

© Почетный член Г. А. СИДОРЕНКО,* д. чл. Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,** д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,***
Н. И. ЧИСТЯКОВА,* А. В. БАРИНОВА****

УМОХОИТ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

G. A. SIDORENKO, R. K. RASTSVETAEVA, N. V. CHUKANOV,
N. I. CHISTYAKOVA, A. V. BARINOVA. UMOHOITE: NEW DATA ON ITS MINERALOGY
AND CRYSTAL-CHEMISTRY

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС),
109017, Москва, Старомонетный пер., 31

** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

*** Институт Проблем химической физики ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка

**** Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

Umohoite is the typomorphous mineral quite typical for the initial stage of oxidation of endogene uranium ores. Its chemical composition isn't constant and differs from its accepted idealized formula $UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ by the general deficit of uranium, together with presence among cations of the 4-valent U and some additional elements (Na and others). These peculiarities of the umohoite composition are considered from the point of new data on its crystal structure. The common formula $(UO_2)_{1-x}[MoO_4H_2O]Na_{2x}(H_2O)_{1-2x}$ is proposed for its Na-bearing variety. Possible ways of the U^{4+} setting in umohoite are under discussion. Crystal structure of the Na-rich umohoite may be stabilized by the negative charge of uranyl-molybdate layer which appears due to vacancies in the U sites. Probably for these reasons Na-rich varieties of umohoite form more perfect crystals than the Na-poor ones.

С первого описания умохоита из Мерисвел (Kerr, 1951) за минералом закрепилась кристаллохимическая формула $UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, где уран и молибден шестивалентны. Первое рентгенографическое исследование этого образца, выполненное Г. Брофи и П. Керром (Worphy, Kerr, 1953) на порошковом образце, сопровождается формулой $UO_2MoO_4 \cdot H_2O$ и характеризует размеры гексагональной элементарной ячейки как $a_0 = 8.597 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.453 \text{ \AA}$. Повторное исследование умохоита из Мерисвел (Kamhi, 1959) уточняет симметрию и метрику: ромбическая сингония, пр. гр. $Pb2_1m$ или $Pbm2$, или $Pbmm$, $a_0 = 6.32$, $b_0 = 7.48$, $c_0 = 12.4$. При этом отмечается, что при максимальной гидратации ($4H_2O$) параметр c_0 увеличивается до 14—17 \AA . Впоследствии оказалось, что умохоит не столь уж редкий минерал. В частности, описана его находка в шт. Вайоминг, США (Coleman, Appleman, 1957) с моноклинной ячейкой, определенной по микрокристаллам, но без химического анализа (формула дана по аналогии с первым описанием). В 1959 г. появляется описание тонкозернистого умохоита из шт. Аризона (Hamilton, Kerr, 1959). Низкое качество дифракционной картины этого образца послужило основанием для насыщения минерала этиленгликолем. При этом авторами обнаружены три модификации, различающиеся насыщенностью и характеризующиеся после насыщения межплоскостными расстояниями $d(001)$ (1) 16.83, (2) 18.99 и (3) 21.53 \AA при 12 порядках базальных рефлексов; «насыщенное» этиленгликолем состояние умохоита авторы рассматривают как эквивалентное состоянию максимальной гидратированности.

Далее следуют находки умохоита в Казахстане (Скворцова и др., 1961), на Дальнем Востоке СССР (Жигач, 1974), в Шинколобве, Заир (Piret, Deliens, 1976). Опубликованные характеристики умохоита различных месторождений приведены в табл. 1. Обращают на себя внимание следующие факторы: 1) как правило, умохоит дисперсен; в лучшем случае удается наблюдать микрокристаллиты, однако его порошковые дифракционные картины диагностичны; 2) только в Южном Казахстане (месторождение Кызылсай) обнаружены монокристаллы умохоита, по своим размерам и совершенству пригодные для структурных исследований; 3) количество и возможность выделения мономинеральной фракции именно этого образца позволили провести его полный химический анализ (Скворцова и др., 1961); 4) хорошо морфологически выраженные монокристаллы кызылсайского умохоита послужили

