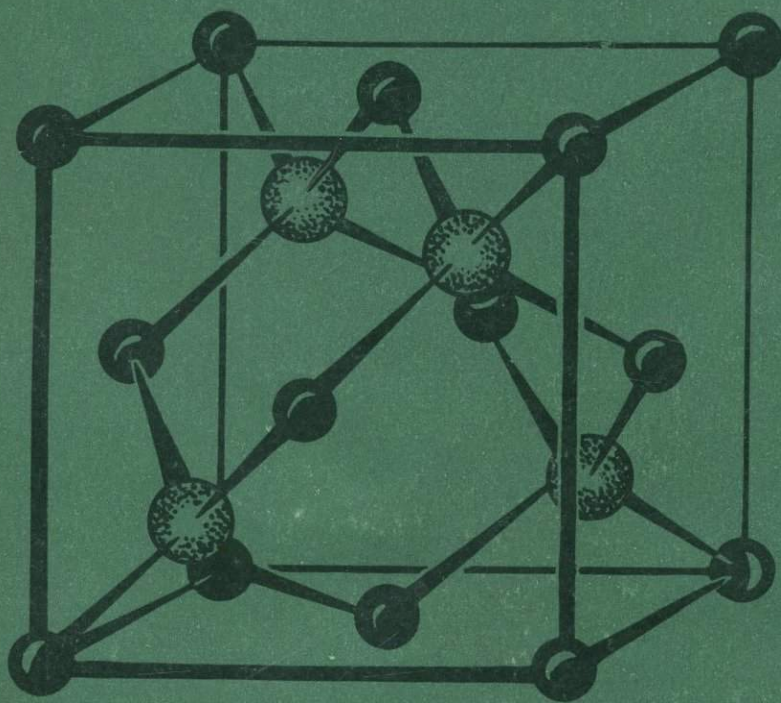


**КОНСТИТУЦИЯ
И СВОЙСТВА
МИНЕРАЛОВ**

5

1971



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

549:552

КОНСТИТУЦИЯ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

5

Республиканский межведомственный сборник



В сборнике освещены различные вопросы теоретической, экспериментальной и генетической минералогии. Рассматривается связь магнитных, термодинамических свойств минералов с их структурными особенностями и химическим составом. Большое внимание уделено дальнейшему изучению кристаллической структуры роговой обманки, микротвердости и упругим свойствам минералов, морфологии и составу породообразующих и аксессуарных минералов. Представлены такие работы по спектроскопии минералов: люминесценция алмазов и редких земель в кальцитах, спектроскопическое изучение сульфидной серы в каркасных алюмосиликатах.

Рассчитан на широкий круг минералогов, кристаллографов и петрографов.

Редакционная коллегия:

академик АН УССР *Е. К. Лазаренко*, кандидаты геол.-мин. наук *В. Т. Латыш*, *Б. М. Мицкевич*, *А. Н. Платонов* (секретарь), член-корр. АН УССР *А. С. Поваренных* (ответственный редактор)

Редакция геологической литературы
Зав. редакцией *З. Г. Овчарова*

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов АН УССР и редакционной коллегии

Редакторы *Р. И. Бычкова* и *Т. З. Сардак*. Художественный редактор *Р. К. Пахолок*. Оформление художника *Ю. И. Доброва*. Технические редакторы *И. Е. Немченко*, *А. М. Капустина*. Корректор *В. С. Дворкина*.

Сдано в набор 15. II 1971 г. Подписано к печати 3. VI 1971 г. БФ 05479. Зак. № 616. Изд. № 203. Тираж 1000. Бумага № 2, 70×108^{1/16}. Усл. печ. листов 12,6. Учетно-изд. листов 12,86. Цена 1 руб. 29 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.
Областная книжная типография Львовского областного управления по печати, Львов, Стефаника, 11.

СТРУКТУРА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Mg—Fe²⁺
В РОГОВОЙ ОБМАНКЕ ИЗ ГНЕЙСОВ р. РОСИ
(УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

А. Л. ЛИТВИН, Л. Н. ЕГОРОВА, В. Е. ТЕПИКИН
(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Уточнение структуры производилось для роговой обманки, выделенной из биотит-амфибол-плагиоклазовых гнейсов, встреченных в районе с. Яблуньки на левом берегу р. Роси (в 12 км от г. Корсунь-Шевченковского выше по течению). Гнейсы представляют собой небольшое обнажение на берегу реки, расположенное вблизи контакта с гранитами рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона. Состоят они из плагиоклаза № 30—33 (около 60—70%), роговой обманки (20—25%), биотита (5—7%), кварца (5—10%).

Таблица 1
Химический состав, кристаллохимические формулы
и оптические свойства роговой обманки

Состав	Вес. %		Атомы	Число атомов	
	1	2		1	2
SiO ₂	45,78	45,33	Si	6,79	6,82
TiO ₂	0,78	0,96	Ti	0,09	0,11
Al ₂ O ₃	8,23	7,57	Al	1,12	1,07
Fe ₂ O ₃	2,99	3,95	Fe ²⁺	2,00	2,04
FeO	16,12	16,22	Mn	0,06	0,06
MnO	0,44	0,49	Mg	2,28	2,18
MgO	10,44	9,17	Fe ³⁺	0,34	0,45
CaO	11,77	11,99	Al	0,32	0,27
Na ₂ O	0,79	0,93	Ca	1,87	1,93
K ₂ O	0,64	0,92	Na	0,13	0,07
SO ₃	—	0,18	K	0,11	0,09
P ₂ O ₅	0,11	0,14	Na	0,10	0,07
H ₂ O ⁻	0,06	0,06	O	21,62	21,74
H ₂ O ⁺	2,02	1,99	OH	2,01	2,00
Сумма	100,17	100,41			
d	3,25	3,25			
Ng	1,678	1,678			
Np	1,663	1,663			
Ng — Np	0,015	0,015			

1 — аналитик А. А. Стещенко; 2 — аналитик Е. В. Романишина.

Химические анализы амфибола, выполненные для двух проб одного и того же образца (обр. 221/89 р), приведены в табл. 1. Они весьма близки между собой, и расхождения в отдельных значениях окислов скорее отображают аналитическую погрешность, чем действительные колебания состава. Пересчет анализов выполнен на 13 катионов октаэдрической и тетраэдрической координации.

Параметры элементарной ячейки определены монокристалльным методом для 10 отдельных зерен минерала на дифрактометре по методике, описанной в [7].

Для пространственной группы $C2/m$:

$$a = 9,883 \pm 0,003; \quad b = 18,126 \pm 0,005; \quad c = 5,319 \pm 0,003; \quad \beta = 104^\circ 56' \pm 5';$$

$$a \sin \beta = 9,549 \pm 0,002; \quad c \sin \beta = 5,139 \pm 0,002; \quad V = 920,5 \pm 0,5 \text{ \AA}^3.$$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения набора отражений был взят спайный осколок минерала изометрических очертаний с длиной ребра $\approx 0,2$ мм. Съемка велась на молибденовом $K\alpha$ -излучении в камере КФОР-4. Были сняты слоевые линии $hk0$, $hk1$, $hk2$ и $hk3$ и для приведения к общей шкале

Таблица 2

Изменение R с распределением катионов по позициям $M_1 + M_3$ и M_2

$M_1 + M_3$		M_2		R
Mg	Fe	Mg	Fe	
3,4	2,6	1,6	2,4	13,90
3,3	2,7	1,7	2,3	13,42
3,2	2,8	1,8	2,2	13,00
3,1	2,9	1,9	2,1	12,60
3,0	3,0	2,0	2,0	12,29
2,9	3,1	2,1	1,9	12,07
2,8	3,2	2,2	1,8	11,91
2,7	3,3	2,3	1,7	11,81
2,6	3,4	2,4	1,6	11,90

Таблица 3

Изменение R с распределением катионов в позициях M_1 и M_3

M_1		M_3		R
Fe	Mg	Fe	Mg	
2,35	1,65	0,95	1,05	12,24
2,30	1,70	1,00	1,00	12,06
2,25	1,75	1,05	0,95	11,93
2,20	1,80	1,10	0,90	11,84
2,15	1,85	1,15	0,85	11,82
2,10	1,90	1,20	0,80	11,89
2,05	1,95	1,25	0,75	11,92

слоевая $h0l$ ($\sin \Theta / \lambda_{\text{макс}} = 1,1$). Всего зарегистрировано 927 ненулевых отражений, оценка интенсивностей которых производилась по маркам почернения, снятых с одного из отражений этого же зерна.

Таблица 4

Координаты атомов в структуре роговой обманки

Атом	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
O_1	$0,1084 \pm 0,0006$	$0,0887 \pm 0,0003$	$0,2137 \pm 0,0017$	$0,74 \pm 0,09$
O_2	$0,1194 \pm 0,0006$	$0,1734 \pm 0,0003$	$0,7290 \pm 0,0016$	$0,43 \pm 0,07$
O_3 /OH/	$0,1112 \pm 0,0008$	0	$0,7156 \pm 0,0024$	$0,76 \pm 0,12$
O_4	$0,3667 \pm 0,0006$	$0,2487 \pm 0,0003$	$0,7951 \pm 0,0017$	$0,63 \pm 0,08$
O_5	$0,3482 \pm 0,0007$	$0,1363 \pm 0,0003$	$0,1026 \pm 0,0018$	$0,99 \pm 0,09$
O_6	$0,3413 \pm 0,0006$	$0,1179 \pm 0,0003$	$0,5995 \pm 0,0017$	$0,78 \pm 0,08$
O_7	$0,3343 \pm 0,0009$	0	$0,2962 \pm 0,0024$	$0,92 \pm 0,12$
Si_1	$0,2801 \pm 0,0002$	$0,0849 \pm 0,0001$	$0,2997 \pm 0,0007$	$0,65 \pm 0,03$
Si_2	$0,2904 \pm 0,0002$	$0,1719 \pm 0,0001$	$0,8075 \pm 0,0007$	$0,70 \pm 0,03$
M_1	0	$0,0887 \pm 0,0001$	0,5	$0,72 \pm 0,03$
M_2	0	$0,1780 \pm 0,0001$	0	$0,71 \pm 0,03$
M_3	0	0	0	$0,51 \pm 0,04$
M_4	0	$0,2794 \pm 0,0001$	0,5	$0,90 \pm 0,03$
A	0	0,5	0	$4,0 \pm 0,8$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Уточнение структуры роговой обманки велось по программе [5, 6]. В качестве исходных были приняты координаты атомов в структуре актинолита [20]. Эти значения использовались для построения синтезов электронной плотности и предварительного уточнения координат атомов [1].

Значения атомных амплитуд для полностью ионизированных атомов взяты из Международных таблиц и исправлены с учетом аномальной дисперсии.

После приведения к абсолютной шкале и уточнения температурного фактора R -фактор = 15,4%. При этом распределение октаэдрических катионов по позициям M_1 , M_2 , M_3 принималось статистически одинаковым, в M_4 помещался Ca и Na, а избыток Na вместе с K отнесен к позиции A. Реальность существования рассеивающего вещества в этой позиции подтверждена наличием максимума на синтезах электронной плоскости, который не исчезает и при разностных синтезах, когда проверялось влияние обрыва ряда Фурье для тяжелых атомов.

Уточнение методом наименьших квадратов координат атомов снизило R до 12,3%. На этой стадии было проверено влияние распределения октаэдрических катионов на R -фактор. По атомным амплитудам они были объединены в две группы: Mg, Al и Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn.

В соответствии с работами [11, 12] можно было считать, что позиции M_1 и M_3 характеризуются одинаковым соотношением катионов Mg и Fe, отличающимся от соотношения их в позиции M_2 .

Из табл. 2 видно, что минимальное значение $R=11,84\%$ ($B_{общ} = -0,7$) достигается при отношении Mg : Fe в позиции $M_2=1,35$, причем изменение степени распределения в условиях преобладания Fe над Mg в позиции M_2 влияет на R -фактор в большей степени, чем при преобладании Mg над Fe в этой же позиции.

Проверка существенности разного распределения Mg и Fe в позициях M_1 и M_3 (табл. 3) показала, что практически его можно считать

Таблица 5
Межатомные расстояния в структуре роговой обманки

Атом	Расстояние, Å	Атом	Расстояние, Å
Si ₁ -O ₁	1,64 ₀	M ₁ -O ₁	2,07 ₅
Si ₁ -O ₅	1,66 ₈	M ₁ -O ₁	2,11 ₇
Si ₁ -O ₆	1,66 ₃	M ₁ -O ₃	2,11 ₃
Si ₁ -O ₇	1,63 ₂	Среднее	2,10 ₂
Среднее	1,65 ₁	M ₂ -O ₁	2,10 ₂
Si ₂ -O ₂	1,63 ₃	M ₂ -O ₂	2,08 ₈
Si ₂ -O ₄	1,59 ₂	M ₂ -O ₄	1,98 ₇
Si ₂ -O ₅	1,65 ₅	Среднее	2,05 ₀
Si ₂ -O ₆	1,64 ₉	M ₃ -O ₁	2,09 ₀
Среднее	1,63 ₂	M ₃ -O ₃	2,08 ₆
Si ₁ тетраэдр		Среднее	2,09 ₄
O ₁ -O ₅	2,72 ₅	M ₄ -O ₂	2,41
O ₁ -O ₆	2,71 ₀	M ₄ -O ₄	2,34 ⁰
O ₁ -O ₇	2,69 ₅	M ₄ -O ₆	2,57 ⁵
O ₅ -O ₆	2,67 ⁸	M ₄ -O ₅	2,72 ²
O ₅ -O ₇	2,69 ₄	Среднее из 8	2,51 ₅
O ₆ -O ₇	2,66 ₇	Среднее из 6	2,44 ₆
Среднее	2,69 ₅	A-O ₅	3,01 ₃
Si ₂ тетраэдр		A-O ₆	3,13 ₆
O ₂ -O ₄	2,74 ₁	A-O ₇	2,54 ₇
O ₂ -O ₅	2,68 ₁	M ₁ -M ₁	3,22 ₂
O ₂ -O ₆	2,66 ₀	M ₁ -M ₂	3,11 ₀
O ₄ -O ₅	2,64 ₇	M ₁ -M ₃	3,10 ₈
O ₄ -O ₆	2,57 ₄	M ₁ -M ₄	3,45 ₃
O ₅ -O ₆	2,68 ₀	M ₂ -M ₃	3,22 ₆
Среднее	2,56 ₄	M ₂ -M ₄	3,23 ₁
Si ₁ -Si ₂	3,10 ₄		
Si ₁ -Si ₇ (c Z-1)	3,07 ₉		
Si ₁ -Si ₂ (c-Y)	3,07 ₀		

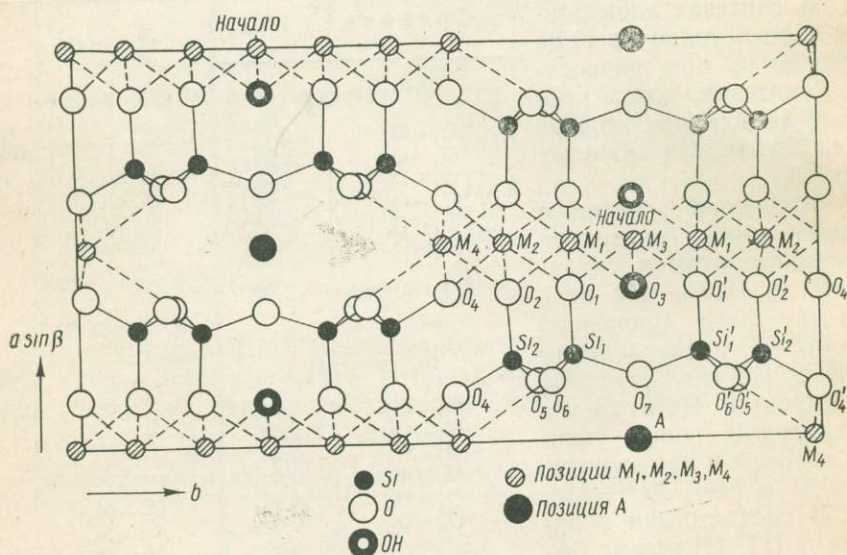
одинаковым. Эти данные по распределению атомов в октаэдрических позициях были положены в основу дальнейшего уточнения параметров структуры методом наименьших квадратов. В результате R-фактор снизился с 11,8 до 10%. Параметры структуры и погрешности их определения приведены в табл. 4, значения межатомных расстояний — в табл. 5, а некоторых углов — в табл. 6.

Таблица 6
Валентные углы в структуре роговой обманки

Si_1-O-Si_2		$O_5-Si_1-O_7$	109°25'
$Si_1-O_5-Si_2 (-z)$	135°48'	Среднее	109°27'
$Si_1-O_6-Si_2$	138°59'	$O-Si_2-O$	
$Si_1-O_7-Si_2$	141°14'	$O_4-Si_2-O_2$	116°22'
$O-Si_1-O$		$O_5-Si_2-O_2$	109°15'
$O_5-Si_1-O_1$	110°55'	$O_6-Si_2-O_2$	108°16'
$O_7-Si_1-O_1$	110°55'	$O_5-Si_2-O_6$	108°17'
$O_6-Si_1-O_1$	110°15'	$O_6-Si_2-O_4$	105°09'
$O_7-Si_1-O_6$	108°05'	$O_4-Si_2-O_5$	109°10'
$O_6-Si_1-O_5$	107°09'	Среднее	109°26'

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура тремолита была расшифрована Уорреном [18], который в дальнейшем показал [19], что актинолит и роговая обманка имеют одинаковый общий план строения (см. рисунок).



Проекция структуры роговой обманки на плоскость 001.

Новые структурные исследования кальциевых амфиболов были предприняты в 50-х годах Зуссманом [20, 21] и Херичем с соавторами [13—16]. Общий недостаток этих работ — то, что все они были выполнены методом двумерного синтеза электронной плотности на плоскость 001. Это исключило возможность экспериментального установления координаты Z атомов и привело к некоторой неточности в ее определении, а в связи с этим и в определении размеров, формы и характера сочленения конфигурационных полиэдров.

Трехмерное уточнение структуры грюнерита [10], куммингтонита [9, 11] и глаукофана [17] показало, во-первых, что природные амфиболы

относятся к образованиям с различной степенью упорядоченности октаэдрических катионов по структурным позициям M_1 , M_2 , M_3 и M_4 (последнее — для грюнерит-куммингтонитовой серии) и, во-вторых, что координаты Z атомов кремния и кислорода существенно отличаются от таковых для кальциевых амфиболов, полученных расчетным методом.

Принимая во внимание изложенное, было предпринято трехмерное уточнение структуры ряда кальциевых амфиболов различного состава и генезиса. Настоящая работа — первая из этой серии.

Из приведенных данных о координатах атомов в структуре нашей роговой обманки (табл. 4) и сравнения их с данными в работах Зуссмана и Херича можно сделать следующие заключения.

Координаты X и Y атомов не претерпели существенных изменений, и сделанные для них ранее определения в двумерных синтезах достаточно точны. Z координаты для атомов O_1 , O_5 , O_7 , Si_1 и Si_2 оказались меньше, для атомов O_3 и O_6 больше, чем у актинолита по Зуссману, и только атомов O_2 и O_4 почти не изменились.

Конфигурационно это привело к тому, что в пакетах кремнекислородных тетраэдров соседние в направлении $a \sin \beta$ атомы O'_5-O_6 и O'_6-O_5 оказались не друг над другом, как это вытекало из предыдущих данных (13, 20), а почти в промежутках между этими атомами (O_5 между $O'_6-O'_5$ и O'_5 между O_5-O_6).

