

если нарушение располагается в пределах фильтра, эти работы следует прекратить и только после ввода в эксплуатацию всех ВПС дренажного контура по данным наблюдений решить вопрос о целесообразности перебурирования бракованной скважины;

ВПС, не подлежащая ремонту, должна быть переведена в статус перепускной скважины, фильтровая колонна которой во избежание заиливания заполняется гравийной обсыпкой фракцией 20–25 мм. Фильтровая колонна извлекается для дальнейшего ее использования при бурении новых скважин различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкатов, А.Д. Предупреждение пескования скважин / А.Д. Башкатов. — М.: Недра, 1991 — С. 177.

2. Башкатов, А.Д. Предупреждение пескования скважин / А.Д. Башкатов, Д.В. Касаткин // Специальные строительные работы. — Вып. 12. — М.: ЦБНТИ, 1988. — С. 12–38.

3. Башкатов, А.Д. Сооружение гравийных фильтров за рубежом / А.Д. Башкатов и др. // Техника и технология геологоразведочных работ; организация производства. — М.: ВИЭМС, 1985. — С. 4–12.

4. Гаврилко, В.Н. Фильтры буровых скважин / В.Н. Гаврилко, В.С. Алексеев. — М.: Недра, 1985. — 135 с.

5. Давыдов, А.С. Технические аспекты сооружения и эксплуатации системы осушения при отработке месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова / А.С. Давыдов, А.А. Костылев, И.Э. Шкиль // Горный журнал. — 2012. — № 5. — С. 29–34.

© Атрощенко Ф.Г., Шкиль И.Э., 2020

Атрощенко Федор Григорьевич // fatroschenko@mail.ru
Шкиль Ирина Эдуардовна // shkilie@severalmaz/alrosa.ru

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.791:549.514.81

Казанцев В.В. (АО «ВНИИХТ»), Петрин А.В.,
Дубинчук В.Т. (ФГБУ «ВИМС»)

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ГИДРОЦИРКОНЕ

Приведены примеры изучения закономерностей распределения и форм нахождения урана в метакolloидном урансодержащем гидроцирконе, локализованном в осадочных породах Северочешской меловой плиты. Установлено, что уран в минерале находится в двух формах — изоморфной и в виде микровключений собственных минеральных фаз.
Ключевые слова: уран, гидроциркон, электронномикроскопия, микровключения, коффинит, микродифракция.

Kazantsev V.V. (All-Russian institute of chemical technology), Petrin A.V., Dubintchuk V.T. (VIMS)

ON THE MODES OF OCCURRENCE OF URANIUM IN THE HYDROZIRCON

Examples of the study of patterns of distribution and modes of occurrence of uranium in uranium bearing metacolloidal hidrozircon localized in sedimentary rocks of the Cretaceous Severocesky plate, it was found that the uranium mineral is in two forms — isomorphic in the form of microinclusions own mineral phases.
Keywords: uran, hidrozircon, electronmicroscopy, microinclusions, coffinite, microdiffraction.

Гидроциркон, впервые обнаруженный в осадочных и пирокластических породах Северного Кавказа (описан в литературе под названием аршиновит [7] и гидроциркон, установленный в цементе аркозовых песчаников формации Винд-Ривер штат Вайоминг США [11], в своем составе содержит первые десятые доли процента урана (соответственно 0,11 % и 0,40–0,60 %), что практически отвечает содержанию урана в обычных акцессорных цирконах. При близости таких типоморфных форм как: морфология выделений, состав, структурные характеристики, показатель преломления, твердость — гидроциркон, находящийся в песчано-глинистых меловых отложениях Северной Чехии, характеризуется существенно повышенными (на порядок и более) содержаниями урана [1, 15]. Изучению кристаллографических и структурных особенностей, химического состава гидроциркона, а также его минеральных ассоциаций посвящены работы многих исследователей [8, 13]. Однако в них недостаточно полно рассмотрен вопрос, касающийся выяснения особенностей связи и форм нахождения урана в минерале.

Содержание урана в гидроцирконе непостоянно, минимальные его значения составляют первые десятые доли процента, максимальные — достигают целых процентов и обычно колеблются в интервале 1–4 % (определения проводились химическим, люминисцентным, рентгенактивационным методами). Крайне малые размеры и дисперсный характер выделений

