

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ВОДОРОДНОГО ОТЕНИТА

Водородный отенит (Н-отенит) впервые установлен Г. С. Грицаенко в 1952 г. Для более подробного изучения свойств минерала в лаборатории Г. С. Грицаенко был осуществлен синтез его [1].

Первое более подробное описание природного минерала дано А. А. Черниковым [2].

В природных условиях водородный отенит встречается весьма редко, так как, судя по экспериментальным данным, водород в минерале легко замещается кальцием, калием, натрием и другими катионами, и не случайно, что некоторые свойства Н-отенита изучены только на синтезированных продуктах [1, 3, 4, 5]. Авторам представилась возможность изучить природные модификации отенитов, в том числе водородных.

Инфильтрационные воды в районе обнаружения отенитов имеют гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевый состав с рН 7,5—7,8. Отенитовая минерализация отмечена в двух пространственно-разобщенных участках: в палеозойских породах фундамента и в покрывающих их конгломератах чехла. Минерализация представлена водородным отенитом в смеси с отенитом, метаотенитом, Na-отенитом желтого, желто-зеленого до зеленого цвета.

В конгломератах, залегающих на породах палеозоя (обн. 149), часто встречаются стволы деревьев (диаметром до 70—80 см), сильно загипсованные, иногда окремнелые, ожелезненные, с хорошо сохранившейся структурой древесины. Отенит концентрируется в периферической, более проницаемой части загипсованных стволов. Минерал образует преимущественно порошковатые, землистые агрегаты.

В палеозойских граносиенитах отениты приурочены к зоне трещиноватости (рис. 1), представленной системой трещин, заполненных перемчатой породой, окрашенной в наиболее трещиноватых участках окислами и гидроокислами железа и марганца в яркие розовые, вишневые, черные, бурые цвета (гематит, гетит, криптомелан, манганит и др.).

Отенитовая минерализация встречается в верхней части разреза (до 3—5 м) как в минерализованных, так и в пустых трещинах в виде гнезд, прожилкообразных скоплений. Судя по взаимоотношениям с другими минералами, отенит является наиболее поздним минералом. В частности, в ассоциации отенита с криптомеланом отмечается выделение отенита на минералах марганца, т. е. по времени образования криптомелан раньше отенита.

При совместном нахождении Н-отенита с гипсом отенит располагается на кристаллах гипса, т. е. последовательность их выделения: гипс → Н-отенит.

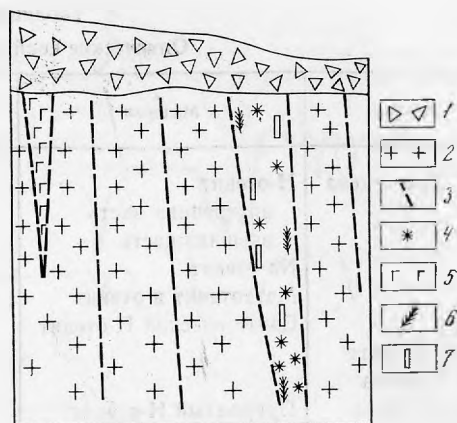
В зонах трещиноватости палеозойских пород отенит пластинчатый с совершенной спайностью обладает ярким желто-зеленым свечением под лучами люминесцентной лампы. В проходящем свете имеет четкое двуотражение, сильно анизотропен, цвета интерференции от желтоватых до фиолетовых и синих. Показатели преломления у изученных водородных отенитов несколько выше, чем приведенные в литературе, и выше, чем у натроотенитов (табл. 1). Причем внутренняя часть кристаллов имеет показатель преломления выше, чем их внешняя часть, вероятно, это связано с выветриванием минерала, сопровождаемым уменьшением воды на внешней части кристаллов в условиях жаркого климата.

Показатели преломления натроотенитов на изученных участках близки к таковым натроотенитов из других районов [2, 6].