Отклонение конфигурации шестичленного кольца кислорода в лентах от гексагонального мотива к дитригональному, обусловленному различием координаты Y , у кислородов O_5 и O_6 приблизительно такое же, как это рисовалось ранее.

В отношении характера упаковки кремнекислородных лент наш образец оказался близким к глаукофану [17], хотя дитригональность звеньев у него значительно выше, чем у последнего.

Вторая существенная особенность структуры роговой обманки — характер распределения катионов в октаэдрических позициях. Как уже отмечалось, можно было ожидать, что распределение их различное у амфиболов из разных зон метаморфизма. По амфибол-полевошпатовому термометру Л. Л. Перчука [4] температура метаморфизма пород из района р. Роси составляет около $400-500^\circ$. Учитывая характер парагенетических ассоциаций этих пород, их можно отнести к условиям амфиболитовой фации низких и умеренных давлений. В соответствии с экспериментальными данными Эрнста [8] по глаукофану можно было предположить равномерное или слабоупорядоченное распределение катионов у роговых обманок из этой зоны. Определенные предположения по этому поводу были высказаны ранее на основании изучения параметров ячейки [2, 3].

Структурный анализ подтвердил эти прогнозы (значения R -фактора и средние расстояния $M-O$), показав, что в структуре изученной роговой обманки наблюдается небольшое преобладание Fe над Mg в M_1+M_3 и Mg над Fe в M_2 . Последнее, между прочим, противоречит схеме Гхоуза [12], предполагавшего для кальциевых амфиболов обратное соотношение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвин А. Л., Егорова Л. Н. — В кн.: Материалы IV Междв. совещ. по рентгенографии мин. сырья, Л., 1969.
2. Литвин А. Л., Никитина Л. П. — В кн.: Материалы IV Всесоюзн. петрограф. совещ., Баку, 1969.
3. Литвин А. Л., Орса В. И. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 4, «Наукова думка», К., 1970.
4. Перчук Л. Л. — Изв. АН СССР, 1967, 11, 41.
5. Тарнопольский Б. Л., Андрианов В. И. — Ж. струк. хим., 4, 3, 1963.
6. Тарнопольский Б. Л., Андрианов В. И. — Ж. струк. хим., 4, 6, 1964.

7. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. — Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.
8. Ernst N. G. — Amer. Mineral., 1963, 48, 3—4, 241.
9. Fischer K. F. — Amer. Mineral., 1966, 51, 841.
10. Ghose S., Hellner E. — The Journal of Geology, 1959, 67, 6, 691.
11. Ghose S. — Acta crystallogr., 1961, 14, 622.
12. Ghose S. — Mineral. Mag., 1965, 35, 46.
13. Heritsch H., Paulitsch P. u. Walitzi E.-M. — Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt., 1957, 6, 215.
14. Heritsch H., Reichert L. — Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt., 1960, 7, 235.
15. Heritsch H., Kahler E. — Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt., 1960, 7, 218.
16. Heritsch H., Bertoldi G. u. Walitzi E.-M. — Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt., 1960, 7, 210.
17. Papike J. J. a. Clarc J. R. — Amer. Mineral., 1968, 53, 1156.
18. Warren B. E. — Zeit. Krist., 1930, 72, 42.
19. Warren B. E. — Zeit. Krist., 1930, 72, 493.
20. Zussman J. — Acta crystallogr., 1955, 8, 301.
21. Zussman J. — Acta crystallogr., 1959, 12, 309.

STRUCTURE AND Mg—Fe²⁺ DISTRIBUTION IN THE HORNBLLENDE FROM GNEISSES OF THE ROSS RIVER (UCSh)

A. L. LITVIN, L. N. EGOROVA, V. E. ТЕПКИН

Summary

To determine the nature of the Mg—Fe²⁺ distribution by three different metal positions in the hornblende, with about 50 mol% of the Mg component the crystal structure of the hornblende was determined and specified by the method of least squares. It is found that Mg and Fe are almost uniformly distributed in three positions.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ РОГОВЫХ ОБМАНОК ИЗ АМФИБОЛИТОВОЙ И ГРАНУЛИТОВОЙ ФАЦИЙ МЕТАМОРФИЗМА

А. Л. ЛИТВИН, Л. П. НИКИТИНА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Кальциевые амфиболы — распространенные минералы магматических и метаморфических пород. Особенностью этой группы минералов является то, что они способны сохранять неизменным свой структурный тип в широком диапазоне изоморфных замещений Mg, Fe²⁺, Al, Si, Ca, Na и других элементов, с одной стороны, и в значительных интервалах температур и давлений — с другой. В связи с этим они встречаются в породах среднетемпературных и высокотемпературных фаций метаморфизма. В то же время очевидно, что различие состава и условий температуры и давления должно каким-то образом сказываться на структуре кальциевого амфибола и влиять на линейные и объемные параметры элементарной ячейки.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Мы определили параметры элементарной ячейки у 160 химически проанализированных образцов кальциевых амфиболов из различных магматических и метаморфических пород. Их состав изменяется от чисто магниевых тремолитов до высокожелезистых гастингситов и высокоглиноземистых роговых обманок типа чермакита. Для всех об-

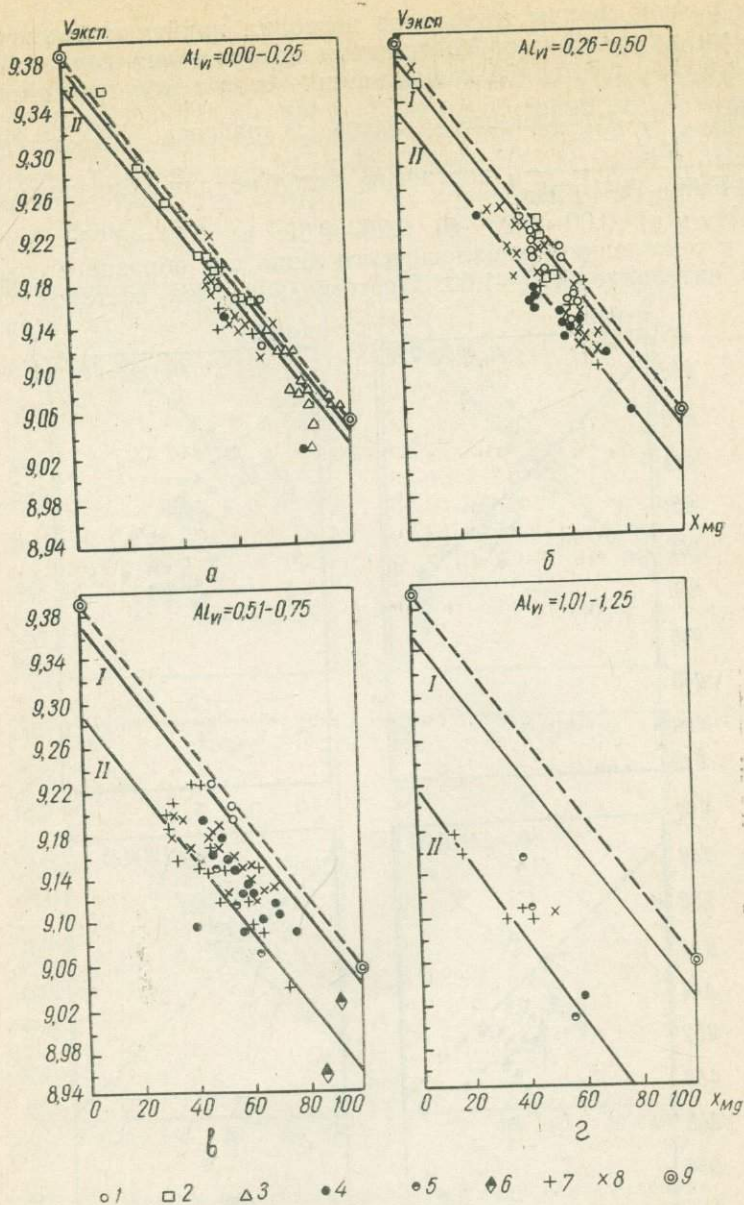


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки кальциевых амфиболов от X_{Mg} и Al_{VI} .

1 — роговые обманки из зон развития гнейсов и амфиболитов амфиболитовой фации метаморфизма (Украинский шит, бассейны рек Роси, Горного и Гвилого Тикичей, Днепра на участке Днепропетровск-Запорожье); 2 — роговые обманки из гранитов этих же районов; 3 — тремолиты и актинолиты; 4 — роговые обманки из зон развития гранулитов и чарнокитов Украинского и Балтийского щитов; 5 — роговые обманки из кванитовых амфиболитов Северной Карелии; 6 — роговые обманки из эклогитов Урала; 7 — роговые обманки из зон развития железисто-кремнистых формаций Украинского щита; 8 — прочие амфиболы, для которых были определены параметры и состав; 9 — синтетические Mg—Fe-тремолиты.

разцов определение параметров ячейки производилось на дифрактометре монокристалльным методом. Это позволило достигнуть следующей точности: $a_0 = \pm 0,003-0,004 \text{ \AA}$, $b_0 = \pm 0,004-0,005 \text{ \AA}$, $c_0 = \pm 0,003-0,004 \text{ \AA}$, $\beta = \pm 5'$, $V = \pm 0,5-0,6 \text{ \AA}^3$.

Анализ наших экспериментальных и литературных данных [1, 3] о влиянии состава на линейные и объемные параметры элементарной

ячейки у этой группы минералов позволил прийти к заключению, что главными катионами, от содержания которых они зависят, являются Mg, Fe и Al в шестерной координации. Из-за такой тройственной зависимости представленные здесь графики $V_{\text{аксII}} - X_{\text{Mg}}$ ($X_{\text{Mg}} = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}}$) построены отдельно для образцов с содержанием Al_{VI} : а) 0,00—0,25; б) 0,26—0,50; в) 0,51—0,75; г) 1,01—1,25. У нас, к сожалению, оказалось всего лишь два образца с содержанием Al_{VI} в интервале 0,76—1,00. Поэтому для этих составов график не

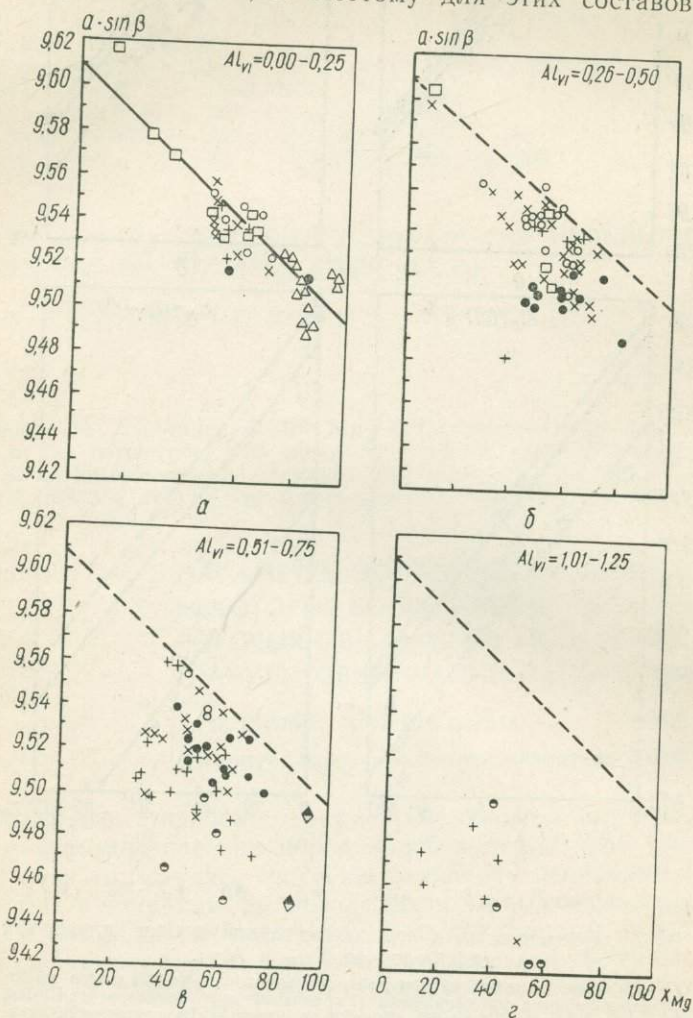


Рис. 2. Зависимость параметра $a_0 \sin \beta$ от X_{Mg} и Al_{VI} . Условные обозначения см. на рис. 1.

строился. Из рис. 1 видно, что замещение Mg на Fe^{2+} в составе амфибола на $X_{\text{Mg}} = 10\%$ увеличивает объем ячейки на $3,4 \text{ \AA}^3$. Это изменение совпадает с линией, соединяющей точки объемов синтетических Mg и Fe-тремолита (3). Одновременно отмечается, что вхождение Al_{VI} увеличивает односторонний (в сторону уменьшения) разброс значений объемов у амфиболов одной и той же магнетиальности. Разница между минимальным и максимальным объемами у роговых обманок, содержащих один атом алюминия в октаэдрах, составляет $12-13 \text{ \AA}^3$. Этот разброс объемов ячеек не связан с различием в содержаниях таких

компонентов, как K, Na, Ca, Ti и Si. Диапазон изменения в содержаниях первых четырех обычно невелик в составе изученных нами амфиболов. Попытки уловить влияние замещений Si на Al в тетраэдрической координации не увенчалось успехом. Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что наблюдаемый разброс объемов ячейки у амфиболов одной и той же магнезиальности и одинакового содержания Al_{VI} обусловлен особенностями структуры, а не изменениями в содержаниях названных катионов.

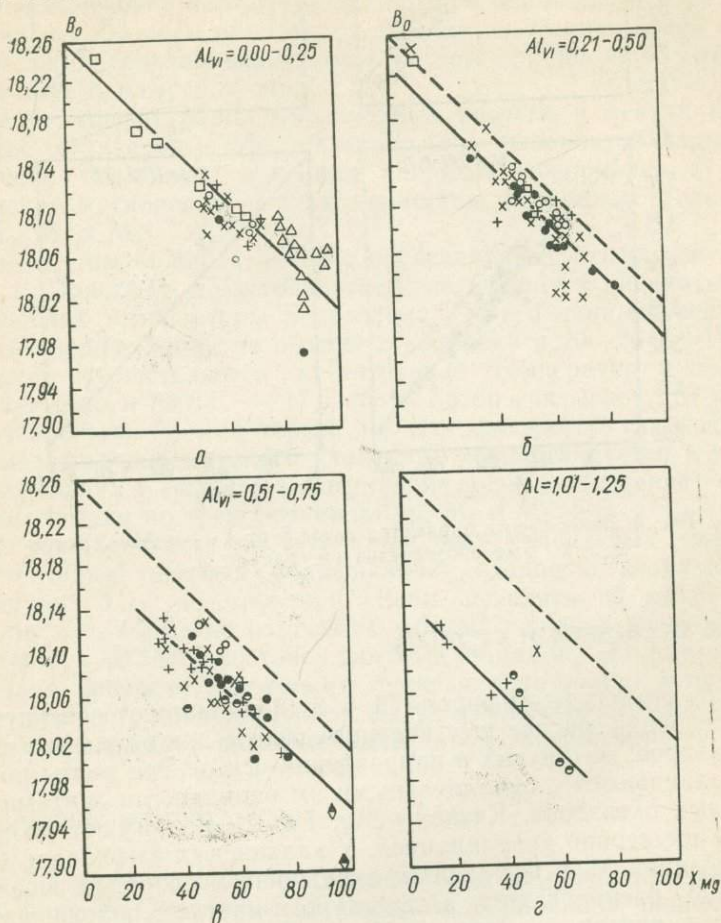


Рис. 3. Зависимость параметра b_0 от X_{Mg} и Al_{VI} . Условные обозначения см. на рис. 1.

Рассмотрим характер зависимости линейных параметров ячейки от параметров состава (рис. 2, 3, 4).

1. Параметр $a_0 \sin \beta$ зависит от X_{Mg} . В то же время наблюдается сильный его разброс при одной и той же магнезиальности и одинаковом содержании Al_{VI} . Этот разброс аналогичен таковому на графиках $X_{Mg} - V_{эксп.}$

2. Параметр b_0 , хорошо коррелируясь с величиной X_{Mg} , несколько уменьшается при увеличении содержания Al_{VI} .

3. Параметр $a_0 \sin \beta$ зависит от X_{Mg} , не показывая изменения от содержания Al_{VI} .

Из изложенного вытекает, что наблюдаемый разброс объемов элементарной ячейки у амфиболов одинаковой магнезиальности и глиноземистости обусловлен главным образом изменениями структуры амфибола, вызывающими непостоянство параметра $a_0 \sin \beta$.

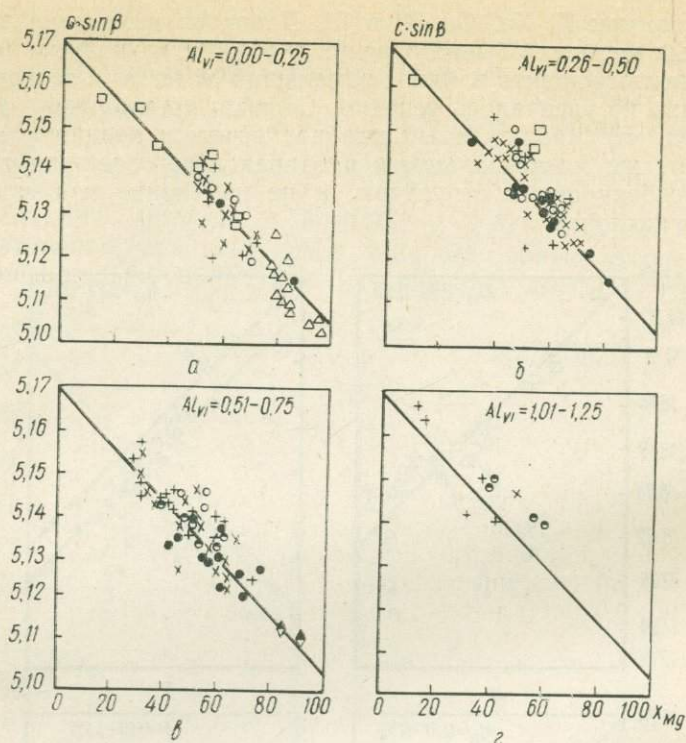


Рис. 4. Зависимость параметра $c_0 \sin \beta$ от X_{Mg} и Al_{VI} . Условные обозначения см. на рис. 1.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ

Основу структуры амфибола [5, 6, 8, 9] составляют повернутые друг к другу основаниями две шестичленные ленты алюмо-кремне-кислородных тетраэдров, вытянутых в направлении оси c_0 . Эти ленты по осям a_0 и b_0 переслаиваются с параллельными им одинарными лентами катион-кислородных октаэдров. Катионы Mg, Fe, Al_{VI} занимают позиции M_1 , M_2 и M_3 с шестерной координацией. У кальциевых амфиболов Ca находится в позиции M_4 в восьмерном окружении кислородов. Позиции M_1 , M_2 , M_3 и M_4 располагаются в структуре в частных положениях, находясь либо в центре симметрии (M_3), либо на двойных осях (M_1 , M_2 и M_4). Поэтому катионы позиции M_3 не могут изменять свои координаты ни по одной из осей ячейки, а катионы позиций M_1 , M_2 и M_4 могут лишь слегка смещаться вдоль оси b_0 . Ленты катион-кислородных октаэдров создают в связи с этим жесткий каркас, размеры которого зависят от величины катионов и к конфигурации которого вынуждены приспособляться алюмо-кремне-кислородные тетраэдрические ленты. Катионы Si и Al_{IV} , занимая общие положения в структуре амфибола (позиции Si_1 и Si_2), могут смещаться по всем трем осям, что создает определенную свободу для изменения формы лент.

