

## О КАЛЬЦИЕВОМ ТИТАНОСИЛИКАТЕ УРАНА И ЕГО ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД

Д.И. Кринов

*Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химических технологий» (АО «ВНИИХТ»),  
Москва, krinovb7@mail.ru*

А.С. Салтыков

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»), Москва, asalt52@mail.ru*

Ю.М. Дымков, Ю.В. Азарова, В.Ю. Кольцов

*Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химических технологий» (АО «ВНИИХТ»),  
Москва, azarova\_yu@mail.ru, basilik2@yandex.ru*

При изучении образцов из различных урановых месторождений Айдана (Эльконский золото-урановый рудный узел) и месторождения Новокопстантиновское (Украина) был обнаружен минерал с составом:  $UO_2 \approx 58 - 62\%$ ;  $CaO \approx 5 - 7\%$ ;  $TiO_2 \approx 18 - 22\%$ ;  $SiO_2 \approx 10 - 11\%$ , который может быть описан идеализированной формулой  $Ca(U, Ca)_3Ti_3[SiO_4]_2(O, OH)_8$  (рассчитана на 16 атомов кислорода). Он установлен в брекчиях с карбонатным цементом различного состава, развитых по кварц-полевощпатовым метасоматитам в виде микрозернистых скоплений и скоплений призматических кристаллов (10–50 мкм) в цементе брекчий. Иногда выполняет трещины в прожилках железистого доломита в полифазных брекчиях. Энергодисперсионные спектры показали отсутствие наложения линий изучаемой фазы и сопутствующих минералов. Химический состав был определен с помощью электронного сканирующего микроскопа CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10000. Полученные результаты позволяют рассматривать данный минерал как потенциально новый минеральный вид, условно названный «кальциевым титаносиликатом урана». Минерал формировался в ассоциации с железистым доломитом, сидеритом и/или анкеритом. Вероятно, его образование предшествовало браннериту. Доля минерала в урановой составляющей руд – 20–80%, то есть «кальциевый титаносиликат урана» является одним из основных рудных минералов в рассматриваемых объектах. Распространенность его и других кальцийсодержащих рудных минералов в изученных рудах, как и наличие карбонатной составляющей в них, делает необходимой модернизацию методов извлечения из них полезных компонентов. Применение оборотных объемов растворов, отсутствие необходимости дополнительного обогащения и другие меры положительно скажутся на экономических и экологических показателях производства.

В статье 3 таблицы, 5 рисунков, список литературы из 8 названий.

Ключевые слова: кальциевый титаносиликат урана, браннерит, карбонат-калишпат-кварцевая рудная брекчия, урановые руды, Эльконский золото-урановый рудный узел, месторождение Элькон, месторождение Непреходимое, месторождение Новокопстантиновское.

При изучении большого количества образцов из урановых месторождений Айдана и месторождения Новокопстантиновское (Украина) была обнаружена ранее неизвестная урановая фаза, содержащая кальций, титан и кремний. Она сформировалась в урановых рудах этих месторождений в ассоциации с железистым доломитом, сидеритом и/или анкеритом. При съемке энергодисперсионных спектров, несмотря на малые размеры исследуемых частиц, удалось избежать наложения линий спектра изучаемой фазы и сопутствующих минералов. Фазы смешанных составов описаны в работах А.П. Алешина и Ю.М. Дымкова (Дымков, 2003; Дымков и др., 2010; Дымков и др., 2014). В основном это фазы силикатных метателл. В таких гелях титан присутствует в незначительном количестве, примеси каль-

ция и кремния редки. Постоянство составов и широкое распространение урановых гелей хорошо известно для многих месторождений, например, Далматовского (Зауралье, Курганская обл.), Хохловского (Курганская обл.), Витимского рудного поля (Забайкалье) и других (Дымков, 2003; Дымков и др., 2010; Дымков и др., 2014). Изученная фаза существенно отличается от таких гелей большим количеством титана, кальция и кремния и, возможно, представляет собой потенциально новый минеральный вид. Ранее эта фаза рассматривалась нами как единичная минералогическая находка, однако при более детальном исследовании руд указанных месторождений оказалось, что описываемый минерал составляет значительную долю их урановой составляющей – от 20 до 80%.

