

УДК 550.42

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ВЕВЕЛЛИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ УРАНОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Э. М. ГАЛИМОВ, А. И. ТУГАРИНОВ, А. А. НИКИТИН

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва*

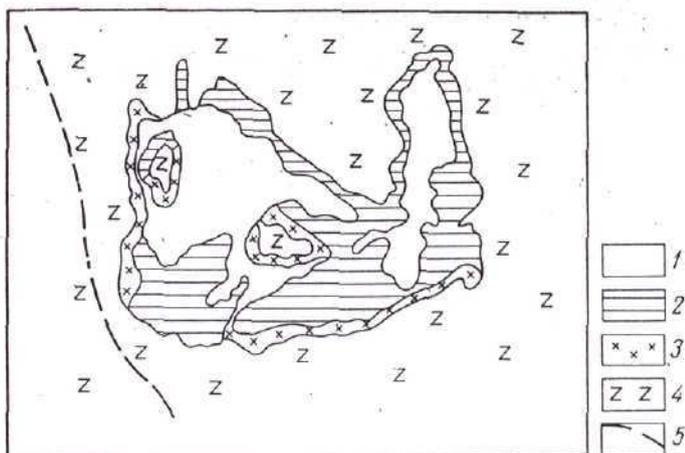
Обсуждаются физико-химические особенности образования гидротермального вевеллита на основании изучения изотопного состава углерода этого минерала, а также сопутствующих ему кальцита и углеродистого вещества. Установлено, что гидротермальный вевеллит резко отличается по изотопному составу (δC^{13} от $-1,56$ до $-2,22\%$) от диагенетического ($\delta C^{13} + 0,7\%$). Исходя из представления об упорядоченном внутримолекулярном распределении изотопов углерода в биоорганических соединениях, показано, что изученный вевеллит является продуктом окислительно-восстановительных реакций, протекающих в гидротермальном растворе с участием органического вещества. Делается вывод, что, с одной стороны, происходило восстановление шестивалентного урана с осаждением его в виде настурана, с другой — образование окисленных форм органического вещества, в частности щавелевой кислоты, с последующим осаждением оксалата в виде вевеллита.

Вевеллит (оксалат кальция $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$) относится к числу редких минералов, немногочисленные находки которого встречены главным образом в породах осадочного происхождения — углистых сланцах, глинах, аргиллитах, мергелях, карбонатных и септарияльных конкрециях, как правило, содержащих органическое вещество или находящиеся в пространственной близости с ним [1—13]. В литературе есть также указания на находки одноводного оксалата кальция среди минералов гидротермальных жил [14, 15]. В работе [16] на основании изучения газожидких включений, парагенетических ассоциаций минералов, термодинамического анализа доказывается возможность его образования непосредственно из гидротермальных растворов. Что касается происхождения оксалатных ионов, то общий вывод из указанных работ сводится к тому, что они образуются как промежуточные продукты при разложении более сложных органических соединений не только в гипергенных, но и в эндогенных условиях. И лишь в работе [14] предполагается, что образование щавелевой кислоты может происходить при процессах пневматолитиза с участием летучих соединений углерода.

Так или иначе, низкая распространенность вевеллита указывает на то, что образование его происходит в достаточно специфических условиях. Следовательно, он может служить индикатором определенных геохимических процессов, которые в ряде случаев приводят к формированию промышленных концентраций элементов. Выяснение условий образования вевеллита в гидротермальном месторождении существенно также с точки зрения выяснения общей роли органического вещества в гидротермальном процессе.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

С целью определения происхождения вевеллита был исследован изотопный состав его углерода, а также углерод сопутствующих ему кальцитов и углистого материала пород.



Гнездо вевеллита в дацитах. Масштаб 1:4
 1 — вевеллит; 2 — кальцит; 3 — флюорит; 4 — дацит; 5 — нарушение

Исследованные образцы вевеллита были отобраны из гидротермального уранового месторождения, описанного в работе [17]. Данное месторождение, относящееся к урано-молибденовой формации, залегает в эффузивно-осадочных породах верхнеюрского возраста. Подстилающими породами являются каледонские и герцинские граниты, содержащие ксенолиты метаморфизованных пород нижнего палеозоя. Толща эффузивных осадочных пород представлена андезитобазальтами, дацитами, кварцевыми порфирами и чередующимися с ними конгломератами, песчаниками и алевролитами.

