

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А.И. О самородном олове в аллювиальных россыпях р. Ис (Средний Урал) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1955. Ч. 84, вып. 4. С. 462–464.
2. Атлас микрофотографий поверхности частиц лунного реголита. Прага: Академия. 1979. 76 с.
3. Ашихмина Н.А., Диков Ю.П., Степанчиков В.А., Фрих-Хар Д.И. Исследование частички лунного самородного алюминия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 4. С. 951–954.
4. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Стадии ударного метаморфизма вулканогенных пород кислого состава (на примере метеоритного кратера Эльгыгытгын, Чукотка) // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249, № 5. С. 1197–1201.
5. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Геологическое строение и ударный метаморфизм вулканогенных пород метеоритного кратера Эльгыгытгын: Препринт № 81-4. Киев: Ин-т геол. наук, 1981. 60 с.
6. Маркова О.М., Яковлев О.И., Колесов Г.М. Фракционирование микроэлементов в процессе испарения-конденсации: экспериментальные исследования // Тезисы докладов XVIII Всесоюзной метеоритной конференции. М.: Изд-во АН СССР, 1981. С. 9–10.
7. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
8. Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В., Лескова Н.В. Самородные металлы в траппах Сибирской платформы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1981. Ч. 110, вып. 2. С. 186–204.
9. Филимонова Л.Г., Горшков А.И., Корина Е.А., Трубкин Н.В. О находке самородных металлов в вулканитах Южного Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 4. С. 962–965.
10. Филимонова Л.Г., Горшков А.И. и др. О самородных металлах и муассоните в калиевых риолитах Богопольской свиты Южного Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 5. С. 1217–1220.
11. Флоренский П.В., Дабига А.И. Метеоритный кратер Жаманшин. М.: Наука, 1980. 127 с.
12. Франк-Каменецкий В.А. Вопросы самородного минералообразования // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, вып. 2. С. 263–264.
13. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир. 1978. 334 с.
14. ASTM. Powder diffraction File. Search Manual (Hanawalt Method). Inorganic. USA, Joint committee on powder diffraction standards, 1973. Cards 4-0673, 4-0686, 4-0831.
15. Cirlin E.H., Housley R.M. Behaviour of volatiles during regolith evolution // Meteoritics. 1980. Vol. 15, N 1. P. 273.

УДК 549.755.35.01

И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Л.И. ПОЛУПАНОВА, Е.М. ШМАРИОВИЧ, С.А. ПЕРЛИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИРИГИНИТЕ

В стандартных условиях методом растворимости определена величина произведения растворимости иригинита $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $10^{-21,60 \pm 0,05}$ и свободная энергия Гиббса его образования $-837,70 \pm 0,07$ ккал/моль. Показано, что иригинит возникает в кислой среде, и область наибольшей устойчивости этого минерала отвечает диапазону pH 1,5–5,0 [11].

Водный уранилмолибдат – иригинит – обычный минерал зоны окисления гидротермальных уран-молибденовых месторождений, содержащих настуран, колломорфный пирит и легко окисляемые дисульфиды Мо – иордизит или фемолит [1, 10, 12]. Г.Ю. Эпштейн, впервые обнаружившая иригинит в 1951 г. [14], представила его как водную молибденовокислую соль уранила $\text{H}_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ю.В. Казищев [5] – как водную соль молибденовой кислоты, содержащую гидроксил и U^{VI} . Работами одного из авторов настоящей статьи, выполненными совместно с рядом других исследователей, был осуществлен синтез данного минерала, описываемого формулой $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и установлена его моноклиновая сингония. А.А. Черниковым [12] предложено рассматривать иригинит как водный уранилмолибдат, содержащий оксоний, – $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако, с точки зрения кристаллической структуры минерала [9], более оправданна формула $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Иригинит, близкий по параметрам к природному, был синтезирован нами двумя

Аналитические данные определения содержаний в растворе компонентов ($-\lg C_i$, моль/кг H_2O) и расчета произведения растворимости иригинита (pL°)

