

Уран и мышьяк в гидротермальном процессе

В. Е. Бойцов, Т. М. Кайкова

Приведена краткая характеристика особенностей геологического строения гидротермальных урановых месторождений и результаты изучения минерального состава их руд.

Месторождения относятся к сульфидно-урановым и характеризуются многостадийностью процесса минералообразования.

Особенностью состава руд является широкое развитие самородного мышьяка, который с урановой смолкой образует парагенетическую ассоциацию.

Анализ минерального состава руд и закономерности образования парагенезисов позволяют предполагать высокую концентрацию мышьяка в гидротермальных растворах, из которых отлагалась урановая смолка при низких температурах и на малых глубинах.

Промышленные гидротермальные месторождения урана отличаются разнообразием минеральных ассоциаций. Особенностью руд некоторых месторождений является широкое развитие в кварцевых и карбонатных жилах минералов, содержащих мышьяк и ассоциирующих с главными урановыми минералами — урановой смолкой и коффином.

Геохимическая характеристика условий выпадения урана из гидротермальных растворов, содержащих мышьяк, обычно дается на основе изучения руд месторождений арсенидной или пятиметальной формации, в которых урановая смолка находится вместе с диарсенидами и значительно реже с сульфоарсенидами никеля и кобальта.

Для геохимического анализа минеральных ассоциаций мышьяк — элемент исключительно благоприятный, так как его валентность изменяется в широких пределах: As^{2-} — As^{1-} — As^0 — As^{2+} — As^{3+} — As^{5+} . Мышьяк в виде анионов может находиться в восстановительных условиях, в которых из растворов выпадают диарсениды никеля и кобальта, арсениопирит, кобальтин и герсдорфит, в виде катионов — в более окислительных условиях, в которых образуются реальгар, аурипигмент, мышьяксодержащая блеклая руда и энаргит. Таким образом, смена парагенетической ассоциации урановая смолка — диарсениды кобальта и никеля на парагенетическую ассоциацию урановая смолка — сульфоарсениды свидетельствует о повышении окислительно-восстановительного потенциала растворов. Последнее происходит в пределах, соответствующих

переходу As^{2-} в As^{1-} , и не оказывает отрицательного влияния на выпадение урана из тех же растворов.

Представления о поведении урана и мышьяка в гидротермальном процессе могут быть расширены на основании новых данных, полученных авторами при изучении месторождений сульфидно-урановой формации, содержащих урановую смолку и предположительно коффиинит в ассоциации с мышьяковыми и мышьяк-содержащими минералами. Ниже приводится краткая характеристика геологического строения двух месторождений и их минерализации.

Особенности геологического строения месторождений

Район месторождений сложен главным образом кембрийскими отложениями, смятыми в крупную антиклинальную складку каледонского возраста. В осевой части антиклинали прослежены крупные тектонические зоны, контролирующие массивы гранитных пород. Месторождения приурочены к породам эффузивно-осадочного комплекса кембрия и расположены в зонах восточного и западного экзоконтактов одного из массивов, сложенного преимущественно гранодиоритами. Этот массив прорывает и метаморфизует породы кембрия и трансгрессивно перекрывается красноцветными песчаниками девона. В свою очередь гранодиориты интродуцированы штоками аляскитовых гранитов. Дайковые породы в районе месторождений представлены аплитами, пегматитами, аляскитовыми гранитами, плагиаплитами, диоритовыми и диабазовыми порфиритами. Последние особенно широко распространены в зоне западного экзоконтакта гранодиоритового массива, тогда как в зоне восточного экзоконтакта преобладают дайки аплитов.

В районе развиты крупные тектонические зоны, ориентированные в субмеридиональном направлении согласно с восточным и западным контактами массива гранодиоритов. Зоны имеют мощность до 200 м и состоят из нескольких тектонических швов, расположенных кулисообразно и близпараллельно.

Тектонические зоны имеют древнее заложение и контролируют массивы каледонских грано-

диоритов. Более поздние тектонические движения привели к надвиганию кембрийской эффузивно-осадочной толщи на песчаники девона.