## Условия нахождения

Авторами изучены образцы урановых руд практически из всех основных месторождений Алданского урановорудного района, а также месторождения Новокоптяковское (Украина). Данный минерал, как показало изучение фондовых материалов музея урановых руд АО «ВНИИХТ», присутствует в значимом количестве в месторождениях Элькон и Непроходимое (Эльконский рудный узел) и в сопоставимом количестве в месторождении Новокоптяковское (Украина).

**Месторождение Элькон (Алдан).** В результате комплексного изучения образцов руд установлено, что урановое оруденение приурочено к интенсивно брекчированным кварц-полевошпатовым метасоматитам с карбонатным цементом различного состава. Руды месторождения относятся к вкрапленному, тонко-вкрапленному и прожилково-вкрапленному типам. Урановые минералы представлены коффинитом, браннеритом, потенциально новой фазой, условно названной нами «кальциевый титаносиликат урана», и уранинитом.

«Кальциевый титаносиликат урана» является наиболее часто встречаемой фазой во всех изученных образцах. Минерал формирует микрозернистые скопления (рис. 1) и призматические кристаллы (10–50 мкм) в рудно-карбонатном цементе микробрекчий. В ряде случаев он выполняет трещины в прожилках железистого доломита (с небольшим количеством кальцита) в полифазных брекчиях в виде скоплений неправильной формы. Размер

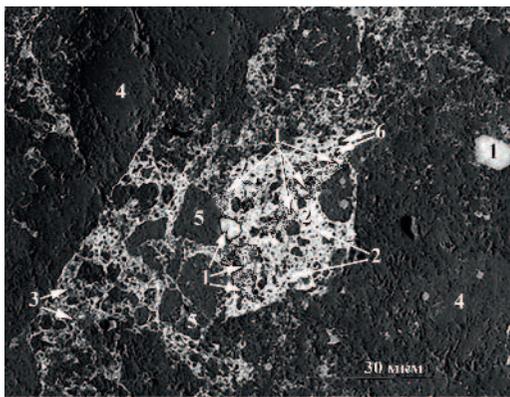


Рис. 1. Сплошная масса карбонатов, браннерита и «кальциевый титаносиликат урана», цементирующая микробрекчию кварц-полевошпатового метасоматита (Элькон, Алдан): 1 – «кальциевый титаносиликат урана»; 2 – браннерит; 3 – тонкая смесь браннерита и «титаносиликата»; 4 – обломочная составляющая – калиевый полевой шпат и кварц; 5 – доломит; 6 – кальцит. Изображение в BSE.

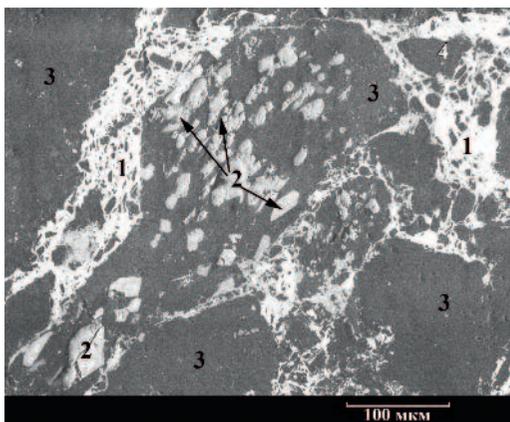
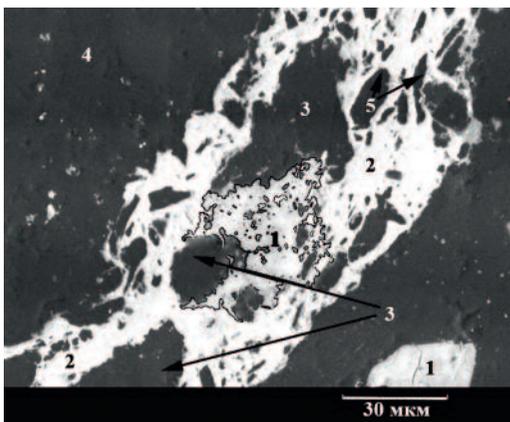
индивидов – от первых микрометров (в составе цемента) до 10–50 мкм (кристаллы).