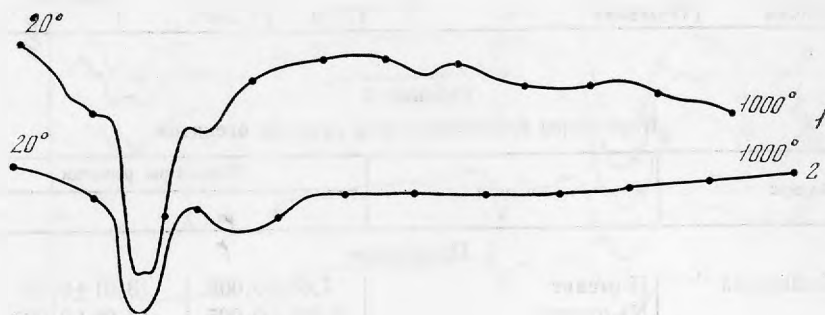
Параметры кристаллической решетки у Н-отенитов несколько отличаются от параметров натроотенитов и Н-отенитов, изученных другими

**Рис. 1. Зарисовка стенки канавы**

1 — осыпь; 2 — граносениты; 3 — трещиноватость; 4 — гетит, гидрогетит; 5 — гематит, гидрогематит; 6 — окислы, гидроокислы Mn; 7 — отенит



**Рис. 2. Кривая нагревания Н-отенита (обр. 136-12) (1) и Na-отенита (2)**



авторами (табл. 2). По параметрам кристаллической решетки изученные Н-отениты соответствуют синтетизированным, особенно III типа [5].

По данным спектрального анализа (табл. 3) содержание кальция в Н-отените незначительное, присутствие его, как и других элементов в анализируемых пробах, можно объяснить механическим загрязнением другими минералами.

Судя по данным изотопного состава Н-отенита, отношение  $I_0/U = 0,89$ ,  $\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 1,35$ .

Возраст минералов, подсчитанный по соотношению изотопов З. А. Соколовой, равен 125 тыс. лет.

На термограмме, расшифрованной Т. В. Хромовой, отмечается четко выраженный сложный эндотермический эффект в интервале температур 50—300° с максимумом 150—170°, связанный с дегидратацией, и небольшой эндотермический эффект при 550°, обусловленный удалением водорода. Кривая нагревания описанного водородного отенита схожа с кривой нагревания искусственного минерала [7]. Кривая нагревания Н-отенита (рис. 2) отличается от кривой нагревания натроотенита в основном тем, что эндотермический эффект у Н-отенита наблюдается при несколько более высокой температуре (~230°), чем у натроотенита.

Для трех образцов отенитов были получены ИК спектры (обр. от-зел., 149-14 и 115-8). По ИК спектрам пластинчатый Н-отенит зеленый (136-12) и порошковатый Н-отенит (149-14) сходны между собой и близки ранее изучавшимся природным и синтетическим отенитам. По-видимому, образец Н-отенит зеленый характеризуется меньшей степенью упорядоченности структуры по сравнению с Н-отенитом 149-14 (в обоих возможна незначительная примесь глинистых минералов типа каолинита, о чем свидетельствует полоса поглощения в области 3700 см<sup>-1</sup>).

В ИК спектре обр. 115-8 наблюдаются, помимо полос отенита, дополнительные полосы, отмечавшиеся в спектре Na-отенита (805, 825,

