

УДК 549.76

К. В. СКВОРЦОВА и Г. А. СИДОРЕНКО

**СЕДОВИТ — НОВЫЙ ГИПЕРГЕННЫЙ МИНЕРАЛ УРАНА
И МОЛИБДЕНА¹**

Описываемый минерал обнаружен в зоне гипергенеза совместно с большим количеством молибденовых, урано-молибденовых и урановых минералов — вульфенита, повеллита, иригинита, кальциевого урано-молибдата, отенита, натриевого ураноспинита, фосфуранилита, тюамунита и др. Среди гипогенных минералов преобладают сложный сульфид молибдена и железа ($\text{Mo}_5\text{FeS}_{11}$) — фемолит, описанный К. В. Скворцовой и др. (1964), и пирит. Присутствуют также настуран, сфалерит и галенит. Нерудные минералы имеют подчиненное значение, они представлены кварцем и серицитом, реже карбонатом.

Перечисленные рудные минералы образовались почти одновременно. Однако иногда фемолит и пирит выделялись несколько ранее настурана и сфалерита.

Степень окисленности руды очень неравномерна. Местами на глубине 10—15 м среди полностью окисленных руд обособляются блоки, слабо затронутые гипергенным изменением, в которых с особенной отчетливостью прослеживается различная степень изменения гипогенных минералов на начальном этапе развития зоны гипергенеза. Здесь еще не измененными сохраняются пирит и сфалерит, в то время как настуран замещается урановой чернью, по сульфиду молибдена и железа развивается агрегат микрокристаллического пирита и черного аморфного сульфида молибдена, а серицит почти нацело гидратируется, переходя в гидрослюду и галлуазит. Именно в таких участках и был обнаружен еще не описанный в литературе бурый минерал урана и молибдена, названный в память русского полярного исследователя Г. Я. Седова седовитом (Sedovit).

Он образует корки по трещинам и гнездообразные скопления, развивающиеся непосредственно на измененных (фемолит, настуран) или неизмененных (пирит, сфалерит) гипогенных минералах. По внешнему виду, форме выделений, физическим свойствам, кристаллической структуре и химическому составу этот минерал резко отличается от всех известных урано-молибденовых минералов.

Седовит встречается в очень ограниченной зоне — только на границе гипогенных и гипергенных руд, являясь одним из ранних минералов зоны гипергенеза.

Повсеместно с седовитом выделяются плоские кристаллы бурого вульфенита. Игольчатые кристаллы седовита нарастают на выделениях вульфенита, но иногда содержатся в нем в виде включений, что свидетельствует об одновременном образовании этих минералов.

В кристаллах вульфенита, вокруг которых выделяется седовит, отмечается кайма повышенной радиоактивности, что отчетливо фиксируется микрорадиографиями.

Позднее вульфенита и седовита выделяется моурит (Копченова и др., 1962), развивающийся непосредственно по седовиту или нарастающий на нем в виде плотных фиолетовых корочек мощностью до 2—3 мм. Также

¹ Рассмотрено Комиссией по новым минералам 2 июня 1965 г.

более поздними являются тонкопластинчатые выделения желтого гипергенного барита и гипса. Крупные пластинчатые кристаллы прозрачного гипса часто бывают переполненным захваченными в них игольчатыми выделениями седовита.

Ниже приводятся результаты, полученные при изучении физических, химических и других особенностей седовита.

Седовит образует порошковатые выделения или радиально-лучистые пучки тонкоигольчатых красновато-бурых кристаллов, форма которых трудно различима вследствие крайней тонкоагрегатности выделений.

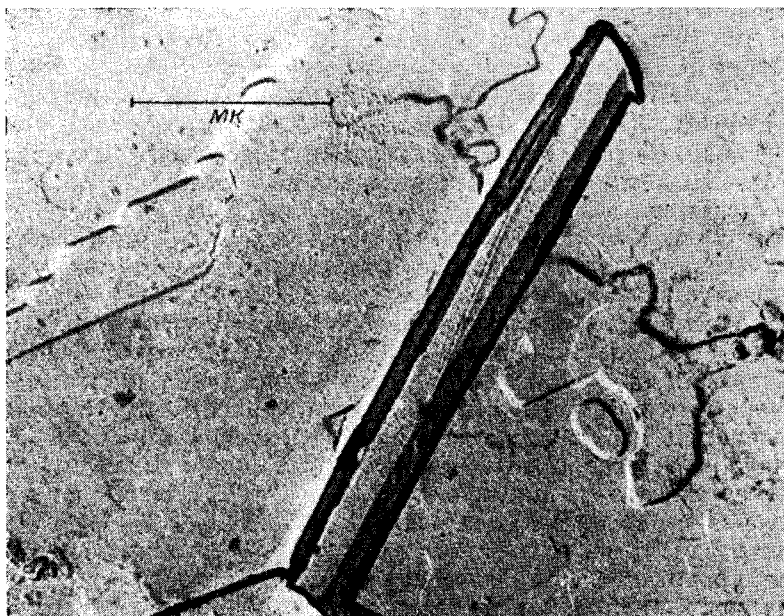


Рис. 1. Кристалл седовита. (Электронная микрофотография; увел. 2500 с последующим фотоувеличением до 40 000).