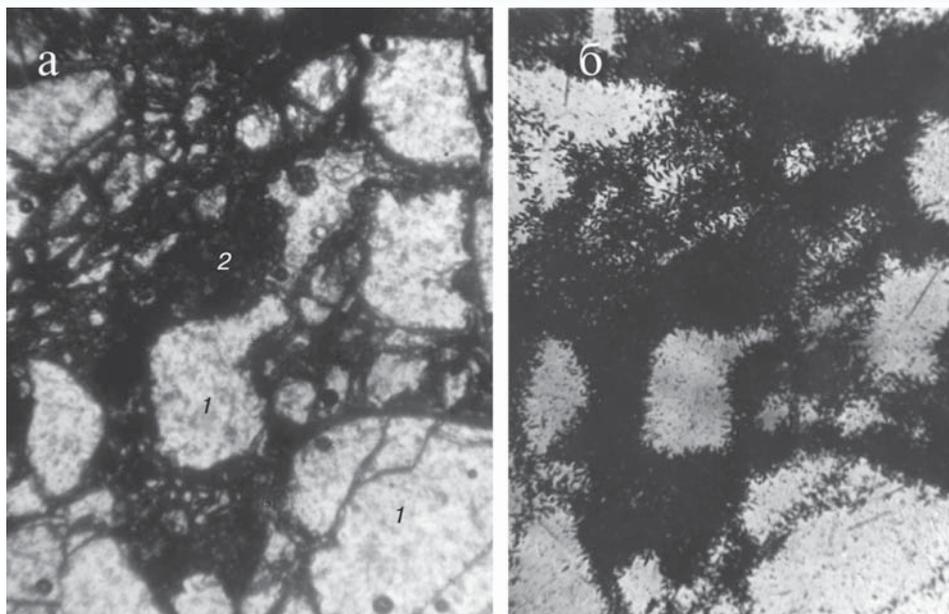


Рис. 1. Приуроченность следов осколков деления U^{235} к гидроциркону: а) прозрачный шлиф: 1 — кварц; 2 — гидроциркон; б) f-радиография (облучение интегральным потоком $1,2 \cdot 10^{14} \text{ н/см}^2$)

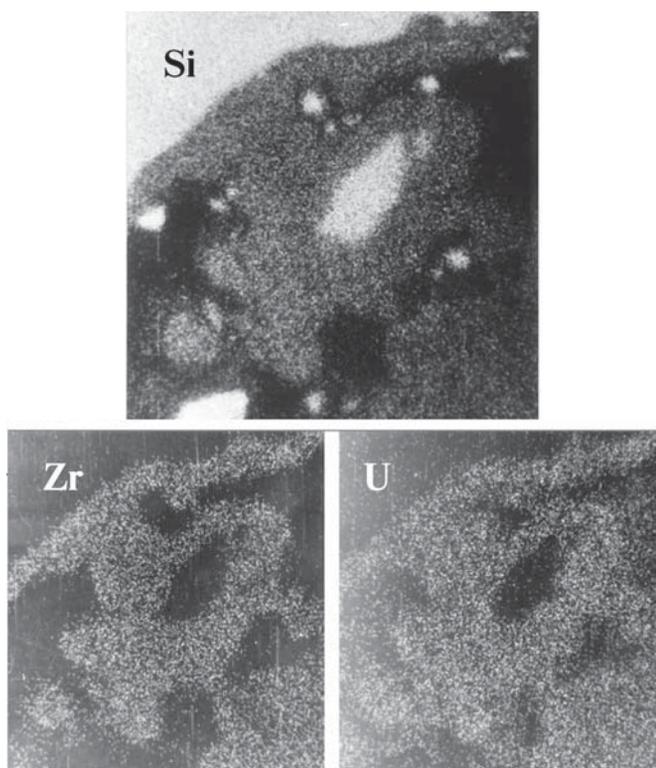


Рис. 2. Распределение минералообразующих элементов в гидроцирконе. Электронный микрозонд. Увел. 2400

гидроциркон не позволяют решить вопрос о форме вхождения урана в минерал традиционными методами оптической микроскопии. Микрорадиографическими наблюдениями (α и f — радиографии) фиксируется четкая приуроченность и равномерное распределе-

ние урана в площади выделений гидроциркона (рис. 1). Последнее подтверждается и микрозондовыми исследованиями, при которых устанавливается идентичность картин площадного распределения урана с цирконом и кремнием (рис. 2). При относительно невысоких концентрациях урана эти наблюдения позволяют предполагать возможность молекулярной формы его нахождения в минерале. Однако на графиках сканирования, проходящих через выделения гидроциркона при общем совпадении контуров концентрационных кривых, нередко прослеживаются локальные пики повышенных концентраций урана,

не коррелирующие с циркониевыми (рис. 3). Последнее особенно заметно проявляется при съемках с пятисоткратным увеличением и выше. Кроме того, при производстве локальных рентгеноспектральных микрозондовых анализов в гидроцирконе выявляются резкие, от десятых долей процента до десятков процентов, колебания содержаний урана в отдельных точках. Подобная неравномерность его распределения по объему выделений гидроциркона свидетельствует о микронеоднородности минерала и позволяет предполагать возможность нахождения в нем микровключений самостоятельных урановых фаз.