### Месторождение Непроходимое (Алдан).

По текстурно-структурным особенностям урановые руды месторождения Непроходимое преимущественно вкрапленные, тонко-вкрапленные, реже прожилково-вкрапленные. Богатые руды характеризуются гнездообразными скоплениями урановых минералов в карбонатных прожилках (преимущественно доломитовых), в цементе и обломках микробрекчий. Кроме «кальциевый титаносиликат урана» (рис. 2–4), наиболее харак-

Рис. 2. Фрагмент рудно-карбонатного прожилка в брекчированных кварц-полевошпатовых метасоматитах (Непроходимое, Алдан): 1 – «кальциевый титаносиликат урана»; 2 – браннерит; 3 – доломит; 4 – агрегат калиевого полевого шпата и кварца; 5 – кальцит. Изображение в BSE.

Рис. 3. Скопления «кальциевый титаносиликат урана» в обломках брекчированного кварц-полевошпатового метасоматита и в карбонат-урановорудном цементе (Непроходимое, Алдан): 1 – браннерит; 2 – «кальциевый титаносиликат урана»; 3 – агрегат калиевого полевого шпата и кварца; 4 – доломит. Изображение в BSE.



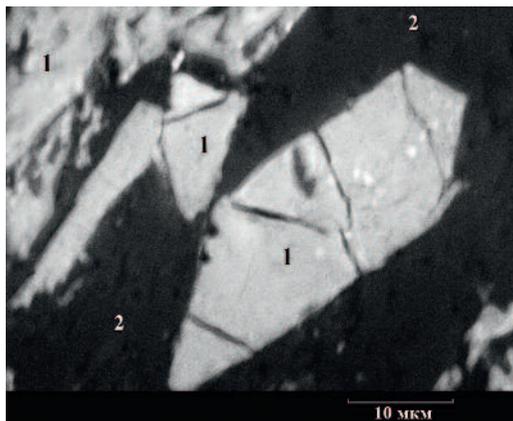
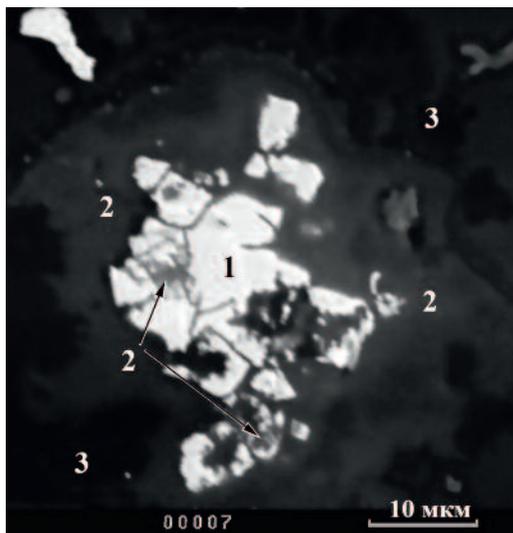


Рис. 4. Укрупненный фрагмент скопления кристаллов «кальциевого титаносиликата урана» (1) в обломках брекчированного кварц-полевошпатового метасоматита (2) (Непроходимое, Алган). Изображение в BSE.

терными урановыми минералами здесь являются коффинит и браннерит, распространены также более поздние фосфаты урана (отенит, лермонтовит, нингиоит).

**Месторождение Новокопстантиновское (Украина).** Урановое оруденение приурочено к существенно брекчированным метасоматитам полевошпат-кварцевого состава. Урановая минерализация наблюдается в виде рудно-карбонатных (доломит, сидерит, анкерит) прожилков и в составе карбонатно-рудного цемента микробрекчий. Урановые минералы

Рис. 5. Рудно-карбонатный прожилок в брекчированных кварц-полевошпатовых метасоматитах (Новокопстантиновское, Украина). 1 – «кальциевый титаносиликат урана»; 2 – анкерит-доломитовый агрегат; 3 – агрегат калиевого полевого шпата и кварца. Изображение в BSE.



представлены коффинитом, «кальциевым титаносиликатом урана» (рис. 5), браннеритом и настураном.

## Химический состав

Химический состав описываемого минерала изучен с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan с энергодисперсионным спектрометром Link и анализатором AN 10000, HV 25 кВ, ток пучка зонда 2 нА. Съемка осуществлялась при увеличениях от 10 до 20 000. Кроме стандартного эталонирования, контроль качества съемки производился по внутренним стандартам – кварцу и пириту.