Рассматривая структуру в целом, приходим к выводу, что размеры параметров b_0 и $c_0 \sin \beta$ должны зависеть в основном от величины жесткой октаэдрической катион-кислородной ленты. Изменение параметра $a_0 \sin \beta$ подчинено более сложным закономерностям. Выявляя связь с содержанием Mg, Fe и Al_{VI} , этот параметр имеет также некоторые другие возможности для своего изменения, зависящие от характера сочленения двух кремнекислородных лент в плоскости оснований тетра-

эдров. Имеющиеся данные по расшифровке структур показывают, что форма лент у них изменяется от почти гексагональной у грюнерита [5] до дитригональной у крокидолита [8]. Характер сочленения лент также зависит от величины угла β . Для моноклинных амфиболов с кальцием в позиции M_4 угол β , по нашим данным, изменяется в очень небольших пределах ($\approx 30^\circ$), что практически исключает влияние данного фактора на плотность упаковки кислородов в лентах. У этой группы амфиболов наблюдаемое изменение параметра $a_0 \sin \beta$ при одинаковых X_{Mg} и Al_{VI} должно зависеть главным образом от степени искажения звена от гексагонального к дитригональному мотиву. Чем оно больше, тем меньше должен быть параметр $a_0 \cdot \sin \beta$.

Изменение конфигурации кислородных звеньев в лентах кремнекислородных тетраэдров и обусловленное этим различие в параметрах $a_0 \sin \beta$ можно объяснить явлением «порядок-беспорядок» в группе октаэдрических катионов и неравномерностью катионных размеров в позиции M_1 , M_2 и M_3 .

В связи с этим большой интерес представляют экспериментальные данные Н. Г. Эрнста [4] по устойчивости глаукофана и рибекита в различных условиях температуры и давления. По его данным, глаукофан образует две модификации по объему с разницей в $20-26 \text{ \AA}^3$. Переход между ними осуществляется в интервале температур и давлений $300^\circ \text{C} - 2,5 \text{ кбар}$ и $800^\circ \text{C} - 17,5 \text{ кбар}$. Автор связывает это явление с упорядоченностью Al_{VI} , который, по его мнению, у глаукофана II (плотная модификация высокого давления) концентрируется в позиции M_2 , а у глаукофана I (рыхлая модификация низкого давления) распределен статистически по трем позициям M_1 , M_2 и M_3 .

Можно предполагать, что и у природных кальциевых амфиболов образование более плотных модификаций связано с упорядоченным расположением Al_{VI} в структуре. Если исходить из изоморфизма $NaAl \rightarrow CaMg$, то данные по изменению объема глаукофана можно экстраполировать в область составов роговых обманок. На рис. 1 такая экстраполяция нанесена сплошными линиями. Эти линии в целом достаточно хорошо ограничивают поля фигуративных точек наших амфиболов, что подтверждает правомочность такой экстраполяции.

ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

На рис. 1 фигуративные точки амфиболов из различных зон метаморфизма нанесены различными значками. Сравнивая расположение этих точек на графиках, можно констатировать, что амфиболы из гранитов, гнейсов и амфиболитов Росско-Тикичского и Днепровского районов Украинского щита (амфиболитовая фация) относятся к образованиям с относительно большим объемом ячейки (модификация I). Амфиболы из пород, связанных с гранулитами и чарнокитами Украинского и Балтийского щитов, имеют более низкие объемы (модификация II и промежуточные между I и II). Роговые обманки из эклогитов и кианитовых амфиболитов еще более плотные (преимущественно модификация II). Роговые обманки из пород, связанных с зонами развития железисто-кремнистых формаций Украинского щита, дают значительный разброс объемов, что свидетельствует о неравномерности $P-T$ -условий их образования.

Таким образом, различие генетических условий ведет к образованию неодинаковых структурных типов амфиболов по степени упорядоченности Al_{VI} и плотности упаковки. Поскольку при этом образуются амфиболы, существенно различные по объему, вероятно значительная роль давления на образование различных их модификаций. Эту зависимость от $P-T$ -условий мы можем выразить пока только качественно.

Но в дальнейшем, используя имеющиеся данные по изучению зависимости степени упорядоченности катионов в структурах минералов от P и T , а также ряд теоретических разработок данного вопроса [2, 7], можно будет выразить эту связь количественно и построить геологический барометр, основанный на кристаллоструктурных изменениях кальциевых амфиболов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. — Труды Минер. музея АН СССР, 1961, 12, 3.
2. Перчук Л. Л. — ДАН СССР, 1967, 174, 4, 934.
3. Colvill P. A., Ernst N. G., Gilbert M. C. — Amer. Mineral., 1966, 51, 1727.
4. Ernst N. G. — Amer. Mineral., 1963, 48, 241.
5. Ghose S., Hellner E. — The Journal of Geology, 1959, 67, 691.
6. Heritsch J., Paultsch P. u. Walitzi E.-M. — Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt., 1957, 8, 215.
7. Sirens R. G. — Mineral. Mag., 1967, 36, 565.
8. Whittaker E. J. W. — Acta Crystal., 1949, 2, 312.
9. Zussman J. — Acta Crystal., 1959, 12, 309.

UNIT CELL DIMENSIONS AND SOME ASPECTS OF CRYSTALLOCHEMISTRY OF HORNBLENDES FROM THE AMPHIBOLITE AND GRANULITE FACIES OF METAMORPHISM

A. L. LITVIN, L. P. NIKITINA

Summary

Unit cell dimensions of calcium amphiboles vary with the content of Mg, Fe and Al and distribution pattern in the M_1 , M_2 and M_3 structure positions. The replacement of Mg by Fe increases linear parameters and volume of the cell, and replacement of (Mg, Fe) by Al decreases them. The growth in the degree of cation ordering decreases $a_0(a_0 \sin \beta)$ parameter and volume of the cell.

ВОДА В СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ. III. ЭВОЛЮЦИЯ OH_n -ГРУПП В СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Е. Г. КУКОВСКИЙ, М. А. ПЛАСТИНИНА
(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

В [2, 3] нами подробно рассмотрены по данным протонного магнитного резонанса (ПМР), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и рентгеновской дифрактометрии основные положения и в некотором допущении энергетические состояния OH_n -групп в слоистых силикатах, где $n=1, 2, 3$ (гидроксил, молекула воды, гидроксоний). Последующие исследования с использованием тех же методов показали, что между этими OH_n -модификациями существует некоторая взаимосвязь и в конечном итоге — ликвидация вследствие ухода протона из структуры в среду при дегидратации либо возникновение в процессе внедрения протонов в структуру безводных минералов из среды.

В указанных превращениях, таким образом, подчеркивается динамический характер водородного иона — протона, образующего с кислородными атомами OH_n -комбинации; способность его к перемещению

внутри кристаллической структуры, квалифицированную Ж. Фриппа и сотрудниками [6, 7, 8] как процесс делокализации.

В общем случае такой процесс можно представить как переход протона из основного состояния N в возбужденное E (рис. 1), в результате чего будет наблюдаться его подвижность, которую можно описать соотношением Больцмана:

$$1 - \alpha = B \exp(-E/PT),$$

где E — энергия активации протона для перехода из основного состояния в возбужденное; $\alpha = ke/(ke)_0$, k — коэффициент абсорбции системы с параллельными направлениями резонирующих электрических векторов, e — толщина поглощающих кристаллов — параметры, вносящие основной вклад в интенсивность ИК-поглощения:

$$I/I_0 = \exp(-ke \cos^2 \chi / \cos r),$$

где r — угол рефракции, χ — угол между вектором электрического поля ИК-луча и колебательным моментом [6].

Переход протона от одного кислородного атома к другому осуществляется путем туннелирования потенциального барьера О—Н-связи (энергия диссоциации этой связи — около 115 ккал/моль) при энергии активации E не более 4,3 ккал для гидроксидов слюд [6], а для гидроксидов в бемите достаточно 2 ккал [7], чтобы процесс делокализации протона прошел активно. Несомненно, что величина E всегда зависит от энергетического состояния самого гидроксила; другими словами, участие протона гидроксильной группы в различного рода взаимодействиях, возмущающих О—Н-связь, предполагает изменение энергии активации для перехода из основного состояния в возбужденное.

Особенно четко соблюдается показанная зависимость в каолините. Нами определено не менее четырех основных энергетических состояний гидроксидов в каолиновом слое [3]. Исследование электропроводности каолинита в интервале температур 20—900° С [8] показало три отчетливых этапа последовательной делокализации протонов. Каждый этап характеризуется подвижностью протонов определенного сорта гидроксидов. Исходя из данных дифрактометрии и ИК-спектроскопии, полученных непосредственно в режимах различных температур [3], а также электропроводности [8], можно наметить температурные интервалы указанных этапов: 100—400, 400—550 и 550—900° С.

Общая сохранность дифракционных картин и ИК-спектров до 400° С исключает подвижность протонов, участвующих в межслоевых взаимодействиях. Вместе с тем измерение электропроводности показывает движение протонов. Тщательное изучение структуры полосы поглощения свободных гидроксидов дает основание считать подвижными в указанном интервале температур протоны внутрислоевых гидроксидов. Эти протоны переходят от кислорода к кислороду апикальных вершин тетраэдров, туннелируя потенциальные барьеры с E порядка 2—3 ккал. Этот период в некотором приближении следует считать мобилизацией протонов в краевых зонах кристаллов и формированием из них и гидроксидов «разорванных» связей молекул воды. Последние удаляются постепенно, начиная с 150—200° С, что в общем заметно фиксируется на дериватограммах. Отсутствие электропроводности при температу-

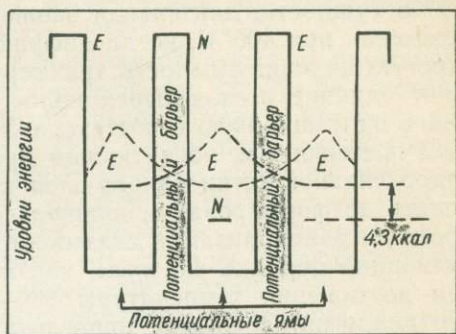


Рис. 1. Туннельный переход протонов в слоистых силикатах (по Ж. Фриппа и др., 1965).

рах 360—420° С свидетельствует о завершении делокализации внутрислоевых протонов.

Начиная с 380° С, когда E достигает порядка 3,5 ккал, активную подвижность приобретают протоны наружной гидроксильной сетки слоя, которые до этого были связаны в мостиках $O-H...O$ с кислородными атомами смежного слоя. В направлении этих мостиков осуществляется переход протонов на соседний кислородный атом и затем вдоль поверхности от кислорода к кислороду к краевым участкам слоя. В этот момент начинает формироваться метастабильная фаза — метакаолин с весьма неопределенной структурной модификацией, крайне изменчивой в свойствах.

В сущности, длительная эволюция метакаолина, начиная с его зарождения при 400° С, когда дифракционные картины каолинита теряют строгую индивидуальность трехмерной структуры, а ИК-спектры отмечают слияние всех четырех полос поглощения валентных OH -колебаний в одну широкую с постепенной ее деградацией, должна связываться с постепенным, но активным процессом делокализации протонов от гидроксильной сетки одного слоя к кислородным атомам другого слоя вплоть до формирования шпинелевой фазы при 900° С [5]. Завершение процесса делокализации связывается с наибольшим значением энергии активации порядка 4,3 ккал, как и в случае дегидроксидации слюд, при достижении температуры 800—850° С. Следует, однако, отметить, что аналогия со слюдой приведена в данном случае условно, так как гидроксилы каолинитового и слюдистого слоев далеко не равнозначны относительно их энергетического состояния и ориентировки вектора $O-H$ -связи в поле решетки слоя.

Становится, таким образом, очевидным, что гидроксильные группы в структуре слоя не могут рассматриваться как стабильные ее элементы. Напротив, их позиции, очевидно, являются местами, наиболее уязвимыми в различного рода процессах структурных превращений. Способность протонов гидроксильных групп к подвижности при исключительно низкой энергии активации создает благоприятные условия для перехода этих групп в другие модификации. Подвижность же самих гидроксильных групп, дегидроксидацию (в отличие от дегидратации, когда имеется в виду уход молекул воды) следует рассматривать лишь как делокализацию протона, уход водородного бестелесного иона от «кислорода-хозяина», остающегося в структуре в прежней позиции. В таком же аспекте следует интерпретировать термограммы гидроксилсодержащих минералов.

Другой ионной формой OH_n -группы с положительным зарядом является гидроксоний. Как совершенно определенная в структурном смысле координационная комбинация трех протонов с кислородным атомом, этот ион успешно обнаруживается во многих синтетических неорганических соединениях по вполне определенным признакам. По таким же признакам предпринимаются попытки обнаружить гидроксоний и в слоистых силикатах. Следует оговориться, что этот ион был привлечен в минералогии в основном как гипотетический аналог калия для компенсации последнего в слюдах в случае недостатка его в химическом составе, но при сохранности строгой структурной индивидуальности слюды.

Говоря о гидроксонии, следует иметь в виду, что каждый из трех протонов, входящих в H_3O -систему, несмотря на высокое сродство к молекуле воды (матрице иона), обладает высокой подвижностью. Как и в случае с гидроксидом, протон в течение жизни H_3O^+ (время — $2,4 \cdot 10^{-15}$ сек) может лишь однажды войти в область потенциального барьера и либо вернуться в исходную яму, либо перейти в соседнюю на E -уровень, затем в следующую и т. д. по наружным орбитальным последующих кислородных атомов. Первый случай характеризует устой-

чивость H_2O -ситуации, второй — ее неустойчивость с быстрым переходом в H_2O .

Дефицит в положительном заряде в тетраэдре благоприятен для первой альтернативы, если рядом с AlIV^{3+} -тетраэдром нет крупного катиона, например K^+ , а вместо него в углублении кольца оснований тетраэдров разместится молекула воды в состоянии, подобном молекуле в кристаллогидрате. При нормальных температуре и давлении протон из среды сможет разместиться только на такой молекуле с образованием трехпротонной системы, компенсирующей дефицит. Другие варианты внедрения протона для компенсации заряда в тетраэдре менее вероятны, так как предопределяют разрушение структурной постройки в местах внедрения (в каждый из кислородных мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{AlIV}^{3+}$ или во внутрислоевую OH^-).

Наличие молекул воды типа кристаллогидратных в слоистых силикатах установлено нами достаточно уверенно [2, 3]. Эти молекулы относятся нами к категории элементов твердого тела с крайне ограниченным числом моментов движения. Они расположены в углублениях колец оснований тетраэдров и образуют каждым протоном мостиковые связи с противоположными в кольце кислородными атомами, сохранив, таким образом, только один вариант движения — вращение вокруг вектора дипольного момента. В такой ситуации не исключено взаимодействие молекулы с протоном внутрислоевого гидроксила.

Искажение гексагональной симметрии колец оснований тетраэдров создает для двух мостиков $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ неравномерные нагрузки, что вызывает асимметричные валентные колебания $\text{O}-\text{H}$ -связей в кристаллизационных молекулах с поглощением при частотах 3550 и 3280 см^{-1} . В естественном состоянии слоев с такими молекулами полосы ИК-поглощения могут перекрываться поглощением молекул воды, находящихся на поверхности кристаллов или в межслоевых пространствах. Однако при нагревании до $150-180^\circ \text{C}$, когда эти молекулы полностью удалятся, на ИК-спектрах должны остаться полосы поглощения от кристаллизационных молекул, которые из-за стерических препятствий при сближенных смежных слоях не смогут покинуть своих позиций.

В действительности проведенные многочисленные эксперименты по регистрации дифракционных картин и спектров ИК-поглощения непосредственно в кинетике нагрева каолинитов с несовершенной структурой, гидрослюд, вермикулитов, монтмориллонитов показали сохранность широких полос поглощения с частотами 3550 и 3280 см^{-1} до температур порядка 400°C .

Причина, вызывающая необходимость размещаться части молекул воды в рассмотренных позициях и энергетическом состоянии, до конца не раскрыта. Однако ряд исследований другого типа молекул воды в слоистых силикатах, составляющих ансамбль с состоянием, переходным от жидкости к твердому телу, показал некоторую связь между природой обменного катиона, степенью упорядоченности координирующихся с катионом молекул и вероятностью при этом для части молекул разместиться в углублениях поверхности слоя, перейдя в другое состояние.

Непрерывная регистрация ИК-спектров при нагревании Na^+ - и Ca^{2+} -модификаций монтмориллонита в специальной нагревательной приставке к спектрометру [3] показала глубокое различие в спектрах (рис. 2 и 3). Из межслоевого пространства Na^+ -модификации уже при 100°C практически уходят все молекулы воды и формируется дегидратированная фаза. Дифрактограммы, зарегистрированные также в непрерывном режиме нагревания в нагревательной приставке к дифрактометру, показывают четкий рефлекс $9,8 \text{ \AA}$ и его второй порядок $4,8 \text{ \AA}$ (рис. 4). При 150°C в области валентных колебаний остается только полоса поглощения гидроксильными группами (3620 см^{-1}).

У Ca^{2+} -модификации при нагревании до указанных температур уменьшается только поглощение от адсорбированных в межслоевом пространстве молекул 3400 см^{-1} , но более отчетливо проявляются две полосы — 3550 и 3280 см^{-1} , которые сохраняются до температуры 400°C . Как показывают дифрактограммы, сближение слоев достигается только при 200°C . До этой температуры образуются одна сетка молекул (100°C) и переходная к безводной форме с $d_{001} = 10,5 \text{ \AA}$ (150°).

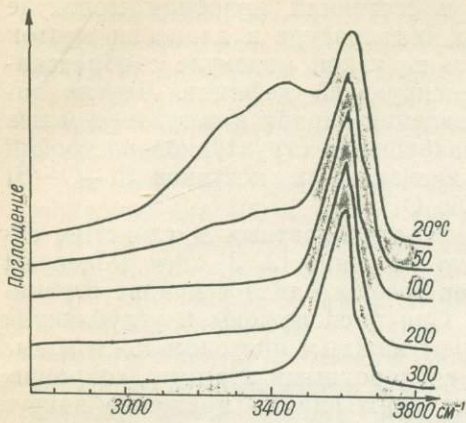


Рис. 2. ИК-спектр Na^+ -монтмориллонита, снятый в процессе нагревания.

Отсутствие таких молекул в Na^+ -форме монтмориллонита становится объяснимым с позиций взаимодействия катиона с поверхностью слоя и ансамблем межслоевых молекул. Наши косвенные выводы [1], а в последнее время однозначные решения одномерным синтезом электронной плотности показали принадлежность обменного катиона только одному из двух смежных слоев

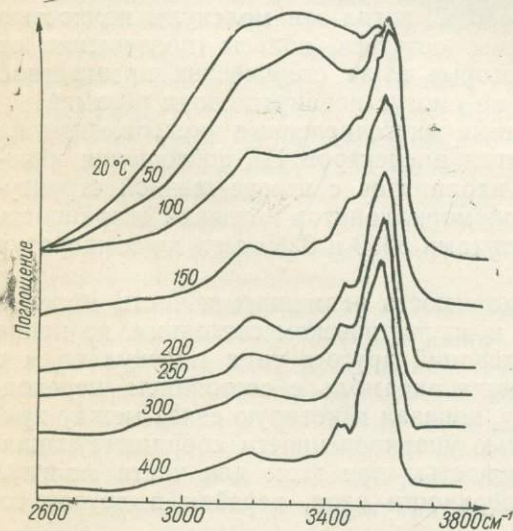


Рис. 3. ИК-спектр Ca^{2+} -монтмориллонита при нагревании.