**Таблица 1**  
**Оптические свойства отенитов**

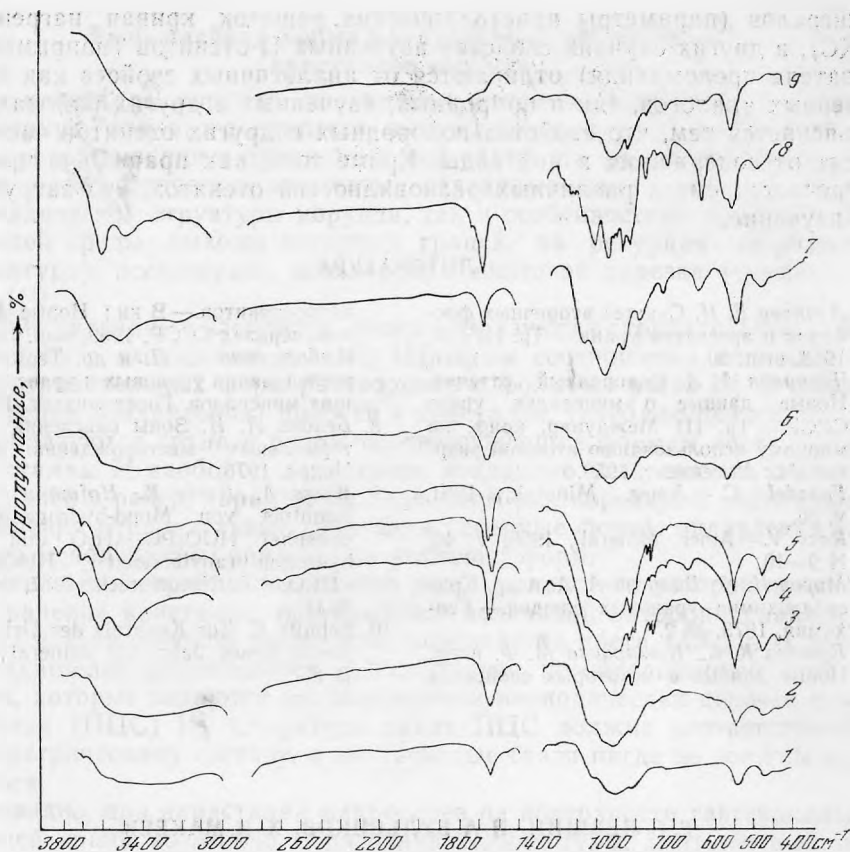
Авторы	Минерал	$N_g$	$N_p$	$N_g - N_p$	Примечание
М. Ф. Каширцева	Н-отенит				
	внутренняя часть	1,623	1,614		
	внешняя часть	1,596	1,583	0,013	Из граносиенитов
	Na-отенит	1,582	1,544		
В. Росс	Метаотенит и отенит	1,586—1,604	1,575	0,018	Из конгломератов
	Синтетический Н-отенит	1,579	1,568		
Харрис и Скотт		1,588	1,577		
Е. Н. Леонова		1,581			
А. А. Черников	Природный Н-отенит	1,583	1,569		Свежий
		1,590	1,576		Выдержанный при —30—40°
Л. Н. Белова	Н-отенит	1,579	1,560		

**Таблица 2**  
**Параметры кристаллической решетки отенитов**

Авторы	Минерал	Параметры решетки	
		$a$	$c$
1. Природные			
М. Ф. Каширцева	Н-отенит	$7,01 \pm 0,008$	$18,01 \pm 0,04$
	Na-отенит	$6,986 \pm 0,005$	$17,98 \pm 0,007$
Л. Н. Белова	Н-отенит	6,90	17,12
2. Синтезированные			
И. Х. Мороз и др.	Н-отенит		
	I группа — тетрагональный	6,960—6,974	$17,4—17,41 \pm 0,01$
	II группа — моноклинный	6,904—6,970	17,04—17,11
	III группа — тетрагональный	6,991—7,009	17,99—18,05
A. Weiss and oth.	Тетрагональный	$6,90 \pm 0,02$	$17,12 \pm 0,04$
E. Schulte		$6,979 \pm 0,002$	$17,465 \pm 0,003$
V. Ross		$7,02 \pm 0,005$	$9,043 \pm 0,005$

**Таблица 3**  
**Результаты спектрального анализа отенитов**

Образец	Минерал	Содержание элементов
115-8	Н-отенит+Na-отенит	10 $n$ — P, U; 6 — Si; 1 — Na; 0,3 — Fe; 0,06 — Ca; 0,04 — Mn; 0,03 — Mg, Pb; 0,01 — Ti, Cr, As; 0,003 — Zn; 0,002 — Ga; $3 \cdot 10^{-4}$ — Ag
136-12	Н-отенит (от-зел.)	10 $n$ — U, P; 6 — Si; 3 — Al, Ca; 0,6 — Cu, Sr; 0,3 — Fe; 0,03 — Mg; 0,003 — Mn, Ti
149-14	Н-отенит, метаотенит	1) 10 $n$ — U; >10 — P; 10 — Al; 6 — Ca; 3 — Si; 1 — Fe; 0,1 — Sr; 0,03 — Mg, Mn; 0,006 — Ti; 0,004 — Cu



**Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения отенитов**

1 — Н-отенил зеленый; 2 — Н-отенил, обр. 149-14; 3 — Н-отенил, обр. 115-8; 4—1,5 сут в вакууме; 5—3 сут на воздухе после вакуума; 6 — синтетический Са-отенил; 7 — Na-отенил; 8 — синтетический Н-отенил (ромбический); 9 — синтетический Н-отенил

1130  $\text{см}^{-1}$ ). Положение и характер полос поглощения в области валентных колебаний воды (3000—3700  $\text{см}^{-1}$ ) соответствуют Na-отенилу (рис. 3). В области деформационных колебаний (1500—1800  $\text{см}^{-1}$ ) не обнаружено полос, характеризующих колебания иона оксония, зафиксированного в синтетическом водородном отениле [5]. Как и в ромбической разновидности Н-отенила, наблюдаются 2 узкие полосы с четкими максимумами 1625 и 1645  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о строгих позициях водных группировок в структуре. Но положение полос, а также соотношение их интенсивностей в области валентных колебаний не идентичны у данного образца и ромбического водородного отенила.