Среди осадочных пород наблюдаются довольно выдержанные по простиранию прослои углеродистого вещества, мощностью до нескольких сантиметров, а в раздувах и до нескольких десятков сантиметров. Исследованные вевеллиты отобраны из осветленных дацитов, подверженных ранним гидротермальным изменениям, главным образом аргиллизацией. Вевеллит на месторождении встречается как в виде прожилков мощностью до первых сантиметров, так и в виде линзовидных стяжений, достигающих нескольких десятков сантиметров в поперечнике. Для вевеллита характерна тесная парагенетическая ассоциация с кварцем, флюоритом и кальцитом. Строение линз и прожилков следующее: в заль-

бандах тонкие (1—2 мм) корочки кварца, на него нарастают более крупные кристаллы флюорита, а центральные части сложены кальцитом и вевеллитом (рисунок). По минералогическим наблюдениям флюорит, кальцит и вевеллит отлагались позже основной массы настурановых руд.

Анализу подвергались вевеллиты, отобранные на различных участках месторождения и расположенные на разных гипсометрических уровнях. Так, образцы № 1—96 и 1-105 (табл. 1) были отобраны с глубины

Таблица 1

Результаты изотопного анализа углерода исследованных гидротермальных образований

Образец и номер	δC^{13} , %	Глубина взятия, м	Образец и номер	δC^{13} , %	Глубина взятия, %
Вевеллит, 9-41	-1,58	320	Кальцит, 1,95а	+0,45	380
» 0-47	-1,56	320	Углеродистое вещество, 56/72	-2,34	200
» 1-96	-1,84	380	То же, 59/72	-2,32	200
» 1-105	-2,22	380			

380 м от дневной поверхности, а образцы 0-47 и 9-41— с глубины 320 м. Кроме того, были проанализированы кальциты, находящиеся в парагенетической ассоциации с вевеллитом, а также углеродистое вещество, отобранное с глубины 200 м.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Образец вевеллита измельчался, обрабатывался соляной кислотой для удаления примеси кальцита и помещался в кварцевый реактор циркуляционной вакуумной системы. В камере сжигания реактора вевеллит подвергался нагреву до 1000° в токе кислорода. Доокисление производилось на окиси меди при температуре 750°. Полученная CO_2 анализировалась на масс-спектрометре.

Углистое вещество окислялось до CO_2 , а кальцит разлагался при помощи разбавленной H_2PO_4 с использованием устройств и по методикам, описанным в [18].

Результаты масс-спектрометрических измерений изотопного состава углерода представлены в величинах δC^{13} (в %) относительно стандарта PDB. Погрешность измерений меньше $\pm 0,05\%$. Результаты приведены в табл. 1.

Как видим, углерод вевеллита в целом изотопически легкий, хотя и отличается некоторой обогащенностью тяжелым изотопом относительно углерода углистого материала. Сопутствующий вевеллиту кальцит изотопически тяжелый— характерный для карбонатного углерода гидротермального происхождения [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

До недавнего времени вопрос о происхождении той или иной формы углерода решали, исходя из простого правила, что изотопически легкий углерод— это углерод преимущественно биогенный, а изотопически тяжелый углерод— карбонатного происхождения. Было показано, однако, на многочисленных примерах, что такой прямолинейный подход часто ведет к ошибочным выводам [19]. Это связано не только с возможными процессами фракционирования, но и с внутримолекулярными изотопными эффектами. В составе органического вещества углерод имеет различный изотопный состав в зависимости от того, в каком структурном положении он находится. В частности, при общей обогащенности

Таблица 2

Вероятный изотопный состав углерода, входящего в различные структурные группы органического вещества (исходя из теории внутримолекулярных изотопных эффектов в биологических системах [19])

Название структурной группы, в которую входит данный атом углерода	Структура	β_2 -фактор	δC^{13} , %
CH ₃ -Группа	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	1,132	-3,0
CH ₂ -Группа	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1,149	-2,2
CH-Группа	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1,167	-1,25
Ароматическое кольцо	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1,170	-1,9
Спиртовая	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1,157	-1,175
Альдегидная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	1,170	-1,1
Кетонная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array}$	1,188	-0,2
Карбоксильная	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	1,197	+0,25
Двуокись углерода	CO ₂	1,192	0,0

Примечание. Величины δC^{13} вычислены из условия $\delta C^{13}_{CO_2} = 0,0\%$, коэффициент биохимического равновесия принят $\kappa = 0,5$ [19].

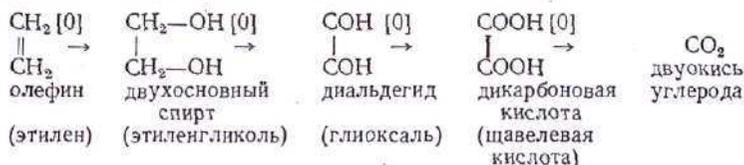
органического вещества легким изотопом углерод обогащен тяжелым изотопом C^{13} в составе карбоксильных и карбонильных групп почти в такой же степени, как карбонатный углерод.