объектом целого ряда структурных исследований (Макаров, Аникина, 1961; Сержкин и др., 1977; Расцветаева и др., 2000; Krivovichev et al., 2000). И во всех исследованиях за исходную принималась кристаллохимическая формула умохоита $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Однако еще в 1957 г. Р. Коулман и Д. Эпплман (Coleman, Appleman, 1957) подвергли эту формулу сомнению, отмечая, что «... 1) умохоит встречается в частично окисленных рудах, когда типичных вторичных минералов урана еще нет, 2) умохоит — темный, 3) умохоит окисляется в желтый ураномолибдат. Поэтому, вероятно, или уран, или молибден, или оба находятся в состоянии окисления менее шестивалентного». Возможный U^{4+} в умохоите — уже усложнение кристаллохимической формулы минерала. Однако этот факт не был принят во внимание при утверждении минерала.

При изучении умохоита Кызылсайского месторождения Южного Казахстана (Скворцова и др., 1961) методами аналитической химии были оценены содержания U^{4+}O_2 , UO_3 и MoO_3 и установлено соотношение $\text{U}^{4+}\text{O}_2 : \text{U}^{6+}\text{O}_3 \approx 1 : 10$. Учитывая методические трудности определения U^{4+} в присутствии второго элемента переменной валентности (Mo), списав появление U^{4+} на огрехи традиционной химии и пересчитав результаты анализа на сумму UO_3 , MoO_3 и H_2O , равную 100 %, авторы дали для кызылсайского умохоита кристаллохимическую формулу $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, без акцентов на соотношение U : Mo и возможном присутствии U^{4+} .

Однако пересчет приведенных в указанной статье результатов химического анализа на кристаллохимическую формулу даже без учета примесных компонентов (см. ниже) приводит к неожиданным результатам, а именно:

- по первому анализу $\text{U}_{0.08}^{4+}\text{U}_{0.76}^{6+}\text{O}_{1.44}(\text{MoO}_4) \cdot 1.87\text{H}_2\text{O}$,
- по второму анализу $\text{U}_{0.06}^{4+}\text{U}_{0.79}^{6+}\text{O}_{1.49}(\text{MoO}_4) \cdot 1.77\text{H}_2\text{O}$,
- соотношение U : Mo < 1.

Позже В. Н. Сержкин с соавторами (1977) при рентгенографическом изучении умохоита, определив параметры триклинной элементарной ячейки (табл. 1), отметили, что минерал не изоструктурен с синтетическими фазами α - и β - $\text{UMoO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и что «образцы умохоита из различных месторождений отличаются по степени гидратации и содержанию четырехвалентного урана, которые не учтены в общепринятой формуле минерала... Возможно... отсутствие структурной аналогии между умохоитом и соединениями α - и β - $\text{UO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объясняется тем, что в умохоите часть U и Mo находится в восстановленной форме U^{IV} , Mo^{V} и U^{IV} ».

Первый опыт решения кристаллической структуры предпринят Е. С. Макаровым и Л. И. Аникиной (1963). Однако признать удачным этот опыт нельзя в силу высокого значения R-фактора, странных для урана и молибдена координационных полиэдров с к. ч. 8 и неудовлетворительных значений межатомных расстояний, что отмечали и сами авторы публикации. На монокристаллах умохоита этого же месторождения проведены структурные исследования С. В. Кривовичевым и П. К. Бернсом (Krivovichev, Burns, 2000) (рис. 1) и одновременно Р. К. Расцветаевой с соавторами (2000). Согласно предложенным моделям, в структуре умохоита присутствуют электронейтральные уранил-молибдатные слои $[\text{UO}_2\text{MoO}_4\text{H}_2\text{O}]$ (рис. 2, 3) и отсутствуют межслоевые катионы. Как следствие, межслоевые взаимодействия должны быть слабыми, что, однако, не препятствует образованию достаточно совершенных и относительно крупных монокристаллов умохоита (до нескольких мм). Возможно, ключ к пониманию этого несоответствия дает оставшийся без должного внимания факт, отмеченный в статье К. В. Скворцовой с соавторами (1961) при первом описании кызылсайского умохоита, а именно (на стр. 57): «Существенной особенностью химического состава исследуемого умохоита является значительное содержание Na_2O ; оно превышает количество Na_2O , которое связано в алюмосиликатах, загрязняющих отобраный минерал». Но этот факт не был учтен при решении структуры. Следует отметить, что и ранее в умохоите обнаруживались катионы, дополнительные к урану и молибдену. Так, П. Пире и М. Дельен (Piget, Deliens, 1976) обнаруживают в Шинколобве (Заир) разноокрашенный умохоит: от темно-зе-