координируясь с шестью молекулами воды. Углубления колец оснований тетраэдров остаются, таким образом, свободными для кристаллизационных молекул, и последние незамедлительно располагаются в этих местах. В такой же мере это справедливо для вермикулита.

Становится, таким образом, очевидным, что наличие кристаллизационных молекул воды в углублениях поверхности слоя является следствием генетического способа его возникновения, условий формирова-

Аналогичная картина в спектрах ИК-поглощения для вермикулитов и гидрослюд (рис. 5, 6). При нагревании этих минералов сохранялись полосы поглощения с частотами 3550 и 3280 см^{-1} , которые, разумеется, не могли быть отнесены к валентным колебаниям внутрислоевых гидроксидов, а квалифицированы как асимметричные колебания $\text{O}-\text{H}$ -связей в кристаллизационных молекулах воды, возмущенных изогнутыми мостиковыми связями с кислородными атомами оснований тетраэдров.

в межслоевом пространстве монтмориллонита. Однако такое утверждение касается только одновалентных крупных катионов. Они размещаются в углублениях колец оснований тетраэдров и координируются с молекулами воды «односторонне» той частью, которая обращена от слоя [9].

Для двухвалентных катионов позиции относительно двух смежных слоев менее определены. Менее упорядоченными оказываются и две межслоевые сетки молекул воды. В такой ситуации двухвалентный обменный катион занимает позиции вблизи плоскости симметрии, проходящей между смежными слоями, не строго

ния или наследием от предшественников в процессе превращений слоев. Во всяком случае, их присутствие в углублениях обязательно, если углубления до этого были вакантны. С размещением в углублениях они становятся неотъемлемой принадлежностью слоя, пока последний остается им в структурном смысле. Дегидратацию таких молекул следует понимать, как и в случае с гидроксилами, в аспекте механизма делокализации протонов.

Исходя из обязательности наличия в вакантных углублениях кристаллизационных молекул воды, легко понять, почему в гидрослюдах может возникнуть H_3O^+ -ситуация с диффузией K^+ в среду с высокой концентрацией водородных ионов (основной принцип выветривания). По сути, процесс образования гидрослюда — обмен крупного внеслоевого катиона на протон из среды при сохранении структурной целостности слоя. Так как в слюдах определенная часть углублений колец оснований тетраэдров не занята крупными катионами, в этих углублениях размещаются кристаллизационные молекулы воды, в наружные орбиты которых и внедряются протоны после ухода из соседних лунок межслоевых катионов, в результате чего из молекул образуются трехпротонные системы H_3O^+ . Значительно меньшее количество таких молекул, чем крупных катионов, предопределяет ограниченное количество гидроксониев, соответственно числу молекул. При дальнейшем уходе из межслоевых позиций крупных катионов протон вынужден внедряться в электронные пары апикальных кислородных вершин тетраэдров, что влечет за собой разрушение структуры [1]. В этом случае гидрослюда теряет свою индивидуальность, превращаясь в новообразования.

Таким образом, состояния OH_n -групп в слоистых силикатах должны связываться со сложившейся в данных условиях энергетической ситуацией в слое. Наименее стабильной оказывается H_3O^+ -система. Ее не следует рассматривать, как аналог крупного катиона, на-

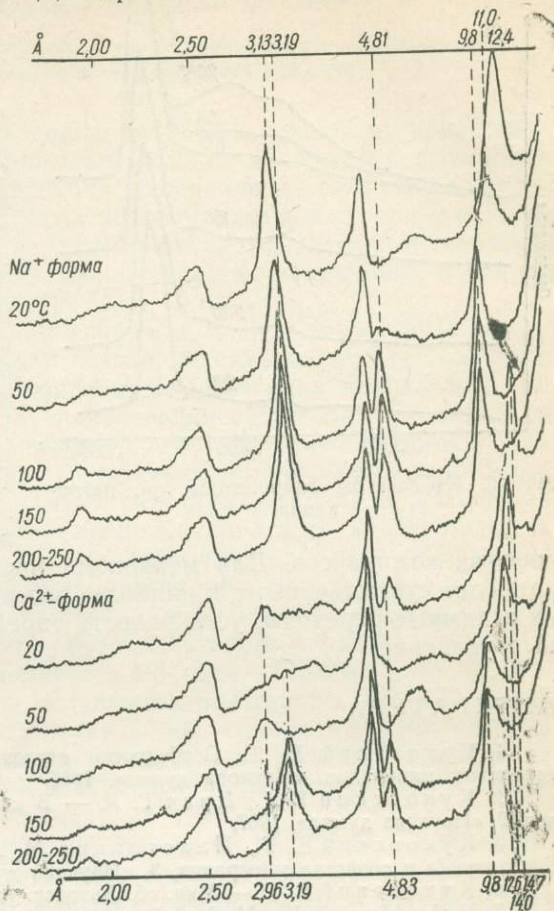


Рис. 4. Дифрактограммы Na⁺- и Ca²⁺-модификаций монтмориллонита, снятые в нагревательной приставке.

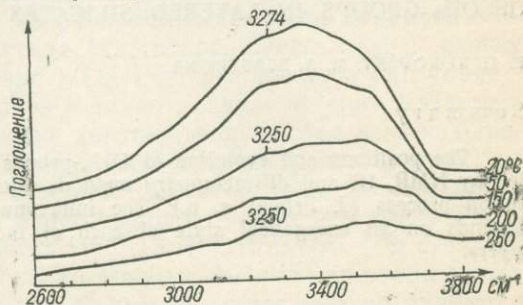


Рис. 5. ИК-спектры вермикулита при нагревании.

пример калия, но как переменную систему и скорее вынужденную, чем необходимую в связи с необходимостью компенсировать недостающий положительный заряд. Поэтому возникают методические трудности диагностирования гидроксония, хотя есть данные для разработок в этом направлении, о чем сказано в [4].

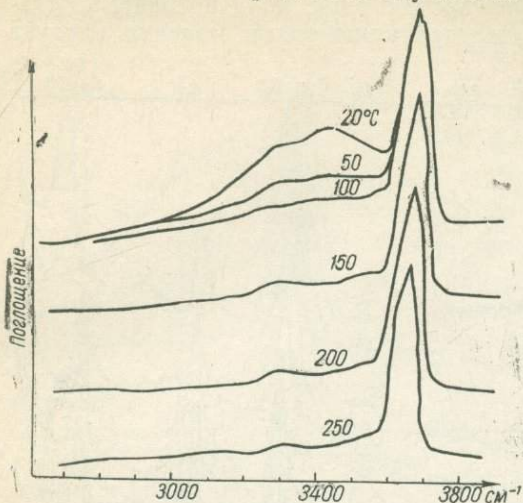


Рис. 6. ИК-спектры гидрослюда при нагревании.

Отмеченные OH_n -модификации оказываются взаимосвязанными, и их эволюция может быть охарактеризована с позиций механизма делокализации протонов. Тем не менее неоспоримая важность в превращениях слоистых силикатов принадлежит молекулам воды, образующим «жидкий» или переходный к твердому ансамбли. Однако их подвижность уже не может быть связана с делокализацией протонов и как следствие мало влияет на эволюцию самого слоя, но существенна в эволюции меж-

слоевых комплексов. Для механизма превращений слоев оказываются наиболее существенными и наиболее важными превращения OH_n -групп, их взаимные переходы, устойчивость определенной модификации в данных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. «Наукова думка», 1966.
2. Куковский Е. Г., Драч Г. А. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 2. «Наукова думка», 1967.
3. Куковский Е. Г., Пластинина М. А., Федоренко Ю. Г. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 3. «Наукова думка», 1969.
4. Куковский Е. Г. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 25, 1971.
5. Brindley G. W., Nakahira M. — Journ. Am. Ceram. Soc. 42, 7, 1959.
6. Fripiat J. J., Rouxhet P. G., Jacobs H., Telli A. — Am. Min. 50, 1965.
7. Fripiat J. J., Rouxhet P. G., Jacobs H., Jelli A. — Bull. Gr. Franc. Argives, XIX, 2, 1968.
8. Fripiat J. J., Toussait F. — Journ. Phys. Chem., 30, 67, 1963.
9. Pezerat H., Mering J. — C. R. Acad. Sc. Paris, 265, D, 1967.

WATER IN LAYERED SILICATES. III. EVOLUTION OF OH_n -GROUPS IN LAYERED SILICATES

E. G. KUKOVSKY, M. A. PLASTININA

Summary

The positions and evolution of OH_n -groups in 2: 1 silicate layers were investigated by NMR, IR and diffractometry methods. Mobility of protons is shown by delocalization process (J. Fripiat a. o.). The interconnection of that hydrogen-oxygen forms depends on an energetical state of each of them during different treatments of the layers.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ Pb И Cu В СТРУКТУРЕ Bi_2S_3 ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

И. Н. ПЕНЬКОВ, Э. А. ДУНИН-БАРКОВСКАЯ

(Казанский государственный университет им. В. И. Ленина,
Институт геологии и геофизики АН Узб.ССР)

При изучении химизма висмутинов часто привлекают внимание аномально высокие содержания примесей свинца и меди, не связанных с микровключениями соответствующих минералов — галенита, халькопирита и др. Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе [1, 2, 3, 7, 9 и др.]. С его решением связаны кристаллохимический и генетический аспекты изучения обширной группы свинцово-висмутовых и медно-свинцово-висмутовых сульфосолей.

Установлено, что содержания свинца и меди в висмутинах могут изменяться в широких пределах. В некоторых случаях между атомными количествами Bi, Pb и Cu наблюдается определенная корреляция, позволяющая относить соответствующие соединения к одним из членов изоморфного ряда висмутинов — айкинит [1, 14 и др.]. Если подобной корреляции нет, природа высоких содержаний примесных компонентов обычно остается невыясненной. Такая ситуация возникла при изучении висмутинов из Устарасайского и Северо-Коунрадского месторождений. В образцах первого отмечаются [7] исключительно высокие содержания Pb (10,51—11,35%), что послужило основанием для выделения его в качестве самостоятельного минерала — устарасита и отнесения его к группе Pb—Bi-сульфосолей. Для образцов второго характерно совместное присутствие переменных количеств Pb (8,50—13,75%) и Cu (2,00—6,53%). На основании сходства полученных рентгенограмм с эталонной для висмутина авторы [9] отнесли указанное соединение к Pb—Cu-разновидности висмутина. Недавно [11] висмутовый минерал, близкий по составу и рентгеновской картине к устараситу, был установлен в месторождении Мондоркс Клайм (Канада).

В изученных нами образцах висмутина из кварцевых жил месторождения Устарасай также определены высокие содержания Pb — до 13,14%. Оптическими и рентгеновскими исследованиями в этих образцах установлены редкие микровключения (не более 1%) свинцово-висмутовой сульфосоли — кобеллита, за счет которой можно отнести только небольшую часть имеющегося свинца. Произведенный расчет показывает, что для 13%-ного содержания свинца анализируемая проба должна была содержать около 30% кобеллита. В изученном материале также не было установлено присутствие галенита. Встречались в аншлифах мельчайшие редкие зерна халькопирита.

Естественно, возникает вопрос: относить ли такие образцы к собственно висмутинам, точнее — к их разновидностям, или выделять особые минеральные виды типа устарасита, относящиеся уже к классу сульфосолей, как это было сделано в [7]. Решение вопроса затрудняется тем, что метод Дебая — Шеррера в данном случае не дает желаемых результатов, так как дифракционные картины получаются весьма близкими. Лишь применение более совершенной техники рентгеноструктурного анализа и использование в качестве объектов исследования монокристаллов позволяет более или менее уверенно проводить диагностику и систематику минералов подобного типа [13, 16]. В работе [16] установлен следующий факт: хотя в системе Bi_2S_3 — CuPbBiS_3 и реализуются неограниченные твердые растворы [14], тем не менее они не являются непрерывными. Иными словами, в процессе растворения возникает ряд дискретных структурных состояний, которым отвечают определенные

стехиометрические (точнее — близкие к ним) составы. Таковы, например, рещаннит $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$, гладит $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$, хаммарит $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$, линдстремит $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ и др. Однако и в этих случаях остается неясным распределение атомов Pb и Cu в структуре.

Цель настоящей работы — рассмотреть кристаллохимический аспект проблемы распределения примесей Pb и Cu в висмутинах, опираясь на данные ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [4].

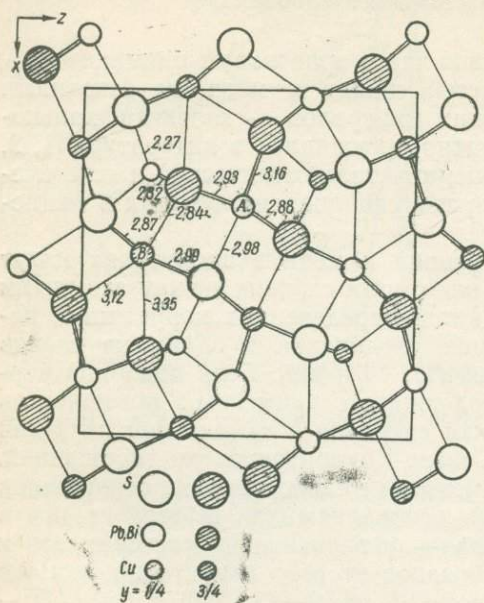


Рис. 1. Элементарная ячейка айкинита в проекции по Викману [17]. Межатомные расстояния в Å.

Структурные данные. Ячейка висмутина ромбическая (пространственная группа $Pbnm$) с постоянными: $a=11,11$; $b=11,28$ и $c=3,97$ Å; $Z=4$. Атомы Bi и S образуют цепи, компанующиеся в ленты $(\text{Bi}_4\text{S}_6)_n$, подобные лентам $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ в антимоните [12, 15]. В пределах ленты выделяются две координационные группы — BiS_3 (A) и BiS_5 (B). Первая имеет форму тригональной пирамиды, а вторая — полуоктаэдра. Две наиболее длинные связи в группе B донорно-акцепторные [5].

По данным Викмана [17], у айкинита также ромбическая ячейка (пространственная группа $Pbnm$) с постоянными: $a=17,32$; $b=11,66$ и $c=4,01$ Å; $Z=4$. Из рис. 1 видно, что мотив структуры CuPbBiS_3 весьма близок к таковому висмутина. Атомы Cu заселяют тетраэдрические пустоты

структуры Bi_2S_3 . Тем не менее нельзя не заметить, что в структуре айкинита группа A в ее, так сказать, чистом виде не проявляется. Обе группы (A и B) по характеру координации напоминают группу B висмутина. Сходство состоит в том, что в обеих позициях атомы Bi эффективно координируются пятью атомами S. На этом основании можно было ожидать, что частоты ЯКР и, соответственно, константа квадрупольного взаимодействия eQq для положения A айкинита должны быть сдвинуты в длинноволновую область, т. е. они должны быть численно меньшими, чем в висмутине. Следовало ожидать также, что величина eQq для промежуточных фаз будет иметь соответственно промежуточное значение.

Структура устарасита не изучена. Установлено лишь, что дебаеграмма последнего близка к собственно висмутиновой [3, 7]. Следовательно, при анализе спектра ЯКР устарасита можно исходить (в первом приближении) из структуры висмутина.

Химический состав изученных образцов. Исследовались пять образцов: два — висмутина (№ 1 и 2), из которых первый — искусственный, устарасит (№ 3), линдстремит (№ 4) и айкинит (№ 5). Все образцы представляли собой поликристаллические агрегаты от мелко- до среднезернистых (сбр. 1). Дебаеграммы образцов 1—4 совпадают с эталоном висмутина, а обр. 5 — с эталоном айкинита [3].

Химический состав образцов приведен в табл. 1. Для висмутина и устарасита химические анализы рассчитаны на кристаллохимические формулы. При пересчете из результатов анализов исключены атомные количества As и Zp и соответствующие им — Fe и S, на возможные микровключения арсениспирита и сфалерита; у висмутина — Cu и

Химический состав образцов

№ образца	Минерал	Химический состав, %											Месторождение	
		Bi	Pb	Cu	Sb	As	Ag	Zn	Fe	S	Se	Нерастворимый остаток		Сумма
1	Висмутин	Содержание примесей $\leq 10^{-3}$ %												
2	Висмутин	73,57	3,72	0,10	1,28	0,07	0,19	0,10		18,65	0,15	1,34	99,22	Устарасай, Узб. ССР
3	Устарасит	64,22	13,14	0,30	1,60	0,15		0,10	0,30	18,50		1,47	99,83	Там же
4	Линдстремит	60,6	16,6	5,3						17,6			100,1	Северо-Коунрадское, Каз. ССР
5	Айкинит	34,87	36,31	10,97						16,50			99,1	Березовское, Урал

Примечание. Обр. 1 искусственный, получен пиросинтезом С. Н. Ненашевой (СО АН СССР); обр. 2 и 3 (коллекция Э. А. Дунли-Барковской) анализировались химическим методом в Центральной хим. лаборатории МГУ Узб. ССР, из навески 2 г (аналитик Е. П. Стрельникова); обр. 4 (коллекция Н. Н. Мозговой, ИГЕМ АН СССР) анализировался на рентгеновском микроанализаторе М-46 фирмы „Камека“ в МГУ (аналитик Г. Н. Ронами); данные для обр. 5 (коллекция геологического музея Казанского университета) заимствованы из справочника [3].

соответствующие ей количества S и Fe, так как в аншлифах наблюдалась тончайшая сыпь зерен халькопирита; из устарасита — часть Cu в соответствии с атомными количествами Fe, оставшимися после вычитания сфалерита и арсенопирита. В аншлифе устарасита встречены редкие микровключения кобеллита, подтвержденные рентгенометрически. Видимые под микроскопом зерна кобеллита по визуальной оценке составляют 2—3%. В теоретическом кобеллите соотношение Pb:Sb = 5:1, а в нашем образце 8:1. Следовательно, Pb и Sb в устарасите не могут быть полностью отнесены за счет включений кобеллита. Кроме того, если всю сурьму и соответствующие ей атомные количества свинца в устарасите отнести за счет кобеллита, то содержание последнего в пробе должно составлять около 20%, что не подтверждается микроскопическими наблюдениями. Нельзя относить свинец за счет галенита или какой-либо Pb—Bi-сульфосоли (например, козалита), так как содержания последних должны составлять в образце соответственно около

Таблица 2
Резонансные частоты и константы eQq
в образцах*

Минерал	Частота ЯКР, мгц, 77° К	eQq , мгц, 77° К	Отношение сигнал/шум
Висмутин	42,46	339,6	10/1
Висмутин	42,74	341,9	3/1
Устарасит	42,96	343,7	2/1
Линдстремит	42,63	341,0	2/1
Айкинит	40,5	330,0	2/1

* Образцы те же, что и в табл. 1.

Примечание. Квадрупольное ядро Bi^{209} ; квантовый $5/2 \leftrightarrow 7/2$; функциональная группа А.

еся состоящим из следующих минералов (%): устарасит — 91,83, кобеллит — 5; арсенопирит — 0,5; сфалерит — 0,5; халькопирит — 0,7; нерастворимый остаток — 1,47. После вычитания минералов-примесей оставшиеся атомные количества элементов вполне удовлетворительно пересчитались на формулы. Пересчет анализа обр. № 3 привел к следующей формуле сульфосоли: $\text{Pb}(\text{Bi}_{5,64}\text{Sb}_{0,18}, \text{Cu}_{0,03})_{5,85}\text{S}_{10,14}$. Как видно, она близка к теоретической формуле устарасита $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$.