рН	Ионная сила	$-\lg C_i$				$-\lg A_i$		pL°
		ΣU (замер)	ΣMo (замер)	ΣU (принято)	ΣMo (принято)	UO_2^{2+}	MoO_4^{2-}	
1,70	0,011	3,69	3,41	3,70	3,40	3,88	7,16	21,65
1,00	0,010	3,80	3,50	3,80	3,50	3,97	6,79	21,55

независимыми способами из кислых (рН 2,20–2,26) растворов, содержащих Мо и U с большим преобладанием последнего, при атмосферном давлении и температуре порядка $100^\circ C$ [6] и при воздействии на синтетический повеллит концентрированных (более 3% U) кислых растворов нитрата уранила [2]. Экспериментальным путем было показано, что рассматриваемый минерал наиболее устойчив в кислой среде (искусственно полученный при рН 2,7, его природные аналоги при рН 3–6).

В настоящей статье излагаются результаты изучения растворимости чистого синтетического иригинита, имеющего следующий состав: $UO_3 \cdot 1,98 MoO_3 \cdot 3,48 H_2O$, которое производилось при значениях рН 1,7 и 2,0. Методика исследований была такой же, что и при изучении растворимости уранилванадатов и уранилфосфатов [3, 4, 13].

Навески минерала (200 мг) заливались 200 мл раствора соответствующей концентрации, приготовленного из соляной кислоты квалификации ОСЧ и бидистиллята. Растворение проводилось в полиэтиленовой посуде с термостатированием при $25^\circ C$ и периодическим перемешиванием в течение дня ручным способом. В конце рабочего дня после отстаивания раствора из его верхней части отбирали 5 мл для определения компонентов, входящих в состав исходного минерала – U и Mo. Первый из них определялся ванадатометрическим, второй – полярографическим методом с последующей проверкой полученных результатов плазмотронно-квантометрическим методом на спектрометре "Поли-вак Е-1000".

Равновесие в системе устанавливалось на 12–15-е сутки. Результаты итоговых замеров приведены в таблице (левая часть). Как видно, соответствие между данными определений молярных концентраций U и превышающих их вдвое концентраций Mo хорошее.

Полученные аналитические данные использовались для расчета произведения растворимости иригинита. Коэффициенты активности, как и ранее [3, 4], рассчитывались по формуле Дебая–Хюккеля, в которой величина a° принималась для однозарядных ионов равной 3,5, двухзарядных – 6; необходимые для расчетов термодинамические константы заимствовались из справочника [7] и работы Р.П. Рафальского [8].

Валовая концентрация урана в рассматриваемой системе определяется суммой молярностей уранила, его хлоркомплекса и гидроксидных комплексов:

$$C_{\Sigma U} = \frac{a_{UO_2^{2+}}}{\gamma_{UO_2^{2+}}} + \frac{a_{UO_2Cl^+}}{\gamma_{UO_2Cl^+}} + \frac{a_{UO_2OH^+}}{\gamma_{UO_2OH^+}} + \frac{a_{(UO_2)_2(OH)_2^{2+}}}{\gamma_{(UO_2)_2(OH)_2^{2+}}} + a_{UO_2(OH)_2^0}; \quad (1)$$

валовая концентрация молибдена – суммой молярностей молибденовой кислоты и ее производных:

$$C_{\Sigma Mo} = \frac{a_{MoO_4^{2+}}}{\gamma_{MoO_4^{2+}}} + \frac{a_{MoO_2OH^+}}{\gamma_{MoO_2OH^+}} + a_{H_2MoO_4^0} + \frac{a_{HM_2O_4^-}}{\gamma_{HM_2O_4^-}} + \frac{a_{MoO_4^{2-}}}{\gamma_{MoO_4^{2-}}}. \quad (2)$$

Так как изучение растворимости иригинита проводилось в кислой области, то тремя последними слагаемыми уравнения (1) и последним слагаемым уравнения (2) можно