О возможности изоморфизма U-Zr существуют противоречивые мнения. Учитывая изовалентность U^{4+} и Zr^{4+} , а также близость значений их ионных ра-

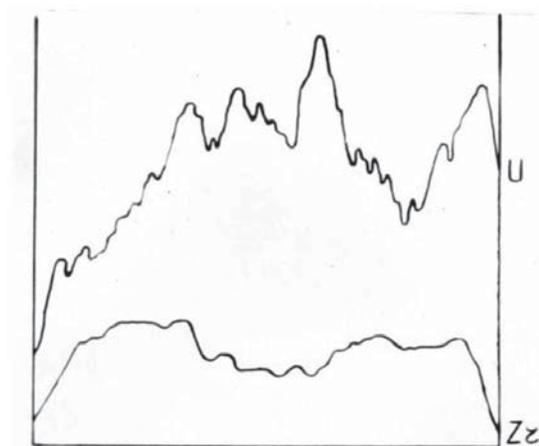


Рис. 3. Концентрационные кривые U и Zr в гидроцирконе

диусов ($U^{4+} \sim 0,9-1,0 \text{ \AA}$, $Zr^{4+} \sim 0,8 \text{ \AA}$) и электроотрицательности ($U^{4+} = 1,8$, $Zr^{4+} = 1,9$) высказывается точка зрения о вероятности относительно широкого изоморфизма между ними [6]. Последнее подтверждается и наблюдениями на природных объектах. В качестве доказательства изоморфного нахождения урана приводятся факты его равномерного распределения в кристаллах циркона и отсутствие в них точечных скоплений α -треков, свойственных микровключениям урановых минералов [12]. В то же время, О.П. Елисеева с соавторами [4] отметили, что теории поведения изоморфных примесей при кристаллизации расплавов показали, что распределение урана в цирконе может быть и не всегда равномерным. Более высокие его концентрации могут находиться во внутренних ядрах, либо в промежуточных зонах кристаллов. Возможность изоморфизма U и Zr была подтверждена и экспериментально. Опыты по гидротермальному синтезу циркона при различных физико-химических условиях показывают, что силикаты циркония и урана действительно способны образовывать твердые растворы [10, 14]. Сторонники противоположной точки зрения, обосновывая невозможность изоморфизма этих элементов, ссылаются на существование различия в строении атомов U^{4+} и Zr^{4+} и на значительную ($> 15\%$) разницу их ионных радиусов [2, 9].

Широкое внедрение в практику минералогических исследований прецизионных электронномикроскопических методов изучения минерального сырья позволяет более уверенно ответить на вопрос о формах связи элементов-примесей с минеральной матрицей и провести диагностику возможных микровключений самостоятельных минеральных фаз. Нами для установления форм нахождения урана в гидроцирконе применялся комплекс методов, основанный на использовании высокоразрешающих электронных микроскопов в сочетании с микрозондированием, микродифракцией и энергодисперсионным анализом. Изготовление препаратов для электронномикроскопических исследований проводилось двумя способами: по методу суспензий и репликованием сколов. Суспензионный препарат приготавливался из монофракции гидроциркона, отобранного из серых и темно-серых, не затронутых окислением песчано-глинистых пород и из бурых лимонитизированных аналогичных пород зоны пластового окисления. При изучении под оптическим микроскопом в проходящем свете гидроциркон, из незатронутых окислением пород, бесцветен или имеет слабый зеленоватый оттенок; гидроциркон, находящийся в лимонитизированных породах, окрашен в желтоватые или желто-бурые цвета за счет импрегнации его гидроокис-

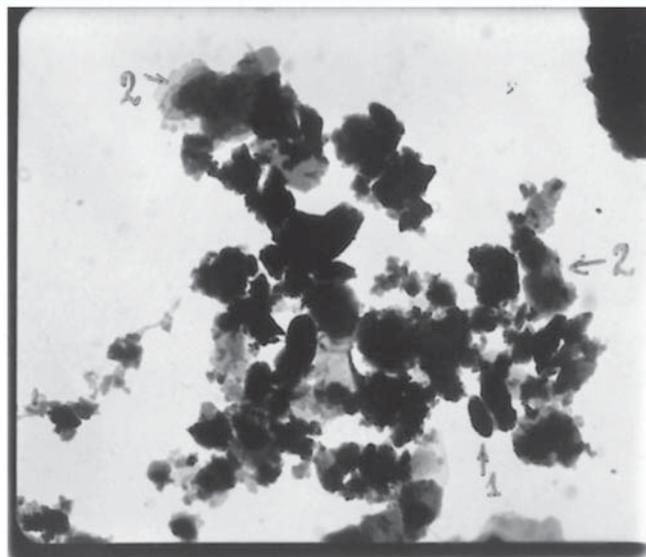


Рис. 4. Агрегат микровыделений гидроциркона (1) и слоистого алюмосиликата (2). Увел. 20 000