В крупных разломах близмеридионального простирания урановое оруденение обычно отсутствует и локализуется главным образом в трещинах оперения.

Урановая минерализация на месторождении, приуроченном к западному экзоконтакту гранодиоритового массива, развита в кембрийских известняках, пронизанных дайками диабазовых порфиров, а на месторождении, приуроченном к восточному экзоконтакту, — в амфиболитах, окаймляющих этот массив.

Стадии минерализации и последовательность выделения минералов

На месторождении западного контакта по составу можно выделить три типа гидротермальных прожилков:

1. Сульфидно-кварцевые прожилки. Их мощность обычно не превышает 1—1,5 см; они содержат кварц, К-полевой шпат, хлорит, кальцит, магнетит, рутил, пирит, арсенопирит, пирротин, молибденит, халькопирит, марказит, сфалерит и блеклую руду. Наиболее широко среди рудных минералов распространены пирит, халькопирит и молибденит, а среди жильных — кварц. Количества минералов, как рудных, так и жильных, изменяются в широких пределах. Поэтому можно встретить представляющие собой фациальные разности кварцево-сульфидных прожилков кварцевые, полевошпатово-кварцевые и хлоритово-кварцевые прожилки, содержащие рудные минералы и главным образом сульфиды, количество которых колеблется от 3 до 20%.

2. Сульфидно-карбонатные прожилки мощностью от 2—3 мм до 20 см. Кальцит и в меньшей степени кварц, слагающие эти прожилки и содержащие вкрапленность рудных минералов, служат также цементом в зонах брекчирования, достигающих мощности 2,5 м. Рудные минералы в этих образованиях представлены пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, галенитом, блеклой рудой и менее распространенными халькопиритом и марказитом. Количество сульфидов обычно не превышает 3—5% и лишь в отдельных прожилках количество сфалерита и галенита достигает 10—15%.

3. Мышьяково-кварцевые урансодержащие гидротермальные образования. Они представлены, как правило, тонкими прожилками мощ-

ностью до 5—8 мм, единичными и сближенными на расстояниях первых метров. Иногда наблюдаются зоны (мощностью до 15—30 см) ветвящихся прожилков, переходящие местами в зоны брекчирования.

На месторождении встречаются также отдельные прожилки мощностью до 8—10 см и зоны брекчирования мощностью до 1—1,5 м.

В составе урансодержащих прожилков установлены кварц, кальцит и серпентин, урановая смолка, коффинит (?), самородный мышьяк, ряд сульфидов и арсенидов (рис. 1). Существенное значение среди жильных минералов в составе рудных прожилков обычно имеют только кварц и кальцит. Серпентин обнаруживается вблизи контактов с дайками диабазовых порфиров, из которых, по-видимому, заимствовался магний. Текстуры руд и возрастные взаимоотношения прожилков различных типов показывают, что при формировании месторождения было проявлено три стадии минерализации. С первой стадией связано образование сульфидно-кварцевых, со второй — сульфидно-карбонатных и с третьей — мышьяково-кварцевых содержащих уран прожилков. Подобно тому, как это обычно наблюдается на подавляющем большинстве гидротермальных месторождений сульфидно-урановой формации, в данном случае рудная стадия также является завершающей. На схеме, показывающей последовательность минералообразования, обращает на себя внимание широкое распространение на месторождении мышьяксодержащих минералов. На первой и второй стадиях минерализации происходило выделение арсенопирита и блеклой руды, данные химического анализа которой подтвердили ее диагностику как теннанита. В рудную стадию помимо этих минералов образовались мышьяк самородный, кобальтин, герсдорфит, никелин, реальгар и аурипигмент. Наиболее широко распространен мышьяк самородный, а диарсениды никеля и кобальта встречаются в очень малых количествах. При этом в их распределении отмечается тенденция к локализации вблизи даек диабазовых порфиров.

