

А. Я. ВОЛЖЕНКОВА, Г. К. КРИВОКОНЕВА, Л. И. РЫБАКОВА,  
Н. К. ФИНЯГИНА

### ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГАТЧЕТТОЛИТА

Геологические исследования, проведенные в последнее десятилетие на месторождениях карбонатитовой формации, генетически связанных с массивами ультраосновных-щелочных пород, показали, что эти месторождения в ряде случаев являются промышленно важными не только на ниобий, но и на тантал. Основными концентраторами тантала, ниобия и урана в упомянутом типе месторождений являются тантало-ниобаты группы пирохлора, представленные собственно пирохлором, содержащим от 0,02 до 5% пятиоксида тантала, и его тантало-урановой разновидности — гатчеттолитом, содержащим от 12 до 27%  $Ta_2O_5$ .

На одном из месторождений редкометальных карбонатитов, изученных нами, гатчеттолит является самым ранним тантало-ниобатом. Он характеризуется темно-бурой окраской, сильным смолистым блеском и раковистым изломом. Метамиктен. Удельный вес колеблется от 4,3 до 4,7 г/см<sup>3</sup>, светопреломление — 2,06—2,09 Å, диэлектрическая проницаемость — 4,8—4,5 см. Форма кристаллов — октаэдры и сочетание октаэдра с гранями куба или ромбододекаэдра; при перекристаллизации гатчеттолита, с переходом его в бестанталовый пирохлор, образуются кристаллы, состоящие из граней октаэдра, куба и ромбододекаэдра.

Подмечено, что гатчеттолиты и пирохлолы образуют морфологические ряды с числом граней в кристалле — 8, 14, 20, 26, где каждая последующая разновидность кристаллов отличается от предыдущей увеличением числа граней на шесть единиц. Размер кристаллов варьирует от сотых долей до 1—3 мм. Гатчеттолит, как правило, образует равномерно-рассеянную вкрапленность, редко прожилковидные скопления. Ассоциирует он в одних случаях с диопсидом, форстеритом, флогопитом, в других — с эгирином, биотитом и пирротинном, но всегда парагенен с апатитом.

Химические анализы различных образцов показывают, что основные компоненты гатчеттолита варьируют в следующих пределах  $Nb_2O_5 = 33-44$ ,  $Ta_2O_5 = 12-27$ ,  $U_2O_8 = 11-16$ ,  $CaO = 0-12$ ,  $TiO_2 = 6-12$ ,  $F = 0-2,2$  весовых процентов. Полные анализы наиболее распространенных разновидностей гатчеттолита опубликованы Ю. Л. Калустиним (1971), В. М. Колдиной и А. И. Ходыревой (1971).

Гатчеттолит представляет собой крайне неустойчивую разновидность танталониобатов. Как неоднократно указывалось в работах Van Wambeke L. (1965, 1970), В. С. Гайдуковой, Т. Б. Здорик (1960, 1962), в период образования поздних кальцитовых карбонатитов он, как правило, переходит в пирохлор, а при формировании анкеритовых карбонатитов — в колумбит.

## Изменение гатчеттолита в поздней стадии формирования карбонатитов

Гатчеттолит пироксен-кальцитовых и пироксен-биотит-кальцитовых карбонатитов, сформировавшихся при высокой щелочности минералообразующих растворов (Самойлов, 1968), при воздействии на него более поздних растворов пониженной щелочности в процессе формирования кальцитовых карбонатитов подвергался замещению пирохлором. Подобный процесс был отмечен ранее и на других карбонатитовых месторождениях Л. К. Пожарицкой, В. С. Гайдуковой и Т. Б. Здорик. При пирохлоризации гатчеттолита в основном выносились тантал и уран с компенсацией тантала ниобием, а урана — редкими землями и стронцием, что привело к изменению как химического состава, так и физических свойств минерала.

Вынос из гатчеттолита тантала и привнос ниобия прослежен двумя способами: 1) отбором проб и определением содержаний тантала и ниобия в первичных рудах и рудах, измененных поздними растворами; 2) определением содержания тантала и ниобия в монокристаллах, в которых ядро представлено частично измененным гатчеттолитом темно-бурой окраски, а периферия — слабо окрашенным серым пирохлором. Рядом анализов установлено, что при пирохлоризации гатчеттолита в зависимости от интенсивности процесса из последнего выносилось до 80—90% тантала.