лами железа. Морфологически минерал представлен микросфероидными образованиями, либо неясно окристаллизованными индивидами размером $0,001-0,05 \text{ мм}$. Импрегнируя каолин-гидроглинистый цемент, гидроциркон достаточно равномерно распределяется в породе и лишь в пустотках можно наблюдать его микрогнездование и линзообразные скопления. В подобных участках гидроциркон, обрастая зернами кварца и других минералов, сам выполняет роль цемента пород. Весьма высокая степень дисперсности гидроциркона, а также микровключений, заключенных в нем, создает видимость однородности минерала при изучении его в отраженном свете. Рентгенографически устанавливается, что бесцветный и буровато-желтый гидроциркон идентичны, параметры их изменяются в пределах $\lambda_0 = 6,67-6,66 \text{ \AA}$, $C_0 = 6,02-6,00 \text{ \AA}$.

Суспензионный препарат желтовато-бурого гидроциркона изучался на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-7. По данным химического анализа в нем устанавливаются $2,43\%$ урана. При расчете значительного количества электронограмм лишь одна из них дала три значения α : $3,11$; $1,83$; $1,62 \text{ \AA}$, что предположительно позволяет интерпретировать ее как текстурированный окисел урана с осью текстуры [110] и рефлексами hkl : 111 , 220 и 113 . Все остальные электронограммы отвечают циркону.

Суспензионные препараты бесцветного и желтовато-бурого гидроциркона исследовались на более высокоразрешающих микроскопах УЕМ-100С и УЕМ-6А в комплексе с энергодисперсионной приставкой «Кевекс-5100». Это позволило для одной и той же частички последовательно получать изобра-

жение, микродифракционную картинку и спектр характеристического рентгеновского излучения. По данным микрорентгенографического анализа в бесцветном гидроцирконе установлено 2,6 % урана, а в желто-буром — 1,44 %. После диспергации агрегата гидроциркона в суспензионных препаратах ясно фиксируется две фазы (рис. 4). Одна из них представлена сростками тонкочешуйчатых пластинок слоистого силиката — каолинита и гидрослюды. Другая — частичками изометричной, овальной, эллипсоидной формы, изредка встречаются угловатые удлинённые частички. Длина частичек ~0,5 мкм, ширина 0,25 мкм. Анализировались частички различного морфологического облика. Все они, исключая слоистые алюмосиликаты, дают практически идентичные микродифракционные картины, отображающие различные сечения — (103)*, (013)*, (203)*, (001)*, (111)* обратной решетки циркона; собственно урановых фаз не обнаружено. Кар-

тины микродифракций разнообразны, наиболее часто фиксируются точечно-кольцевые, свойственные поликристаллическим агрегатам (рис. 5). Монокристалльные точечные картины от хорошо раскристаллизованных разностей минерала устанавливаются редко. Энергодисперсный анализ этих частичек показал, что в их составе кроме основных минералообразующих элементов Zr и Si входит в небольшом количестве также и уран (рис. 6). Наличие урана в составе однофазных частиц гидроциркона позволяет сделать вывод, что уран в минерале находится в виде изоморфной примеси. Учитывая, что нами было микродифракционно проанализировано относительно небольшое число частичек из суспензионных препаратов и, имея в виду, что энергодисперсный анализ позволяет проводить лишь качественную характеристику изучаемого объекта, невозможно на основании только этих данных уверенно ответить на вопрос о том, весь ли находящийся в гидроцирконе уран входит в него в изоморфной форме.

