

УДК 549.523

В. П. РОГОВА, Л. Н. БЕЛОВА, Г. П. КИЗИЯРОВ
и Н. Н. КУЗНЕЦОВА

БАУРАНОИТ И МЕТАКАЛЬЦУРАНОИТ — НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ ГРУППЫ ГИДРООКИСЛОВ УРАНА¹

Изучение гидроокислов урана охватывает почти столетие со времени открытия висмутового ураносферита в 1873 г. Большинство из известных к настоящему времени минералов этой группы выявлено в 1920—1930 гг. при исследовании руд крупного уранового месторождения Шинколобве. Новые дополнения в минералогию гидроокислов урана внесены в 50—60-х годах после изучения месторождений ФРГ и Франции (Велсендорф, Буа-Нуар, Марньяк и др.).

Наиболее богата минеральными видами группа свинцовых гидроокислов урана с самыми различными соотношениями Pb : U = 1 : 2 — вёлсендорфит (Pb, Ca) $U_2O_7 \cdot 2H_2O$, 1 : 2.6 — кюрит $3PbO \cdot 8UO_3 \cdot 5H_2O$, 1 : 4 — фурмарьерит $PbO \cdot 4UO_3 \cdot 5H_2O$, 1 : 7 — вандендрисшеит $PbO \cdot 7UO_3 \cdot 12H_2O$.

Выделяется группа минералов с соотношением Me : U = 1 : 6 — беккерелит $CaO \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$, билъетит $BaO \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$, компренъясит $K_2O \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$.

Известны также собственно урановые гидроокислы — скупит $UO_3 \cdot 3H_2O$ и параскупит $UO_3 \cdot nH_2O$ ($n < 3$), урановый гидроокисел меди — ванденбрандеит $CuO \cdot UO_3 \cdot 2H_2O$, висмутовый гидроокисел (уранат?) — ураносферит $Bi_2O_3 \cdot 2UO_3 \cdot 3H_2O$ и сложнокатионный, до конца не изученный кларкеит $[Na_{2-2x}(Ca, Pb)_x H_2O] U_2O_7$.

Работы по синтезу различных гидроокислов урана и особенно работы Ж. Прота (Protas, 1959) показали, что при соотношении Me : U от 1 : 1 до 1 : 15 удается получить единственный кальциевый гидроокисел урана, аналогичный природному беккерелиту, с соотношением Ca : U = 1 : 6; два бариевых гидроокисла; один аналогичен природному билъетиту Ba : U = 1 : 6 и другой $BaO \cdot 3UO_3 \cdot 5H_2O$ с соотношением Ba : U = 1 : 3; два стронциевых гидроокисла $2SrO \cdot 7UO_3 \cdot 10H_2O$ и $SrO \cdot 6UO_3 \cdot 10H_2O$ с соотношением Sr : U = 1 : 3.5 и 1 : 6; аналоги всех известных природных свинцовых гидроокислов урана и, кроме того, продукты с соотношением Pb : U = 1 : 2 и 1 : 2.5.

Сопоставление природных гидроокислов урана с продуктами синтеза показывает, что, очевидно, наиболее оптимальным для существования природных гидроокислов урана должно быть соотношение Me : U = 1 : 6.

Однако находка вёлсендорфита (Pb, Ca) $U_2O_7 \cdot 2H_2O$ в зонах окисления урановых месторождений доказывает возможность образования минералов для некоторых катионов (в данном случае Ca) с таким соотношением Me : U, которое по результатам синтеза является запрещенным. С этой

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 16 апреля 1971 г.

позиции представляет интерес открытие новых кальциевых и бариевых гидроокислов урана в рудах гидротермальных урано-молибденовых месторождений СССР.

Гидроокислы урана названы по составу. Крайний бариевый член назван баураноитом (bauranoite) $BaO_2 \cdot 2 UO_3 \cdot 4-5 H_2O$. Не до конца изученный почти чисто кальциевый член предполагается назвать кальцураноитом. Обнаруженная менее водная разновидность кальциево-натриево-бариевого состава (кальций — ведущий элемент) названа метакальцураноитом (metacaltsuranoite) — $(Ca, Na, Ba) 2 UO_3 \cdot 1-2 H_2O$.

