

Г. Ю. ЭПШТЕЙН

О МОЛИБДАТАХ УРАНА — МОЛУРАНИТЕ И ПРИГИНИТЕ

Молибдаты урана — молуранит и иригинит — были открыты автором и Е. А. Осмоловской в 1951 г. при изучении браннеритсодержащих альбититов.

Первое описание этих минералов было приведено автором в 1951 г. в соответствующей рукописной работе. Эти данные были использованы

в справочниках и сводках по урановым минералам (Гецева и Савельева, 1957; Соболева и Пудовкина, 1957).

Молибдаты урана относятся к числу мало изученных минералов. Первые сведения о молибдатах урана имеются у Раммельсберга. Им приведена формула для ураномолибдата из Калабрии: $UO_2 \cdot UO_3 \cdot 2MoO_4$.

В 1953 г. появилось краткое описание выявленного на месторождении Мэрисвейл черного водного молибдата урана, названного умохоитом (Kегг, 1953). В нем отмечалось содержание 48% урана, а также наличие молибдена и воды.

Более детальные исследования были проведены Колеманом и Эпльманом (Coleman, Applman, 1957) для умохоита из Лаки Мак, Вайоминг, где он

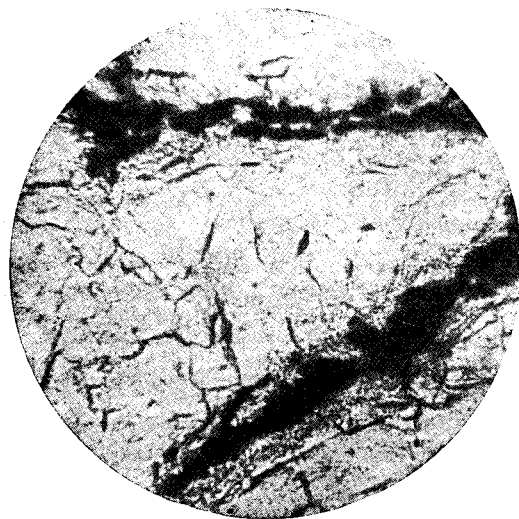
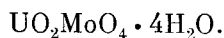


Рис. 1. Агрегаты молуранита по трещинам в дробленных альбититах.

встречается в грубых аркозовых песчаниках и конгломератах, содержащих уранинит и коффинит. Умохоит из этого месторождения образует розетки таблитчатых пластинок ярко-синего, черного или темно-зеленого цвета. Двуосный отрицательный, $\alpha=1.66 \pm 0.01$, $\beta=1.831 \pm 0.05$ и $\gamma=1.915 \pm 0.05$; $2V=65^\circ \pm 2^\circ$. Плеохроизм по x темно-синий, по y светло-синий, по z оливково-зеленый; дисперсия $r > v$ сильная.

Исследование его в рентгеновских лучах показало, что он относится к моноклинной сингонии: $a=14.30 \text{ \AA}$, $b=7.50 \text{ \AA}$, $c=6.38 \text{ \AA}$, $\beta=99^\circ 05'$.
 Формула минерала:



Вычисленный удельный вес его равен 4.93.

Изученные нами молуранит и иригинит развиты в зоне окисления, в сильно дробленных альбититах, содержащих браннерит, настуран и молибденит.

Молуранит (назван по главным слагающим его элементам — молибдену и урану) образует тонкие прожилочки, корочки или натечные агрегаты, приуроченные к трещинам в дробленных альбититах (рис. 1). Толщина этих корочек 0.1—2 мм. Цвет минерала черный, в тонких осколках просвечивает коричневым. Черта буровато-черная. Блеск смолистый.

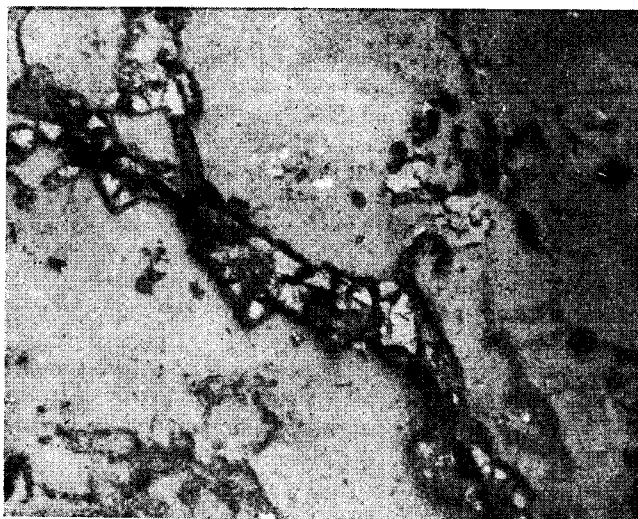


Рис. 2. Молуранит в отраженном свете. (Увел. 80).