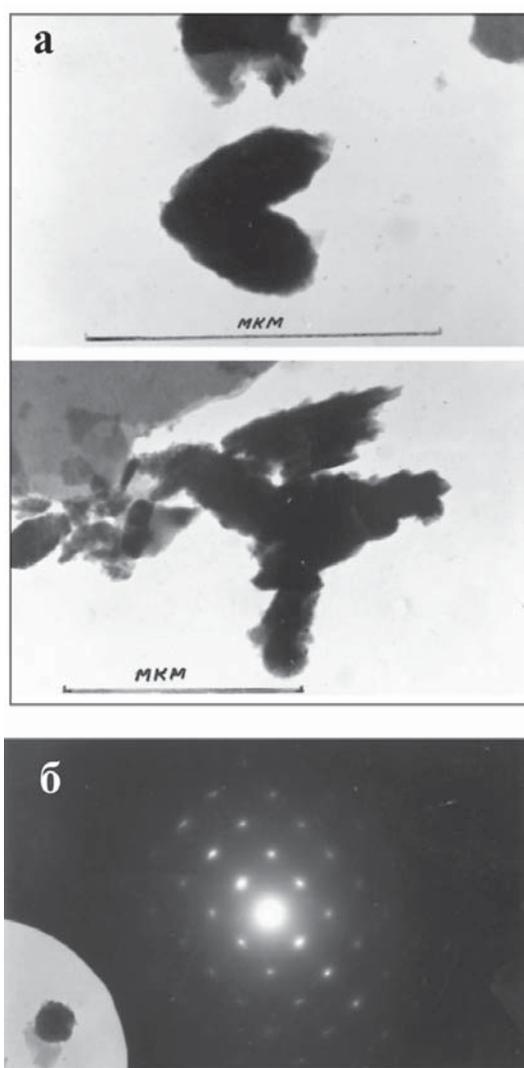


Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение (а) и электроннограммы (б) частиц гидроциркона

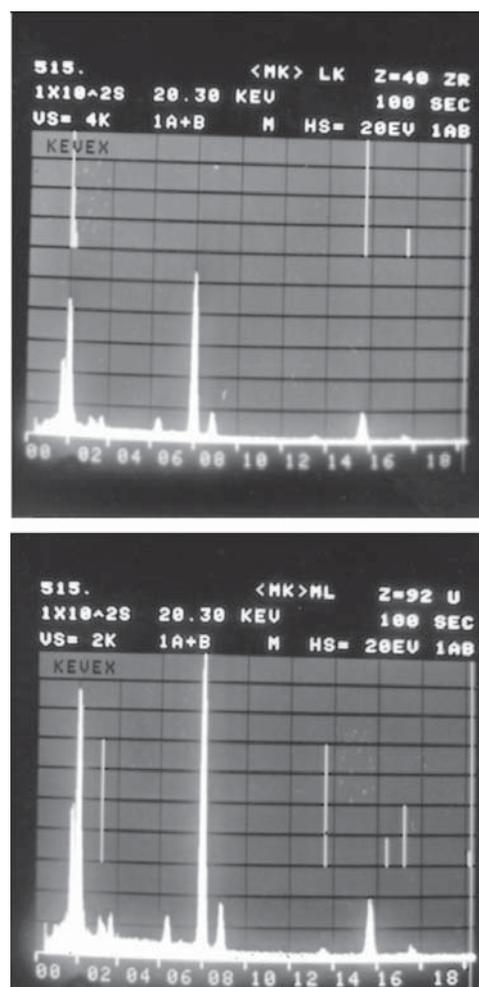


Рис. 6. Энергодисперсные спектры рентгеновского характеристического излучения частичек гидроциркона

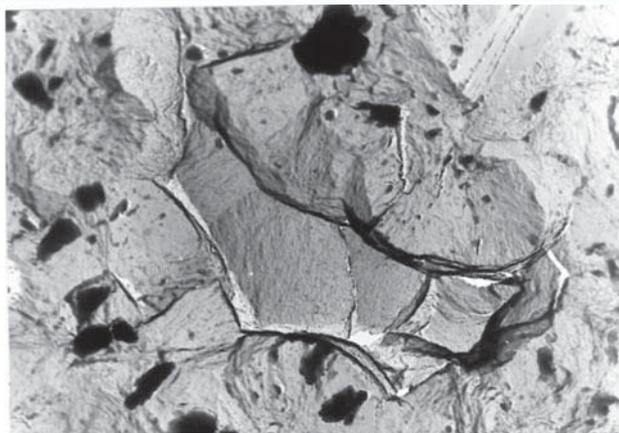


Рис. 7. Сферокристаллическая микроструктура гидроциркона. Микрофото реплики. Увел. 10000

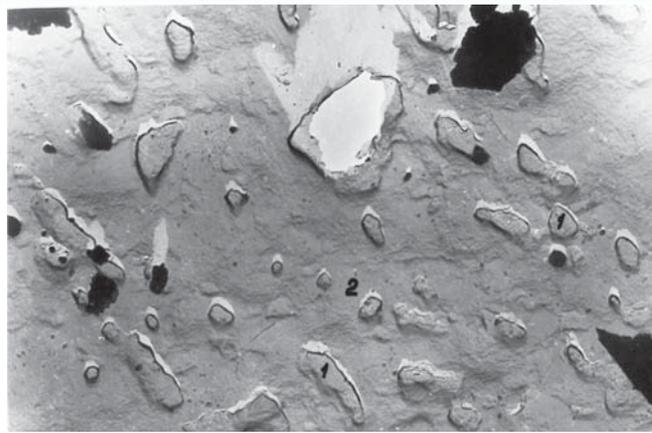


Рис. 8. Микровключения призматических кристаллов коффинита (1) в гидроцирконе (2). Увел. 10000