Первоначально результаты энергодисперсионного микроанализа были интерпретированы как смесь фаз – кальциевого браннерита и кварца. Предполагалось, что кварц является главным жильным минералом и преобладающим минералом цемента в брекчированных породах, то есть основным субстратом, в котором локализована продуктивная ассоциация урановых минералов. Однако позже было установлено, что основным вмещающим субстратом являются карбонаты – железистый доломит (анкерит) и сидерит, а кварц практически отсутствует. Исходя из этого «кальциевый титаносиликат урана» не может быть отнесен к тонкой смеси кальций-содержащего браннерита и кварца.

Основная часть изученных образцов имеет ровную хорошо полирующуюся поверхность и характеризуется выдержанным составом. Никаких микровключений, загрязняющих изучавшуюся фазу, при ее исследовании с использованием сканирующего электронного микроскопа не обнаружено. Некоторые зерна с неровной поверхностью и близкими, но в различной степени варьирующими составами, признанными нами как недостаточно достоверные (ошибки контролировались по значениями фит-индексов), были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Количественный химический состав и результаты пересчета на эмпирическую формулу «кальциевого титаносиликата урана» приведены в таблицах 1 и 2. Усредненные эмпирические формулы минерала из месторождений Элькон и Непроходимое Эльконского золото-уранового рудного узла и из месторождения Новокопстантиновское (Украина) соответственно:  $\text{Ca}(\text{U}, \text{Ca})_{2.72}\text{Ti}_{2.83}\text{Si}_{2.03}\text{O}_{16}$ ;  $\text{Ca}(\text{U}, \text{Ca})_{2.69}\text{Ti}_{2.86}\text{Si}_{1.98}\text{O}_{16}$  и  $\text{Ca}(\text{U}, \text{Ca}, \text{Pb})_{2.71}\text{Ti}_{2.87}\text{Si}_{1.91}\text{O}_{16}$ . Кремнекислородную составляющую этих формул можно, предположительно, представить в виде  $[\text{SiO}_4]_2(\text{O}, \text{OH})_8$ . Незначительное

Таблица 1. Химический состав «кальциевого титаносиликата урана» месторождений Элькон (ан. 1–12) и Непроходимое (ан. 13–15) Эльконского золото-уранового рудного узла, энергодисперсионный анализ, CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10 000 (мас.%)

| Комп.   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | Сред.  | 13     | 14     | 15     | Сред.  |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>  | 10.63  | 11.11  | 11.43  | 11.16  | 10.86  | 10.93  | 10.68  | 11.07  | 11.06  | 11.15  | 10.32  | 10.62  | 10.92  | 10.58  | 10.54  | 11.07  | 10.63  |
| UO <sub>2</sub> *   | 58.74  | 60.40  | 58.05  | 59.84  | 59.88  | 60.97  | 59.71  | 60.96  | 60.67  | 59.81  | 60.56  | 60.47  | 60.00  | 61.14  | 61.32  | 60.09  | 58.74  |
| CaO   | 5.17   | 5.26   | 5.30   | 6.55   | 6.86   | 5.72   | 6.78   | 5.95   | 6.62   | 6.93   | 6.61   | 6.46   | 6.18   | 6.17   | 5.67   | 6.14   | 5.17   |
| TiO <sub>2</sub>  | 22.01  | 20.72  | 21.33  | 19.58  | 18.89  | 20.16  | 21.33  | 19.58  | 19.36  | 19.61  | 20.74  | 19.02  | 20.19  | 21.10  | 20.67  | 19.99  | 22.01  |
| FeO   | 0.37   | 0.44   | 0.44   | 0.30   | н.п.о  | н.п.о  | 0.24   | н.п.о  | 0.20   | 0.39   | 0.24   | 0.47   | 0.30   | 0.43   | 0.24   | 0.79   | 0.37   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | н.п.о. |
| Сумма   | 96.92  | 97.93  | 96.55  | 97.43  | 96.49  | 97.78  | 98.74  | 97.56  | 97.91  | 97.89  | 98.47  | 97.04  | 97.59  | 99.42  | 98.44  | 98.08  | 96.92  |
| Количество атомов в формуле (расчет на 16 атомов кислорода) Ca(U,Ca) <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Si  | 1.97   | 2.05   | 2.10   | 2.08   | 2.06   | 2.04   | 1.95   | 2.08   | 2.07   | 2.07   | 1.91   | 2.02   | 2.03   | 1.94   | 1.96   | 2.05   | 1.98   |
| U   | 2.42   | 2.49   | 2.37   | 2.48   | 2.53   | 2.53   | 2.42   | 2.54   | 2.52   | 2.47   | 2.50   | 2.56   | 2.49   | 2.49   | 2.54   | 2.48   | 2.50   |
| Ca(I)   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| (U+Ca(II))  | 2.45   | 2.53   | 2.42   | 2.79   | 2.92   | 2.68   | 2.75   | 2.74   | 2.85   | 2.84   | 2.81   | 2.87   | 2.72   | 2.71   | 2.67   | 2.69   | 2.69   |
| Ca(II)  | 0.03   | 0.04   | 0.04   | 0.31   | 0.39   | 0.14   | 0.32   | 0.19   | 0.33   | 0.38   | 0.31   | 0.32   | 0.23   | 0.21   | 0.13   | 0.22   | 0.19   |
| Ti  | 3.06   | 2.88   | 2.95   | 2.74   | 2.69   | 2.83   | 2.92   | 2.76   | 2.72   | 2.73   | 2.89   | 2.72   | 2.83   | 2.91   | 2.90   | 2.78   | 2.86   |
| Fe  | 0.06   | 0.07   | 0.07   | 0.05   | –      | –      | 0.04   | –      | 0.03   | 0.06   | 0.04   | 0.07   | 0.05   | 0.07   | 0.04   | 0.12   | 0.08   |
| Al  | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      | –      |