Излом раковистый. Твердость 3—4. Очень хрупок. Удельный вес около 4. В кислотах растворим при нагревании.

В шлифах непрозрачен. Изотропен. Показатель преломления 1.97—1.98.

В отраженном свете светло-серый. По отражательной способности похож на настуран. Рассечен тонкими трещинками, обусловленными, вероятно, его коллоидным происхождением (рис. 2). Рентгеноаморфен.

Таблица 1

Данные рентгенометрического анализа молуранита после нагревания

I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
2	4.62	5	2.12	3	1.524	3 p	1.165
10	4.17	5	2.03	3	1.449	2	1.152
3	3.85	5 p	1.971	3	1.432	4 шр	1.128
5	3.44	5 p	1.926	1	1.376	4	1.102
4 p {	3.35	4 шр	1.830	2	1.357	4	1.083
	3.27	5	1.797	3	1.337	4	1.067
4 p {	2.93	4	1.767	6 p {	1.314	1	1.054
4 p {	2.81	1	1.739		1.305	3 шр	1.033
5 {	2.74	2	1.691	1	1.270	2 p	1.026
	2.58	3	1.650	3	1.253	3 p	1.002
1	2.47	3	1.622	2	1.231	2 p	0.995
4 p	2.30	1 p	1.581	2	1.205	—	—
2	2.19	3 шр	1.568	2 p	1.187	—	—

Рентгенометрическое изучение минерала после его прокаливания до температуры 800° производилось в рентгеновской лаборатории ВСЕГЕИ Е. П. Соколовой (табл. 1).

Съемка производилась на трубке БСВ с Fe-антикатодом при 30 kV и 15 mA. Продолжительность съемки составляла 2 часа. Внутренний диаметр камеры 57.3 мм, диаметр столбика 0.5 мм.

Судя по рентгенограмме, минерал после прокаливания сложен в основном агрегатом U_3O_8 . Результаты химического анализа молуранита и его пересчет приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа молуранита
(Аналитик М. М. Стуналова, 1952 г.)

Компоненты	Весовые проценты	Весовые проценты, пересчитанные на 100%	Молекулярные количества	Молекулярные отношения
MoO ₃	38.50	40.35	0.281	7
UO ₂	10.30	10.85	0.040	1
UO ₃	32.35	34.06	0.120	3
SiO ₂	4.56	—	—	—
П. п. пр.	14.03	14.74	0.816	20
Сумма . . .	99.74	100.00		

Следовательно, эмпирическая формула минерала будет:



В справочнике по урановым минералам (Гецева и Савельева, 1957) в приводимых результатах химического анализа весь уран отнесен только

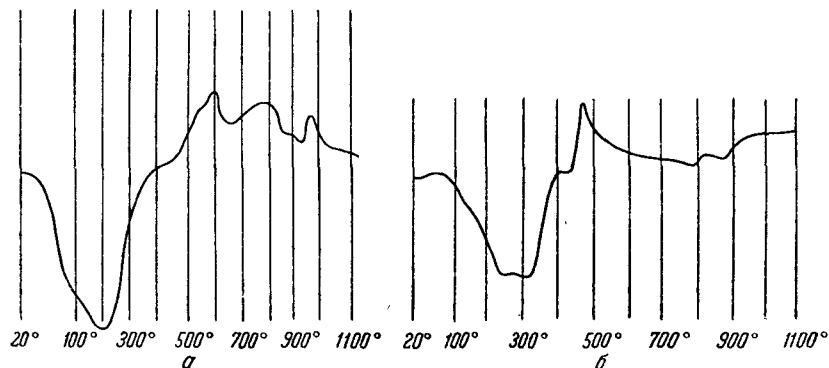


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания. а — молуранит; б — пригинит.

к шестивалентному, однако в помещенной там же формуле молуранита — $U_2^{4+} (Mo O_3)_3(OH)_2 10H_2O$, весь уран считается четырехвалентным.

Кривая нагревания молуранита (рис. 3, а), полученная В. П. Ивановой (ВСЕГЕИ), показала, что наибольшее количество воды выделяется в интервале от 100 до 400°. Природа слабых экзотермических эффектов еще не совсем ясна. Первый из них, вероятно, связан с образованием U_3O_8 .

Из приведенного описания молуранита видно, что он совершенно не сходен с умохоитом, как по химическому составу, так и по структуре и характеру агрегатов. Умохоит, вероятно, является продуктом окисления молуранита.