Для рудных прожилков весьма типична постоянная пространственная и парагенетическая ассоциация урановых минералов — урановой смолки и коффинита (?) — и самородного мышьяка, образующих совместные выделения в тонкозернистом халцедоновидном кварце, реже в кальците.

Урановая смолка наиболее широко распространена среди рудных минералов третьей ста-

дии. Рентгенометрическим анализом трех мономинеральных проб установлен параметр решетки a_0 , соответственно равный 5,41; 5,42 и 5,43 Å. Смолка образует выделения двух разновидностей, вероятно, соответствующие разным генерациям*.

Урановая смолка первой генерации представлена рассеянными в кварце выделениями разнообразной формы размерами от тысячных до десятых долей миллиметра. В прожилках, наиболее богатых ураном, мелкие выделения урановой смолки, насыщая кварц, образуют густую вкрапленность совместно с самородным мышьяком, а иногда и с коффиномитом, что обуславливает черный цвет рудных кварцевых прожилков.

Урановая смолка второй генерации образует нитевидные выделения или прожилки мощностью до 2—2,5 мм, развивающиеся вблизи контактов или непосредственно на контактах в рудных жилках, содержащих вкрапленность смолки первой генерации. Урановая смолка второй генерации также часто ассоциирует с самородным мышьяком. Количественные соотношения этих минералов колеблются в широких пределах. Наблюдаются как теснейшие сращения их мельчайших выделений, так и отдельные почки урановой смолки в корочках самородного мышьяка.

При микроскопическом изучении образцов в самородном мышьяке, окруженном кварцем, были обнаружены ветвящиеся нитевидные выделения радиоактивного минерала, отличающегося от урановой смолки более низкой отражательной способностью и формой выделений (рис. 2). Малый размер последних не позволил провести достаточно надежно диагностику этого минерала. Однако, основываясь на оптических и физических свойствах этих выделений,

* В соответствии с определением А. Г. Бетехтина [1] под генерациями авторы понимают одновременные образования минерала в одной и той же стадии минерализации.

Минерал	Стадии минерализации				
	Первая (кварц-во-сульфидная)	Вторая (карбонатно-сульфидная)	Третья (мышьяково-смоляная)		
			Красный	Черный	Белый
Кварц	—	—	—	—	—
К-полевой шпат	—	—	—	—	—
Хлорит	—	—	—	—	—
Магнетит	—	—	—	—	—
Рutile	—	—	—	—	—
Пирит	—	—	—	—	—
Арсенопирит	—	—	—	—	—
Пирротин	—	—	—	—	—
Молибденит	—	—	—	—	—
Халькопирит	—	—	—	—	—
Марказит	—	—	—	—	—
Сфалерит	—	—	—	—	—
Теннантит	—	—	—	—	—
Кальцит	—	—	—	—	—
Серпентин	—	—	—	—	—
Галенит	—	—	—	—	—
Урановая смолка	—	—	—	—	—
Мышьяк самородный	—	—	—	—	—
Кобальтин	—	—	—	—	—
Герсдорфит	—	—	—	—	—
Никелин	—	—	—	—	—
Смалтин-хлоантит	—	—	—	—	—
Сафлорит-раммельсбергит	—	—	—	—	—
Реальгар	—	—	—	—	—
Аурипигмент	—	—	—	—	—
Тектонические дробления	—	—	—	—	—
Типичные структуры руд и текстуры руд, подтверждающие стадийность минералообразования	Брекчиевая текстура	Структуры: гипидиоморфно-зернистая, коррозионная, пойкилитовая	Структуры: гипидиоморфно-зернистая, аллотриоморфно-зернистая, коррозионная, катакlastическая	Пересечение жил-брекчиевой смолки	Структуры: коллоидные (урановая смолка образует почки в кварце и самородном мышьяке), зернистые, замещения и катакlastические
Типичные и наиболее широко распространенные ассоциации минералов	Кварц-халькопирит-молибденит-арсенопирит	Кальцит-арсенопирит; кальцит-сфалерит-галенит-теннантит	Кварц-урановая смолка; урановая смолка-мышьяк самород.; урановая смолка-смалтин-хлоантит; урановая смолка-сафлорит-раммельсбергит; урановая смолка-кальцит		

Рис. 1. Схема последовательности минералообразования на месторождении, расположенном в западном экзоконтакте гранодиоритового массива. (Подчеркнуты минералы, содержащие мышьяк.)