Под микроскопом только при больших увеличениях можно различить формы игольчатых кристаллов, имеющих прямоугольные или остроугольные окончания с асимметрично срезанным острым углом. Размеры отдельных игольчатых кристаллов составляют десятые и сотые доли миллиметра. С наибольшей отчетливостью форма выделений седовита видна на электронной микрофотографии угольной реплики, снятой И. Б. Коноплевой (рис. 1).

Цвет минерала бурый до красновато-бурого. Под биноклем хорошо различимы красные рефлексы. Спайность, параллельная удлинению кристаллов, различается с трудом в наиболее крупных кристаллах. Удельный вес, определенный методом погружения в тяжелые жидкости, составляет около 4.2. Абсолютная твердость, замеренная на приборе ПМТКО-1 Е. К. Аксеновой, составляет 105 кг/мм², или в пересчете на классы Хрущева 3.3.

Минерал слабо прозрачен, вследствие чего его оптические свойства в проходящем свете устанавливаются с большим трудом. В шлифах цвет его красно-бурый до черного непрозрачного. Двусный. Удлинение положительное; угол угасания N_g по отношению к удлинению кристаллов равен 38°. Слабо плеохроирует без изменения цвета от красно-бурого по N_g и более темного красно-бурого по N_m и N_p . Показатель преломления более 1.789. Вследствие слабой прозрачности и бурой окраски показатель преломления не удается измерить в сплавах.

В отраженном свете минерал серый с буроватым оттенком. Отражательная способность, замеренная на приборе МПТКО-1 Е. К. Аксеновой, составляет в среднем 11.8%. Анизотропия очень слабая, маскируется внутренними рефлексамии. Красные рефлексии особенно хорошо заметны в иммерсии.

Седовит растворяется в концентрированных кислотах HCl, H₂SO₄ и HNO₃ с большим трудом, только при кипячении. После растворения в HCl и выпаривания раствора на стекле образуется синее кольцо; в HNO₃ растворяется с выделением белого осадка молибденовой кислоты. В KOH (10%-й) и Na₂CO₃ (20%-й) не растворяется даже при кипячении.

Рентгенометрическое изучение минерала проведено методом Дебая на двух морфологически различных пробах — тонкоигольчатого и поршковатого седовита. Использовалось нефилтрованное Fe-излучение (камера РКД, 35 кв, 12 ма) и нефилтрованное Cu-излучение (камера РКУ-114, 40 кв, 16 ма); в первом случае дебаеграмма более четкая, во втором — более богата отражениями. Обе морфологические разновидности характеризуются аналогичными межплоскостными расстояниями, которые сведены в табл. 1.

Идентифицировать минерал по этим параметрам не удалось ни с одним из известных молибдатов урана. Не были достигнуты успехи и в попытке найти структурного аналога или обнаружить структурное родство с другими минералами Мо. Это позволило сделать заключение об индивидуальности и новизне кристаллической структуры изучаемого минерала.

Поскольку монокристаллов, пригодных для определения размеров элементарной ячейки, найти пока не удалось, была предпринята попытка проиндцировать дебаеграмму минерала по методу Ито. После опробования ряда вариантов индексов первых сильных отражений первому сильному отражению приписан индекс 010, второму 001. Сразу же обнаруживается серия сильных отражений ОК0 (010, 020, 030, 040), что позволяет предполагать слоистый характер структуры по одной из основных систем плоскостей, наиболее вероятной из которых является ОК0, что согласуется с направлением спайности в минерале по его удлинению.

Углы между принятыми направлениями 100, 010 и 001 определялись в пределах ошибки опыта равными 90°, что позволило предположить ромбическую симметрию элементарной ячейки и определить ее размеры: $a_0 = 3.36 \pm 0.06$; $b_0 = 11.08 \pm 0.03$ и $c_0 = 6.42 \pm 0.05$. Следует отметить, что 2 отражения с $\frac{d}{n}$, равными 1.926 и 1.900, которые практически сливаются

в полосу, проиндцировать не удалось, что может быть следствием небольшой (по значению угла β) моноклинности элементарной ячейки, которая в условиях эксперимента не выявила себя достаточно четко.