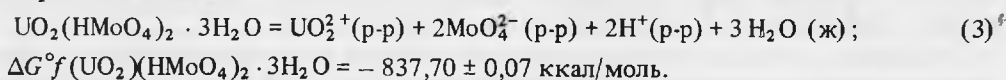
пренебречь в связи с ничтожностью этих величин. Тогда, используя имеющиеся термодинамические данные, получаем

$$a_{\text{UO}_2^{2+}} = C_{\Sigma \text{U}} \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \gamma_{\text{UO}_2 \text{Cl}^+}}{\gamma_{\text{UO}_2 \text{Cl}^+} + a_{\text{H}^+} 10^{0,21}}; \quad (1a)$$

$$a_{\text{MoO}_4^{2-}} = \frac{C_{\Sigma \text{Mo}}}{\frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-8,34} \cdot \gamma_{\text{MoO}_2^{2+}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-7,89} \cdot \gamma_{\text{MoO}_2 \text{OH}^+}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-6,85}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-5,01} \cdot \gamma_{\text{HMoO}_4^-}}}. \quad (2a)$$

Значение произведения растворимости иригинита находим перемножением активности иона UO_2^{2+} и квадратов активностей ионов H^+ и MoO_4^{2-} . Результаты вычислений представлены в первой части таблицы.

Как видим, логарифмы произведений растворимости иригинита, полученные при двух показателях pH, разнятся на 0,10. Принимая в качестве усредненной величины $pL^{\circ} 21,60$, определяем значение стандартной свободной энергии Гиббса исследуемого минерала:



На рис. 1 приведены рассчитанные на основе полученного термодинамического показателя кривые зависимости растворимости характеризуемого уранилмолибдата от pH для двух случаев: отсутствия в системе сульфатного и карбонатного анионов и при активностях $\Sigma \text{SO}_4 = \Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ моль/кг H_2O ; последнее отвечает природным гидрогеохимическим средам сферы гипергенеза аридных и семиаридных провинций. Методика построения подобных диаграмм изложена в наших ранее опубликованных работах [3, 4, 13].

Как видно, участок минимальной растворимости иригинита, характеризующийся величинами выхода урана в раствор $10^{-6,30} - 10^{-6,15}$ моль/кг H_2O , располагается в кислой области и отвечает диапазону pH 1,5–5,0, отражающему преобладание среди растворенных форм молибдена аниона HMoO_4^- . В еще более кислых средах растворимость иригинита повышается (до $10^{-4,08}$ моль/кг H_2O при pH 1,0), однако несравненно более значительный ее рост имеет место в нейтральных и особенно в щелочных средах. Резко асимметричной формой кривой растворимости и смещением ее минимума в кислую область рассматриваемый уранилмолибдат контрастно отличается от других минералов уранила — от уранилванадатов, фосфатных и мышьяковистых слюдок.

В области минимальной растворимости величина ПР иригинита достигается при относительно невысоких концентрациях U и Mo — порядка $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. В случае шахтных вод, где содержания U становятся более значительными ($n \cdot 10^{-3}$ г/л), для выпадения из раствора рассматриваемого уранилмолибдата оказываются достаточными концентрации Mo $n \cdot 10^{-5}$ г/л.

Таким образом, для образования иригинита, помимо присутствия в окисляющихся рудах урана и молибдена, обязательным является высокая степень сульфидности субстрата, обуславливающая существенное повышение кислотности гидрогеохимической среды. В этих условиях становится возможным развитие иригинита по первичным минералам U, Mo или продуктам их частичного окисления и возникновение ассоциации уранилмолибдатов с гипсом, гётитом, каолинитом, галлуазитом [10]. А.А. Черников [12] отмечает, что иригинит нередко выделяется на стенках горных выработок, вскрывающих сульфидоносные уран-молибденовые руды, осаждаясь совместно с гипсом, ильземанитом и сульфатами уранила.