Полученную формулу можно записать иначе: $\text{PbS}(\text{Bi}_{5,64} \cdot \text{Sb}_{0,18}\text{Cu}_{0,03})_{5,85}\text{S}_{9,14}$ или $\text{PbS}(\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Cu}_{0,01})_{1,95}\text{S}_{3,05}$, отвечающей в общем виде формуле $\text{PbS} \cdot 3(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$. Наблюдается небольшой избыток S — 0,05% и дефицит Bi — 0,05%. Расчет химического анализа устарасита показал, что почти весь свинец находится в одной минеральной форме. Отметим, что микровключения кобеллита (~5%) на спектре ЯКР устарасита не отразятся.

Для висмутина (обр. 2) химическая формула, рассчитанная с учетом общего делителя $1/2 A$ (где $A = \text{Bi} + \text{Pb} + \text{Sb} + \text{Ag}$), имеет вид $(\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,09}\text{Sb}_{0,95}\text{Ag}_{0,004})_2(\text{S}_{2,995}\text{Se}_{0,05})_3$, что близко соответствует теоретическому составу Bi_2S_3 .

Спектры ЯКР и их обсуждение. Зондирование спектров проводилось при температуре жидкого азота (77° К). Для обр. 1 наблюдались все восемь частот спектра (10). Для других образцов удалось детектировать только переход $5/2 \leftrightarrow 7/2$. Наличие размытых спектров природных образцов обусловлено высокой концентрацией дефектов в структуре. Для некоторых из них, в особенности для устарасита, ширина детектированной линии превышает 1 мгц. Данные измерений сведены в табл. 2. Сопоставление их показывает, что частота ЯКР для природного образца висмутина немного сдвинута в более коротковолновую область (кон-

станта eQq увеличилась). То же отмечается для устарасита, причем сдвиг в данном случае еще заметнее.

В айкините сдвиг частоты (и eQq) происходит в обратную сторону. Если согласовать эти данные с химизмом образцов, то можно прийти к выводу, что повышение содержания свинца в образцах вызывает сдвиг eQq в большую, а при одновременном увеличении содержания меди — в меньшую сторону. Следовательно, атомы меди вызывают искажения матрицы Bi_2S_3 в большей степени, чем более крупногабаритные атомы свинца.

Тем не менее о существенной реконструкции структуры говорить не приходится, поскольку сдвиг частоты (и eQq) составляет всего около 4%. Несмотря на пониженное (по сравнению с обр. 1) значение eQq в линдстремите, эта величина представляется неожиданно высокой и близкой к таковой висмутина. Логично предположить, что в данном случае образец, по-видимому, представлял собой смесь нескольких фаз, а выполненный на микроанализаторе точечный анализ относится только к одной из них. Вполне вероятно, что наблюдаемый сигнал ЯКР является результатом интерференции сигналов от висмутина, линдстремита и, возможно, от других членов ряда $Bi_2S_3-CuPbBiS_3$.

Примесные атомы оказывают наибольшее влияние на градиент локального электрического поля в случаях, когда они находятся вблизи квадрупольных атомов. Один из таких случаев предполагает локализацию примесных атомов в пустотах решетки. Ранее [5] было показано, что при малых содержаниях примесные атомы свинца преимущественно замещают атомы висмута в позиции B структуры висмутина, а компенсирующие атомы меди размещаются по соседству — в тетраэдрических пустотах (табл. 3). Такое распределение атомов меди наиболее полно удовлетворяет требованию компенсации избыточных отрицательных зарядов (случай так называемой локальной компенсации). В соответствующих образцах сигналы ЯКР Bi^{209} в позициях A достаточно четкие. Однако по мере увеличения содержания примесных атомов Pb и Cu сигнал постепенно затухает. Одновременно с этим происходит его сдвиг в сторону меньших частот.

Таблица 3
Распределение примесей Pb и Cu в структуре Bi_2S_3

Минерал	Формула	Положение атомов в структуре Bi_2S_3		Тип изоморфизма
		меди	свинца	
Айкинит	$CuPbBiS_3$	В тетраэдрических пустотах	Вместо атомов висмута	—
Висмутин с малыми содержаниями Pb и Cu	Bi_2S_3	То же	То же	Локально-компенсационный
Устарасит	$PbBi_6S_{10}$	То же	1. Вместо атомов Bi 2. В октаэдрических пустотах, смежных с группами B	Компенсационный с образованием дефектной структуры

Все это можно объяснить, предположив, что с увеличением концентрации примесей происходит постепенное выравнивание максимума замещенных позиций по обеим координационным группам матрицы Bi_2S_3 . Параллельно с этим происходит некоторая нивелировка в распределении электронных плотностей внутри координационных групп. Она

проявляется в том, что в первую координационную сферу включаются два дополнительных атома серы, связанные с центральным атомом донорно-акцепторными связями [5]. В итоге группы *A* и *B* в айкините в химическом отношении различаются не столь сильно, как в висмутине. Отсюда становится понятным общее понижение анизотропии в физических свойствах минерала по сравнению с висмутином и близкими к нему по составу минералами [6].

В устарасите наиболее вероятной позицией атомов свинца следует считать октаэдрические пустоты решетки висмутина, находящиеся в

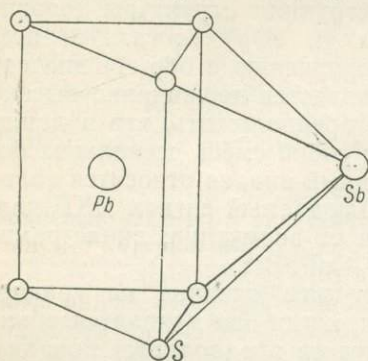


Рис. 2. Комплекс PbSbS_6 .

соседстве с группами *B* (табл. 3). Косвенным доказательством этого может служить анализ спектра ЯКР $\text{Sb}^{121, 123}$ в свинецсодержащем антимоните из месторождения Валькумей [5]. Было обнаружено, что частоты ЯКР для группы *B* в образце из этого месторождения сдвинуты в меньшую, а для группы *A* — в большую сторону. Полученные результаты интерпретированы в предположении, что атомы Pb заселяют часть октаэдрических пустот, смежных с группами SbS_5 (аналогами групп BiS_5) в матрице Sb_2S_3 . Такое распределение атомов Pb приводит к образованию комплексов типа

$(\text{PbSbS}_6)^{11-}$, где они становятся в положение мостиков, соединяющих группы *A* и *B* соседних лент (рис. 2). При этом возникает связь $\text{Sb}-\text{Pb}$, являющаяся по своей природе донорно-акцепторной связью, образованной переносом неподеленной пары *s*-электронов атома Sb на вакантные орбитали атома Pb . Последнее [5] сопровождается понижением величины eQq . Что касается одновременного увеличения для группы *A*, то оно связано с проявлением обычного индукционного эффекта [4] атомов Pb на одну из ближайших связей $\text{Sb}-\text{S}$ в тригональной группе SbS_3 .

Таким образом, для устарасита можно также предполагать наличие комплексов $(\text{PbSbS}_6)^{11-}$, а это эквивалентно выводу о том, что атомы свинца здесь играют определенную конституционную роль. Предположение об интерстициальном размещении атомов Pb в структуре устарасита подкрепляется также результатами изучения температурной зависимости теплоемкости. Теплоемкость вещества (C_p) в конденсированном состоянии при температурах выше комнатной зависит большей частью от динамики решетки [8]. Чем больше подвижность слагающих ее фрагментов, тем выше теплоемкость.

Применительно к структуре висмутина можно говорить о подвижности цепей и функциональных групп *A* и *B*. Если атомы свинца в устарасите занимают интерстициальное положение, то это, естественно, скажется на динамике решетки. Ранее [5] мы демонстрировали кривые $C_p = f(T)$ для устарасита и искусственного висмутина. Было показано, что величина C_p для первого заметно меньше, чем для второго. Вместе с тем представляется, что в природных устараситах не все примесные атомы свинца локализируются в октаэдрических пустотах решетки висмутина. К этому заключению приводит приведенный выше анализ спектра и химизма образца.

Действительно, при таких высоких содержаниях свинца сдвиг константы eQq все же слишком мал. К этому следует добавить и такие факты, как колебания в количественных содержаниях свинца, присутствие других примесей и часто наблюдаемый дефицит серы [7]. Последнее обстоятельство нам кажется особенно важным. Наличие анионных вакансий предполагает один из вероятнейших способов компенсации

избыточных отрицательных зарядов, появляющихся в результате изоморфизма типа $Pb \rightarrow Bi$. Так что часть атомов свинца в устараситах, видимо, изоморфно замещает атомы висмута.

Все сказанное может служить доказательством в пользу суждения [7] о том, что устарасит является самостоятельным минералом, в составе которого атомы Pb участвуют в образовании комплексов $(PbBiS_6)^{11-}$. Подтверждается также положение, что известные два ряда висмутовых сульфосолей являются производными структуры висмутита. В одном случае (ряд висмутинов—айкинит) новообразования возникают в результате последовательного замещения атомов висмута атомами свинца с одновременным заселением тетраэдрических пустот атомами меди, в другом (ряд висмутинов—галенит) — путем аналогичного замещения плюс заселение октаэдрических пустот атомами свинца (табл. 3). Условие компенсации образующихся при этом избыточных зарядов удовлетворяется за счет образования связей $Bi-Pb$, удаления некоторого количества атомов серы (образование дефектной структуры) и внедрения других примесей. В обоих случаях прослеживается тенденция к переходу от типичной полимерной структуры к координационной. Во втором случае эта тенденция выражена гораздо сильнее.

Почему в одних случаях атомы свинца преимущественно замещают атомы висмута, а в других — заселяют октаэдрические пустоты решетки Bi_2S_3 , пока не ясно. Не исключено, что это связано с температурными условиями минералобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов—галенит (ревизия опубликованных химических анализов). «Наука», СО АН СССР, 1965.
2. Костов И. — Зап. ВМО, 86, № 3, 1957.
3. Минералы. Справочник. Изд-во АН СССР, М., 1960.
4. Пеньков И. П., Сафин И. А. Применение метода ядерного квадрупольного резонанса в исследовании минералов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 1966.
5. Пеньков И. Н. Природа малых структурных примесей в халькогенидах As , Sb и Bi по данным ядерного квадрупольного резонанса. Геохимия, 1971, 5.
6. Повилайтис М. М. и др. — ДАН СССР, 187, № 4, 1969.
7. Сахарова М. С. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
8. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. «Мир», М., 1966.
9. Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Янченко М. Т. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 11, 205, 1961.
10. Юодвиршис В. А., Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс Bi^{209} в трехсернистом висмуте (висмутине) Bi_2S_3 . Литовский физ. журн. 10, № 1, 1970.
11. Bodechtel J., Klemm D. D. — Geologische Rundschau, Bd. 55, H. 2, 1966.
12. Cupcik V., Vesela L. Referate Diskussionsitagung. Sek. Kristallkunde, in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Marburg, 1965.
13. More P. B. — Am. Mineral., 52, № 11—12, 1874, 1967.
14. Padergа K. — Chemie der Erde. Bd. 18, H. 1—2, 1956.
15. Scavničar S. — Zs. Kristallog., 114, 85, 1960.
16. Welin E. — Sweden. Ark. Min. Geol., 1968, 4, 5.
17. Wickman F. E. — Ark. Min. Geol., 1, № 16, 501, 1953.

CRYSTALLOCHEMICAL POSITIONS OF Pb AND Cu IN THE Bi_2S_3 STRUCTURE BY THE DATA OF NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE

I. N. PENKOV, E. A. DUNIN-BARKOVSKAYA

Summary

An admixture distribution of Pb and Cu was investigated by means of the NQR technique in natural bismuthinite, ustarassite, lindstromite and aikinite samples. The obtained results are interpreted in the assumption that the Pb atoms: 1) substitute isomorphously the Bi atoms in the structure of Bi_2S_3 , 2) occupy octahedral holes contiguous to asymmetrical groups of Bi_2S_3 . Under conditions of simultaneous occupation of tetrahedral holes with the atoms of Cu the first case results in aikinite. The second case results in ustarassite, which is determined as an independent mineral species belonging to the class of Pb—Bi sulphosalts.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ ИЗ ГРУПП ВОЛЬФРАМАТОВ, МОЛИБДАТОВ И СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ (МОЛИБДЕН)-КИСЛОРОДНЫЕ ГРУППИРОВКИ

Н. П. ЮШКИН, Е. Б. БУШУЕВА
(Институт геологии Коми филиала АН СССР)

ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Широко известна практическим значением, специфичностью свойств и минералогенетическими особенностями группа минеральных видов, представляющих соединения преимущественно двухвалентных катионов с вольфрам-кислородным или молибден-кислородным анионным комплексом. В некоторых минералах вольфрам и молибден выступают в четверной координации, образуя тетраэдры $[WO_4]^{2-}$ и $[MoO_4]^{2-}$, в других — в шестерной, с октаэдрической структурой анионного комплекса.

Кристаллическая структура сложных вольфрам- и молибденсодержащих минералов расшифрована далеко не полностью и более или менее понятна только для некоторых минеральных видов. Поэтому определение их классификационной принадлежности вызывает затруднения. Большинство минералогов объединяет все эти минералы в особый класс вольфраматов и молибдатов (Бетехтин, 1950; Дэна и др., 1954) либо переносит часть их в классы окислов и гидроокислов [15, 4]. Особенно существенные изменения в классификацию вольфрам- и молибденсодержащих минералов внес А. С. Поваренных [10], который перевел на основании конституционных особенностей группу вольфрамита в сложные окислы типа колумбита, а умохонт — в класс гидроокислов.

Существенную информацию о конституционных особенностях минералов, особенно слабо изученных, дают их инфракрасные спектры. ИК-спектры вольфрам- и молибденсодержащих минералов были предметом специальных исследований [11, 9] и в какой-то мере рассматривались в работах общего характера [20, 21, 8, 3]. Характеристика ИК-спектров некоторых минералов дана и в работах [5, 12, 14, 13, 17, 18].

Но несмотря на относительно большое количество работ, круг изученных минералов довольно узкий: изучены ИК-спектры только вольфрамита, шеелита, повеллита, штольцита, вульфенита, кехлинита и русселита. Для тех же минералов, кристаллическая структура которых не расшифрована, нет и спектроскопической характеристики в ИК-области.

Цель нашей работы — исследование возможно широкого круга вольфрам- и молибденсодержащих минералов типа $A[BO_4]$ методом ИК-спектроскопии как для получения диагностических ИК-спектров, так и для установления по ним конституционных особенностей слабоизученных минералов с одновременной попыткой выяснить основные факторы, влияющие на конфигурацию ИК-спектров.

Материалом исследования служили образцы минералов преимущественно из месторождений Советского Союза; минералы диагностированы рентгеноструктурным анализом, для некоторых из них установлены особенности вариаций химического состава (табл. 1). Всего изучено 22 образца. Кроме того, из опубликованных работ собрано более 55 кривых ИК-спектров поглощения природных и синтетических вольфрам- и молибденсодержащих кислородных соединений, которые использованы при обсуждении результатов наших исследований.

Краткая характеристика образцов минералов, изученных методом ИК-спектроскопии

№ образца	Минерал	Месторождение	Особенности химического состава
В-13	Шеелит	Славново (ЧССР)	Не изучались
В-14	„	Пелингичей (Приполярный Урал)	CaO — 19,50; SrO — 0,02; ΣTR — 0,19; WO ₃ — 80,50%
Ю-13 (5 образцов)	„	Торговское (Приполярный Урал)	CaO — 19,68; WO ₃ — 78,39; Nb ₂ O ₅ — 0,062%
В-9	Молибдено-шеелит	Жарикен (Восточное Забайкалье)	CaO — 21,09; WO ₃ — 57,10; MoO ₃ — 20,95%; MoO ₃ : WO ₃ = 1 : 2,75
В-7	Повеллит	Ильменские горы (Урал)	Содержит 0,15% WO ₃
В-4	„	То же	Не изучались
239	Штольцит	Пелингичей (Приполярный Урал)	Состав Pb _{0,964} (W _{0,963} Mo _{0,049})O ₄
В-10	Вульфенит	Дарбаза, хр. Кара-Мазар (Средняя Азия)	Не изучались
В-8	Ферритунгстит	Акмая (Центральный Казахстан)	Примеси Pb, Bi, As (0,0л—0л%)
В-15	Ферримолибдит	Джидинское (Восточное Забайкалье)	MoO ₃ — 59,20; Fe ₂ O ₃ — 17,64; H ₂ O ⁺ — 5,52; H ₂ O ⁻ — 13,41%
В-6	Вольфрамит (ферберит)	Барун-Шивеинское	Не изучались
В-5	Вольфрамит	Нура-Талдынское (Центральный Казахстан)	Промежуточный состав между ферберитом и гюбнеритом
В-12	„	Кара-Обинское (Центральный Казахстан)	Fe[WO ₄] : Mn[WO ₄] = 0,65
В-3	Вольфрамит (гюбнерит)	Джидинское (Восточное Забайкалье)	FeO — 1,20; MnO — 22,11; WO ₃ — 75,45%
В-16	Русселит	Байназар (Центральный Казахстан)	Не изучались
В-17	Кёхлинит	Торговское (Приполярный Урал)	Состав Bi _{1,92} [Mo _{1,04} O ₆]
В-2	Тунгстит	Иультинское (Чукотка)	Не изучались
В-11	Умохоит	Средняя Азия	„

ИК-спектры записывались на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14 в интервале длин волн 3800—400 см⁻¹; каждая запись в интервале 400—900 см⁻¹, характеризующемся концентрацией основных полос поглощения, дублировалась на автоматическом спектрофотометре UR-10 фирмы Карл Цейсс (ГДР). Образцы готовились методом осаждения минерального порошка с размером частиц не более 5 мк из суспензии в бутиловом спирте на подложку КВг.

Инфракрасные спектры поглощения минералов группы шеелита

Из всех рассматриваемых нами минералов минералы группы шеелита, в частности их структура, изучены наиболее детально. В опубликованных работах содержится довольно обширная информация и об их ИК-спектрах. В нашем распоряжении были ИК-спектры около 40 минералов и синтетических соединений, относящихся к группе шеелита. Анализ последних, подтвердив основные выводы предыдущих исследователей, позволил выяснить ряд новых интересных закономерностей.

Минералы группы шеелита являются соединениями простого состава с общей формулой A[BO₄], где А — крупные двухвалентные катионы

металлов с ионным радиусом более 1 Å (известны Ca^{2+} и Pb^{2+}); W^{6+} и Mo^{6+} . Эти минералы кристаллизуются в структурном типе шеелита ($\text{Ca}_2\text{W}_2\text{O}_8$ — $I4_1/a$) с объемноцентрированной тетрагональной элементарной ячейкой. В структуре шеелита (рис. 1) вольфрам-кислородные анионные комплексы образуют тетраэдры $[\text{WO}_4]^{2-}$, слегка сплюснутые в направлении оси $[001]$. Валентные углы $\text{O}_1\text{—W—O}_2=114^\circ50'$ и $\text{O}_3\text{—W—O}_4=107^\circ$. Каждый атом Ca окружен 8 атомами O и образует вместе с ними восьмивершинник CaO_8 в форме сдвоенного тетраэдра. Тетраэдры $[\text{WO}_4]^{2-}$ имеют общие ребра с восьмивершинниками CaO_8 , и, следовательно, вокруг атомов W, кроме четырех ближайших атомов O, расположены еще 4 атома O, образующих как бы вторую координационную сферу. Кальциевые полиэдры также несколько деформированы: их короткое ребро 2,87 Å, а длинное — 3,14 Å. Межатомные расстояния $\text{W—O}_4=1,78$ Å, $\text{Ca—O}_8=2,46$ Å. Координационные числа $\text{W}=4$, $\text{Ca}=8$.