Таблица 1

Характеристика умохойтов различных месторождений
Characteristic of umohoites from different ore deposits

№ п/п	Месторождение*	Формула	Сингония, пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						«Примесные» элементы	Автор, год	Пояснение
				a	b	c	α	β	γ			
1	Мерисвелл, Юта (Marysvell, Utah)	$UO_2MoO_4 \cdot 4H_2O$	Ромбическая, $Pb2_1m, Pbm2_1, Pbmm$	6.32	7.48	$\frac{12.4}{14.5-17.0}$	—	—	—	Химический анализ отсутствует	S. R. Kamhi, 1959	Химический анализ отсутствует «Uranium powder»
		$UO_2MoO_4 \cdot H_2O$	Гексагональная	8.597		14.453	—	—	—		G. P. Brophy, P. F. Kerr, 1953	
2	Вайоминг (Lucky Mc Mine)	$UO_2MoO_4 \cdot H_2O$ (?)	Моноклинная, $P2_1/m$	14.30	7.50	6.38	—	99°05'	—	Химический анализ отсутствует	R. G. Coleman, D. E. Appleman, 1957	По монокристал. (микро)
3	Камерун, Ари-зона	Нет	Нет	Данных по эл. ячейки нет, только $d/n-l$. Рефлексы дифрактограммы с 001						Присутствует П	P. K. Hamilton, P. F. Kerr, 1959	Тонкозернистый материал
4	Кызылсай (Ю. Казахстан)	$UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Моноклинная	14.17	7.33	6.41	—	98°41'	—	U^{4+}, Na	Скворцова и др. Макаров, Аникина, 1963	Монокристаллы
		$[UMoO_6(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	—"/ $P2_1/c$	6.32	7.50	57.8	—	94°	—			
		$UMoO_{6-x} \cdot 4H_2O$	Триклинная/ $P1$	6.402	7.489	14.60	85°19'	96°20'		U^{4+}	Серезжин и др., 1977	»
		$[UMoO_6H_2O] \cdot H_2O$	—"/ $P1$	6.372	7.535	14.69	97.1°	85.9°	90.07°	U^{4+}, Na	Расцветаева и др., 2000	»
«Молибден-урановое»		$[(UO_2)MoO_4(H_2O)] \cdot H_2O$	Триклинная, $P1$	6.3748	7.5287	14.623	82.64°	85.95°	89.91°	—	Krivovichev, Burns, 2000	»
		$0.1 Fe_2O_3 \cdot 0.22 CaO \cdot UO_3 \cdot MoO_3 \cdot 3 H_2O$	Ромбическая	6.36	7.49	22.8	—	—	—	Fe, Ca	Белова и др., 1985	Электроннограмма
5	Шинколовбе (Заир)	$MgO \cdot 8 UO_2 \cdot 8 MoO_4 \cdot 18-21 H_2O$	Ромбическая/ $Pb2$ или $Pbmm$	6.35	7.46	28.4	—	—	—	Mg (темно-зеленый до черного)	Piret, Deliens 1976 (1977)	I разновидность
			Ромбическая, Pmb, Pmt	6.37	7.51	33.28	—	—	—			
			Моноклинная, $P2_1, P2_1/m$	6.42	7.54	14.5	—	99.5°	—	Ni — желто-бронзово-коричневый		
6	Дальний Восток (СССР)	—	—	—	—	—	—	—	Жигач, 1974	Кристаллы, доли мм; черные, темные, зеленые до оранжевых и желтого цвета		

Примечание. * Вариации сингонии и межслоевого параметра c указывают на развитие полиморфизма и политипии в группе умохойтов.