Повышение щелочности среды должно приводить к растворению рассматриваемого минерала или замещению его другими молибдатами, более устойчивыми в нейтральной и щелочной обстановке. Таковым является, в частности, кальциевый молибдат — повел-

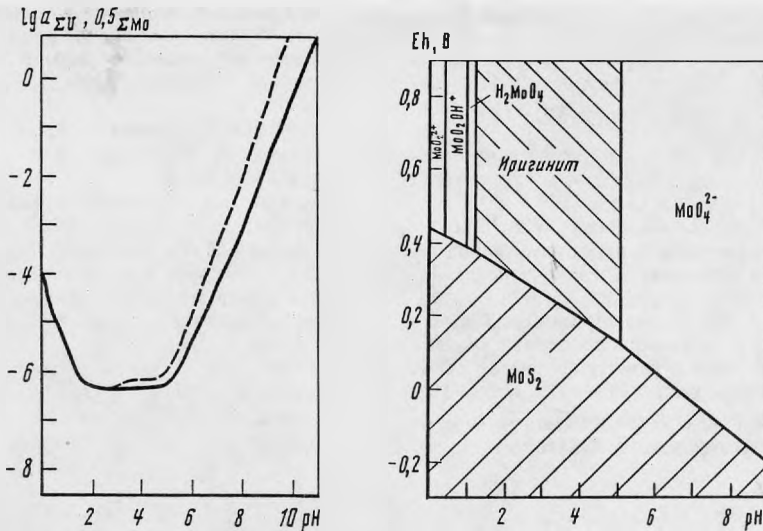


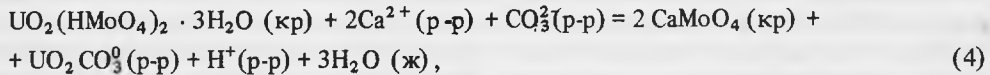
Рис. 1. Диаграмма зависимости растворимости иригинита от рН при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар

Сплошная линия — при отсутствии сульфатного и карбонатного анионов; прерывистая — при $a_{\Sigma\text{SO}_4} = a_{\Sigma\text{CO}_2} = 10^{-25}$ моль/кг H_2O

Рис. 2. Диаграмма полей преобладания соединений Мо в координатах Eh—рН

Значения активностей: $\Sigma\text{CO}_2 = \Sigma\text{SO}_2 = 10^{-25}$ моль/кг H_2O , $\Sigma\text{Mo} = \Sigma\text{U} = 10^{-6}$ моль/кг H_2O , $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар; при расчете равновесий в качестве потенциалопределяющей в системе серы принята реакция $\text{S}_{\text{р-р}}^{2-} = \text{S}_{\text{кр}} + 2e$, обратимая в стандартных условиях [11]

лит, который, как показывают расчеты, выполненные в соответствии с уравнением реакции



при фоновых концентрациях кальция, близких к 10^{-3} моль/кг H_2O , должен замещать иригинит в интервале рН 4,9–5,8 в зависимости от суммарной активности урана, варьирующей в пределах $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/кг H_2O .

На рис. 2 приведена построенная с учетом полученной величины произведения растворимости диаграмма полей преобладания соединений молибдена в координатах Eh—рН. Поле иригинита располагается в кислой окислительной области, сменяясь в сторону усиления щелочности среды полем молибдат-иона (в ассоциации с уранилкарбонатными комплексами), в сторону ультракислой области полем молибденовой кислоты и катионов Мо (в ассоциации с уранил-ионом), в сторону восстановительной обстановки полем молибденита (в ассоциации с окислами U^{IV}). Соответственно иригинит может формироваться в природных условиях как при окислении первичных уран-молибденовых руд, так и при резком снижении рН щелочных или близонейтральных водных растворов, богатых ураном и молибденом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Л.Н. Зона окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра, 1975. 158 с.
2. Жильцова И.Г., Карпова Л.Н., Сидоренко Г.А., Валуева А.А. Образование метастабильной и стабильной модификаций иригинита при воздействии на повеллит урансодержащих растворов // Геохимия. 1970. № 8. С. 1019–1023.
3. Жильцова И.Г., Шмариович Е.М., Полупанова Л.И., Перлина С.А. Физико-химические условия образования рудной карнотитовой минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 6. С. 49–60.
4. Жильцова И.Г., Полупанова Л.И., Шмариович Е.М., Перлина С.А. Физико-химические условия формирования рудной уранилфос-