Примечание: \* – как UO<sub>2</sub> условно дана сумма содержаний всех возможных здесь оксидов урана, более точно определить факт присутствия и содержание каждого из оксидов в минерале на данный момент невозможно; н.п.о. – содержание компонента ниже предела обнаружения данным методом. Аналитик: Д.И. Кринов.

Таблица 2. Химический состав «кальциевого титаносиликата урана» месторождения Новокопстантиновское (Украина), энергодисперсионный анализ, CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10 000 (мас.%)

| Компоненты  | Новокопстантиновское (Украина) |       |       |       |       |       |       | среднее |
|---|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
|   | 1                              | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |         |
| SiO <sub>2</sub>  | 9.49                           | 10.49 | 10.15 | 10.12 | 10.27 | 9.94  | 9.97  | 10.06   |
| UO <sub>2</sub> *   | 60.28                          | 58.32 | 60.15 | 61.63 | 62.07 | 61.85 | 60.81 | 60.73   |
| CaO   | 5.82                           | 4.82  | 5.09  | 6.37  | 5.05  | 4.52  | 5.98  | 5.38    |
| TiO <sub>2</sub>  | 19.96                          | 21.96 | 19.95 | 20.65 | 21.02 | 18.54 | 19.01 | 20.16   |
| FeO   | 0.00                           | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.07  | 0.11  | 0.09  | 0.04    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.62                           | 0.62  | 0.84  | 0.00  | 0.72  | 0.43  | 0.38  | 0.52    |
| PbO   | 2.06                           | 2.10  | 0.00  | 1.04  | 0.11  | 1.35  | 1.10  | 1.11    |
| Сумма   | 98.24                          | 98.32 | 96.20 | 99.80 | 99.32 | 96.74 | 97.34 | 97.99   |
| Количество атомов в формуле (расчет на 16 атомов кислорода) Ca(U,Ca) <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> |                                |       |       |       |       |       |       |         |
| Si  | 1.81                           | 1.93  | 1.93  | 1.89  | 1.90  | 1.95  | 1.92  | 1.91    |
| U   | 2.56                           | 2.39  | 2.55  | 2.56  | 2.55  | 2.71  | 2.61  | 2.56    |
| Ca(I)   | 1.00                           | 0.95  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 0.95  | 1.00  | 1.00    |
| (U+Ca(II)+Pb)   | 2.86                           | 2.50  | 2.59  | 2.88  | 2.56  | 2.78  | 2.90  | 2.71    |
| Ca(II)  | 0.19                           | 0.00  | 0.04  | 0.27  | 0.00  | 0.00  | 0.23  | 0.09    |
| Ti  | 2.87                           | 3.05  | 2.86  | 2.89  | 2.92  | 2.74  | 2.75  | 2.87    |
| Fe  | –                              | –     | –     | –     | 0.01  | 0.02  | 0.01  | 0.01    |
| Al  | 0.14                           | 0.13  | 0.19  | –     | 0.16  | 0.10  | 0.09  | 0.12    |
| Pb  | 0.11                           | 0.10  | –     | 0.05  | 0.01  | 0.07  | 0.06  | 0.06    |

Примечание: \* – см. табл. 1. Аналитик: Д.И. Кринов.