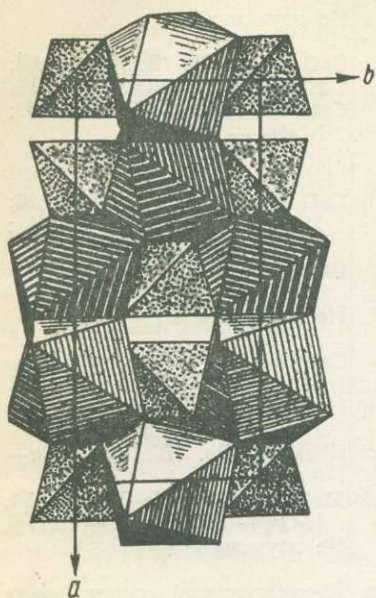


Рис. 1. Структура шеелита.

Структурные мотивы повеллита, штольцита и вульфенита полностью повторяют шеелитовый. Межатомные расстояния (в Å) в повеллите: $\text{Mo—O}_4=1,76$, $\text{Ca—O}_8=2,45$ (4) и 2,48 (4); в вульфените: $\text{Mo—O}_4=1,77$, $\text{Pb—O}_8=2,61$ (4) и 2,63 (4).

Инфракрасные спектры поглощения (рис. 2) шеелита $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ обнаруживают основную резко выраженную полосу поглощения в области $800\text{—}805\text{ см}^{-1}$, отражающую валентные (симметричные и антисимметричные колебания) W—O в тетраэдрах $[\text{WO}_4]^{2-}$. Эта полоса обычно ассоциирует с полосой незначительного поглощения в области 720 см^{-1} . В длинноволновой области отчетливо выделяется дуплет поглощения $400\text{—}420$ и 445 см^{-1} , а в коротковолновой — незначительное поглощение $1090\text{—}1105$ и 3370 см^{-1} . Последнее обнаруживается далеко не у всех образцов. Теоретические групповые частоты анионного комплекса $[\text{WO}_4]^{2-}$, находящегося в состоянии свободной комплексной тетраэдрической молекулы, лежат в областях: $\nu_1=828\text{ см}^{-1}$; $\nu_2=320\text{ см}^{-1}$; $\nu_3=833\text{ см}^{-1}$; $\nu_4=405\text{ см}^{-1}$ (Накамото, 1966). Все частоты активны в спектре комбинационного рассеяния, а в ИК-спектре проявляются только колебания ν_3 и ν_4 . Нетрудно заметить, что полосы поглощения 800 и 720 см^{-1} в шеелите являются дуплетно вырожденными колебаниями ν_3 , а полосы 445 и 410 см^{-1} — вырожденными колебаниями ν_4 . В каждом случае, как и следует ожидать от тетрагональной симметрии шеелита, происходит удвоение полос поглощения, связанное с упоминавшейся выше деформацией тетраэдров $[\text{W}_4]^{2-}$. Следовательно, конфигурация ИК-спектра шеелита отражает все особенности его кристаллической структуры.

Среди природных шеелитов четко выделяется своеобразная группа с несколько усложненной конфигурацией ИК-спектра. Для них характерно пологое расширение полосы валентных колебаний 805 см^{-1} в низкочастотную область со ступенькой или спутанным поглощением около $650\text{—}570\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Параллельно с усложнением полосы 805 см^{-1} появляются полосы незначительного поглощения в областях $1090\text{—}1105$ и 3370 , иногда $1590\text{—}1650\text{ см}^{-1}$. Подобные спектры характерны для гипергенного шеелита [12], для псевдоморфоз шеелита по вольфрамиту и для кристаллов, синтезированных в относительно низких

термодинамических условиях. В процессе нагревания образцов до 500°C [12] или при высоком давлении около 60 кбар дополнительные полосы поглощения исчезают, полоса 805 см^{-1} сужается, и ИК-спектр становится полностью идентичным ИК-спектру обычного шеелита.

Эти особенности ИК-спектра свидетельствуют о некоторой разупорядоченности структуры гипергенного и низкотемпературного шеелита, вызванной, в первую очередь, вхождением некоторого количества молекул воды в его решетку. Довольно отчетливое поглощение 3370 см^{-1} точно соответствует симметричным и антисимметричным валентным колебаниям O—H , поглощение $1090\text{—}1105\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Ca—O—H , поглощение $1590\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям H—O—H . Последнее, хотя и проявляется слабо и не всегда, но позволяет предположить наличие гидроксильных групп $[\text{OH}]^-$, связанных водородной связью с металлом (деформационные колебания $1090\text{—}1005\text{ см}^{-1}$).

Усложнение полосы поглощения 805 см^{-1} , сопровождающееся появлением ступеньки около 650 см^{-1} , можно объяснить наложением на валентные характеристические колебания комплекса $[\text{WO}_4]^{2-}$ веерных и маятниковых колебаний координационно связанной воды. Эти колебания наблюдал И. Гамо в том же интервале $880\text{—}650\text{ см}^{-1}$, причем расчет Дж. Сартори с сотрудниками подтвердил наблюдения [8]. Вероятно, вода в низкотемпературном шеелите находится в состоянии, промежуточном между кристаллизационным и координационным, и связана слабыми координационными связями с металлом, частично фиксируясь в первой координационной сфере металла. В структуре разобранный разности шеелита мы видим своего рода структурный мостик, связывающий безводные и водные вольфраматы и молибдаты.

Инфракрасные спектры повеллита $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ и промежуточных разностей изоморфного ряда $\text{Ca}[\text{WO}_4]\text{—Ca}[\text{MoO}_4]$ совершенно аналогичны, изменения положений полос поглощения не выходят за пределы точности метода. Только в длинноволновой области обнаруживается перераспределение интенсивностей полос 410 и 445 см^{-1} , замеченное также в [9], и смещение полосы 445 см^{-1} шеелита в положение 435 см^{-1} в повеллите, вполне согласующееся с теоретическими последствиями смены анионного комплекса $[\text{WO}_4]^{2-}$ ($\nu_4 = 405\text{ см}^{-1}$) на $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ($\nu_4 = 365\text{ см}^{-1}$). Независимость же положения основной частоты 805 см^{-1} валентных колебаний анионного комплекса в изоморфном ряду шеелит—повеллит, подтверждаемая и данными Ф. А. Миллера и К. Уилкинса [20], вполне увязывается с поразительной близостью соответствующих межатомных расстояний в структурах этих минералов [10, 1]. Но в промежуточных членах изоморфного ряда (молибденошеелитах) основ-

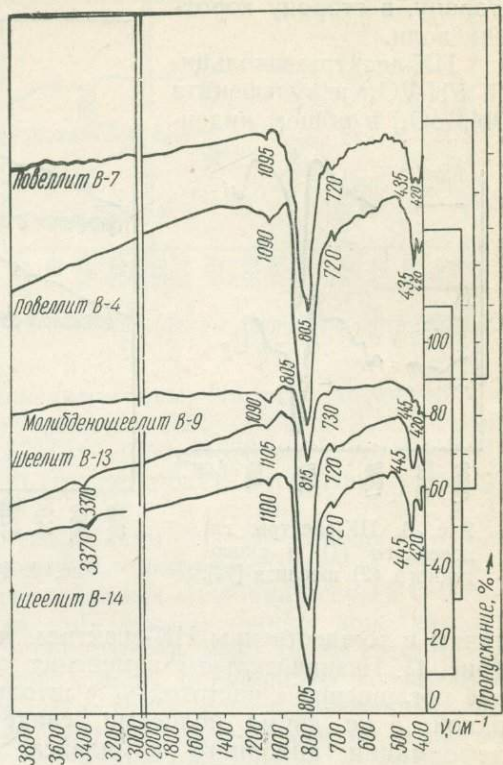


Рис. 2. ИК-спектры минералов изоморфного ряда шеелит—повеллит.

ная полоса поглощения несколько сдвинута в коротковолновую область ИК-спектра по сравнению с крайними членами. Этот сдвиг в среднем на 10 см^{-1} наблюдается и при исследовании наших образцов, и по данным И. И. Плюсониной и Л. А. Зайцевой для синтетических соединений $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ — $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$. Конечно, величина сдвига очень незначительна, и говорить о нем пока можно только предположительно, учитывая, что смещение в экспериментах разных авторов происходит всегда в одну сторону, в сторону коротких волн.

ИК-спектры штольцита $\text{Pb}[\text{WO}_4]$ и вольфенита $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ в общем инден-

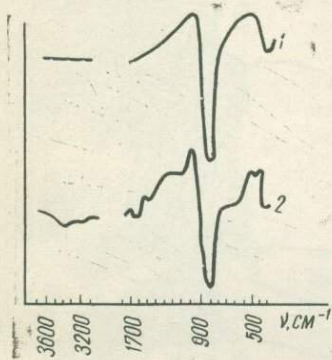


Рис. 3. ИК-спектры гипогенного (1) и гипергенного (2) шеелита [12].

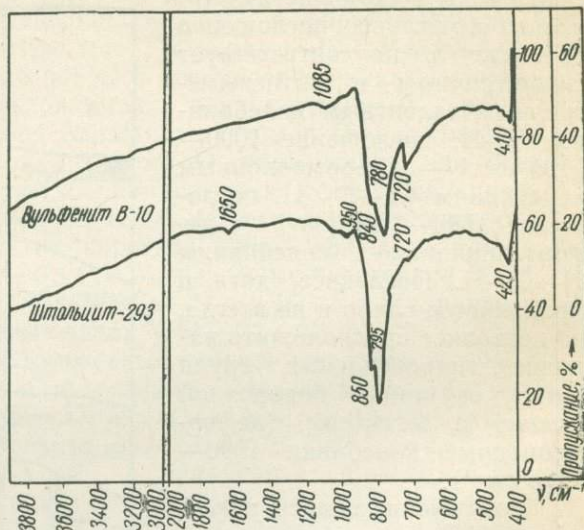


Рис. 4. ИК-спектры штольцита и вольфенита.

тичны и тождественны ИК-спектрам минералов ряда шеелит—повеллит (рис. 4). Незначительные изменения касаются длинноволновой области, где поглощение с частотой ν_4 у штольцита и вольфенита представлено одной, а не двумя полосами, свидетельствуя о несколько меньшей деформации анионного комплекса. В спектре вольфенита полоса поглощения ν_4 немного сдвинута в длинноволновую область по сравнению со спектром штольцита (410 и 420 см^{-1}), что и следует ожидать при замене вольфрам-кислородного тетраэдра на молибден-кислородный. Наблюдается также некоторое смещение в длинноволновую область полос в штольците и вольфените (795 и 780 см^{-1}) относительно их положений в ИК-спектрах шеелита и повеллита (805 см^{-1}). Оно объясняется увеличением атомного веса катиона, поскольку Ca заменяется Pb .

Во всех случаях ИК-спектры штольцита и вольфенита усложнены наложением колебаний кристаллизационной воды, аналогичных разобранном в случае с низкотемпературным шеелитом. Это понятно, если учесть, что генезис исследованных образцов гипергенный.

Инфракрасные спектры поглощения водных вольфраматов и молибдатов группы ферритунгстита

К этой группе относятся два слабо изученных минерала — ферритунгстит и ферримолибдит. Структура их не установлена. Сингония ферритунгстита определена как тетрагональная, ферримолибдита по оптическим данным предполагается ромбической [6]. При таком состоянии изученности информация об ИК-спектрах этих минералов весьма интересна.

ИК-спектр ферритунгстита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_9[\text{WO}_4]_7$ (?) характеризуется наличием двух четких полос наиболее интенсивного поглоще-

ния с максимумами 420 и 800 см^{-1} и рядом менее интенсивных полос (рис. 5). Очевидно, что главные полосы характеризуют валентные колебания ν_4 и ν_3 анионного комплекса $[\text{WO}_4]^{2-}$, так как их положение совпадает с соответствующими теоретическими частотами колебаний W—O. Вырождения валентных колебаний не наблюдается, что свидетельствует о правильной тетраэдрической форме анионного комплекса (даже более правильной, чем у минералов группы шеелита) и отсутствии заметной его деформации.

Все другие полосы поглощения относятся к колебаниям связей OH_n -группировок. О форме OH_n -группировок надежнее всего можно судить по положению полос деформационных колебаний [16], не перекрывающихся ни при каких ни внутри-, ни межмолекулярных влияниях, в то время как валентные OH -колебания в этом отношении мало информативны. Частоты деформационных колебаний H_2O всегда лежат в пределах 1680—1590 см^{-1} , OH -групп — 1500—600 см^{-1} , гидрооксония $[\text{OH}_3]^+$ —1750—1670 см^{-1} . По ИК-спектру ферритунгстита можно уверенно констатировать отсутствие в его структуре ионов гидрооксония $(\text{OH}_3)^+$.

Полоса деформационных колебаний Н—О—Н-воды в области 1620 см^{-1} проявлена слабо, но очень отчетливо выражена полоса симметричных и антисимметричных валентных колебаний связей О—Н-воды в области 3365 см^{-1} . Структура этой полосы тонкая, дополнительно к ней появляется серия полос 2900, 2850 и 2330 см^{-1} , которые могут свидетельствовать о связи молекул воды с анионным комплексом по типу $\text{OH}_2\dots[\text{WO}_4]^{2-}\dots\text{H}_2\text{O}$. В области маятниковых колебаний кристаллизационно связанной воды 900—650 см^{-1} поглощения не отмечено, но фиксируются полосы 600, 530 и 475 см^{-1} , возможно, соответствующие вибрационным колебаниям, которые отражают водородную связь молекул воды с соседними атомами (не исключено, что эти полосы отражают колебания связей М—О).

Труднее диагностируются без специальных исследований отчетливые полосы поглощения 1095 и 950 см^{-1} . Положение их соответствует деформационным колебаниям М—О—Н-группировок $[\text{OH}]^-$, но в ИК-спектре не зафиксированы их валентные колебания. Не исключено, что валентные колебания О—Н-гидроксила смещены в более длинноволновую область и совпадают с колебаниями соответствующих связей воды (об этом свидетельствует большое количество полос поглощения в интервале 3365—2330 см^{-1}). Однако эти же частоты могут характеризовать и координационно-связанную воду. Так, в спектре $\text{K}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (где *ox* — оксалотанин) соответствующие полосы характеризуются частотами 1012 и 965 см^{-1} , т. е. весьма близкими к зафиксированным в ИК-спектре ферритунгстита. Последний вариант, исходя из данных химических анализов ферритунгстита, более вероятный. До проведения специальных исследований можно остановиться на рабочей модели, допускающей наличие связей молекул воды с анионом (водородных) и катионами (координационных).

ИК-спектр феррималибдита $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{MoO}_4]_3$ (?) по положению основных полос поглощения идентичен ИК-спектру ферритунгстита, но в коротковолновой области фиксируется только одна полоса валентных колебаний О—Н кристаллизационной воды (3365 см^{-1}), а в низкоча-

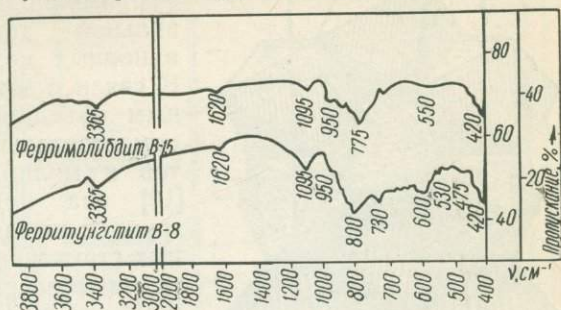


Рис. 5. ИК-спектры ферритунгстита и феррималибдита.

стотпой — одна полоса ее вибрационных колебаний (550 см^{-1}). Нерасщепленность полос валентных колебаний Mo—O в областях 420 и 775 см^{-1} наводит на мысль об ошибочности определения симметрии ферримолибдита как ромбической и свидетельствует в пользу тетрагональной, как и у ферритунгстита. Таким образом, на основании исследования ИК-спектров можно предположить идентичность структур ферритунгстита и ферримолибдита, характеризующихся правильной тетраэдрической конструкцией анионных комплексов $[\text{WO}_4]^{2-}$ и $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

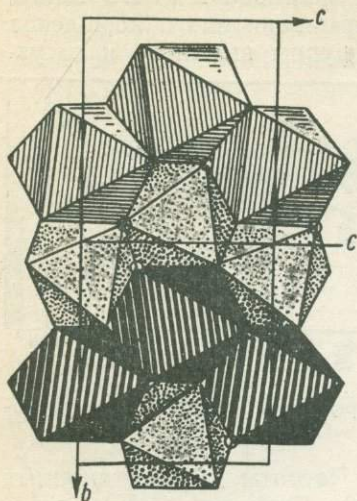


Рис. 6. Структура вольфрамита (оттенены цепочки октаэдров).

В связи с этим представляется обоснованным объединение этих минералов в одну самостоятельную группу класса вольфрамов и молибдатов (у А. С. Поваренных [10] она помещена непосредственно за группой шеелита). Существование переходных структурных различий в группе шеелита свидетельствует о постепенном структурном переходе от безводных к водным вольфраматам и молибдатам. Что же касается форм вхождения кислород-водородных группировок, то скорее всего они являются кристаллизационной водой, частично входящей в координационные сферы металлов. Однако не исключено присутствие группировок $[\text{OH}]^-$, участвующих в постройке комплексов $\text{W}(\text{OH})_8$ и

$\text{Mo}(\text{OH})_8$. Решение этого вопроса требует дополнительных исследований с обезвоживанием и дейтерированием препаратов.

Инфракрасные спектры минералов группы вольфрамита

Минералы группы вольфрамита в химическом отношении сходны с минералами группы шеелита, будучи соединениями того же типа $A[\text{BO}_4]$ с теми же вольфрамом и молибденом в качестве B . Но катионами A являются катионы двухвалентных металлов с ионным радиусом менее 1 \AA , а именно — Mn^{2+} и Fe^{2+} . Исследованием синтетических соединений этого типа установлено, что как только радиус катиона уменьшится до $0,99 \text{ \AA}$, в вольфраматах и $0,91 \text{ \AA}$ в молибдатах, структурный тип соединения меняется с тетрагонального шеелитового ($C_{4h}^6 - I4^1/a$) на моноклинный вольфрамитовый ($C_{2h}^2 - P2/c$); соответственно изменяются и свойства кристаллов.

В структуре вольфрамита (рис. 6) полиэдры $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_6$ и WO_6 имеют форму октаэдров и образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые в направлении $[001]$. Они чередуются друг с другом в направлении $[100]$, создавая цепной мотив структуры. Связь между цепочками осуществляется через три общие вершины октаэдров. Вольфрам-кислородный октаэдр более деформирован, чем марганец (железо)-кислородный, вследствие сокращения двух его ребер. Координационные числа $W=6$, Fe и $\text{Mn}=6$. Следовательно, переход от структуры шеелита к структуре вольфрамита заключается в скачкообразном изменении координации $\frac{6}{4}$ (шеелит) на координацию $\frac{6}{6}$ (вольфрамит). При этом два атома кислорода выходят из координационной сферы A -катиона и переходят в первую координационную сферу B -катиона, в которой становится уже 6 атомов кислорода, приблизительно равно удаленных от катиона B вольфрамита.