Пирохлор, развивающийся по гатчеттолиту, является кристаллическим. Рентгенограммы его довольно четкие, но дебаевские линии расширяются к большим  $\theta$ . Этот пирохлор характеризуется пониженным, по отношению к первичному гатчеттолиту, удельным весом и повышенной диэлектрической проницаемостью (табл. 1). По физическим свойствам и

Таблица 1

Сопоставление основных свойств гатчеттолитов и замещающих его минералов

| Минерал     | Цвет                 | Блеск          | Удельный вес, г/см <sup>3</sup> | Показатель преломления | Диэлектр. проницаемость | Параметр решетки | Отношение Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-------------|----------------------|----------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Гатчеттолит | Темно-бурый          | Смолистый      | 4,73—4,44                       | 2,06—2,09              | 4,54—4,79               | Рентгеноаморфный | 1,6—3,6                                                                  |
|             | Серый                | Стеклообразный | 4,06                            | 2,09                   | 4,95                    | 10,410           | 20—25 (до 68)                                                            |
| Пирохлор    | Серый до бесцветного | То же          | 4,14                            | 1,98                   | 5,3                     | 10,425—10,430    | 20—25 (до 68)                                                            |
| Колумбит    | Черный               | Матовый        | 5,1                             | 2,26                   | —                       | —                | 35                                                                       |

рентгенометрическим характеристикам пирохлоры, замещающие гатчеттолит, могут быть разбиты на две группы. Одну группу составляют пирохлоры с удельным весом около 4,06 и параметром решетки 10,410 Å, вторую — пирохлоры — с большим параметром решетки — 10,425—10,430 Å<sup>1</sup>. Возможно, что увеличение параметра решетки в пирохлорах второй группы вызвано вхождением стронция в структуру последних; появление пирохлоров, обогащенных стронцием, характерно для поздних стадий карбонатитового процесса (Кривоконев и др., 1967).

В стадию формирования анкеритовых карбонатитов, характеризующихся еще меньшей щелочностью растворов по сравнению с щелочностью кальцитовых карбонатитов и большей их агрессивностью по от-

<sup>1</sup> Параметры решетки пирохлоров и гатчеттолитов определены по дифрактограммам, полученным на Си — излучении на дифрактометре ДРОН-1. Скорость записи дифрактограмм 1/2 град. в мин.; эталон — Si.

ношению к гатчеттолиту, происходит дальнейший вынос из гатчеттолита тантала и урана. Этот процесс характеризуется развитием по гатчеттолиту или пирохлору мелкозернистого колумбита. Образование колумбита происходит псевдоморфно в пределах октаэдров гатчеттолита или пирохлора. Собственной формы кристаллов колумбита в карбонатитах не обнаружено. При детальном исследовании установлено, что псевдоморфозы по пирохлору представлены агрегатом микроскопических обособлений колумбита. Встречаются единичные кристаллы колумбита зонально-строения, как результата избирательного замещения им пирохлора.

### Изменение гатчеттолита в стадию гипергенеза

Изменение гатчеттолита в зоне гипергенеза характеризуется интенсивным окислением урана, выносом из гатчеттолита тантала и ниобия и гидратацией минерала. Переход урана в высшую окисную форму сопровождается изменением окраски гатчеттолита. Первичный темно-бурый гатчеттолит (с 20%  $Ta_2O_5$ ) в зоне гипергенеза приобретает янтарно-желтую окраску. Химические анализы показали, что в зоне окисления четырехвалентный уран в гатчеттолите может полностью перейти в шестивалентный. Окраска минерала остается бурой при окислении до 40% всего урана. В случае окисления урана от 40 до 80% гатчеттолит из бурого переходит в зеленовато-желтый. При окислении урана свыше 80% минералу свойственна ярко-желтая окраска (табл. 2). Изменение окраски гатчеттолита было отмечено и ранее (Walker a. Parsons, 1923), но причина не указывалась.

Таблица 2

Изменение содержания  $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  в гатчеттолитах зоны гипергенеза (в вес.%)

| Цвет гатчеттолита | $UO_2$   | $UO_3$    | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ |
|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Бурый             | 10,5—7,1 | 2,5—3,9   | 35,5      | 20,2      |
| Зеленовато-желтый | 3,6      | 13,1      | 34,3      | 18,9      |
| Желтый            | 0—2,5    | 14,5—12,0 | 31,6      | 17,7      |

Наряду с окислением урана происходит вынос из гатчеттолита ниобия и тантала (табл. 2). Из химических анализов гатчеттолитов различной степени окисления следует, что вынос ниобия из гатчеттолита в зоне гипергенеза составляет 10%, вынос тантала — 12,4% от содержания его в первичном минерале.