Месторождения приурочены к зонам разрывных нарушений в эффузивно-осадочных породах верхнеюрского и нижнемелового возраста, выполняющих сложно построенную тектоно-вулканическую структуру среди интрузивных и метаморфических образований нижнего палеозоя. Верхнеюрский эффузивно-осадочный комплекс представлен чередованием континентальных вулканогенных образований с озерными и речными осадочными фациями и подразделяется на две толщи: нижнюю и верхнюю. В составе нижней толщи преобладают покровы основных и средних эффузивов: трахидацитов и андезито-базальтов; верхняя толща сложена преимущественно кислыми разностями: фельзитами, липаритами, их лавовыми брекчиями и туфами.

Урано-молибденовое оруденение развито во всех породах разреза, но основная его часть приурочена к двум стратиграфическим уровням в зонах контактов между нижней и верхней толщей и между гранитами фундамента нижней и толщей. Оруденение не выходит на дневную поверхность и характеризуется сложной морфологией, образуя жилкообразные, штокверкоподобные и пластовые рудные залежи.

Гидротермальные изменения вмещающих оруденение пород представлены серицитизацией в фельзитах, гидрослюдизацией, альбитизацией, карбонатизацией, хлоритизацией в трахидацитах и андезито-базальтах.

Процесс минералообразования протекал в четыре последовательные стадии: дорудная стадия характеризуется образованием криптокристаллического и мелкозернистого кварца, сидерита, пирита, леллингита и арсенопирита; две рудные стадии представлены метасоматическим и прожилковым настураном; ранний метасоматический настуран (иногда с коффинитом) в ассоциации с гидрослюдами и мелкочешуйчатым молибденитом образует дисперсные выделения, псевдоморфозы по вкрапленникам биотита, сопровождается интенсивной гематитизацией, а также слагает рудные тела, локализующиеся в нижней толще.

Прожилковому настурану сопутствует разнообразная рудная и жильная минерализация. В зонах брекчирования происходит крустификационное отложение нескольких генераций настурана и кварца в такой последовательности: настуран I, гребенчатый кварц (в фельзитах), анкерит (в основных породах), берtrandит, галенит, крупносферолитовый настуран II (размер сферолитов до 5 мм), мелкочешуйчатый молибденит, гидрослюда, мелкосферолитовый (доли миллиметра) настуран III, галенит, мелкозернистый кварц, молибденит, друзовидный кварц, темно-лиловый флюорит, кальцит, барит, хлорит, тонковкрапленный пирит, халькопирит, борнит, апатит, клейофан, блеклая руда, халькозин, галенит, марказит, киноварь, самородные элементы — медь, мышьяк и серебро.

В темно-лиловом флюорите и кальците изредка присутствует в виде вкрапленности или тонких прожилков настуран (возможно, переотложенный в результате воздействия поздних порций гидротермальных растворов).

Минеральные комплексы прожилковой рудной стадии наибольшим развитием пользуются на верхнем стратиграфическом уровне в зоне контактов между нижней и верхней толщами, а также встречаются в «сквозных» нарушениях, пересекающих всю эффузивно-осадочную толщу.

Пострудная стадия минерализации завершает гидротермальный процесс и представлена жилами и прожилками разноокрашенного флюорита и кальцита.

Зона окисления на меторождениях проявлена слабо до глубины 60—80 м и только в отдельных случаях опускается на 250—300 м по крупным обводненным зонам тектонических нарушений. В приповерхностной части минеральный состав зоны окисления довольно однообразен: основным минералом является уранофан, в подчиненном количестве развиты отенит, ураноцирцит, шрекингерит, редко — кальциевый молибдат урана.

На глубоких горизонтах зоны окисления в локальных участках обводненных рудоносных разломов и встречи новые минералы — бариевые и кальциевые гидроокислы урана, частично или полностью замещающие скопления настурана с сохранением текстур и структур руд. При увеличении интенсивности процессов окисления вместе с гидроокислами на-



Рис. 1. Замещение настурана (1) баураноитом (2). Полир. шлиф, увел. 10.

чинают выделяться и постепенно их вытесняют силикаты урана (главным образом уранофан).

Гидроокислы урана редко замещают метасоматический настуран и развиваются преимущественно в богатых урановых участках, практически не содержащих молибдена руд, где происходит телескопирование нескольких генераций настурана. В зависимости от морфологии замещенных скоплений настурана гидроокислы урана образуют сплошные массы, прожилки, гнездообразные обособления размером до 5—10 см в поперечнике. Маломощные (1—2 см) прожилки настурана замещаются гидроокислами полностью, в более мощных (5—10 см) прожилках отмечено неполное замещение настурана с сохранением его реликтов.