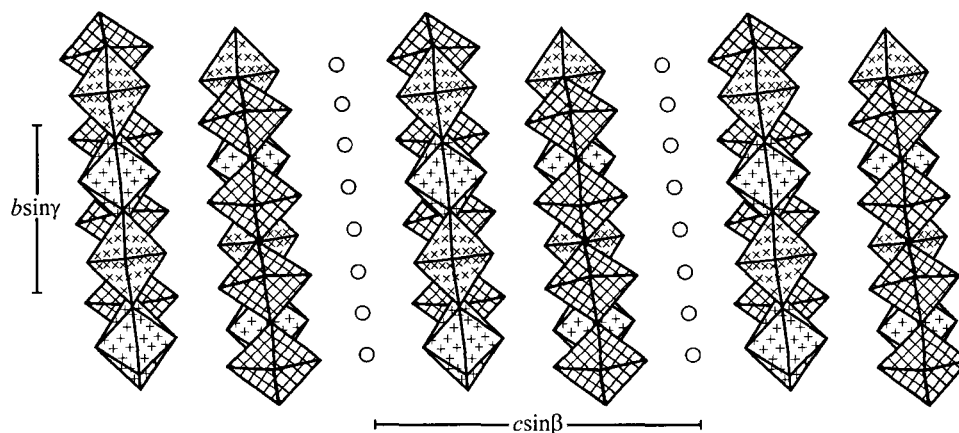


Рис. 1. Структура упорядоченного умохойта ($P\bar{1}$) в проекции на плоскость (100) по данным С. В. Кривовичева (Krivovichev, Burns, 2000).

Fig. 1. Structure of ordered umohoite ($P\bar{1}$), after Krivovichev, Burns, 2000.

леного до черного, содержащий 0.65 % магния; черный с 0.3 % кальция и 0.7 % никеля и желто-бронзовый до коричневого с 1 % никеля. Первые две разновидности имеют ромбическую сингонию, третья — моноклинную. В образцах нет U^{4+} , но найдено 1.41 % Mo_2O_5 . Эти данные позволяют предполагать структурную роль «дополнительных» катионов в умохойте.

Л. Н. Белова с соавторами (1985) описывает результаты микронзондового анализа железосодержащего оранжево-красного умохойта из зоны окисления молибден-уранового месторождения, где он найден вместе с черными и зелеными разновидностями. Оранжево-красный умохойт встречен на глубине 70 м от поверхности. Содержит

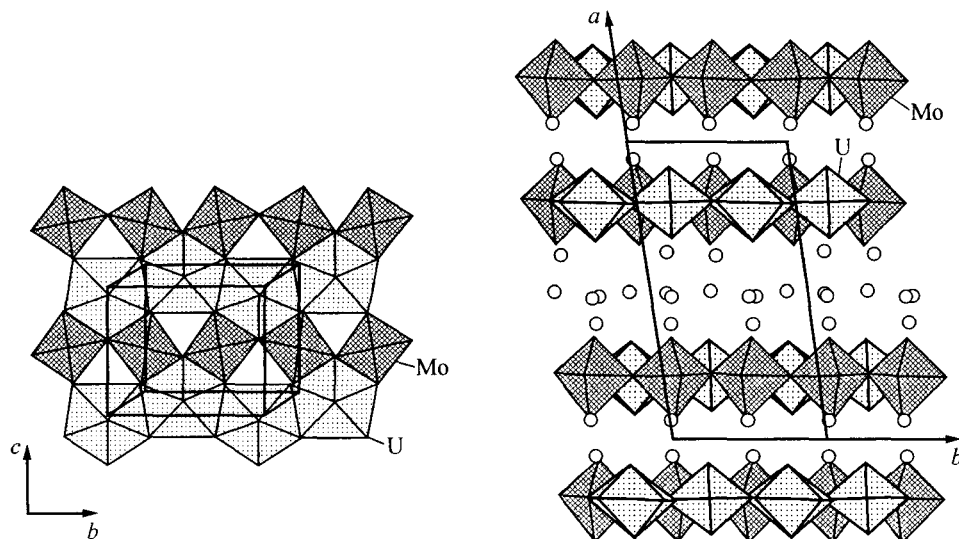


Рис. 2. Фрагмент структуры умохойта — слой из полиэдров U и Mo в проекции на плоскость (100).