отклонение сумм полученных анализов от 100% позволяет допустить отсутствие в минерале значимых количеств  $H_2O$  и  $CO_3$ . Как  $UO_2$  в таблицах 1 и 2 условно определена сумма содержаний всех возможных здесь оксидов урана. Точно определить факт присутствия и содержание каждого из них в минерале на данный момент невозможно. Идеализированную формулу в пересчете на 16 атомов кислорода можно представить следующим образом:  $Ca(U,Ca)_3Ti_3Si_2O_{16}$ . Расчетный фактор подобран с учетом анализа литературных данных о кристаллохимии известных минералов урана (Дойникова, 2013; Королев и др., 1979; Сидоренко, 1978) и стремления к получению целочисленных значений коэффициентов атомов в формуле.

Нужно отметить, что по содержанию урана состав изучавшегося минерала до некоторой степени сходен с составом «браннерита-Б», описанного К.Г. Королевым с соавторами (Королев и др., 1979). Однако отсутствие в «браннерите-Б» кремния, низкое содержание кальция, более высокое содержание титана и значительное содержание воды, установленные при микрорентгеноспектральном анализе (Королев и др., 1979), позволяют говорить о том, что К.Г. Королевым, вероятно, был изучен продукт преобразования собственно браннерита, названного им «браннеритом-А». Если «кальциевый титаносиликат урана» и присутствовал в изучавшихся им образцах, то, очевидно, был им исключен наряду с другими механическими примесями.

Неоднократные попытки рентгеновского исследования структуры обнаруженной нами фазы не увенчались успехом: была установлена ее полная метааморфность и, соответственно, рентгеноаморфность. Таким образом, соотношение атомов в формуле и характер распределения их по позициям носят лишь предположительный характер.

С учетом литературных данных о структурах титанатов урана — браннерита  $UTi_2O_6$  и холфертита  $(UO_2)_{1.75}Ca_{0.25}TiO_4 \cdot 3H_2O$  (Sokolova *et al.*, 2005), и известных кальцийсодержащих силикатов урана (Дойникова, 2013; Сидоренко, 1978; и др.), а также допущения вероятности присутствия урана в структуре в трех формах —  $U^{4+}$ ,  $U^{6+}$  и  $U^{5+}$  — в зависимости от различных физико-химических условий образования описываемого минерала для него предложена следующая идеализированная структурная формула:  $Ca(U,Ca)_3Ti_3[SiO_4]_2(O,OH)_6$ . Предполагается, что основу структуры «кальциевого титаносиликата урана» могут составлять слои октаэдров титана и поли-

эдров урана (как в структурах браннерита и холфертита), объединенные в единый каркас одиночными тетраэдрами  $SiO_4$ . Такой кремнекислородный радикал установлен в структурах большинства известных кальцийсодержащих силикатов урана (Дойникова, 2013; Сидоренко, 1978; и др.). Кальций, вероятно, может присутствовать в двух типах структурных позиций: занимать самостоятельную позицию, как в структурах силикатов урана и холфертита, или в переменных количествах замещать уран в его позициях.

## Физические свойства

При изучении урановых руд под оптическим микроскопом «кальциевый титаносиликат урана» оказался практически идентичен с браннеритом по своей отражательной способности. Форма его нахождения в составе карбонат-урановорудных прожилков и в составе цемента брекчий аналогична браннеритовой (рис. 1, 2). В более редких случаях минерал образует скопления кристаллов длиннопризматического габитуса, также сходных с браннеритом (рис. 3, 4). Размер индивидов в среднем 20 — 30 мкм.