В табл. 1 даны вычисленные по принятым индексам отражений и найденным размерам элементарной ячейки расчетные значения межплоскостных расстояний для первых 16 отражений.

Все остальные виды исследований, в частности термический, спектральный и химический анализы, за отсутствием достаточного количества чистого минерала представилось возможным провести только для смесей седовита с гипсом и другими минералами. Л. И. Рыбаковой был проведен термический анализ смеси минерала с гипсом, показавший резкое отличие его термокривой от других известных урано-молибденовых минералов — моурита, умохойта, иригинита, как видно на рис. 2.

Данные о химическом составе минерала приведены ниже и в табл. 2, 3. Ниже приводятся данные спектрального анализа смеси седовита с гипсом.

Много больше 1%	U, Mo, Ca
Порядка 0.1%	Si, Al, Pb, Fe
Порядка 0.01%	Tl, Mg, Ti
Порядка 0.001%	Sb, Cu, Mn

Таблица 1
Межплоскостные расстояния минерала

Тонкоигольчатый			Порошковатый		Вычисленные расстояния $\frac{d}{n}$
<i>hkl</i>	$\frac{d}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d}{n}$	<i>l</i>	
010	11.04	9	11.1	10	11.08
001	6.45	5	—	—	6.42
020 β	(6.10)	3	—	—	—
020	5.530	8	5.51	8	5.54
030 β	(4.09)	1	(4.11)	1	—
030	3.702	8	3.71	7	3.693
110 β , 002 β	(3.556)	2	(3.53)	5	—
100	3.370	9	3.35	7	3.36
110, 002	3.193	10	3.20	10	3.21
012	3.064	9	3.03	9	3.081
111	2.910	2	2.90	1	2.876
040, 022	2.775	6	2.74	7	2.77
041	2.559	6	2.58	3	2.549
032	2.432	3	2.38	2	2.425
	(2.148)	1	(2.15)	2	—
023	2.095	3	2.09	4	2.100
023	2.011	1	—	—	1.997
132	1.970	1	1.96	1	1.966
—	1.926	} 5 ш.	1.928	} 3 ш.	—
—	1.900		1.911		—
200 β	(1.856)	1	—	—	—
200	1.677	5	1.673	5	1.680
152, 004	1.603	4	1.603	6	1.605
	1.528	4	1.533	4	—
	1.452	2	—	—	—
	1.415	3	1.413	4	—
	1.274	2	1.274	4	—
	1.185	2	1.182	5	—
	1.168	1	1.168	1	—
	1.115	2	1.117	2	—
	1.091	2	1.090	2	—
	1.044	2	1.040	2	—
	0.9834	1	—	—	—
	0.9339	2	—	—	—
	0.9027	2	—	—	—
	0.8563	1	—	—	—
	0.8377	1	—	—	—
	0.8244	1	—	—	—
	0.8021	2	—	—	—

Селена методом получения возгона в закрытой трубке установлено не было.

В табл. 2 дан микрохимический анализ той же смеси и в табл. 3 — неполный микрохимический анализ смеси седовита с гидрослюдой, сульфидами молибдена и железа.

Приведенные данные микрохимических анализов смесей седовита с гипсом и сульфидом молибдена (табл. 2), а также с гидрослюдой и сульфидами молибдена и железа (табл. 3) вследствие своей неполноты не дают точной характеристики химического состава минерала. Однако сходство в соотношениях содержаний урана и молибдена позволяет предположительно представить формулу седовита следующими соотношениями: $UO_2 \cdot 2MoO_3$ или $U(MoO_4)_2$.

Существенно важно, что в составе минерала присутствует только четырехвалентный уран, в то время как молибден, по-видимому, окислен до шестивалентного. Последнее подтверждается почти одновременным и местами несколько более поздним выделением седовита по отношению к вольфениту.

