно-восстановительные условия еще не вызывают появление в эндогенных урано-селеновых месторождениях значительных концентраций селена. Для этого необходимо, по-видимому, наличие общего источника селена и урана. Одним из таких источников могут явиться некоторые разновидности осадочных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М., ГОНТИ, 1938, стр. 163.
2. Щербина В. В. «Изв. АН СССР, сер. геол.», № 4, 965 (1937).
3. Easley J. M. Amer. Mineralogist, 35, 337 (1950).
4. Дьячкова И. Б. Тр. Ин-та минерал., геохимии и кристаллохим. редких элементов АН СССР. Вып. 7, 1961, стр. 150.
5. Котович В. А. К вопросу об изоморфизме и вынужденной кристаллизации соединений со структурой цинковой обманки и вюртцита. Автореф. канд. дисс. Л., 1954.
6. Kullerud G., Barnes H. L. The Fe-S-Se system. Carnegie Inst. Washington Year book, 1956—1957, 1957.
7. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959.
8. Дьячкова И. Б. Материалы 4-ой Конференции молодых научных сотрудников ИМГРЭ АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 41.
9. Германов А. И. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 134.
10. Лисицын А. К. «Геохимия», № 2, 149 (1963).
11. Дьячкова И. Б. В сб. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». М., «Наука», 1965, стр. 256.

12. Денсон Н. М. и др. В кн. «Геология урана и тория». М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 930. (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).
13. Основные черты геохимии урана М., Изд-во АН СССР, 1963.
14. Tugner D. S. Selenium geologic mustery Electronic magic. London, 1957.
15. Davidson D. F., Lakin H. W. Geol. Surv. Proff. paper, 329 (1961).
16. Тараян В. М., Арстамян Ж. М., Шапошникова Г. Н. «Изв. АН Армянской ССР», 14, 551 (1961).
17. Кадзитани К. РЖГеол., № 8, реф. 8В8, 2 (1961).
18. Рожкова Е. В., Разумная Е. Г., Серебрякова М. Б., Щербак О. В. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 13.
19. Love J. D. Geol. Surv. Proff. paper, 279 (1961).
20. Bregger J. A. et al. Econ. geol., 50, 206 (1955).
21. Эгель Л. Е. Экзогенные месторождения селена. М., Госгеолтехиздат, 1962.
22. Ченцов И. Г. Тр. ИГЕМ АН СССР. Вып. 28. 1959, стр. 43.
23. Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
24. Garrels R. M. Amer Mineralogist, 40, 1004 (1955).
25. Tischendorf G. Freiburger Forschungshefte, 69, 1 (1959).
26. Turekian K. K., Weeden K. H. Distribution of the elements in some major unites of the Earth's crust. Dept., geol., Pale university, New Haven, Coun., 1961.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Часть первая

МИНЕРАЛЫ УРАНА

Фазовые превращения в синтетических и природных окислах урана <i>Ю. М. Дымков</i>	5
Новые данные о гипогенных силикатах урана. <i>В. И. Жукова</i>	40
Некоторые вопросы формирования браннеритовых руд. М. Ф. Стрелкин , <i>Н. Н. Железняк, А. В. Заварзин, Л. П. Ка-</i> <i>щеев, А. Л. Никольский</i>	60
Колломорфный ураноторит из девонских песчаников. <i>З. А. Некрасова</i>	90
О новых находках минералов, содержащих уран, торий, ниобий и редкие земли. <i>В. С. Карпенко, Н. Г. Назаренко, О. В. Щипа-</i> <i>нова</i>	100
Коффинит содержащие антраксолиты в ураноносных гидротермальных жилах. <i>Ю. М. Дымков, В. А. Успенский, Б. В. Бродин,</i> <i>Л. С. Солнцева</i>	122

Часть вторая

УРАНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Кварцево-кальцито-настурановые жилы Рудных гор и место в них коффинита (опыт онтогенического анализа) <i>В. Л. Барсуков</i>	150
Гидротермальная настурано - коффинито - селенидная ассоциация. <i>Б. В. Бродин</i>	195
Карбонаты ураноносных жил. <i>Ю. М. Дымков, Б. М. Елоев, В. В. Ка-</i> <i>занцев, Е. С. Котельникова</i>	220
Ванадиевые минералы в урансодержащих гидротермальных жилах Рудных гор. <i>Н. П. Ермолаев</i>	248
Об ассоциации настурана и коффинита с глинистыми минералами и флюоритом. <i>Г. А. Тананаева</i>	263

Часть третья

МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА

Месторождения урано-молибденовой рудной формации. <i>А. Б. Каждан</i>	287
К вопросу об условиях образования и классификации экзогенных эпигенетических месторождений урана. <i>Л. С. Евсеева, Н. П. Фо-</i> <i>мина, В. И. Кочетков, Д. Я. Суражский</i>	326

ГЕОХИМИЯ УРАНА

Изотопный состав свинца и некоторые вопросы генезиса браннеритовых руд. <i>А. И. Тугаринов, Г. Е. Ордынец, Д. Я. Суражский, А. С. Самолетов</i>	368
О некоторых общих чертах геохимии селена и урана. <i>А. И. Тугаринов, И. Б. Дьячкова</i>	380

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОГЕОЛОГИИ

Редактор **Г. М. Пчелинцева**

Художественный редактор **А. С. Александров**

Технический редактор **Н. А. Власова** Корректор **Т. В. Минаева**

Сдано в набор 21/XII 1966 г. Подписано в печать 7/VI 1967 г. Бумага 60×90/16, типографская № 2, Усл. печ. л. 24,25. Уч.-изд. л. 25,59. Т—08901

Тираж 1330 экз. Заказ изд. 1451.

Атомиздат, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Зак. тип. 925. Цена 1 р. 72 к.

Московская типография № 4 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Б. Переяславская, 46.