В табл. 2 для ряда структурных групп приведены значения β_2 -факторов, характеризующих в соответствии с теорией внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектов, разработанной одним из авторов настоящей статьи [19—21], вероятность концентрирования изотопа C^{13} в данном структурном положении.

В последнем столбце табл. 2 для удобства представлены величины δC^{13} указанных структурных групп, вычисленные исходя из величин соответствующих β_2 -факторов при условии $\kappa = 0,5$ и $\delta C^{13}(CO_2) = 0,0\%$. В зависимости от конкретных значений $\delta C^{13}(CO_2)$ и κ действительное внутримолекулярное распределение изотопов может заметно варьировать. Поэтому приведенные в последнем столбце цифры следует рассматривать как условные, передающие только порядок и отношение величин

δC^{13} , характеризующих различные структурные группы органического вещества.

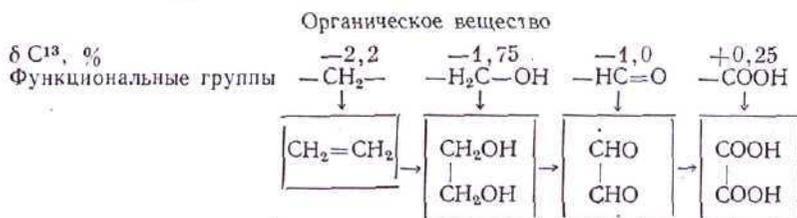
Щавелевая кислота, кальциевую соль которой представляет вевеллит, является частым продуктом окисления органического вещества. Можно составить следующий ряд по степени окисленности, одним из членов которого окажется щавелевая кислота:



Олефины легко окисляются до спиртов. При более энергичном окислении образуются кетоны и органические кислоты. Окисление двухосновного спирта является одним из лабораторных методов получения щавелевой кислоты. Конечным членом окислительного ряда органических соединений является CO_2 . Любое соединение записанного ряда может быть исходным для образования щавелевой кислоты.

Аналогичный ряд образуют также соответствующие функциональные группы органического вещества: спиртовая — альдегидная — карбоксильная. Но, как показано в табл. 2, углерод, связанный с этими группами, имеет весьма различный изотопный состав ввиду существования биогенных внутримолекулярных изотопных эффектов. Поэтому изотопный состав карбоновой кислоты, в частности щавелевой, будет определяться тем, углерод каких конкретно структурных групп был вовлечен в процесс окисления до карбоксила в данных условиях.

Располагая приведенными выше сведениями о характере внутримолекулярного распределения изотопов углерода и данными об изотопном составе вевеллита, мы имеем возможность более подробно обсудить возможные пути образования вевеллита, точнее карбоксильного углерода. Обратимся к следующей схеме:



Продукты разложения и окисления

Прежде всего, простейшая дикарбоновая кислота, а следовательно вевеллит, могут образоваться за счет разложения органического вещества и прямого унаследования биогенного карбоксильного углерода.

Карбоксильный углерод в составе органического вещества максимально обогащен тяжелым изотопом C^{13} . Следовательно, вевеллит, образовавшийся путем непосредственного наследования биогенного карбоксильного углерода, должен быть весьма изотопически тяжелым.

Вевеллит подобного изотопного состава действительно описан. Й. Хофс [20] измерил изотопный состав вевеллита, извлеченного из глин и представлявшего, очевидно, продукт диагенетического преобразования органического вещества. Он получил для трех образцов величины δC^{13} , равные +0,78, +0,76, +0,07%. Сам Хофс не дал объяснения установленному им явлению, отметив лишь как факт «первый случай обнаружения биогенного тяжелого углерода». Позже эти результаты нашли объяснение в рамках теории внутримолекулярных изотопных эффектов [19, стр. 125], т. е. в том плане, в каком они истолковываются здесь. На-

блюдавшиеся находки вевеллита в угольных пластах, а также обогащенных органическим веществом осадках, очевидно, относятся к тому же типу вевеллита, наследующего нативный карбоксильный углерод. Хотя условия образования диагенетического вевеллита точно не установлены, по смыслу процесса ясно, что здесь не требуется присутствия в среде окислительных агентов.