Fig. 2. Fragment of umohoite structure — the layer of U and Mo polyhedra in projection on the (100) plane.

Рис. 3. Структура умохойта в проекции на плоскость (001). Кружками показаны молекулы воды.

Fig. 3. Structure of umohoite in projection on the (001) plane. Positions of water are shown by circles.

Таблица 2

Химический состав (мас. %) умохоита из Кызылсай
 Chemical composition of umohoite from Kyzylsai (wt %)

Компо- нент	Анализ						Среднее	Атомное количество
	I	II	III	IV	V	VI		
Na ₂ O	0.39	0.33	1.08	1.10	0.43	0.69	0.67	0.13
UO ₂	57.75	56.07	55.18	56.38	55.71	56.24	56.22	0.90
MoO ₂	30.50	29.86	29.68	29.67	29.14	29.07	29.65	1.00

жание железа в нем до 3.5 % при равномерном распределении в минерале. Анализ позволил авторам для этой разновидности дать формулу $0.1\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.22\text{CaO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Электронограмма привела к ромбической элементарной ячейке ($a_0 = 6.36$, $b_0 = 7.49$, $c_0 = 22.8$ Å). U, Mo и Fe полностью окислены. Отношение U : Mo = 1. Практически одинаковое количество воды в оранжево-красном и черном умохоите исключает зависимость окраски от степени гидратации минерала.

Первое микронзондовое исследование монокристаллов кызылсайского умохоита выполнено Н. И. Чистяковой в ВИМСе, когда по 6 точкам наблюдались вариации содержаний элементов (табл. 2).

Принимая во внимание, что содержание натрия, определяемое в гидратированных фазах методом локального рентгеноспектрального анализа, может занижаться при использовании электронных пучков с высокими плотностями тока, мы провели независимое рентгеноспектральное исследование данного образца с расфокусированным пучком, выполненное на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕ-ВАХ-МВХ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Link AN 10 000 с полупроводниковым (Si-L) детектором (угол отбора 40°; ускоряющее напряжение $V = 15.7$ кВ; ток электронного зонда $I = 1\text{—}1/5$ нА; диаметр пучка варьировался от 5 до 20 мкм); при этом установлено содержание Na₂O от 1.74 до 2.65 %, что соответствует содержанию натрия 0.3—0.5 атомов на формулу (т. е. на одну группу MoO₄).

Очевидно (табл. 2): 1) соотношение атомных количеств урана и молибдена меньше единицы; 2) корреляция содержаний натрия и урана, при этом установленный ранее недостаток урана компенсируется входением в минерал структурного натрия. При постоянном содержании молибдена недостаток урана (до формульного соотношения U : Mo = 1 : 1) должен давать заряд слою, а предположительно «межслоевой» натрий не только компенсирует недостающий заряд, но и усиливает межслоевые связи. Возможно, в случае кызылсайского умохоита именно этот межслоевой катион обеспечивает рост относительно крупных монокристаллов, в то время как ранее описанные умохоиты (Мэривелл, Вайоминг, Аризона) представлены тонкозернистыми образованиями в тесном прорастании с другими минералами.

При решении кристаллической структуры умохоита (Расцветаева и др., 2000) фактически для минерала была принята его идеализированная кристаллохимическая формула $\text{UO}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Предположение о структурной роли U⁴⁺ и Na в умохоите потребовало продолжения его исследований.

В части косвенного подтверждения U⁴⁺ следует отметить уже упомянутое выше изменение цвета умохоита при окислении минерала, что имело своим следствием одну некорректность в публикации о кальций-натриевых ураномолибдатах — калькурмолитах (Скворцова, Копченлова и др., 1969), а именно: в серию из пяти морфологически различных (игольчатых, пластинчатых, чешуйчатых) ярко-желтых по окраске кристалликов включен пластинчатый образец, отличающийся как от четырех других исследованных авторами, так и от кальциевых ураномолибдатов Л. С. Рудницкой (1959) и О. В. Федорова (1963) по значениям диагностических межплоскостных расстояний, но идентифицирующийся по этим значениям с умохо-