Отобрав мономинеральную навеску минерала удовлетворительного качества, позволяющую получить дополнительные достоверные данные о его составе, структуре и физических свойствах с помощью методов инфракрасной или рамановской спектроскопии, термического анализа и других (порошковая прокаленного материала, присутствие воды и углекислоты и т.п.), при такой размерности частиц данной фазы, тесном срастании ее с карбонатами и браннеритом и схожести с последним оказалось в настоящее время практически невозможно. Подобные исследования будут, вероятно, предметом дальнейших публикаций.

## Условия формирования

На всех изученных месторождениях Эльконского рудного узла (Элькон и Непроходимое), как и на месторождении Новоконстантиновское, проявления «кальциевого титаносиликата урана» и других урановых минералов связаны с брекчиями кварц-полевошпатовых метасоматитов. Можно предположить, что образование этих минералов приурочено к относительно низкотемпературным процессам брекчирования метасоматитов под действием растворов, обогащенных мафическими элементами и углекислотой, и происходило при формировании карбонат-рудного

Таблица 3. Урановые минералы и их количество в рудах Алдана

| Основная урановая минерализация  | Жильная минерализация.      | Сопутствующие минералы | Количество урановых фаз в рудах |
|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------|
|                                  | Минерализация метасоматитов |                        |                                 |
| Коффинит                         | Анкерит, доломит            | Мышьяковистый пирит    | Менее 5%                        |
| «Кальциевый титаносиликат урана» | Доломит, анкерит            | Флюорит                | Около 15–80%                    |
| Браннерит                        | Кальцит, доломит            | Нет данных             | Около 25–80%                    |
| Уранинит                         | Кальцит                     | Нет данных             | Менее 5%                        |

цемента, то есть на стадии, следующей после высокотемпературной метасоматической переработки первичных гранитов в ходе K, Si-метасоматоза. Наиболее ранним высокотемпературным минералом урановорудной ассоциации в изученных породах является коффинит. В исследованных образцах он довольно редок, его выделения в виде нарастающих на пирит агрегатов локализованы, как правило, среди кварц-карбонат-рудного цемента. Карбонат в них представлен сидеритом. Исходя из особенностей химизма процессов минералообразования и соотношений минералов, наиболее вероятно, что «кальциевый титаносиликат урана» формировался после коффинита при еще достаточно высокой активности ионов  $Si^{4+}$  в минералообразующем растворе. Как уже говорилось выше, проявления описываемого минерала наблюдались в анкеритовом и доломитовом цементе брекчий, в прожилках аналогичного состава (в центральной их части) и в микротрещинах обломочных фрагментов микробрекчий (рис. 1–5).

Несколько более поздним, чем «кальциевый титаносиликат урана», является ассоциирующей с ним браннерит. Он в различной степени, иногда почти нацело, замещает «кальциевый титаносиликат урана», реликты которого часто наблюдаются в карбонат-браннеритовой массе цемента (рис. 1, 2). В карбонат-урановорудных прожилках браннерит приурочен к их зальбандам, местами в тесной ассоциации с ним находятся небольшие скопления более позднего кальцита (рис. 2, 3).

Наиболее поздняя рудная ассоциация представлена уранинитом и кальцитом (редко флюоритом). Она проявлена в незначительных количествах.

Анализ данных, полученных при изучении представительной коллекции урановых руд из рассматриваемых месторождений, позволил установить, что на основании структурного анализа микробрекчий процесс рудообразования можно представить следующей последовательностью ассоциаций: коффинит-кварц-анкеритовая с мышьяковистым пиритом → «кальциевый титаноси-

ликат урана» с доломитом → браннерит-кальцитовая с доломитом → настуран-кальцитовая; фосфаты урана (не всегда присутствуют).

Соотношение основных урановых рудных минералов в перечисленных ассоциациях представлено в таблице 3.

### «Кальциевый титаносиликат урана» и особенности технологии процессов промышленной переработки урановых руд

При обычном воздействии на урановые руды сернокислотными растворами урановые фазы капсулируются, что затрудняет извлечение урана. При наличии в рудах «кальциевого титаносиликата урана» или кальцийсодержащего браннерита обработка серной кислотой неизбежно приводит к гипсовому капсулированию зерен данных минералов даже при учете перемешивания, как в автоклавах, так и в пачуках. Обычное кучное выщелачивание таких руд проходит с аналогичным результатом. Для «кальциевого титаносиликата урана» предполагается полное разложение его при метамиктизации с образованием тонкозернистой массы оксидов титана и кремния, в которой заключен и оксид урана, и кальция. В этом случае выщелачивание урана крайне затруднено. При переработке урановых руд из месторождений Эльконского рудного узла такая проблема отмечалась неоднократно. С подобной проблемой столкнулись и на месторождениях Далура и Витимского рудного поля, где оксиды урана заключены в агрегатах оксидов титана.