В этой связи для изучения фазовой гетерогенности гидроциркона нами была также использована методика изучения вещества, основанная на сочетании просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции частиц с извлечением на реплику со сколов минерала. Преимущества данной методики заключаются не только в том, что при этом четко устанавливается фазовая неоднородность минерала, но и определяются особенности взаимоотношения микровключений с минеральной матрицей. Исследования проведены на приборе ЭММ-2. Для получения реплик со сколов использовались образцы, в которых гидроциркон выполняет роль базального цемента кварцевых песчаников. При их раскалывании достаточно легко обнаруживаются сколы колломорфных кайм или микрогнезд гидроциркона, что способствовало получению направленных реплик. Типичной формой проявления скола гидроциркона является колломорфная с радиально-лучистым внутренним строением (рис. 7). Местами проявляются колломорфно-зернистые микроструктуры. Зернистая микроструктура возникает в участках, где гидроциркон формируется в результате проникновения в пелитовое вещество цемента пород, а колломорфные

каймы — при выполнении порового пространства в песчаниках. При просмотре реплик со сколов в гидроцирконе было выявлено значительное количество различных микровключений. Из них идентифицированы слоистые алюмосиликатные минералы (каолинит, гидрослюда), пирит, кварц; в бурых разновидностях гидроциркона устанавливаются также гидроокислы железа. Из урановых минералов достаточно уверенно диагностируются силикаты урана — коффинита (рис. 8). На приведенной фотографии видны микро-

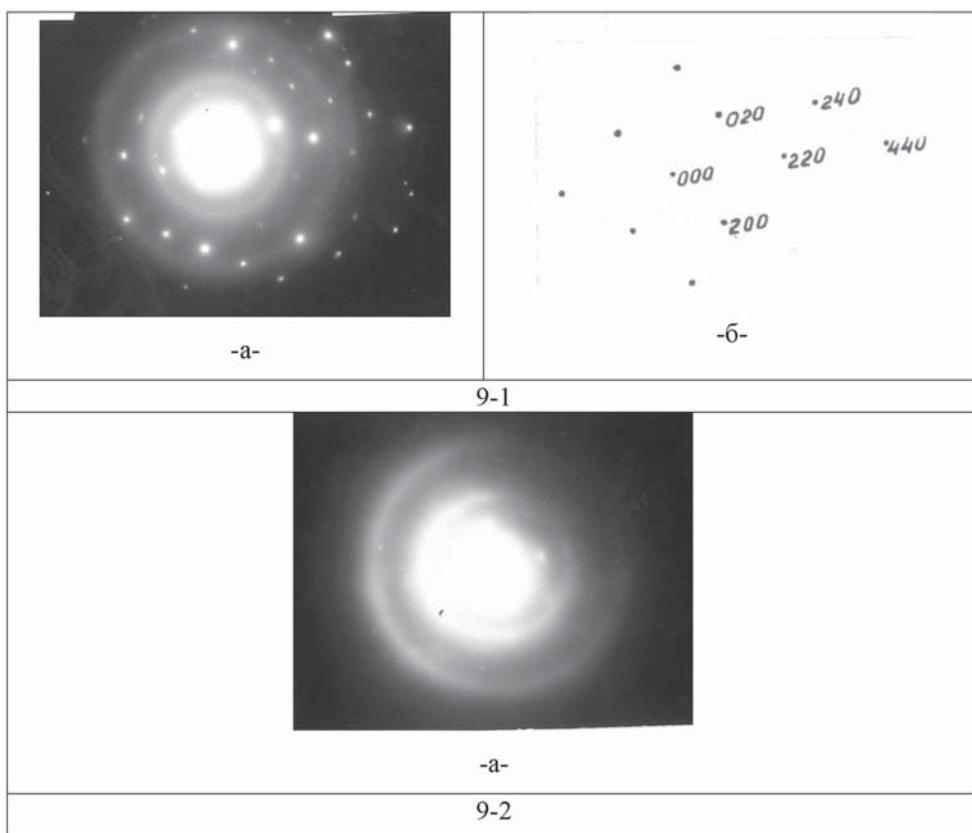


Рис. 9. Микродифракционная картина коффинита (а), схема идентификации (б)

Таблица 1
Химический анализ гидроциркона

| Компоненты | SiO ₂ | ZrO ₂ | Fe ₂ O ₃ | UO ₃ | CaO | Mg | H ₂ O ⁻ | H ₂ O ⁺ | P ₂ O ₅ | Σ |
|------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| Вес. % | 25,90 | 54,11 | 3,58 | 1,73 | 2,48 | 0,76 | 1,67 | 9,51 | 1,29 | 101,03 |