Поскольку обнаруженный нами вевеллит во всех случаях изотопически легкий, ясно, что он образовался не за счет карбоксильного углерода и, следовательно, он явно генетически отличен от описанных ранее вевеллитов, ассоциированных с органическим веществом в молодых осадках, т. е. вевеллитов диагенетических.

Другой путь образования вевеллита — это окисление до карбоксильного углерода углерода других функциональных групп. Как следует из приведенной выше схемы, карбоксильный углерод, образовавшийся за счет окисления альдегидного углерода, получит изотопный состав, характеризующийся величиной $\delta C^{13} = -1,1\%$, а при окислении углерода, связанного со спиртовыми группами, $-\delta C^{13} = -1,75\%$. В этих случаях необходимо присутствие в среде окислительного агента. Практически подобные реакции перевода на более высокую степень окисленности углерода функциональных групп, очевидно, имеют место во всех случаях, когда органическое вещество участвует в процессах восстановления находящихся в растворе металлов переменной валентности. Среди исследованных нами образцов имеются образцы с $\delta C^{13} = -1,55$ и $-1,58\%$, изотопный состав которых отвечает подобному механизму образования карбоксильного углерода. Но имеются и изотопически более легкие образцы.

Изотопически легкий карбоксильный углерод может образоваться за счет окисления углерода CN_2 -групп и углерода других структур, не связанных в исходном веществе с кислородом. В этом случае, как это следует из схемы, должна получиться наиболее изотопически легкая карбоновая кислота и, следовательно, наиболее обогащенный легким изотопом вевеллит (от $\delta C^{13} = -2,2\%$ при окислении CN_2 -групп). В этом случае требуются более глубокие окислительные условия. Но возможен и другой путь, связанный с воздействием на органическое вещество повышенных температур.

Достаточно горячие термальные воды могут производить пиролиз органических соединений. Пиролиз сопровождается образованием структур, содержащих двойные связи. Термодинамически образование олефинов, например, из углеводородов становится возможным при $t \geq 250^\circ C$. Олефины легко окисляются, причем окисление их осуществляется в последовательности, показанной нами выше и приводящей на определенном этапе к образованию карбоксильного углерода. Последний, как это видно из уже указанной схемы, должен унаследовать изотопически легкий углерод CN_2 -групп и, следовательно, дать наиболее обогащенный легким изотопом вевеллит. Вевеллит подобного изотопного состава ($\delta C^{13} = -2,2$ и $-1,85\%$) взят с глубины 380 м.

Процесс олефинизации должен существенно увеличивать ресурсы органического вещества как восстановителя. Одновременно с этим наличие олефинов всегда способствует реакциям полимеризации, образованию высокомолекулярных углеводородов и формированию битумоидов.

Изотопный состав углерода кальцита, находящегося в ассоциации с вевеллитом, характеризуется величинами, резко отличными от вевеллита — $\delta C^{13} = +0,45\%$, и в то же время типичными для гидротермальных кальцитов. Исходная углекислота этого кальцита образуется совершенно независимо от органического вещества. Обогащенность ее изотопом C^{13} обусловлена CO_2 -бикарбонат-карбонатным обменом [18]. Различие в изотопном составе кальцита и вевеллита не может быть связано с термодинамическим изотопным эффектом, так как величина β_2 -фактора

21. Galimov E. M. Biogenic Intermolecular and Intramolecular Carbon Isotope Effects. Method of Isotopic Number of Bindings. Biochemical and Geochemical Application: Int. meet Isotope Effects in Phys. Chem. Processes, Cluj, June, 1973.
22. Сергеева Э. И., Никитин А. А., Ходаковский И. Л., Наумов Г. Б. Экспериментальное изучение равновесий в системе $UO_3-CO_2-H_2O$ в интервале температур 25—200°С.— *Геохимия*, № 11, 1972.

ON THE ORIGIN OF WHEWELLITE IN A HYDROTHERMAL URANIUM DEPOSIT

E. M. GALIMOV, A. I. TUGARINOV, A. A. NIKITIN

*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
USSR Academy of Sciences, Moscow*

Hydrothermal whewellite sharply differs in isotopic composition ($\delta^{13}C$ from -1.56 to -2.22%) from the diagenetic one ($\delta^{13}C+0.7\%$). In terms of notions about the ordered intramolecular carbon isotope distribution in organic compounds it is shown that the studied whewellite is a product of oxidation—reduction reactions proceeding in the hydrothermal solution with the participation of organic matter. The conclusion is drawn that on the one side occurred a reduction of hexavalent uranium with its precipitation in the form a pitchblende, on the other side occurred a formation of oxidized forms of organic matter, in particular of oxalic acid with subsequent oxalate precipitation in the form of whewellite.