Совершенно другой результат получен при предварительной подготовке рудного материала к кучному выщелачиванию по способу, разработанному В.Ю. Кольцовым с соавторами (Кольцов и др., 2014), который включает радиометрическое обогащение, флотацию (этот процесс не обязателен) и окомкование с использованием серной кислоты. При применении комплекса этих методов происходит значительная экономия энергии на стадии измельчения и флотации руд, а также экономия реагентов. Использование описанной предварительной подготовки к после-

дующему кучному выщелачиванию позволяет значительно снизить время обработки, объем сбросных растворов и себестоимость добычи урана при существенном увеличении извлечения урана из руд со значительной долей кальциевой (а также глинистой) составляющей (Кольцов и др., 2014).

## Выводы

1. Полученные данные дают основание рассматривать изученный «кальциевый титано-силикат урана» с идеализированной формулой  $\text{Ca}(\text{U}, \text{Ca})_3\text{Ti}_3[\text{SiO}_4]_2(\text{O}, \text{OH})_8$  как потенциально новый минеральный вид.

2. Данный минерал является не минералогической редкостью, а одним из основных рудных минералов (до 80%) в описываемых урановых рудах. Второстепенное значение в них имеют браннерит, уранинит, а также тонкие смеси всех урановых минералов с сульфидами железа и карбонатами.

3. Необходима модернизация методов извлечения полезных компонентов из урановых руд. Применение оборотных объемов растворов, отсутствие необходимости дополнительного обогащения и другие меры должны положительно сказаться на экономических и экологических показателях планируемого производства.

4. В результате осуществления перечисленных мер перспективность целого ряда объектов, ранее забракованных из-за тяжелоого вскрытия руд, может быть пересмотрена.

Авторы благодарят за помощь в подготовке статьи к публикации Б.Е. Боруцкого, Л.А. Паутова, В.Ю. Карпенко.

## Литература

Дойникова О.А. Минералогия урана восстановительной зоны гипергенеза (по дан-

ном электронной микроскопии). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 216 с.

Дымков Ю.М., Дойникова О.А., Волков Н.И. Находка U-Fe-Zr-Ti-S-P-геля в экзогенно-эпигенетическом урановом месторождении Хохловское (Южное Зауралье) // Геохимия. 2003. №11. С. 1231 – 1239.

Дымков Ю.М., Юшкин Н.П., Колпаков Г.А., Кринов Д.И., Дойникова О.А., Алешин А.П. Гель-настуран из Далматовского месторождения урана (Зауралье, Россия) // Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 126. Сыктывкарский минерал. сб. Сыктывкар. 2010. №36. С. 76 – 89.

Дымков Ю.М., Салтыков А.С., Колпаков Г.А., Кринов Д.И., Алешин А.П., Хорозова О.Д., Прокопчик В.И. Метаколлоидные пирит-настурановые прожилки богатых гидротермальных руд Далматовского уранового месторождения (Зауралье, Россия). Новые данные о минералого-геохимических особенностях, возрасте их формирования и источниках урана // Геохимия. №5. 2014. С. 414 – 432.

Кольцов В.Ю., Кринов Д.И., Кузнецов И.В. Использование серной кислоты при окомковании урановых руд перед их кучным выщелачиванием // Горный журнал. 2014. №7. С. 90 – 94.

Королев К.Г., Мигута А.К., Полякова В.М., Румянцева Г.В. Минералогия, геологические и физико-химические особенности образования уранотитанатов. М.: Недра, 1979. 144 с.

Сигоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Belakovskiy D.I., Pautov L.A. The OD (order-disorder) structure of holfertite, a hydrated uranyl titanate mineral from Searle Canyon, Thomas Range, Utah, USA // Canad. Miner. 2005. Vol. 43. P. 1545 – 1552.