Как правило, бариевые и кальциевые гидроокислы урана разобщены в пространстве, приурочены к различным тектоническим нарушениям. Баураноит развивается по настурану в брекчиевых рудах со скоплениями барита, встречающимися лишь на отдельных обособленных участках (рис. 1). Более распространенные кальциевые разности образуются при замещении прожилков настурана I и II (рис. 2). Гидроокислы урана макроскопически различаются по цвету: баураноит окрашен в красновато-коричневые цвета, метакальцуранит — в оранжевый. Вместе с тем в участках наиболее силь-



Рис. 2. Замещение крупносферолитового настурана (1) оранжевой разновидностью метакальцураноита (2). Промежутки между сферолитами выполнены кальцитом (3). Прозрачно-полир. шлиф, без анализатора, увел. 10.

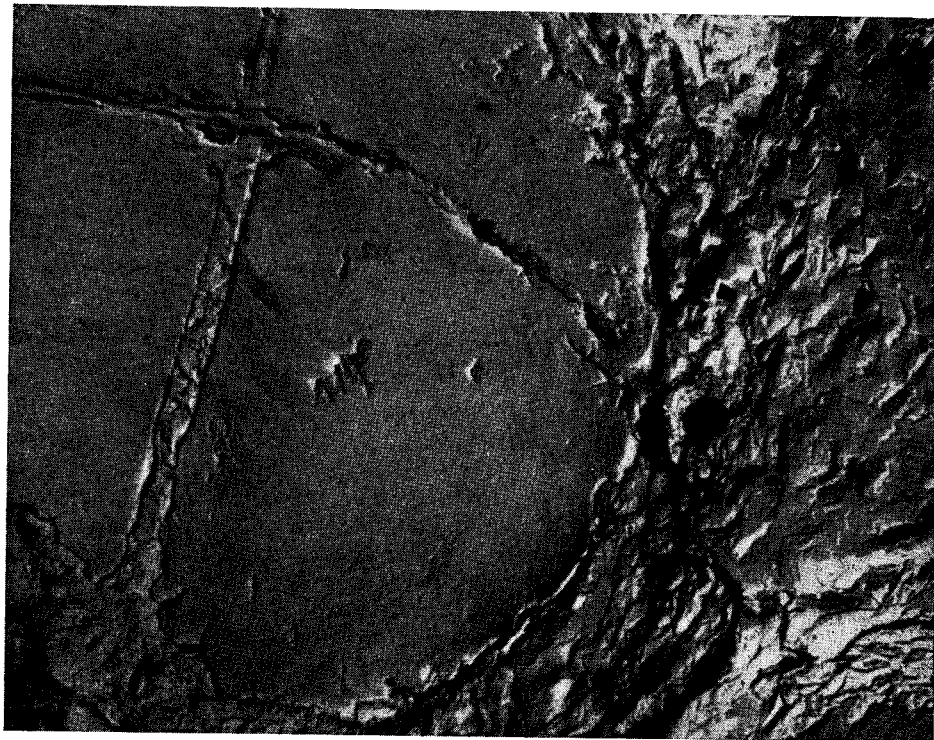


Рис. 3. Две фазы баураноита, увел. 3200.

ного окисления минералы постепенно меняют окраску, степень прозрачности и замещаются желтовато-зелеными силикатами урана (уранофаном).

Для химических и микрохимических анализов были отобраны прозрачные зерна минералов без видимых включений, чистота отобранного материала проверялась спектральным анализом. Присутствие SiO_2 и CO_2 в баураноите и метакальцураноите обусловлено примесью кварца и кальцита. Небольшие количества элементов-примесей — мышьяка, циркония и железа — заимствованы из замещаемых настуранов и в формуле метакальцураноита не учтены.

Химические анализы (табл. 1) показывают, что новые минералы представляют собой гидроокислы урана кальциево-бариевого ряда с соотношением $\text{Me} : \text{U} = 1 : 2$.