можно предположить, что они принадлежат коффиному. Нитевидные выделения коффинита (?) очень похожи на отмеченные Ю. М. Дымковым [2] в рудах месторождений Рудных гор.

Мышьяк самородный так же, как и урановая смолка первой генерации, образует мельчайшие, нередко едва различимые под микроскопом выделения в кварце, выполняет пространство между почковидными выделениями урановой смолки и нитями коффинита (?) и в отдельных участках сам обретает нитевидные формы, слагает прожилковидные выделения в кварце и образует оторочки-корочки на контакте рудных прожилков. Эти оторочки имеют иногда сложное строение: мышьяк образует в них дендриты, ориентированные перпен-

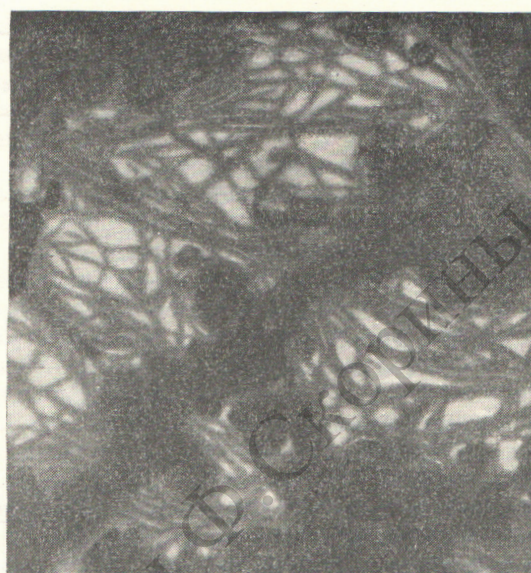


Рис. 2. Нитевидные выделения коффинита (?) (серый) в самородном мышьяке (белый) среди кварца (темный) ($\times 1200$).

дикулярно контакту. В отдельных случаях мощность линзообразных выделений и прожилков мышьяка достигает 3—4 мм. Наконец, мышьяк встречается и в самой урановой смолке, образуя скопления почек размером в тысячные доли миллиметра. По всей вероятности, субмикроскопические выделения мышьяка нередко переполняют выделения урановой смолки и кварца.

Твердость и отражательная способность крупных выделений самородного мышьяка непостоянны. Скорее всего это связано с различной степенью насыщенности мышьяка мельчайшими выделениями урановой смолки и коффинита. Часто мышьяк обнаруживает сильную анизотропию, что позволяет установить тонкозернистое строение его агрегатов. Иногда же, имея скрытокристаллическое строение, он отличается изотропностью.

На дебаграммах самородного мышьяка обнаруживаются все основные линии этого минерала (табл. 1).

Формирование месторождения, залегающего среди амфиболитов в зоне восточного экзоконтакта, также происходило в три стадии минералообразования (рис. 3). С первой стадией связано образование сульфидно-кварцевых жил, которые отличаются развитием белого или серовато-белого сливного кварца и пирита. Жилы первой стадии пересекаются карбонатными и карбонатно-кварцевыми прожилками, содер-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий самородного мышьяка

Из месторождения восточного контакта		Из месторождения западного контакта		Эталонный образец № 32 [3]	
4	6,34	6	6,20	1	6,50
3	(3,50)	4	3,42	7	6,17
9	3,17	8	3,15	7	3,45
3	(3,10)	2	2,98	8	3,14
10	2,73	9	2,72	3	2,81
4	2,50	5	2,50	10	2,74
2	2,25	3	2,20	7	2,51
2	2,11	2	2,15	3	2,25
3	2,04	5	2,10	3	2,12
4	1,948	4	1,89	9	2,04
4	1,847	7	1,88	5	1,95
1	1,840	2	1,85	10	1,867
1	1,766	5	1,79	3	1,837
4	1,661	5	1,67	8	1,76
1	1,596	2	1,62	8	1,65
7	1,547	8	1,57	3	1,59
4	1,440	4	1,43	10	1,53
2	1,386	1	1,37	5	1,433
3	1,350	2	1,35	7	1,380
4	1,196	5	1,21	5	1,363
				8	1,195