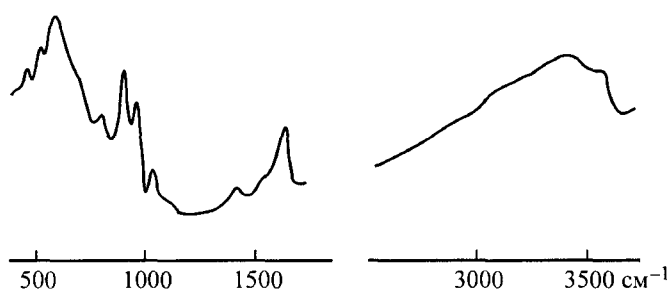


Рис. 4. ИК-спектр разупорядоченного умохоита.

Fig. 4. IR spectrum of disordered umohoite.

итом. Но этот «умохоит» имеет желтый цвет и содержит в своем составе Са и Na. Изменение цвета — следствие окисления входящего в минерал U^{4+} , постепенное развитие по нему калькурмолита как минерала только U^{6+} .

Проведенное нами структурное уточнение заселенности позиций подтверждает пониженное содержание урана во всех четырех независимых позициях структуры, и преимущественно в позиции U(4), что приводит к усложнению формулы умохоита: $(UO_2)_{0.9}[MoO_4H_2O]Na_{0.2}(H_2O)_{0.8}$. Установленные вариации содержания Na и дефицит урана по сравнению с принятой формулой позволяют вывести общую эмпирическую формулу для умохоита $(UO_2)_{1-x}[MoO_4H_2O]Na_{2x}(H_2O)_{1-2x}$. Из кристаллохимических соображений можно предположить, что атомы натрия располагаются между двойными уранил-молибдатными пакетами, замещая молекулу воды. Из десяти найденных нами частично заселенных позиций H_2O наиболее подходящими для размещения натрия могут быть три из них: $H_2O(1)$, $H_2O(2)$ и $H_2O(3)$.

Инфракрасный спектр (рис. 4) подтверждает принадлежность умохоита к водным оксидам: наиболее сильная полоса при 593 см^{-1} относится к валентным колебаниям октаэдра MoO_6 , а полосы аниона MoO_4^{2-} в ИК-спектре отсутствуют. Серия плохо разрешенных полос в интервале $3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$ относится к прочным водородным связям.

Особенностью распространения умохоита является приуроченность его к границе гипогенных и гипергенных руд в зоне неполного окисления. Вследствие этого химические анализы обнаруживают в минерале 2—5 мас.% ($U^{4+}O_2$). Присутствие в умохоите урана в двух различных валентных состояниях, вероятно, и придает ему почти черный цвет. Таким образом, нестехиометричность умохоита, вызванная дефицитом урана, присутствием U^{4+} и вхождением в его структуру атомов натрия, является возможной причиной разупорядоченности его структуры.

Но, как известно по широкому спектру минералов урана, прежде всего вторичных, минералообразующий U^{6+} , как правило, образует ион уранила $[UO_2]^{2+}$, в котором два иона кислорода связаны с ураном теснейшей ковалентной связью и который в силу своих размеров не замещает как изоморфная примесь другие катионы и не замещается какими-либо другими катионами. Вхождение U^{4+} на место U^{6+} должно вести к разрушению иона уранила и к нарушениям в кристаллической структуре минерала. Правда, известны примеры замещения U^{4+} на U^{6+} в процессе окисления первичных минералов U^{4+} . В частности, некоторое количество U^{6+} содержит уранинит — настуран $U^{4+}O_2$, но это искажает кристаллическую структуру оксида, ведет к уменьшению блоков когерентного рассеяния. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что появившийся в оксиде U^{6+} стремится покинуть его структуру, выходя на межблоковые поверхности и образуя уранаты свинца радиогенного происхождения (Дубинчук, Сидоренко, 1979). Структуры силикатов и титанатов U^{4+} — коффинита и браннерита — более терпимы к U^{6+} , однако в этих структурах не выделяются ионы уранила с его ковалентными кислородными связями, а уран U^{4+} явно доминирует.

Факт присутствия U^{4+} в минералах уранила также не является новым. Еще в 1960 г. Г. Лео (Leo, 1960) описал темно-зеленый отенит, содержащий до 4 % $U^{4+}O_2$.