Полученное избыточное содержание воды (1.8%) предположительно относится к гигроскопической воде. Точное определение гигроскопической воды затруднено из-за присутствия в смеси значительного количества гипса, легко теряющего воду при температурах ниже 100°. Основанием для того, чтобы считать седовит безводным соединением, является неполный микрохимический анализ его смеси с сульфидом молибдена, пиритом, кварцем и гидрослюдой, представленный в табл. 3. Анализ не мог быть доведен до конца из-за малого количества материала, но результаты его показывают, что при отсутствии гипса содержание воды недостаточно

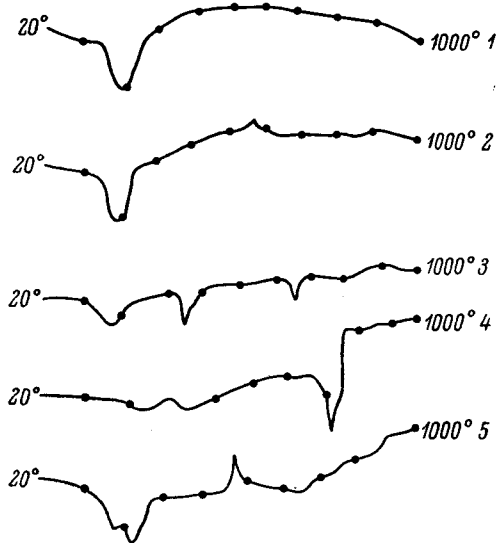


Рис. 2. Сопоставление термокривых.

1 — гипс; 2 — смесь гипса с седовитом;
3 — умохоит; 4 — моурит; 5 — иригинит.

для того, чтобы ее можно было связать с составом минерала, тем более что часть воды входит в состав гидрослюды.

Таким образом, результаты химического анализа дают основание предполагать, что седовит является соединением четырехвалентного урана и шестивалентного молибдена. В соответствии с имеющимися представлениями о величинах окислительно-восстановительных потенциалов элементов, имеющих переменные валентности, образование соединения четырехвалентного урана в равновесии с шестивалентным молибденом возможно лишь в щелочной среде при восстановительных условиях (Токарев, 1956; Щербина, 1960). Подобные условия могли возникнуть только в начале развития зоны гипергенеза. Начальная стадия развития зоны гипергенеза отличалась крайне неравномерным изменением рудных и

нерудных минералов. Наряду с совершенно свежими пиритом и сфалеритом можно наблюдать отчетливо измененные настуран, фемолит, серицит, альбит вкрапленников. Настуран замещается чернью, фемолит — агрегатом черного порошкового сульфида молибдена и микрочернистого дисульфида железа, серицит — гидрослюдой и минералом, по оптическим свойствам отвечающим галлуазиту, альбит — пелитизируется и частично замещается галлуазитом. Особенно интересно, что фемолит, являющийся в данном случае единственным гипогенным источником молибдена, в зоне гипергенеза, разрушается значительно ранее других сульфидов, что резко отличает его от обычного молибденита, который в гипергенных условиях более устойчив, чем пирит (Смирнов, 1951; Чухров, 1960). В этом смысле фемолит может быть приравнен только к пирротину, занимающему первое место в ряду окисления сульфидов (Эммонс, 1935). По-видимому, фемолит вследствие особенностей своего состава и структуры (слабая связь железа в кристаллической решетке минерала и общая ее нарушенность) значительно быстрее, чем обычный молибденит, реагирует с сульфатсодержащими вадозовыми водами.

Выделением сероводорода на начальной стадии разложения фемолита создавались восстановительные условия, при которых и происходило его замещение агрегатом черного сульфида молибдена и микрочернистого дисульфида железа. Можно предположить, что черный сульфид молибдена имеет состав MoS_3 , так как образуется в кислых условиях при нормальных или очень слабо повышенных температурах. Точное определение

Таблица 2

Микрохимический анализ минеральной смеси
(выполнен Н. Н. Кузнецовой)

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества	Результаты пересчета анализа		
			CaSO ₄ · 2H ₂ O	UO ₂ · 2MoO ₃	MoS ₂
UO ₃	Отсутствует	—	—	—	—
UO ₂	4.16	15	—	15	—
MoO ₃	5.50	38	—	30	8
CaO	27.89	498	498	—	—
SO ₃	41.51	519	498	—	16
H ₂ O ⁺	19.72	1096	996	—	—
Fe ₂ O ₃	0.17	—	—	—	—
SiO ₂	0.60	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	Отсутствует	—	—	—	—

Таблица 3

Неполный микрохимический анализ смеси седовита с гидрослюдой, сульфидами молибдена и железа
(выполнен Н. Н. Кузнецовой)

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества	Предположительный расчет	
			UO ₂ · 2MoO ₃	MoS ₂ + FeS ₂
UO ₃	Отсутствует	—	—	—
UO ₂	31.05	115	115	—
MoO ₃	40.83	283	230	53
CaO	Отсутствует	—	Гипс отсутствует	
S	Не опр.	—	—	—
H ₂ O ⁺	1.81	100	—	—
Fe ₂ O ₃	1.16	8	—	16