Таблица 1

Химический состав и физические свойства баураноита и метакальцураноита

Компоненты, формула, свойства	Баураноит						Метакальцураноит — обр. Б-1	
	обр. К-1		обр. С-703		обр. С-712		вес. %	молекулярные количества
	вес. %	молекуляр- ные коли- чества	вес. %	молекуляр- ные коли- чества	вес. %	молекуляр- ные коли- чества		
PbO . . .	0.53	0.002	0.55	0.002	0.74	0.003	2.29	0.01
BaO . . .	21.21	0.138	21.14	0.138	17.43	0.113	4.84	0.031
CaO . . .	2.62	0.046	0.40	0.007	0.47	0.008	4.86	0.087
UO ₃ . . .	63.74	0.222	67.37	0.235	66.88	0.234	76.91	0.269
As ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	—	—	0.48	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	—	—	0.44	—
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	—	—	0.25	—
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	—	—	2.47	0.04
SiO ₂ . . .	0.48	—	0.97	—	3.54	—	1.0	—
ZrO ₂ . . .	—	—	—	—	—	—	0.45	—
CO ₂ . . .	3.20	0.072	0.60	0.013	0.39	0.009	1.80	0.04
H ₂ O ⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	3.78	0.217
H ₂ O ⁻ . . .	—	—	—	—	—	—	0.007	—
H ₂ O . . .	8.235	0.457	8.19	0.455	10.067	0.559	—	—
Сумма . .	100.015	—	99.22	—	99.517	—	99.57	—
Формула	BaO · 1.94UO ₃ · 4H ₂ O		BaO · 1.75UO ₃ · 3.4H ₂ O		BaO · 2UO ₃ · 4.8H ₂ O		(Ca _{0.37} Na _{0.31} Ba _{0.24} Pb _{0.08}) _{1.00} O · 2.1UO ₃ · 1.7H ₂ O	
<i>N_g</i>			1.920—1.932				1.932	
<i>N_m</i>			—				1.911	
<i>N_p</i>			1.911—1.916				1.897	
<i>N_g — N_p</i>			0.012—0.018				0.035	
—2 <i>V</i>			81				81	
(в град.)								
<i>R</i> (в %)					9.8—11			
Цвет			Коричневый				Оранжевый	
Твердость (в кг/мм ²)					372—380			
По Моосу					5			
Удельный вес	5.283		5.314		5.420		4.90	

Примечание. Химические и микрохимические анализы обр. К-1, С-703 и С-712 выполнены Б. М. Елюевым и Н. М. Рудовой, обр. Б-1 проанализирован Н. Н. Кузнецовой. CO_2 , соответствующие количества СаО и ВаО связаны с механической примесью карбонатов. Твердость замерена на приборе ПМТ-3, нагрузка 100 Г. Удельный вес минералов определен микрометодом (ИГЕМ АН СССР). Показатели преломления минералов измерены в высокопреломляющих иммерсионных жидкостях (Бацанов, Ручкин, 1967) и в обычных иммерсионных жидкостях.

Таблица 2

Результаты полуколичественного спектрального анализа гидроокислов урана и настурана

Минерал	Содержание элементов (в вес.%)					
	10 и более	1-10n	0n	0.0n	0.00n	следы
Баураноит	U, Ba	Ca, Pb, As	Si, Na, Al, Mg, Zr, Sr	Fe, Mn, Ti, Zn	W, Mo, Be	Ge
Метакальцураноит	U	Ca, Ba, Pb, Na, As	Si, Zr, Al, Mg, Sr	Fe, Mn, Ti	Be	
Настуран	U	Si, Ba, Ca, Pb, As	Al, Mg, Fe, Zr, Na, Sr	Mn, Ti	W, Mo, Be	

В табл. 2 приведены результаты полуколичественного спектрального анализа гидроокислов урана и настурана.

Электронномикроскопическое изучение гидроокислов показывает, что в них отчетливо выделяются две фазы: аморфная и кристаллическая (рис. 3). Среди примесей отмечаются настуран (рис. 4), силикаты урана, кварц и карбонаты.

Баураноит и метакальцураноит образуют сплошные плотные мелкозернистые агрегаты. Спайность отсутствует, кристаллических форм не обнаружено. Минералы сильно анизотропны, двуосны, отрицательны.

Физические свойства обоих минералов приведены в табл. 1.

Дебаеграммы баураноита (обр. К-1) и метакальцураноита (обр. Б-1) близки между собой (табл. 3) и не имеют аналогов среди известных водных окислов урана, хотя и обнаруживают большое сходство с рентгенограммами вёлсендорфита, фурмарьерита и синтетического $PbO \cdot U_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Protas, 1959).