Инфракрасные спектры вольфрамита $(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{WO}_4]_\infty$ показаны на рис. 7. Вольфрамит представляет собой совершенно изоморфный

минеральный вид с крайними членами — ферровольфрамитом $\text{Fe}[\text{WO}_4]_{1-\infty}$ (ферберитом) и мангановольфрамитом $\text{Mn}[\text{WO}_4]_{1-\infty}$ (гюбнеритом). Нами исследованы крайние и промежуточные члены, имеющие совершенно идентичное строение ИК-спектров.

На ИК-спектрах отчетливо выделяются два триплета полос поглощения: 425, 465, 525 см^{-1} и 635, 740, 835 см^{-1} , в некоторых образцах — проявлены добавочные полосы поглощения 845 и 950 см^{-1} . Эти триплеты являются вырожденными колебаниями ν_4 и ν_2 вольфрам-кислородного анионного комплекса. Позиционная симметрия анионного комплекса в вольфрамите снижена по сравнению с шеелитом от тетраэдрической $[\text{WO}_4]$ до октаэдрической $[\text{WO}_6]$, а симметрия минерала — от тетрагональной до моноклинной. Поэтому деформация анионных октаэдров вызывает расщепление полос валентных колебаний не на две, а на три соответствующие компоненты (в одноосных минералах при деформации анионных комплексов их групповые частоты удваиваются, а в двухосных — утраиваются).

Кроме того, столь сильная деформация возбуждает в ИК-спектре колебания $\nu_1=950 \text{ см}^{-1}$ (теоретическая частота $\nu_1=928 \text{ см}^{-1}$), обычно активные только в спектре комбинационного рассеяния. Эти особенности ИК-спектра вольфрамитом полностью согласуются с описанными выше особенностями его структуры.

По сравнению с минералами структурного типа шеелита у вольфрамитом основные полосы поглощения смещены в длинноволновую область, что и следовало ожидать при соответствующей смене координации вольфрама с четверной на шестерную. Это смещение отмечается в [9].

Изменения положений соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах различных членов изоморфного ряда ферберит — гюбнерит незначительны и не выходят за пределы точности метода. Это и понятно — разница атомных масс железа и марганца весьма незначительна, чтобы наложить свой отпечаток на конфигурацию ИК-спектра.

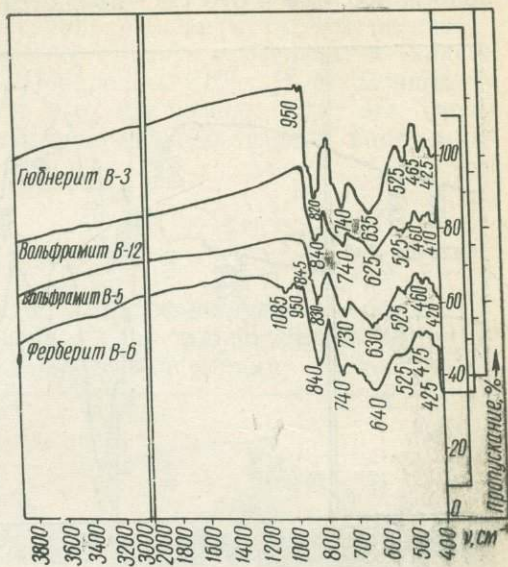


Рис. 7. ИК-спектры вольфрамитом (членов изоморфного ряда ферберит-гюбнерит).

Инфракрасные спектры кехлинита и русселита

Из этих двух химически родственных минералов структурно изученным (после работы Дж. Цемана) [10] является только кехлинит. Данные о русселите в значительной степени предположительны.

Кехлинит характеризуется решеткой, построенной из октаэдров MoO_6 , которые связываются четырьмя ребрами, лежащими в перпендикулярной оси $[001]$ плоскости, с сетками ViO в сложные слои состава Mo—O—Vi—O . Связь осуществляется через атомы кислорода, лежащие в вершинах октаэдров MoO_6 . Между слоями действуют остаточные связи [10]. Расстояния Vi—Vi неодинаковы: четыре расстояния равны 3,72 Å, два — 4,06 Å. Расстояние Vi—O оценивается в 2,32 Å.

ИК-спектр кехлинита уже изучался [17, 18]. Он характеризуется наличием большого количества полос поглощения (рис. 8), часть ко-

торых из коротковолновой области (1110, 1410, 1480 см^{-1}) примесные (исследованный образец содержал примесь бисмутита, вульфенита и 1,15% адсорбированной воды). Как показывает анализ примесей, собственными полосами поглощения в ИК-спектре кехлинита являются 400, 430, 575, 740, 810* и 860 см^{-1} . Все эти полосы характеризуют групповые частоты валентных колебаний октаэдров MoO_6 , причем полосы 400, 430 и 575 см^{-1} являются компонентами трижды вырожденных

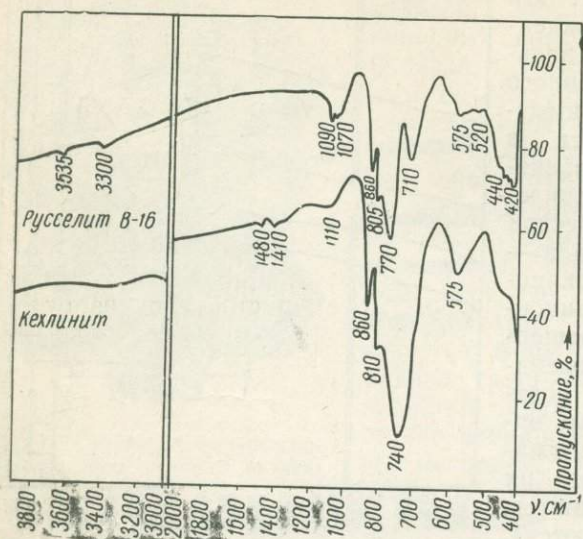


Рис. 8. ИК-спектры кехлинита и русселита.

ных (сравнительно с тетраэдрической позиционной симметрией молибден-кислородного комплекса) колебаний ν_4 (теоретическая частота 365 см^{-1}), а полосы 740, 810 и 860 см^{-1} — компонентами ν_3 (теоретическая частота 895 см^{-1}).

Русселит изучен весьма слабо. В [19] он рассмотрен как смешанный кристалл Bi_2O_3 и WO_3 , т. е. $(\text{Bi}_2\text{W})\text{O}_3$, кристаллизующийся в тетрагонально-скеленоэдрическом виде симметрии. Из работы [14] видно, что состав русселита соответствует формуле Bi_2WO_6 . Однако основываясь на особенно-

стях его ИК-спектра, авторы [14] считают более целесообразным отнести этот минерал к классу вольфрамов. Состав русселита в этом случае будет $\text{Bi}_2[\text{WO}_4]\text{O}_2$. По нашему мнению, основания для такого вывода явно недостаточны. Приведенный цитированными авторами ИК-спектр характеризует лишь область 10—25 $\mu\text{м}$, в которой фиксируется основная полоса поглощения около 740 см^{-1} и дополнительная — около 900 см^{-1} . Кроме того, авторы не располагали достаточным реперным сравнительным материалом, в частности в их распоряжении не было ИК-спектра химически однотипного с русселитом кехлинита, структура которого расшифрована.

Снятый нами ИК-спектр русселита, диагностированного рентгеноструктурным и приближенно количественным спектральным анализом, почти идентичен ИК-спектру кехлинита. В спектре фиксируются полосы поглощения 420, 440, 575, 710, 760, 805 и 860 см^{-1} , характеризующие валентные и деформационные колебания деформированных октаэдров $[\text{WO}_6]$. Факт утроения каждой теоретической частоты свидетельствует о двусности русселита, который кристаллизуется, вероятно, не в тетрагональной, а в ромбической сингонии. Это же подтверждает сходство дебаеграмм названных минералов.

Серия коротковолновых полос 1070, 1090, 2845, 2915, 3300, 3525 см^{-1} свидетельствует о наличии кислород-водородных группировок (вероятнее всего — в форме гидроксила OH^-), слабо связанных Н-связью в межслоевых пустотах структуры русселита (ОН-группы, аналогичные поверхностным). По данным химических анализов в русселитах фиксируется 1,98—4,86% воды.

При сравнении ИК-спектров кехлинита и русселита видно, что

* В предыдущих работах эту полосу мы ошибочно рассматривали как примесную.

эти два минерала однопипны не только химически, но и структурно. Форма их анионных группировок октаэдрическая, причем октаэдры весьма деформированы (правда, несколько слабее, чем у вольфрамита). Сингония русселита, несомненно, ниже, чем тетраэдрическая; вероятнее всего, как и у кехлинита, — ромбическая. Их кристаллохимические формулы правильнее давать в виде $Bi_2[MoO_6]_2^\infty$ (кехлинит) и $Bi_2[WO_6]_2^\infty$ (русселит). Эти минералы нельзя относить ни к кристаллохимической группе шеелита, ни к группе вольфрамита. Их целесообразно объединить в самостоятельную группу русселита в классе сложных окислов, к которому А. С. Поваренных [10] и Э. М. Бонштедт-Куплетская [4] относят кехлинит. Не исключено, что эта группа, как и группа шеелита, имеет родственную группу водных соединений.

Инфракрасные спектры тунгстита и умохоита

Тунгстит $WO_2(OH)_2^\infty$ структурно идентифицируется с синтетическим соединением $MoO(OH)_4$, имеющим слоистую структуру из октаэдров $MoO_4(OH)_2$, которые соединяются четырьмя кислородными вершинами в плоскости (010). Расстояние между слоями $OH-OH$ около 3,1 Å. Сингония моноклинная (псевдоромбическая) $C_2h - P2/m$ [10].

Рентгенограмма исследованного нами образца из Иультинского месторождения соответствует эталонной рентгенограмме тунгстита, но устанавливается и ряд линий, характерных для гидротунгстита. Возможно, мы имели дело с одной из переходных разновидностей тунгстита к гидротунгститу, о которых сообщается в [4].

ИК-спектр тунгстита (рис. 9) своеобразен. В длинноволновой области наблюдается одна очень широкая полоса поглощения, охватывающая интервал $750-650\text{ см}^{-1}$ и обнаруживающая тонкую структуру с дополнительными максимумами 740 и 675 см^{-1} . Идентифицировать их с колебаниями комплексного аниона $[WO_4]^{2-}$ нельзя. Вероятнее всего они характеризуют валентные и деформационные колебания связей $W-O$ в более простых группировках. Точно такую же широкую полосу поглощения в области $800-660\text{ см}^{-1}$ (иногда $800-530\text{ см}^{-1}$) имеет ИК-спектр WO_3 .

В коротковолновой области фиксируется полный комплекс полос валентных и деформационных колебаний кристаллизационной воды и гидроксильных $[OH]^-$ -группировок: 3540 см^{-1} (валентные колебания $O-H$ в гидроксиле), 3365 см^{-1} (валентные колебания связей $O-H$ в молекулах воды), 1620 см^{-1} (деформационные колебания $H-O-H$ в молекулах воды), 1095 и 980 см^{-1} (деформационные колебания $W-O-H$).

Умохоит $UMoO_6(H_2O)_2 \cdot 2H_2O^\infty$ характеризуется слоистой структурой из псевдогексагональных почти плоских сеток упорядоченных атомов U , Mo , O , перпендикулярных оси $[001]$. Сдвоенные сетки слагают пакеты состава $MoO_6(H_2O)_2$, между пакетами располагаются цеолитные молекулы воды. Молибдатных анионов $[MoO_4]^{2-}$ в структуре умохоита нет, а координационные полиэдры вокруг U и Mo представлены несколько искаженной гексагональной дипирамидой. Уранильные

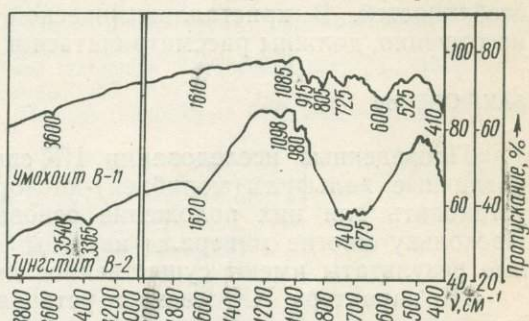


Рис. 9. ИК-спектры тунгстита и умохоита.

и молибденильные группировки неравноплечны; межатомные расстояния $U-O_2=1,74$ и $2,02$; $U-O_6=2,10$ (3); $2,14$ и $2,23$ (2); $Mo-O_2=1,80$ и $2,05$; $Mo-O_6=2,04$, $2,14$ (2), $2,18$ (2) и $2,21$ Å [7]. Умохоит кристаллизуется в пространственной группе C_{2h}^2 — $P2_1/c$ в моноклинной сингонии.

ИК-спектр умохоита (рис. 9) характеризуется полосами поглощения в областях 410 , 525 , 600 , 725 , 805 , 915 , 1085 , 1610 , 2900 и 3600 $см^{-1}$. Полосы 725 , 805 и 915 $см^{-1}$ отражают валентные колебания $U-O$ в уранильных группировках, так как характеристические частоты соответствующих колебаний $[UO_2]^{2+}$ соответственно лежат в пределах $840-880$ и $910-960$ $см^{-1}$. Полосы 410 , 525 и 600 $см^{-1}$, вероятно, являются полосами валентных колебаний $Mo-O$ в молибденильных группировках. В каждом случае наблюдаются не по две, а по три полосы поглощения. Этот факт находится в соответствии с неравноплечностью данных комплексов: $O - (2,02 \text{ Å}) - U - (1,74 \text{ Å}) - O$ и $O - (2,05 \text{ Å}) - Mo - (1,80 \text{ Å}) - O$. Все другие полосы являются полосами валентных и деформационных колебаний кристаллизационной воды.

Таким образом, общей чертой тунгстита и умохоита является только слоистый мотив их структуры. ИК-спектры поглощения существенно отличаются друг от друга, отражая резкое различие конституционных особенностей. В кристаллохимической классификации эти минералы, несомненно, должны рассматриваться в разных группах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования ИК-спектров минералов, содержащих различные вольфрам(молибден)-кислородные группировки, позволили установить для них положение основных характеристических частот. Поскольку многие минералы изучены этим методом впервые, полученные результаты имеют существенное диагностическое значение.

По характеру ИК-спектров установлена форма $[W(Mo)-O_n]$ -группировок в различных минералах и выяснена относительная степень их искажения по сравнению с идеальной формой. Для ряда слабо изученных минералов удалось выяснить и другие конституционные особенности, как например, установить структурную идентичность русселита и кёхлинита, ферритунгстита и ферримолибдита и др. Оказалось, что в структурах ферритунгстита и ферримолибдита полиэдры $[WO_4]^{2-}$ и $[MoO_4]^{2-}$ наиболее близки к идеальному тетраэдру, и минералы этой группы структурно связаны с минералами группы шеелита. Изучен характер изменения положений полос поглощения в изоморфных рядах шеелит—повеллит, шеелит—штольцит, ферберит—гюбнерит.

В некоторых случаях удастся сделать предположение о характере вхождения в структуру минералов OH_n -группировок и их форме, но в том направлении требуются дополнительные исследования, тем более, что при истирании образцов не исключено некоторое нарушение структуры водосодержащих минералов. Эти данные в совокупности с известными сведениями о составе и структуре минералов позволяют определить их классификационную принадлежность. При этом выделяют следующие группы: 1) шеелита; 2) ферритунгстита; 3) вольфрамит; 4) русселита; 5) тунгстита; 6) умохоита. Первые две целесообразно рассматривать в классе вольфраматов, другие — в классе сложных окислов [10].

ИК-спектры минералов в некоторых случаях могут представлять интерес для расшифровки минералогенетической информации, как это показано на примере гидратированных разновидностей шеелита.

Авторы благодарны В. И. Степанову, В. В. Дистлеру, П. В. Покровскому и В. В. Буканову, любезно предоставившим ряд образцов для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. Б., Горбатый Л. В., Ильяхин В. В. — Кристаллография, 1968, 13, 3.
2. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, М., 1950.
3. Болдырев А. И., Поваренных А. С. — Зап. Всесоюз. мин. общ., 1968, ч. 97, 1.
4. Бонштедт-Куплетская М. Кёхлинит. Тунгстит. Гидротунгстит. В сб.: Минералы. «Наука», М., 1967.
5. Дистлер В. В., Кузьмина О. В. — Труды Мин. музея АН СССР, 1966, 17.
6. Дэна В. Д., Дэна Э. С. и др. Система минералогии, III, 2, ИЛ, М., 1954.
7. Макаров Е. С., Аникина Л. И. — Геохимия, 1, 1963.
8. Накамото К., Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. «Мир», М., 1966.
9. Плюснина И. И., Зайцева Л. А. Вестник Московского гос. унив. — «Геология», 4, 1969.
10. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», 1966.
11. Пудовкина И. А., Пудовкина З. В., Солнцева Л. С. — Мин. сб. Львовск. геол. общ., 15, 1961.
12. Смольянинова Н. Н., Сендерова В. М., Рудницкая Е. С. Тр. Минер. музея АН СССР, 1969, 19.
13. Сырицо Л. Ф. — В сб.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во ЛГУ, Л., 1967.
14. Сырицо Л. Ф., Чуенко Л. И., Зорина М. Л. Некоторые новые данные о русселите. Минералогия и геохимия, 1967, 11.
15. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, М., 1962.
16. Юхневич Г. В. — Успехи химии, 1963, 32, 11.
17. Юшкин Н. П. Кёхлинит. Первая находка в СССР. — ДАН СССР, 1969, 188, 2.
18. Юшкин Н. П., Бушуева Е. Б., Павлов Л. П. — Труды Ин-та
19. Hey M. H., Bannister F. A., Russel A. — Miner. Mag., 1938, 25, 41.
20. Miller F. A., Wilkins C. M. — Analyt. Chem., 1952, 24.
21. Moenke H. — Jenaer Jahrbuch, 1960, 11.
22. Moenke H. — Mineralspektren, 1. Berlin, Acad. Werl., 1962.

INFRARED SPECTRA OF MINERALS FROM THE GROUPS OF TUNGSTATES, MOLYBDATES AND COMPLEX OXIDES CONTAINING TUNGSTEN (MOLYBDENUM)-OXYGEN GROUPS

N. P. YUSHKIN, E. V. BUSHUEVA

Summary

Infrared spectra of minerals containing different tungsten (molybdenum)-oxygen groups were investigated. By IR-spectra character the form of $[W(Mo)-O_n]$ -groups in the different minerals was established and their distortion relative degree was found out. The character of variations in absorption band positions was examined for the isomorphous series of scheelite-powellite, scheelite-shtolzite, ferberite-hubnerite. A conclusion was made on the possibility to use IR-spectra to determine minerals and to discuss their origin.

ТВЕРДОСТЬ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МИНЕРАЛОВ, ОПРЕДЕЛЕННАЯ МИКРОВАДЛИВАНИЕМ, ч. 2

А. С. ПОВАРЕННЫХ, А. Д. ЛЕБЕДЕВА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Цель настоящего сообщения о результатах измерения твердости микровадвливанием минералов различных классов, преимущественно силикатов и окислов (среди которых много довольно редких и недавно открытых минералов) — восполнить отсутствующие данные в этом

отношении [1, 3]. Для проверки наших результатов и точности работы прибора определялась также твердость широко распространенных минералов (например, флюорита, энаргита, кианита, церуссита и др.), которые в настоящее время являются практически эталонными реперами в работе каждого минералога.

Твердость определялась на отечественном приборе ПМТ-3. Выбор оптимальной нагрузки осуществлялся на основе рациональной группировки минералов по твердости, предложенной С. И. Лебедевой [1]. Число отдельных измерений каждого минерала, как правило, составляло 15—20 «уколов». В большинстве случаев использовались минеральные индивиды или — реже — мономинеральные агрегаты, для измерения твердости которых были обязательны шлифовка и дальнейшая полировка. Грани кристаллических индивидов и плоскости совершенной спайности, даже высокие по качеству («блестящие»), также требовали полировки.