его химического состава за отсутствием достаточного количества материала не представляется возможным. Известно лишь, что минерал не устойчив в щелочных условиях (легко травится КОН). Наиболее существенно, что при начальном разложении фемолита вся масса пирита, являющегося одним из главных источников серной кислоты в зоне гипергенеза, остается еще не затронутой изменением и местные повышения кислотности связаны лишь с разложением фемолита, вблизи и вокруг которого наблюдается и наиболее интенсивное гипергенное изменение серицита (гидратация и образование галлуазита). Особенно это заметно в гнездах слюды, содержащих пылевидную вкрапленность фемолита. При гидратации серицита освобождался калий, который в участках преобладания слюд над рудными минералами мог вызывать местное ошелачивание растворов. Новообразованные урановая чернь и черный порошковатый сульфид молибдена, неустойчивые в щелочных условиях, по-видимому, частично растворялись и при этом по микротрещинам выделялись вульфенит и седовит. Присутствие наряду с седовитом несколько более раннего вульфенита свидетельствует о том, что разложение фемолита, по-видимому, началось несколько ранее наступления.

Описанные соотношения минералов отчетливо устанавливаются в шлифах. Наибольшие скопления вульфенита и седовита приурочены именно к гнездам гидратированного серицита и галлуазита. Очень возможно, что повышенная способность молибдена к окислению в щелочных растворах по сравнению с ураном могла увеличиваться вследствие значительного превышения содержания молибдена в руде (в отношении U : Mo ≈ 1 : 10).

Следует учитывать, однако, что щелочные условия, благоприятные для образования седовита, могли сохраняться очень недолго и лишь в локальных участках наибольшего развития гидрослюд. Это подтверждается значительно меньшей распространенностью седовита по сравнению с другими позднее образовавшимися урано-молибденовыми минералами — моуритом, пригинитом и др.

Минералом, выделяющимся сразу после седовита и в больших количествах, является моурит, который значительно отличается от него по физическим свойствам, кристаллической структуре и химическому составу. Моурит имеет чешуйчатую форму выделений, ярко-фиолетовый цвет (до синего в тонких срезах), содержит в составе, кроме четырехвалентного урана (20.8% UO_2), до 2.58% UO_3 и значительно больше молибдена, чем в седовите. В составе моурита определены следующие соотношения окислов $(UO_2 + UO_3) \cdot 5.5 MoO_3 \cdot 5.3H_2O$.¹

В отличие от седовита, трудно растворимого в кислотах и нерастворимого в щелочах, моурит не растворяется в серной кислоте и полностью растворим в 20%-м растворе соды, что позволяет предполагать образование его в кислых условиях. По-видимому, моурит образовался при дальнейшем поступлении сульфатных растворов и начальной стадии разложения пирита, но еще в восстановительных условиях и кислой среде. На этом завершается история образования седовита, который в кислых условиях является неустойчивым минералом и легко замещается другими урано-молибдатами.

Литература

- Копченова Е. В., Е. В. Скворцова, Н. И. Силантьева, Г. А. Сидоренко, Л. В. Михайлова. (1962). Моурит — новый гипергенный урано-молибденовый минерал. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 1.
- Рудницкая Л. С. (1959). Кальциевый молибдат урана. В сб.: Ядерное горючее и реакторные металлы. М.
- Скворцова К. В., Г. А. Сидоренко, А. Д. Дара, Н. И. Силантьева, М. М. Медоева. (1964). Фемолит — новый гипогенный сульфид молибдена. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 93, вып. 4.
- Смирнов С. С. (1951). Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР.
- Токарев А. Н., А. В. Щербakov. (1956). Радиогидрогеология. Госгеолтехиздат.
- Федоров О. В. (1963). Вторая находка кальциевого молибдена урана в СССР, Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 92, вып. 4.
- Чухров Ф. В. (1960). Минералогия и зональность Восточного Коунрада. Тр. ИГЕМ, вып. 50.
- Щербина В. В. (1960). Геохимическая эволюция зоны окисления сульфидных месторождений. Докл. совет. геолог. на Междунар. геологическом конгрессе, XXI сессия, Геохимические циклы.
- Эммонс В. Е. (1935). Вторичное обогащение рудных месторождений.
- Эпштейн Г. Ю. (1959). О молибдатах урана — молураните и пригините. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 88, вып. 5.

¹ За отсутствием возможности точного определения валентности молибдена не установлено его точной формулы. Синие-фиолетовая окраска минерала позволяет предполагать, что в составе минерала преобладает пентавалентный молибден.