Иригинит встречается в тех же дробленных альбититах, где образует тонкие корочки и пленки, сложенные тончайшими вытянутыми пластинчатыми кристалликами размером в сотые доли миллиметра. Часто он встречается вместе с молуранитом, образуя вокруг него каемки. Иногда пропитывает измененные участки пород, слагая плотные агрегаты с раковистым изломом и значительной твердостью.

Цвет минерала канареечно-желтый. Блеск стеклянный, излом неровный. Твердость 1—2, удельный вес 3.84 (последний, вероятно, несколько занижен за счет примеси породообразующих минералов).

Не люминесцирует. В кислоте минерал растворяется при нагревании. В растворе обнаружены уран и молибден. В проходящем свете минерал бесцветный, слабо желтоватый. Показатели преломления его: $N_g \sim 1.93$, $N_m \sim 1.82$, $N_p = 1.730 \pm 0.003$. Погасание прямое. Не плеохроирует.

Другие оптические константы определить не удалось из-за весьма тонкоагрегатного строения минерала.

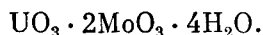
Результаты химического анализа минерала и пересчет его приведены в табл. 3. Значительная потеря при прокаливании связана с присутствием легко выделяемой воды. Наличие большого количества нерастворимого остатка и незначительная примесь СаО объясняются тонким срастанием иригинита с измененными породообразующими минералами, которые выделить механическим путем не удалось.

Таблица 3

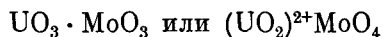
Результаты химического анализа иригинита
(Аналитик М. М. Стуналова, 1952 г.)

Компоненты	Весовые проценты	Весовые проценты без нерастворимого остатка, пересчитанные на 100%	Молекулярные количества	Молекулярные отношения
СаО	0.46	—	—	—
МоО ₃	38.62	42.78	0.298	1.84
UO ₃	41.92	46.45	0.162	1
П. и. пр.	9.70	10.77	0.600	3.70
Нерастворимый остаток	9.04	—	—	—
Сумма . . .	99.74	100.00		

Таким образом, формула минерала (после округления):



По сравнению с теоретической формулой молибдата шестивалентного урана



в иригините имеется избыток молибдена, поэтому формулу минерала, с учетом того, что уран входит в его состав в виде группы уранила $(UO_2)^{2+}$, можно представить в следующем виде:



Таблица 4

Рентгенограммы пригинита

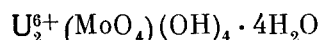
Данные 1952 г.			Данные 1959 г.		
<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$
—	—	—	3	(6.79)	6.17
5	6.4	5.8	10	6.19	—
1	4.30	3.990	—	—	—
2	(3.552)	3.219	1	(3.51)	3.18
1	(3.442)	3.120	1	3.39	—
1	3.323	3.012	5	3.30	—
10	3.222	(2.920)	9	3.20	—
—	—	—	1	3.16	—
4	3.110	(2.819)	5	3.09	—
2	2.963	2.685	4	2.93	—
1	(2.883)	2.613	1	(2.88)	2.62
1	2.785	2.524	—	—	—
6	2.625	(2.379)	6	2.61	—
1	2.565	2.325	1	2.56	—
1	(2.353)	2.135	2 p	2.36	2.14
1	(2.295)	2.081	1	(2.29)	2.08
—	—	—	1	2.21	—
6	2.142	(1.942)	8	2.14	—
—	—	—	2	2.11	—
4	2.075	(1.880)	6	2.07	—
2	(2.024)	1.835	3	(2.015)	1.829
1	1.987	1.801	—	—	—
3	1.968	1.784	5	1.962	—
1	(1.941)	1.759	2	1.935	—
3	1.918	1.738	1	1.912	—
2	(1.870)	1.695	1	(1.865)	1.692
6	1.836	1.664	6	1.830	—
2	(1.797)	1.629	2 p	(1.792)	1.626
4	1.757	(1.592)	4	1.750	—
2	1.733	1.571	3	1.729	—
3	1.693	(1.535)	6	1.688	—
3	1.660	1.505	—	—	—
—	—	—	2 p	1.648	—
4	1.630	(1.478)	9 p	1.628	—
2	1.611	1.460	—	—	—
1	1.584	1.436	2 p	1.583	—
1	1.545	1.400	1	1.535	—
5	1.533	1.388	7	1.529	—
1	1.520	1.377	1	1.525	—
1	1.493	1.353	—	—	—
—	—	—	1	1.478	—
3	1.462	(1.325)	3	1.464	—
1	1.434	1.301	2	1.431	—
2	1.420	1.287	2	1.421	—
1	1.403	1.272	—	—	—
2	1.392	1.262	2	1.388	—
1	(1.379)	1.250	1	1.383	—
1	1.354	1.228	2	1.348	—
1	(1.342)	1.216	1	1.340	—
3	(1.300)	1.188	2	1.306	1.184
—	—	—	3	1.292	—
1	(1.273)	1.154	2	1.267	—
6	1.249	(1.132)	3	1.247	—
2	1.229	1.114	2 p	1.218	—
6	1.206	(1.093)	3	1.205	—
6	1.188	(1.077)	5	1.185	—
6	1.165	1.056	4	1.165	—
1	1.147	1.040	—	—	—
8	1.129	(1.024)	8	1.127	—
2	1.104	1.001	1	1.106	—