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграмм баураноита, метакальцураноита и вёлсендорфита

Баураноит		Метакальцураноит		Вёлсендорфит (по: Protas, 1959)		Баураноит		Метакальцураноит		Вёлсендорфит (по: Protas, 1959)	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
				6	6.93	6	1.723	3	1.731	5	1.740
				3	5.99	6	1.667	6	1.676	4	1.676
2	3.56	1	3.568			1	1.579	3	1.583	3	1.616
7	3.41	5	3.425	10	3.46			1	1.563	2	1.553
		1	3.189			3	1.527	2	1.530		
10	3.09	9	3.089	8	3.10			1	1.484		
		1	2.733	4	2.74	2	1.397	1	1.395		
2	2.45	2	2.450	4	2.45	5	1.325	3	1.327		
		1	2.379			5	1.277	6	1.283		
1	2.27	1	2.234	4	2.26	1	1.199	2	1.184		
2	2.17	1	2.187	1	2.16	3	1.141	1	1.146		
1	2.10	1	2.095	5	2.008	3	1.129	1	1.132		
6	1.98	4	1.986					2	1.119		
6	1.948	4	1.944	5	1.932	3	1.093	1	1.092		
6	1.908	3	1.915					1	1.076		
		2	1.877	2	1.896			1	1.029		
1	1.785	2	1.790	1 ш.	1.829						

Примечание. Условия съемки: камера РКД, $D = 57.3$, Fe излучение, без фильтра, аналитики А. Г. Ависямова (ИГЕМ АН СССР) и Д. Т. Кузнецова (ВИМС).

Для баураноита (обр. К-1) в термической лаборатории ИГЕМа АН СССР получены кривая ДТА и синхронная ей кривая ТГ. На кривой ДТА фиксируются два эндотермических эффекта при 180 и 790° С и один экзотерми-

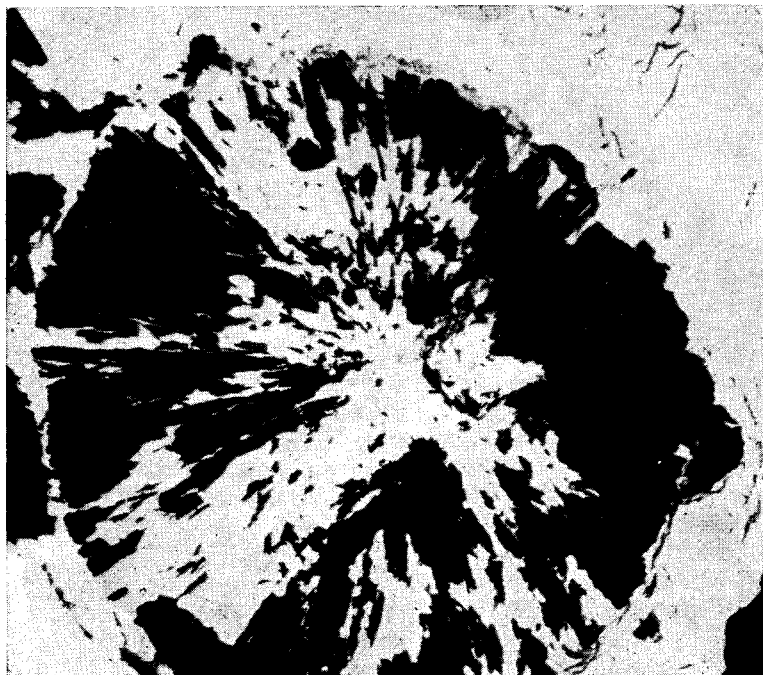


Рис. 4. Почка настурана в баураноите, увел. 2700.

ческий — при 850°. По кривой потери веса были приблизительно вычислены изменения веса анализируемой пробы (в вес. %) при различных температурах: 100° — 0.5, 200 — 2.3, 300 — 1.7, 400 — 1.0, 500 — 0.6, 600 — 0.3, 700 — 0.7, 800° — 0.9, суммарная — 8.00. Потеря веса при 700° вызвана, вероятно, выделением ОН-групп, а при 800° — CO_2 при разложении механической примеси карбонатов.

Литература

- Бацанов С. С., Е. Д. Ручкин. (1967). Высокопреломляющий иммерсионный набор. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 96, вып. 3.
Protas J. (1959). Contribution a l'étude des oxydes d'uranium hydratés. Bull. Soc. franç. Miner., Crist., t. 82, № 7—9.