Таблица 2
Результаты растворения гидроциркона

| Элементы | Содержание в исходной пробе, % | Содержание в растворе | | | | | | | |
|----------|--------------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|--|--------------------|
| | | 10 % HNO ₃ | % к исходной пробе | HCl _{конц} +H ₂ O | % к исходной пробе | H ₂ SO _{4конц} | % к исходной пробе | H ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ | % к исходной пробе |
| U | 1.44 | 0.17 | 11.8 | 0.47 | 32.64 | 0.77 | 53.47 | 1.43 | 100 |
| Zr | 39.66 | 0.41 | 1.03 | 1.02 | 2.57 | 9.58 | 24.15 | 39.66 | 100 |

включения коффинита в виде изометричных призматических кристаллов с остроугольными окончаниями, которые закономерно ориентированы в плотной слабо раскристаллизованной матрице гидроциркона. Размер их достигает 0,1–0,2 нм. С микровключений коффинита получены достаточно четкие микродифракционные картины, фиксирующие плоскость (001)* обратной решетки с рефлексами типа 020 и 220 (рис. 9-1). Микродифракционные картины зачастую несколько искажены из-за того, что направление [100] не точно совпадает с первичным пучком электронов. Более часто фиксируются кольцевые микродифракционные картины коффинита с широкими диффузными рефлексами, указывающими на слабую упорядоченность кристаллической структуры минерала (рис. 9-2). Закономерность ориентировки и распределение хорошо раскристаллизованных микровключений коффинита в матрице минерала-хозяина позволяет квалифицировать их как сингенетичные, т.е. можно считать, что образование коффинита взаимосвязано с процессом коагуляции и раскристаллизации сложного по составу циркония и урансодержащего коллоидного раствора. Обнаружение микровключений урановых минералов в гидроцирконе показывает, что наряду с изоморфной формой вхождения урана в минерал часть его находится в нем и в виде собственных минеральных фаз. Учитывая, что при раскалывании образца скол в большинстве случаев проходит по микротрещинам, местам скопления микровключений, дефектов и т.д. [3], не представляется возможным провести оценку количества микровключений урановых минералов, находящихся в гидроцирконе, и, собственно, невозможно рассчитать количество урана, приходящееся на каждую из этих форм.

Для решения этой задачи нами проведены опыты по растворению гидроциркона в различных реагентах. В качестве наиболее слабого растворителя использовался десятипроцентный раствор азотной кислоты,

обычно в этих условиях растворяется более легко растворимая форма урановой минерализации — окислы урана. В концентрированной соляной кислоте с добавлением перекиси водорода как окислителя растворяются окислы и силикаты урана. В более сильном реагенте, концентрированной серной кислоте, кроме урановых минералов частично растворяются малакони и циртолиты. Процесс их растворения проходит более интенсивно при добавлении сульфата аммония. Кристаллический неметамиктизированный циркон при этом не разлагается [8]. Для растворения использовался желтовато-бурый гидроциркон, химический анализ его и результаты растворения приведены в табл. 1 и 2.

Данные растворения гидроциркона показывают, что урансодержащий гидроциркон полностью разлагается в серной кислоте с добавлением сульфата аммония. В концентрированной серной кислоте он растворяется частично, причем уран и цирконий переходят в раствор непропорционально. При извлечении в раствор только четвертой части циркония туда же переходит уже более 50 % урана. Последнее показывает, что кроме изоморфной формы в гидроцирконе уран находится и в форме собственных минералов химически менее устойчивых. При более мягких условиях в азотной и соляной кислотах разложение гидроциркона лишь только начинается, в то же время в раствор переходит соответственно 11,8 и 32,64 % от исходного количества урана (табл. 2). Учитывая, что в концентрированной соляной кислоте с добавлением перекиси водорода растворяются как окислы, так и силикаты, можно считать, что перешедший в раствор уран обусловлен растворением собственных минеральных форм. Не перешедший в раствор уран (~1 %) совместно с цирконием остается в нерастворенном остатке, что позволяет считать их взаимосвязанными, т.е. рассматривать эту часть урана как изоморфно входящую в структуру гидроциркона.