- фатной минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 6. С. 71–82.
5. *Казыцын Ю.В.* Кристаллооптическое и рентгеновское исследование иригинита // Материалы Всесоюз. н.-и. геол. ин-та. 1961. Вып. 45. С. 117–124.
 6. *Карпова Л.Н., Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А.* и др. Об условиях образования иригинита // Геохимия. 1968. № 2. С. 166–172.
 7. *Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
 8. *Рафаэльский Р.П.* Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 1. С. 96–108.
 9. *Сидоренко Г.А.* Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
 10. *Скворцова К.В., Жильцова И.Г., Карпова Л.Н.* Геохимические особенности образования молибдатов и ураномолибдатов в зоне гипергенеза // Геохимия. 1973. № 4. С. 595–602.
 11. *Стацук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.
 12. *Черников А.А.* Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 208 с.
 13. *Шмариович Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В., Шугина Г.А.* Роль изменения рН среды в формировании первичного слюdkового оруднения // Сов. геология. 1982. № 2. С. 33–43.
 14. *Эпштейн Г.Ю.* О молибдатах урана – мо-лураните и иригините // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Ч. 88, вып. 5. С. 564–570.

УДК 549.355

*В.А. КОВАЛЕНКЕР, Д. ЦОНЕВ, В. БРЕСКОВСКА, Н.В. ТРОНЕВА,
М.Т. ДМИТРИЕВА, В.С. МАЛОВ*

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛДФИЛДИТЕ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОЛГАРИИ

Теллуристая разновидность блеклой руды известна с начала века, однако минерал этот, названный голдфилдитом по месту первой находки (месторождение Голдфилд, Невада, США), был недостаточно полно изучен и долгие годы считался сомнительным. К группе блеклых руд голдфилдит был отнесен Р.М. Томсоном [10] в 1946 г. на основании рентгеноструктурных исследований. Вплоть до начала 70-х годов для голдфилдита предлагались различные формулы, включавшие медь, теллур и серу, причем чаще всего теллур объединялся с серой. Характерно, что мышьяк в формулах голдфилдита не упоминался и название "голдфилдит" обычно рассматривалось как синоним теллуристого тетраэдрита [4]. Только применение в практике минералогии электронного микронзонда позволило уточнить состав и формулу этого минерала, которая сейчас в обобщенном виде записывается так: $Me_{12}(Te_{3-4} \dots)_4S_{13}$ [5].

Голдфилдит относится к числу весьма редких минералов. По данным Н.Н. Мозговой и А.И. Цепина [5], теллур в количестве более 1 мас.% обнаружен лишь в 48 из 1294 учтенных анализов блеклой руды. Еще реже встречается собственно голдфилдит, к которому мы относим минерал с $Te > (Sb, As, Bi)$, а Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин [5] – блеклую руду, содержащую более трех атомов теллура в формуле. До настоящего времени известно всего несколько местонахождений голдфилдита: месторождения Голдфилд и Бьютт в США, Калабона на о-ве Сардиния в Италии, Кочбулак, Биттибулак и некоторые рудопроявления Камчатки и о-в Кунашир в СССР [1, 3, 5, 7, 9]. В последнее время высокие содержания теллура (до 10–15 мас.%) установлены В.А. Коваленкером в висмутосодержащих блеклых рудах малоглубинных рудопроявлений Кайрагач и Актурпак в Средней Азии.

В месторождениях Болгарии голдфилдит до настоящего времени не был известен, хотя небольшие содержания теллура (до 1 мас.%) отмечались в существенно цинковистых теннантитах–тетраэдритах месторождения Персенк [5].

Нами голдфилдит с содержанием теллура 20–25 мас.% установлен в медно-колчеданных месторождениях Челопеч и Елшица, расположенных в Центральном Средне-