Таблица 4 (продолжение)

Данные 1952 г.			Данные 1959 г.		
<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$
—	—	—	2	1.099	—
1	1.074	0.973	1	1.070	—
3	1.064	0.952	1	1.061	—
1	1.051	0.942	1 p	1.047	—
3	1.034	0.937	5 p	1.032	—
2	1.024	0.928	—	—	—

считая его кислой молибденовокислой солью уранила. Последнее находится в соответствии со значением его рН, равным 4.4 (определено потенциометрически Н. И. Комаровой).

Приведенная в справочнике Р. В. Гецевой и К. Т. Савельевой (1957) формула иригинита:



отличается от вышеприведенной. С нашей точки зрения здесь имеется несоответствие с данными химического анализа, где отношение $UO_3 : MoO_3 = 1 : 2$. Кроме того, величина рН иригинита (4.4) указывает на образование его в кислой среде, поэтому наличие группы (ОН) в формуле, приведенной Р. В. Гецевой и К. Т. Савельевой, нам кажется не обоснованным.

Данные термического анализа иригинита представлены на рис. 3, б.

Эндотермический эффект, связанный с выделением кристаллизационной воды, выражен так же отчетливо, как у молуранита. Слабый экзотермический эффект при 470°, вероятно, связан с какими-то полиморфными превращениями, природа которых еще не выяснена.

Рентгенометрические исследования иригинита были проведены в 1952 г. Ю. В. Казицыным и в 1959 г. А. И. Комковым. Данные эти приведены в табл. 4.

Съемка минерала в первом случае (в 1952 г.) производилась в лучах трубки Хаддингса с Fe-антикатодом при 5 мА и напряжении 30 кВ. Продолжительность съемки составляла 3 часа. Внутренний диаметр камеры 68 мм, диаметр столбика 0.5 мм. Условия съемки 1959 г.: трубка БСВ с Fe-антикатодом, напряжение 30 кВ при 14 мА; экспозиция 3 часа; диаметр камеры 57.3 мм; диаметр столбика 0.5 мм. Межплоскостные расстояния исправлены по снимку смеси с NaCl.

Кроме описанных выше молибдатов урана, в альбититах было установлено еще два минерала из этой группы, химический анализ которых, ввиду малого количества и трудности их выделения, произвести не удалось. Один из них синевато-черный, часто образует каемки вокруг молуранита. Для него характерны радиальнолучистые агрегаты. Блеск металлический. Твердость 2—3. Излом неровный. После растворения в кислоте дает реакцию на U и Mo. В шлифе минерал синевато-черный. Плеохроирует от светло-синего до темно-синего. Погасание прямое. Двупреломление аномальное. Сильная дисперсия оптических осей. Показатели преломления значительно больше, чем 1.782 (точно определить не удалось). Этот минерал, возможно, сходен с умохоитом.

Второй минерал желтовато-зеленый, образует радиальнолучистые агрегаты. Растворяется в кислотах. В растворе обнаружены только уран и молибден. Слабо плеохроирует в желтовато-зеленых тонах. Двупреломление высокое $Np = 1.775$, Ng значительно выше. Погасание прямое.

Образование молибдатов урана, по-видимому, происходило в кислой среде, где имело место интенсивное разложение первичных урановых минералов и вынос из них урана. При взаимодействии последнего с находящимися в растворе ионами MoO_4 образуются молибдаты урана. Характер образующихся минералов, вероятно, зависит от концентрации в растворе ионов урана и молибдена и от степени их окисления.

Литература

- Герасимовский В. И. (1954). Минералы урана. Журн. «Атомная энергия», № 4.
- Гецева Г. В., К. Т. Савельева. (1957). Руководство по определению урановых минералов. Геолтехиздат.
- Соболева В. М., И. Л. Пудовкина. (1957). Минералы урана. Геолтехиздат.
- Coleman R., D. Appleman. (1957). Umohoite from the Lucky Mc mine, Wyoming. Amer. Miner. v. 42, № 9—10.
- Kerr P. (1953). A New uranium bearing Mineral. The Min. Journ., CCXL, № 6147.
-