Спектр обр. 115-8, выдержанного в вакууме, где происходит частичное обезвоживание, резко отличается от спектра исходного вещества. Дегидратация вызывает изменение соотношения интенсивностей полос колебаний водных группировок, ослабление водородных связей, нарушение симметрии тетраэдров  $\text{PO}_4$  и уранильных групп. После регидратации на воздухе восстанавливается структура исходного вещества.

При изучении синтетических фосфатов уранила подобные преобразования в ИК спектре наблюдались для водородных соединений, тогда как для отенила и Na-отенила они менее резки. Очевидно, обр. 115-8 является смесью Са- и Na- и Н-отенила.

Таким образом, изучение природных водородных отенитов показало, что в отдельных случаях свойства их близки к свойствам синтетических

минералов (параметры кристаллических решеток, кривая нагревания, ИКС), в других случаях свойства изученных Н-отенитов (например, показатели преломления) отличаются от аналогичных свойств как искусственных аналогов, так и природных, изученных в других районах. Это объясняется тем, что свойства водородных и других отенитов часто зависят от содержания в них воды. Кроме того, как правило, в природе встречается смесь различных разновидностей отенитов, что затрудняет их изучение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Леонова Е. Н.* Синтез вторичных фосфатов и арсенатов урана.— Тр. ИГЕМ, 1958, вып. 30.
2. *Черников А. А.* Водородный отенит. Новые данные о минералах урана СССР.— Тр. III Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. М.: Атомиздат, 1958.
3. *Fron del C.*— Amer. Mineral., 1951, v. 36.
4. *Ross V.*— Amer. Mineral., 1955, v. 40, N 9—10.
5. *Мороз И. Х., Валуева А. А.* и др. Кристаллохимия урановых слюдок.— Геохимия, 1973, № 2.
6. *Ершова К. С., Каширцева М. Ф.* и др. Новые данные о некоторых свойствах натроотенитов.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, 1969, вып. 19.
7. *Амбарцумян Ц. Л.* и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. Госатомиздат, 1961.
8. *Белова Л. Н.* Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. Недра, 1975.
9. *Weiss A., Harte K., Hofmann U.* Zur Kenntnis von Mono-hydrogen-uranilphosphat  $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Mono-hydrogen-uranilarsenat  $\text{HUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .— Z. Naturforsch., 1957, Bd. 12, N 11.
10. *Schulte E.* Zur Kenntnis der Uranglimmer.— Neues Jahr. für Mineral., 1965, B. 8.

Е. С. ЛЕВШИН, Н. А. БУЛЬЕНКОВ, Х. И. МАКЕЕВ

### ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КОРУНДА, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

При выращивании монокристаллов методом Чохральского равновесные гранные формы, соответствующие свободному росту, не развиваются. Внешняя форма кристаллов определяется симметрией кристаллообразующей среды. При стационарном процессе выращивания кристаллов этим методом симметрия кристаллообразующей среды — цилиндр, при нестационарном — конус, а в каждом конкретном случае эти формы корректируются тепловыми, кинематическими и другими условиями среды выращивания.

Однако на этих вынужденных для кристаллов формах, в их морфологии все-таки наблюдается проявление равновесных гранных и реберных форм. Повторяющийся и закономерный характер проявления кристаллографических форм обусловлен, очевидно, их активной ролью в формировании кристалла в данных условиях. Поэтому изучение морфологии вынужденных форм кристаллов с учетом конкретных условий выращивания имеет первостепенное значение для понимания внутренней морфологии кристаллов, процессов его роста, в частности для установления плоскостей и направлений активно участвующих в образовании кристалла в данных условиях. Разумеется, все это необходимо для совершенствования условий выращивания.