Окисление гатчеттолита в условиях гипергенеза, кроме того, сопровождается гидратацией. Присутствие сорбционной воды в гатчеттолите фиксируется на кривой нагревания: эндотермический эффект в интервале 20—300° с максимумом при температуре от 130 до 170° (рис. 1). Содержание низкотемпературной воды в гатчеттолите возрастает с увеличением степени окисления минерала. Максимальное количество  $H_2O$  (12,5%) было установлено в гатчеттолите желтой окраски.

В естественном состоянии и первичные и измененные гатчеттолиты метамиктны. На кривых нагревания этих минералов, кроме вышеуказанного эндотермического эффекта, наблюдается экзотермический эффект (при 590° у первичных гатчеттолитов и при 690—700° у измененных зеленовато-желтых и желтых разностей) (рис. 1) — соответствующий переходу минерала в кристаллическое состояние, что подтверждается рентгено-

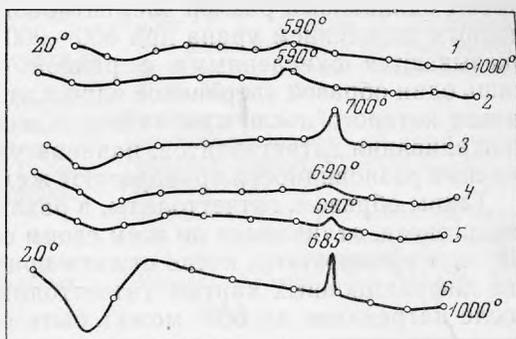
графическим анализом. Интенсивность экзотермического эффекта варьирует в широком интервале (в некоторых образцах экзотермический пик едва различим на кривой), хотя все образцы полностью метамиктны<sup>4</sup>.

По мере гипергенного изменения гатчеттолита происходит уменьшение его удельного веса от 4,74 до 4,01 г/см<sup>3</sup> и увеличение диэлектрической проницаемости от 4,75 до 5,65 (и до 6,11 у окисленных разностей) (табл. 3).

На дифрактограммах гатчеттолитов в естественном состоянии наблюдается чрезвычайно широкое дифракционное отражение в области

#### Типичные кривые нагревания гатчеттолитов

1, 2 — гатчеттолиты бурого цвета; 3 — то же зеленовато-желтого цвета; 4 — 6 — желтого цвета



17—37° с максимумом около 30° (в шкале 20). При переходе от темно-бурых первичных гатчеттолитов к желтым измененным разностям дифракционный максимум сдвигается в сторону меньших углов (от 30 до 29°) и выполаживается (табл. 3). Отжиг образцов в течение получаса при 300°

Таблица 3

Рентгенометрическая характеристика и некоторые свойства гатчеттолитов различной степени окисления

| Цвет гатчеттолита | Удельный вес, г/см <sup>3</sup> | Диэлектрическая проницаемость | Угловое положение максимума дифракционного гало (20°) | Параметр решетки прокаленных образцов (в Å) |             |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                   |                                 |                               |                                                       | 600°                                        | 750°        |
| Бурый             | 4,73—4,44                       | 4,54—4,79                     | 30,0—29,8°                                            | 10,365—10,360                               | 10,35       |
| Зеленовато-желтый | 4,44—4,37                       | 4,95—5,56                     | 29,8—29,7°                                            | 10,35                                       | 10,34—10,35 |
| Желтый            | 4,38—4,01                       | 5,56—5,65                     | 29,6—29,2°                                            | 10,34—10,35                                 | 10,35       |
| Обр. 44 бурый     | —                               | —                             | 29,9°                                                 | 10,375                                      | 10,370      |
| желтый            | —                               | —                             | 29,2°                                                 | 10,37                                       | 10,37       |

не приводит к изменению дифракционной картины, но отжиг при 360° в течение того же времени вызывает начало рекристаллизации гатчеттолитов, и на дифрактограммах, помимо отмеченного выше диффузного максимума, появляются слабые и широкие дифракционные отражения, характерные для структурного типа пирохлора: 311, 222, 400, 511, 333, 440, 622.

После отжига при 600° в течение двух часов темно-бурые образцы довольно хорошо раскристаллизовываются и дают полную дифракционную картину кристаллического гатчеттолита, образцы желтого цвета и зеленовато-желтого раскристаллизовываются плохо и их дифрактограммы

<sup>4</sup> Кривые нагревания всех образцов были получены из одинаковых навесок.

мало отличаются от диффратограмм образцов, отожженных при 360°. После прокаливания при 750°/2 часа все гатчеттолиты имеют четкие дифракционные картины, но с несколько расширенными отражениями. Отражения с нечетными *hkl* очень слабые, что позволяет говорить об образовании почти неупорядоченных (в отношении размещения катионов групп А и В) кристаллических структур гатчеттолитов. Параметры решеток исследуемых образцов, прокаленных при 600°, колеблются в пределах 10,34—10,36 Å (табл. 3).