Примечание. Условия съемки: трубка БСВ; железное нефильрованное излучение; камера диаметром 57,3 мм; толщина столбика, приготовленного из исследуемого минерала, 0,6 мм. Интенсивность линий определялась по 10-бальной шкале.

жащими урановые минералы. Во вторую стадию образовались прожилки, сложенные карбонатами, состав которых изменяется от сидерита до кальцита. При этом по зальбандам кальцитовых прожилков иногда наблюдаются оторочки марказита.

Прожилки, образовавшиеся во вторую стадию, приурочены к одним и тем же тектоническим трещинам. Однако прожилки, сложенные главным образом сидеритом, являются более ранними образованиями и пересекаются прожилками кальцита. При этом последние не выходят за пределы сидеритовых прожилков. По данным спектральных анализов сидерит и кальцит содержат одни и те же типичные элементы — примеси — мышьяк и барий.

В третью стадию минерализации образовались рудные прожилки, состоящие в основном из карбоната и кварца. Типичными и широко распространенными рудными минералами в прожилках третьей стадии являются урановая смолка и самородный мышьяк. Однако к этой стадии относятся и карбонатно-кварцевые прожилки, имеющие симметрично-полосчатое строение и не содержащие рудных минералов.

Прожилки третьей стадии по сравнению с прожилками первой и второй стадий отличаются сложным строением. Это обусловлено неоднократными внутривидовыми подвижками, при которых происходило дробление минералов ранних генераций и цементация обломков теми же минералами более поздних генераций. Одновременно растворялись и переотлагались некоторые минералы.

Основной урановый минерал, представляющий на месторождении промышленный интерес, — урановая смолка. По данным рентгенометрического анализа она имеет структуру уранинита. Химически установлено, что содержание органики в урановой смолке ничтожно мало (табл. 2). В соляной кислоте она растворяется с образованием студня кремнезема.

Минерал	Стадии минерализации			
	Первая (кварцево-сульфидная)	Вторая (карбонатная)	Третья (мышьяково-смоляная)	
Оксиды кварца	Кварц		Халцедон и кварц	
Опал				
Пирит		Сидерит, доломит, кальцит		
Карбонат	Доломит		Доломит	Кальцит
Халькопирит				
Сфалерит				
Галенит				
Молибденит				
Марказит				
Арсенопирит				
Урановая смолка				
Мышьяк самородный				
Браннерит ?				
Цирротин				
Минерал "X"				
Реальгар				
Аурипигмент				
Тектонические дробления				
Типичные парагенетические ассоциации	Кварц-пирит Кварц-доломит-халькопирит-пирит Доломит-сфалерит-галенит Доломит-молибденит Карбонат-кварц Кальцит-марказит		Доломит-пирит Доломит-урановая смолка-мышьяк Кварц-доломит-мышьяк-сфалерит Халцедон-доломит-урановая смолка-мышьяк Кварц-кальцит-мышьяк-кальцит-реальгар Кварц-кальцит-пирит	

Рис. 3. Схема последовательности минералообразования на месторождении, расположенном в восточном экзоконтакте массива.

Таблица 2
Результаты элементарного анализа органики в урановой смолке

Навеска, мг	CO ₂	H ₂ O	S	C	H	S	Содержание золы	
	мг			%			мг	%
10,350	0,335	0,941	—	0,83	0,87	—	9,570	92,46
10,895	0,302	0,978	—	0,76	0,80	—	10,205	93,66
11,230	0,290	0,882	—	0,71	0,88	—	10,480	93,32
72,88	—	—	0,36	—	—	0,49	—	—
79,01	—	—	0,41	—	—	0,52	—	—
75,94	—	—	0,38	—	—	0,50	—	—

В кварцевых прожилках урановая смолка образует иногда очень мелкие выделения. Кварц, содержащий густую вкрапленность урановой смолки, становится черным.