По результатам оптического, рентгенографического, термического и химического анализов им был сделан вывод о структурном характере U^{4+} , который замещает межслоевой кальций. Однако существуют и другие мнения о форме нахождения U^{4+} в минералах U^{6+} . Так, А. А. Черников с соавторами (1977) с помощью электронно-микроскопического и микродифракционного изучения темно-зеленого отенита показали, что U^{4+} находится в форме собственной высокодисперсной рассеянной минерализации — уранинита; «избыток» кальция и фосфора при этом связан со столь же рассеянным апатитом. Авторы связывают появление в уранильной слюдке U^{4+} с восстановительными условиями ее существования. Новые данные о форме нахождения U^{4+} в урановых слюдках опубликовала Л. Н. Белова с соавторами в 1992 г. В публикации приводятся результаты эксперимента по выщелачиванию черных урановых слюдок (отенит, ураноспинит) и показано присутствие в них и фосфатных $(PO_4)^{3-}$, и пиррофосфатных $(P_2O_7)^{4-}$ анионных группировок как реакции на снижение валентности урана, находящегося в уран-анионном слое.

Умохоит, формирующийся еще не в зоне окисления, является, несомненно, минералом U^{6+} и присутствующий в нем U^{4+} может быть как реликтовым элементом, так и продуктом восстановительного процесса. Структурный анализ не может дать заключения о форме вхождения примесных количеств U^{4+} в умохоит. Можно допустить, что небольшое количество ионов U^{4+} занимает позиции в межслоевом промежутке наряду с Na^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Умохоит, являясь сложным оксидом U и Mo, представляет собой уникальное природное образование как индикатор специфической физико-химической среды гипоген-гипергенного типа. Его состав не так прост, как представляет принятая кристаллохимическая формула $UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, а присутствующий U^{4+} , вероятно, не случаен и вместе с другими дополнительными катионами играет не последнюю роль в формировании минерала.

Список литературы

- Белова Л. Н., Горшков А. И., Дойникова О. А. Новые данные о U^{4+} -содержащих слюдках // ДАН РФ. 1992. Т. 325. № 1. С. 139—141.
- Белова Л. Н., Федоров О. В., Любомилова Г. В., Вишнева А. И. Железосодержащий умохоит // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 12. С. 131—135.
- Дубинчук В. Т., Сидоренко Г. А. О месте и форме нахождения шестивалентного урана в природных окислах // Геохимия. 1979. № 12. С. 1850—1858.
- Жигач Л. С. О дисульфидах молибдена и первой находке умохоита на Дальнем Востоке. Минералогия, магматизм и рудогенез Д. Востока, 1974. С. 187—192.
- Макаров Е. С., Аникина Л. И. Кристаллическая структура умохоита $[UMoO_6(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ // Геохимия. 1963. № 1. С. 15—19.
- Расцветова Р. К., Барнинова А. В., Сидоренко Г. А., Пуцаровский Д. Ю. Кристаллическая структура триклинного умохоита $[UMoO_6H_2O] \cdot H_2O$ // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 2. С. 202—205.
- Рудницкая Л. С. Кальциевый молибдат урана. Ядерное горючее и реакторные металлы. 1959. Т. 3. С. 160—161.
- Серезжин В. Н., Великодный Ю. А., Ковба Л. М. Рентгенографическое исследование умохоита // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 5. С. 673—675.
- Скворцова К. В., Копченова Е. В., Сидоренко Г. А., Кузнецова Н. Н., Дара А. Д., Рыбакова Л. И. Кальций-натриевые ураномолибдаты // ЗВМО. 1969. Вып. 6. С. 679—688.
- Скворцова К. В., Копченова Е. В., Силантьева Н. И., Сидоренко Г. А. Об условиях образования умохоита в урано-молибденовых месторождениях СССР // Геология рудных месторождений. 1961. № 5. С. 53—63.
- Федоров О. В. Вторая находка кальциевого молибдата урана в СССР // ЗВМО. 1963. Вып. 4. С. 464—465.
- Федоров О. В. Об умохоите // ЗВМО. 1967. Вып. 1. С. 95.
- Черников А. А., Дубинчук В. Т., Сидоренко Г. А. Условия образования и форма нахождения U^{4+} в темно-зеленом отените. Новые данные о минералах СССР, 1977. С. 209—214.
- Brophy Y. P., Kerr P. F. Hydrous uranium molybdate in Marysvale [Utah] ore // U. S. Atomic Energy Comm. 1953. RME-3046. P. 45—51.