После отжига при 750° гатчеттолиты различной степени окисления имеют одинаковый размер элементарной ячейки (10,35 Å), что связано с полным окислением урана при 800—900°, в результате чего все образцы оказываются окисленными в равной степени. Исключение составлял лишь один образец (первичное ядро и вторичная оторочка), параметр решетки которого после прокаливания оказался равным 10,37 Å. По мере прокаливания гатчеттолитов, начиная уже с 350°, темно-бурые и желто-зеленые разновидности приобретают желтую окраску.

Таким образом, гатчеттолиты, в различной степени измененные в зоне гипергенеза, отличаются по всем своим свойствам в естественном состоянии и унифицируются после отжига при температурах 700—800°. Различие дифракционных картин гатчеттолитов в естественном состоянии и после нагревания до 600° может быть связано только с различной степенью окисления и гидратации.

При наиболее интенсивном процессе гипергенного изменения гатчеттолит переходит в землистый порошкообразный агрегат лимонно-желтого, а затем белого цвета, который при механическом перемешивании зерен истирается, рассыпается в порошок и выносится проточными водами, т. е. в коре выветривания гатчеттолит крайне неустойчив.

Степень изменения пирохлора в зоне окисления и в коре выветривания зависит от содержания в нем урана: чем меньше урана в пирохлоре, тем он устойчивее в зоне окисления.

## Выводы

1. Гатчеттолит, являющийся промышленным минералом рудной формации редкометалльных карбонатитов, относится к минералам крайне неустойчивым как в процессе последующей более низкотемпературной эндогенной деятельности, так и при гипергенных изменениях.

2. При воздействии на гатчеттолит гидротермальных растворов пониженной щелочности происходит вынос из гатчеттолита урана и тантала и относительное повышение содержания ниобия, в результате чего гатчеттолит переходит в пирохлор, а затем в стадию формирования поздних анкеритовых карбонатитов; гатчеттолит и пирохлор полностью или частично замещаются колумбитом (псевдоморфно).

3. В зоне гипергенеза уран в гатчеттолитах окисляется до  $U^{6+}$ . Повышение валентности урана обуславливает изменение окраски первичного гатчеттолита от темно-бурой до ярко-желтой. Это явление имеет место и в процессе прокаливания первичных, неизмененных гатчеттолитов.

4. Изменение химического состава гатчеттолитов в зоне гипергенеза сопровождается изменением их физических свойств. Процесс раскристаллизации при прокаливании гатчеттолитов различной степени окисления протекает по-разному, но константы решеток всех гатчеттолитов, отожженных при 800—700°, одинаковы.

5. Гипергенное изменение гатчеттолита (гидратация, окисление урана и вынос тантала и ниобия) приводит в конечном итоге к разрушению минерала. Эту особенность гатчеттолита необходимо учитывать при оценке верхних горизонтов месторождений редкометалльной карбонатной формации.

## ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П.* «О вторичном изменении пирохлора».— Докл. АН СССР, т. 40, № 2, 1945.
- Гайдукова В. С.* Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях.— В кн.: «Минеральное сырье», вып. 1. 1960.
- Гайдукова В. С., Здорик Т. Б.* Минералы редких элементов в карбонатитах. Сб. «Геология месторожд. редких элементов», вып. 17. 1962.
- Капустин Ю. Л.* Минералогия карбонатитов. «Недра», 1971.
- Кривоконева Г. К., Здорик Т. Б., Некрасов И. Я.* Особенности изоморфизма и изменений фазового состава пирохлоров одного карбонатитового массива Сибири.— В кн.: «Рентгенография минерал. сырья», вып. 6. 1967.
- Пожарицкая Д. К., Самойлов В. С.* Факторы, определяющие состав и парагенезисы петрогенных и редкометаллических минералов в карбонатитах Восточной Сибири.— В кн.: «Проблемы геохимии и космологии». «Наука», 1968.
- Колдина В. М., Ходырева А. И.* Тантало-ниобиевая минерализация одного карбонатитового массива.— В кн.: «Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд». Научные труды ИРГИРЕДМЕТ, вып. 22, 1971.
- Walker T. L., Parsons A. L.* Ellsworthite and associated minerals from Hybla, Ontario.— Univ. Toronto Studies. Geol. Ser., N 16, 13—20, 1923.
- Wambeke van L.* A study of some niobium-bearing minerals of the Lueshe carbonatite: deposit. EURATOM Publ., EUR, 2110 e., 1965.
- Wambeke van L.* The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., Bd. 112, H. 2, 1970.