Кроме кварца в парагенетической ассоциации с урановой смолкой находятся железистый доломит, самородный мышьяк, реже галенит, сфалерит и молибденит. В железистом доломите так же, как и в кварце, урановая смолка образует тонкую вкрапленность; количественные соотношения между ними колеблются в широких пределах. Содержание урана в карбонатных прожилках достигает 2%.

Карбонат образует несколько генераций. Карбонат поздней генерации выделяется вместе с самородным мышьяком и корродирует урановую смолку. Иногда в карбонатных прожилках сохраняются лишь реликты урановой смолки размером до 0,01—0,03 мм.

В мышьяке самородном под микроскопом обнаруживается тонкозернистое строение и иногда видно тонкое полисинтетическое двойникование. По диагностическим свойствам мышьяк не отличается от эталонных образцов. В некоторых выделениях анизотропия проявлена очень слабо. Результаты рентгенометрического анализа самородного мышьяка приведены в табл. 1.

Самородный мышьяк пространственно тесно связан с урановой смолкой. Мышьяк ранних генераций отличается сравнительно крупными размерами выделений. Иногда они бывают разделены прожилковидными выделениями урановой смолки. Мышьяк более поздних генераций выделяется одновременно с урановой смолкой, образуя парагенетическую ассоциацию. При этом и мышьяк, и смолка наблюдаются в виде мельчайших почеч, а иногда и пластинок, некоторые из которых нуждаются в более детальном изучении, так как по основным диагностическим свойствам приближаются к коффинуиту.

Самородный мышьяк совместно с кварцем часто корродирует обломки зерен раннего пирита. При этом на контакте пирита и самородного мышьяка нет реакционных оторочек арсенопирита или реальгара, появление которых [1] следовало бы ожидать при воздействии мышьяксодержащих растворов на пирит. Это позволяет предположить, что ассоциация пирит — самородный мышьяк является химически равновесной.

В парагенетической ассоциации с самородным мышьяком находятся также клейофан и в малых количествах пирротин, халькопирит, арсенопирит и молибденит.

Таким образом, изучение состава руд месторождений, в формировании которых участвовали гидротермальные растворы, обогащенные ураном и мышьяком, позволяет отметить следующие характерные особенности.

1. Процесс минералообразования на месторождениях осуществлялся в три стадии минерализации. Изучение минеральных комплексов и последовательности их выделения позволяет отметить некоторые общие черты у рассматриваемых месторождений и урановых месторождений, относящихся к сульфидно-урановой формации.

2. Важнейшее отличие описанных месторождений — широкое развитие в прожилках рудной стадии ассоциации кварц — урановая смолка — самородный мышьяк. Возможно, эта ассоциация сопровождается и коффинитом, особенно в рудах месторождения, приуроченного к западному экзоконтакту.

3. Растворы, из которых отлагалась урановая смолка, вначале отличались высокой концентрацией серы, а несколько позже и до конца периода отложения смолки — высокой концентрацией последовательно окисляющегося мышьяка. Это подтверждается тем, что в последовательно образующихся мышьяковых минералах As^{1-} (в арсенопирите) сменился на As^0 (в самородном мышьяке), а после того как закончилось выпадение урановой смолки, появился As^{3+} (в реальгаре).

Такие мышьяксодержащие минералы, как самородный мышьяк и реальгар, косвенно указывают на малые глубины формирования месторождений. Соответственно можно предположить, что эти минералы и урановая смолка были отложены из гидротермальных растворов при низких температурах.

Поступила в Редакцию 30/V 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин. В сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. Ю. М. Дымков. Урановая минерализация Рудных гор. М., Атомиздат, 1960.
3. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.