- Coleman R. Y., Appleman D. E. Umohoite from the Lucky Mc. Mine, Wyoming // Amer. Miner. 1957. Vol. 44. N 9—10. P. 657—666.
- Deliens M., Piret P. Description de deux varieties nickelyferes d'umohoite de Shinkolobwe // Ann. Soc. geol. Belg. 1978. T. 100. S. 41—45.
- Hamilton P. K., Kerr P. F. Umohoite from Cameron, Arizona // Amer. Miner. 1959. Vol. 44. N 11—12. P. 1248—1260.
- Kamhi S. R. X-ray study of umoxoite // Amer. Miner. 1959. Vol. 44. N 9—10. P. 920—925.
- Kerr P. F. Naturel black uranium powder // Science. 1951. N 114. P. 91.
- Kerr P. F., Brophy G. P., Dahi H. M., Green Y., Woolard L. E. Marysvale, Utah, Uranium Area // Geol. Soc. Amer. Special Paper. 1957. P. 64.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. I. The structure and formula of umohoite // Canad. Miner. 2000. Vol. 38. P. 717.
- Leo G. W. Autunite from Mt. Spoken, Washington // Amer. Miner. 1960. Vol. 45. N 1. P. 2.
- Piret P., Deliens M. Nouvelles donnees sur une umohoite magnosienne de Shinkolobwe (Region du Shaba Republique du Zaïre // Ann. soc. geol. Belg. 1976. Vol. 99. N 1. P. 205—209.

Поступила в редакцию
14 октября 2002 г.

УДК 548.54 : 548.527

ЗВМО, № 3, 2003 г.
Zapiski VMO, N 3, 2003

© Д. чл. А. И. ГЛАЗОВ, Н. В. ЕЖАК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РОСТА КРИСТАЛЛА АЛМАЗА ПО ЕГО ВНУТРЕННЕЙ МОРФОЛОГИИ

A. I. GLAZOV, N. V. EZHAK. DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF GROWTH OF THE DIAMOND CRYSTAL BY ITS INNER MORPHOLOGY

Санкт-Петербургский горный институт, 199026, Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

UV-irradiation of plane cross-section of a colorless diamond crystal shows its zonal and sectorial structure. Analysis of the form of boundary between growth sectors corresponding to the cube and octahedron faces allows to plot the graph of their changing relative growth rates. Luminescence spectra provide information on the nature and distribution of impurities which capturing influence an observed change of the crystal habit. Thus, the investigation of some aspects of internal structure of crystals reveals the physical-chemical history of their formation.

Относительные скорости роста разных граней природных кристаллов чаще всего изменяются случайным образом. Тем не менее известны случаи стационарного роста, когда кристалл увеличивается в объеме гомотетично. При этом границы между пирамидами роста являются плоскостями, а между соответствующими секторами в плоских срезах — прямыми. При определенных условиях относительные скорости роста граней разных простых форм могут меняться линейно (Хонигман, 1961). Известно также (Глазов, 1985), что траектория ребра между гранями, одна из которых движется с постоянным ускорением относительно другой, представляет собой параболу. Последняя может быть описана уравнением вида $y = ax^2 + bx + c$. В настоящей работе анализируется проявление этого частного случая кинетики роста на примере плоского среза кристалла алмаза, обсуждается информативность такого анализа, а также возможная причина наблюдаемого явления.

В плоском срезе, ориентированном почти точно по плоскости (110) (рис. 1), представлены пирамиды нарастания граней октаэдра {111} и куба {100}. Граница между секторами не является прямолинейной, следовательно относительные скорости нормального перемещения граней куба и октаэдра в процессе роста изменялись. В окончательном огранении кристалла форма {100} полностью исчезает. Лемблейном еще в 1948 г. было показано, что выпуклость границы между секторами