Таким образом, комплексные электронномикроскопические исследования гидроциркона показали, что в нем уран находится в двух формах: изоморфный и в виде микровключений собственных минеральных фаз. Попытки по селективному растворению позволили установить, что изоморфно входит в структуру минерала не более 1% урана. Уран, присутствующий в гидроцирконе сверх этого количества, находится в виде микровключений самостоятельных минералов, главным образом коффинита, кристаллы которого плотно запечатаны внутри матрицы гидроциркона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арапов, Ю.А. Урановые месторождения Чехословакии / Ю.А. Арапов, В.Е. Бойцов, Г.А. Кремчуков и др. — М.: Недра, 1984. — 445 с.
2. Бродин, Б.В. Парагенезис коффинита с другими минералами группы циркона / Б.В. Бродин, Г.А. Сидоренко, А.С. Шульгин, В.Г. Дубинчук. — Записки В.М.О., в. 2 часть III. — 1982.
3. Гайдукова, В.С. Некоторые аспекты использования электронной микроскопии для решения минералогических задач / В.С. Гайдукова // Минералогический журнал. — 1981. — Т. 3. — № 3. — С. 11–25.
4. Елисеева, О.П. О типах распределения урана в кристаллах акцессорных цирконов / О.П. Елисеева, И.Д. Рябчикова, Н.А. Богатырева // Геохимия. — 1974. — № 9. — С. 1389–1399.
5. Книпович, Ю.П. // Анализ минерального сырья / Ю.П. Книпович, Ю.В. Морачевский. — М., 1956.
6. Пятенко, Ю.А. Известия АН СССР. — 1977. — № 9. — С. 77–89. / Ю.А. Пятенко, А.А. Воронкова.
7. Разумная, Е.Г. Об аршиновите — новой метаколлоидной разновидности циркона / Е.Г. Разумная, Г.А. Спелянская, К.Г. Королев, Г.В. Покульнис // Методы исследования минерального сырья. — М.: Госгеолтехиздат, 1957.
8. Čadek, J. Association of uranium and zirconium in Sandstone Type uranium deposits in northern Bohemia / J. Čadek, J. Mirovsky, F. Novak // Čas. miner. geol. 20. — 1975. — С. 131–140.
9. Cörz, H. Microprobe studies of inclusions in zircon and compilation of miner and trace elements in zircon from literature / H. Cörz // Chemie der Erde. — V. 33. — № 4. — 1974.
10. Coriba, R. Geochim et cosmchim. Acta / R. Coriba, A. Baumer, G. Turco. — V. 39. — № 1. — 1975. — P. 11–26.
11. Coleman, R.G. Hidrozircon from the Wind River Formation Wyoming / R.G. Coleman, R.C. Erd / Geol. Surv. prof. Pop. — P. 297–300. — Washington, 1961.
12. Clark, G. Pb, U, Th, Hf and Zr distribution in zircons determined by proton microprobe and fission track techniques / G. Clark, B.L. Culson, A. Cookson / Geochim. cosmchim. Acta. — V. 43. — № 6. — 1979.
13. Československa loziska uranu. — Praha, 1984.
14. Frandel, and Colette R.C. // The American Mineralogist / R.C. Frandel and Colette. -V. 42. — 1957. — P. 759–766.
15. Scharm, B. Hidrozircon with microspherical structure / B. Scharm, J. Burda, V. Hofreiter // Čas. miner. geol. — Praha, 1977.

© Казанцев В.В., Петрин А.В., Дубинчук В.Т., 2020

Казанцев Вадим Владимирович
Петрин Анатолий Васильевич //petrin-vims@mail.ru

Дубинчук Виктор Тимофеевич

Башкуров А.Ю. (МГРИ-РГГРУ)

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕЗЦОВ РЕЗАНИЯ ПРОХОДЧЕСКОГО ЩИТА

*В настоящее время при проходке щитовым способом огромную роль играют темпы производства работ (скорость проходки). На скорость в большей степени оказывают влияние резцы резания, а именно, их затупленность и скорость замены. В работе предлагается модернизация резцов резания проходческого щита на легкозаменяемые резцы. Показаны способы установки, замены, закрепления модернизированных резцов. Цель работы — найти и применить вариант резцов резания, который позволит снизить себестоимость проходческих работ и ускорит процесс проходки. **Ключевые слова:** проходческий щит, резец.*

Bashkurov A.Yu. (MGRI-RGGRU)

MODERNIZATION OF CUTTERS CUTTING OF TUNNELING MACHINE

*Currently, the excavation by TBM, a huge role is played by the rate of production (ROP). The speed is largely influenced by the cutters cutting, namely their stopsenate and speed of replacement. The paper offers modernization of cutters cutting of tunneling machine to easily replaceable cutters. Shows how to install, replace, consolidate modernized cutters. The aim of this work is to find and use the option of cut of the cutters, which allow to reduce the cost of tunnelling works and will speed up the process of sinking. **Keywords:** tunneling shield, cutter.*

Наиболее распространенными способами разрушения горных пород механическим способом для строительства тоннелей являются: резание стержневыми радиальными или тангенциальными резцами и дисковыми резцами, вращательное бурение с применением резцов или шарошек. Эффективность работы проходческой машины во многом определяется правильным выбором типа рабочего инструмента и его качеством. Современный рабочий инструмент горных машин должен отвечать следующим требованиям: обладать высокой износостойкостью для сохранения режущей кромки острой в течение длительного времени; допускать восстановление путем заточки при затуплении.

Геометрические параметры и степень затупления резцового инструмента оказывают существенное влияние на сопротивляемость горных пород резанию.