В связи с этим необходимо было учитывать возможность появления «наклепа» на поверхности некоторых минералов, приводящего к небольшому увеличению твердости последних. Кроме того, невозможность соблюдения какой-либо правильности в ориентировке испытываемых плоскостей или граней изучаемых индивидов минералов несомненно приводила к расширению пределов разброса величин микротвердости в результате проявления анизотропии [1, 2]. В таблице приведены как пределы колебания этих величин, так и средние их значения (среднеарифметические). Для всех минералов эти средние значения пересчитаны по формуле М. М. Хрущова [5] на шкалу твердости Мооса. Для некоторых (преимущественно изодесмических или близких к ним) минералов в целях сопоставления с экспериментальными данными и проверки применимости теоретической формулы значения микротвердости вычислены по кристаллохимическому уравнению [4].

Среди простых веществ нами изучены медь, цинк, серебро, висмут и теллур. Полученные величины микротвердости очень близки к данным предыдущих исследователей [1, 6—8].

Из класса арсенидов и сульфидов измерению твердости были подвергнуты раммельсбергит, скуттерудит, смальтин, рокезит, станнин, энаргит, борнит, германит, реньерит, стефанит, прустит, марказит, лаутит, бетехтинит и др. Полученные для этих минералов цифры микротвердости близки или совпадают с опубликованными ранее для некоторых из них [1, 6—8].

Большая часть изученных нами в данном исследовании минералов принадлежит к классам окислов и силикатов. К первым относятся корунд, ильменит, ибонит, касситерит, самарскит, марокит, торолит, франклинит, куприт и др. Величины их микротвердости также близки к полученным ранее. Так, измеренная нами твердость франклинита, касситерита и куприта очень сходна по значениям с данными других авторов. Однако для самарскита, ильменита и колумбита величины твердости заметно расходятся у всех исследователей [1, 6—8]. Твердость ибонита, стибиконита и торолита измерена впервые.

В классе силикатов измерение твердости было проведено для многих совсем новых минералов, твердость которых систематически еще не изучалась. К этим силикатам относятся, например, дельхайелит, соренсенит, хауит, науказит и др. Кроме них, мы изучили некоторые силикаты, для которых твердость микровдавливанием до сих пор детально не определялась (например, стенструпин, гентгельвин, виллемит, дюмортьерит, уссингит, нарсарсукит и т. п.). Отметим, что микротвердость обычных породообразующих минералов, например, полевых шпатов и фельдшпатов, слабо изучена. Соответствующие данные имеются в старых работах, и почему-то эти минералы не

Твердость различных минералов, полученная методом микровдавливания

№№ п/п	Минерал и его формула	Условия определения		Твердость микровдавливанием H , кг/мм ²		Пересчет твердости по Моосу	
		Нагрузка P , г	Число уколов	Пределы	Среднее значение	По формуле М. М. Хрушова [5]	По кристаллохимической формуле [4]
1	Медь Cu	20	20	67—106	92	3,1	
2	Цинк Zn	20	20	122—164	141	3,6	
3	Серебро Ag	10	20	44—59	54	2,6	
4	Висмут Bi	5	20	17—23	22	1,9	
5	Теллур Te	10	20	44—79	61	2,7	
6	Муасанит SiC	200	20	2169—2428	2410	9,4	254H
7	Рамельсбергит NiAs ₂	100	15	594—635	618	6,0	
8	Скутерудит (Co, Ni) ₄ (As ₄) ₃	100	20	734—872	808	6,5	
9	Смальтин CoAs ₃₋₂	100	20	534—683	611	5,9	
10	Кубанит CuFeFeS ₃	50	15	192—232	223	4,2	
11	Рокезит CuInS ₂	50	25	116—149	133	3,5	203
12	Станнин Cu ₂ FeSnS ₄	50	20	210—314	262	4,5	152
13	Энаргит Cu ₃ AsS ₄	50	15	210—237	224	4,2	196
14	Борнит Cu ₅ FeS ₄	50	20	97—122	110	3,3	
15	Германит Cu ₆ Fe ₂ GeS ₈	50	25	341—402	382	5,0	
16	Реньерит Cu ₆ Fe ₂ GeS ₈	50	15	271—325	310	4,7	
17	Теннантит Cu ₄ ¹ Cu ₂ ¹¹ As ₄ (Cu ¹ S ₂) ₆ S	50	20	307—412	364	5,0	
18	Плагинит Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	20	25	100—131	118	3,4	
19	Иорданит Pb ₅ (Sb, As) ₂ S ₈	50	20	188—229	174	3,9	
20	Стефанит Ag ₅ SbS ₄	20	15	75—114	80	3,0	
21	Пираргирит Ag ₃ SbS ₃	20	15	107—131	115	3,4	
22	Прустит Ag ₃ AsS ₃	20	25	103—158	136	3,5	
23	Реальгар As ₄ S ₄	10	20	53—64	61	2,7	
24	Марказит FeS ₂	100	20	848—1084	921	6,8	
25	Лаутит CuAsS	50	15	259—317	295	4,6	
26	Гуанахуатит Bi ₂ Se ₃	50	20	108—137	128	3,5	
27	Бурнонит CuPbSbS ₃	50	20	170—210	183	3,9	
28	Бетехтинит Cu ₁₆ Pb ₂ Cu ₅ S ₁₅	20	15	66—101	82	3,0	
29	Молибденит MoS ₂	5	20	8—14	12	1,6	
30	Ливингстонит HgSb ₄ S ₂ S ₆	20	20	84—146	110	3,3	

Продолжение таблицы

№№ п/п	Минерал и его формула	Условия определения		Твердость микровдав- ливанием Н, кг/мм ²		Пересчет твердости по Моосу	
		На- грузка Р, г	Число уко- лов	Пределы	Сред- нее значе- ние	По форму- ле М. М. Хрушова [5]	По кри- сталлохи- мической формуле [4]
31	Ковеллин Cu ₂ Cu ¹¹ S ₂ S	20	20	72—106	94	3,2	
32	Корунд Al ₂ O ₃	200	20	1984—2200	2101	8,9	2160
33	Стибиконит SbSb ₂ O ₆ OH	100	15	652—715	691	6,2	
34	Ильменит (Mg, Fe)TiO ₃	100	20	814—976	869	6,6	676
35	Ибонит CaAl ₁₂ O ₁₉	150	20	1290—1488	1442	7,9	
36	Франклинит ZnFe ₂ O ₄	100	25	764—824	794	6,5	
37	Марокит CaMn ₂ O ₄	100	20	734—814	780	6,4	
38	Куприт Cu ₂ O	50	15	202—212	208	4,1	
39	Ильменорутил (Fe, Mn)(Nb, Ta) ₂ O ₆	150	20	772—1010	908	6,8	
40	Пирролюзит MnO ₂	150	20	987—1191	1090	7,2	897
41	Касситерит SnO ₂	150	20	1191—1236	1212	7,4	1193
42	Колумбит (Mn, Fe)(Ta, Nb) ₂ O ₆	100	20	350—525	469	5,4	
43	Торолит Sn(Ta, Nb) ₂ O ₇	100	15	724—804	754	6,3	
44	Самарскит Y(Fe, V)(Ta, Nb) ₂ O ₈	100	15	734—841	832	6,5	
45	Манганит MnOOH	50	20	480—645	607	5,9	
46	Гиалофан (100-n)K[AlSi ₃ O ₈]· ·nBa[Al ₂ Si ₂ O ₈]	100	15	658—946	830	6,5	
47	Нефелин KNa ₃ [AlSiO ₄] ₄	100	20	689—754	692	6,2	
48	Лейцит K[AlSi ₂ O ₆]	100	15	572—734	707	6,2	
49	Содалит Na ₈ [AlSiO ₄] ₆ Cl ₂	100	20	621—804	734	6,3	
50	Уссингит Na ₂ [AlSi ₃ O ₈]OH	100	20	654—872	824	6,5	
51	Лазурит Na ₆ Ca ₂ [AlSiO ₄] ₆ [SO ₄]S	100	15	593—824	683	6,1	
52	Канкринит Na ₆ Ca ₂ [AlSiO ₄] ₆ · ·[CO ₃ , SO ₄](OH) ₂	100	10	579—658	620	5,9	
53	Анальцим Na ₂ [AlSi ₂ O ₆] ₂ ·2H ₂ O	100	20	509—658	635	6,0	
54	Десмин Ca[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·7H ₂ O	50	15	141—197	186	4,0	
55	Гентгельвин Zn ₄ [BeSiO ₄] ₃ S	100		734—909	830	6,4	
56	Нарсарсукиит Na ₂ [Ti(Si ₄ O ₁₀)O]			830—976	897	6,5	
57	Стенструпин NaMnCe[Si ₃ O ₉]	100	20	446—635	572	5,8	
58	Кордиерит (Mg, Fe) ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	150	15	921—1073	1030	7,0	
59	Диоптаз Si ₆ (H ₂ O) ₆ [Si ₆ O ₁₈]	50	20	466—645	560	5,5	

Продолжение таблицы

№№ п/п	Минерал и его формула	Условия определения		Твердость микровдав- ливанием Н, кг/мм ²		Пересчет твердости по Моосу	
		На- грузка Р, г	Число уко- лов	Пределы	Сред- нее значе- ние	По форму- ле М. М. Хрушова [5]	По кри- сталлохи- мической формуле [4]
60	Виллемит Zn ₂ (SiO ₄)	100	20	537—658	614	5,9	
61	Глаукохронит CaMn[SiO ₄]	50	20	488—616	534	5,6	
62	Андалузит AlAl[SiO ₄]O	150	15	942—1113	1010	7,0	
63	Кианит Al ₂ [SiO ₄]O	100	15	860—992	946	6,8	
64	Бритолит Ca ₂ (Ce, Y) ₃ [SiO ₄] ₃ OH	100	20	572—707	642	6,0	
65	Дюмортьерит Al ₇ [SiO ₄] ₃ [BO ₃]O ₃	150	20	987—1191	1101	7,2	
66	Грандидьерит Na ₂ Fe ₄ Al ₁₆ [SiO ₄] ₅ · ·[BO ₃]O ₁₆ (OH) ₃	150	20	1086—1327	1290	7,6	
67	Ринколит Na ₂ Ca ₄ CeTi[Si ₂ O ₇] ₂ OF ₃	50	15	480—597	519	5,6	
68	Ильвант CaFe ₂ Fe ³⁺ [Si ₂ O ₇]O(OH)	100	15	707—824	794	6,5	
69	Каламин Zn ₄ (H ₂ O)[Si ₂ O ₇](OH) ₂	50	20	480—569	526	5,6	
70	Лосонит CaAl ₂ (H ₂ O)[Si ₂ O ₇](OH) ₂	100	15	764—885	824	6,5	
71	Везувиан Ca ₁₉ Mg ₃ Al ₁₀ [Si ₂ O ₇] ₄ · ·[SiO ₄] ₁₀ O ₂ (OH) ₆	100	20	784—897	848	6,6	
72	Эпидот Ca ₂ Fe ³⁺ Al ₂ [Si ₂ O ₇]· ·[SiO ₄]O(OH)	100	20	897—1069	990	6,9	
73	Ортит CaCeFe ²⁺ Al ₂ [Si ₂ O ₇]· ·[SiO ₄]O(OH)	100	20	824—897	860	6,6	
74	Сурсасит Mn ₂ ²⁺ Al ₂ [Si ₂ O ₇]· ·[SiO ₄]OH(H ₂ O)	100	15	572—707	642	6,0	
75	Иохансенит CaMn(Si ₂ O ₆)	100	20	593—715	674	6,1	
76	Арфведсонит Na ₃ Fe ₄ Fe ³⁺ [Si ₄ O ₁₁] ₂ · ·(OH) ₂	100	20	715—824	764	6,4	
77	Хауит NaMn ₃ Fe ₇ Fe ₂ ³⁺ · ·[Si ₁₂ O ₃₃](OH) ₉	100	20	784—903	824	6,5	
78	Инезит CaMn ₃ (H ₂ O) ₃ [Si ₄ O ₁₂]	100	15	707—784	744	6,3	
79	Дельхайелит KCaAl[Si ₄ O ₁₀](OH)· ·Cl·2H ₂ O	50	20	317—382	346	4,9	
80	Соренсенит Na ₄ Sn[Be ₂ Si ₆ O ₁₆](OH) ₄	50	20	412—588	503	5,5	
81	Хлоритоид Fe ₂ Al[Al ₃ (SiO ₄) ₂ O ₂]· ·(OH) ₄	100	20	784—976	934	6,8	
82	Науказит Na ₄ Fe ²⁺ Al ₄ [Si ₄ O ₁₀] ₂ · ·O ₃ (OH) ₄	20	20	72—96	87	3,1	
83	Пиромалит Mn ₁₆ [Si ₁₂ O ₃₀](OH) ₂₀	50	20	257—321	315	4,8	
84	Апофиллит KCa ₄ (H ₂ O) ₈ [Si ₄ O ₁₀] ₂ F	100	20	369—504	435	5,3	

№№ п/п	Минерал и его формула	Условия определения		Твердость микровдав- ливанием Н, кг/мм ²		Пересчет твердости по Моосу	
		На- грузка Р, г	Число уко- лов	Пределы	Сред- нее значе- ние	По форму- ле М. М. Хрушова [5]	По крис- таллохими- ческой формуле [4]
85	Мурманит {(Na ₃ [PO ₄]) _{2x} , (H ₂ O) _{2x} · · Na ₂ MnTi[Ti ₂ · · (Si ₂ O ₇) ₂] (OH) ₄ }	20	20	55—87	76	2,9	
86	Азоприт (Mg, Fe) ₂ Ti ³⁺ [VO ₃] ₂ O ₂	100	20	794—934	877	6,7	
87	Годефруит Ca ₄ Mn ₃ [VO ₃] ₃ · · [CO ₃] (OH) ₃	100	15	824—909	872	6,7	
88	Боркарит H ₆ Ca ₄ Mg[VO ₃] ₄ [CO ₃] ₂	50	15	289—362	341	4,9	
89	Пиннит Mg[B ₂ O(OH) ₆]	50	20	151—210	183	4,0	
90	Сасексит Mn ₂ [B ₂ O ₄ OH]OH	50	15	268—321	310	4,7	
91	Кернит Na ₂ (H ₂ O) ₂ (B ₂ V ₂ O ₅ · · (OH) ₄)	20	15	78—103	92	3,1	
92	Калиборит KMg ₂ (H ₂ O) ₂ [B ₃ O ₃ · · (OH) ₅][B ₅ O ₆ (OH) ₄]	50	20	232—274	258	4,4	
93	Хаулит Ca ₂ (H ₂ O)[B ₃ SiO ₁₀ · (OH) ₃]	50	20	175—201	188	4,0	
94	Дуфтит PbCu[AsO ₄]OH	50	20	283—321	314	4,7	
95	Трифилит Li(Mn, Fe)[PO ₄]	50	15	418—534	480	5,5	
96	Беусит Mn ₂ Fe[PO ₄] ₂	50	20	420—537	479	5,5	
97	Псевдомалахит Cu ₅ [PO ₄] ₂ (OH) ₄	50	15	362—473	436	5,3	
98	Лазулит (Mg, Fe)Al ₂ [PO ₄] ₂ (OH) ₂	100	20	674—764	724	6,3	
99	Бразилианит NaAl ₃ [PO ₄] ₂ (OH) ₄	100	15	642—724	691	6,2	
100	Вьюрюненит MnV ₂ [PO ₄]OH	100	20	683—794	744	6,3	
101	Вивианит (Fe _{3-x} ²⁺ , Fe _x ³⁺) · · (H ₂ O) _{8-x} [PO ₄] ₂ · (OH) _x	20	25	61—77	64	2,8	
102	Шеелит Ca[WO ₄]	50	20	387—424	410	5,2	360
103	Англезит Pb[SO ₄]	20	15	103—141	122	3,5	
104	Лангбейнит K ₂ Mg ₂ [SO ₄] ₃	50	20	172—210	181	3,9	
105	Халькантит Cu(H ₂ O) ₅ [SO ₄]	20	15	93—117	108	3,3	
106	Полигалит K ₂ Ca ₂ Mg(H ₂ O) ₂ [SO ₄] ₄	50	15	146—183	170	3,9	
107	Крэнкит Na ₂ Cu(H ₂ O) ₂ [SO ₄] ₂	50	15	115—132	128	3,5	
108	Церуссит Pb[CO ₃]	50	20	124—161	154	3,7	
109	Анкилит (Sr, Ca) ₂ LaCe(H ₂ O) ₂ · · [CO ₃] ₄ (OH) ₂	50	15	259—303	286	4,6	
110	Кридит Ca ₃ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₂ F ₈ · · 2H ₂ O	50	15	199—232	218	4,2	

Примечание. У минералов № 72 и 73 твердость определялась на естественных гранях, № 101—на сколе-
по плоскости спайности. У всех остальных минералов испытание проводилось на полированной поверхности.

привлекают теперь внимания, хотя точность метода измерения твердости за это время несомненно заметно повысилась. В дополнение к ранее исследованным каркасным алюмосиликатам [3] нами была измерена твердость нефелина, лейцита, гиалофана (Ва-ортоклаза), содалита, лазурита, канкринита и уссингита.

Из подкласса кольцевых силикатов мы определили твердость стенструпина, кордиерита и диоптаза и получили вполне корректные величины, достаточно хорошо увязывающиеся с твердостью по шкале Мооса [2, 5]. Среди островных силикатов изучены виллемит, глаукохroit, андалузит, кианит, бритолит, дюмортьерит, грандидьерит и др. Величины их твердости также находятся в удовлетворительном согласии с данными по макротвердости (см. таблицу).

Из диортосиликатов твердость определена у ринколита, ильванита, каламина, лосонита, везувиана, эпидота, ортита и сурсасита. Полученные значения в пересчете на шкалу Мооса [4, 5] дают хорошее совпадение. В подклассах ценных и слоистых изучены следующие минералы: йохансенит, арфведсонит, хауит, инезит, дельхайелит, хлоритоид, науязкит, пиросмалит, апофиллит и мурманит. Твердость их также находится в удовлетворительном соответствии с макротвердостью по шкале Мооса [2, 5].

Значительную группу среди изученных минералов составляют представители классов боратов, фосфатов, арсенатов, сульфатов и карбонатов.

В классе боратов были изучены азопроит, годефруаит, боркарнит, пинноит, сасексит, кернит, калиборит и хаулит. До сих пор твердость боратов систематически методом микровдавливания не определялась [1, 6—8]. В какой-то степени это обусловлено их хрупкостью, но в основном, по-видимому, — просто выпадением целого класса минералов из цикла систематически поставленных работ по измерению твердости, в которых главное внимание было сосредоточено на рудных минералах [1, 6—8]. Сопоставление полученных результатов, пересчитанных на шкалу Мооса [4, 5], с эмпирическими данными показывает хорошую сходимость соответствующих величин.

В классах фосфатов и арсенатов твердость определена у следующих восьми минералов: дуфтита, трифилина, беусита, псевдомалахита, лазулита, бразилианита, вьюрюненита и вивианита. Эти минералы также никогда не изучались систематически, и поэтому сравнить полученные результаты можно только с данными макроопределений по шкале Мооса, которые, как следует из таблицы, находятся в хорошем согласии друг с другом.

В классах сульфатов и карбонатов были изучены лангбейнит, халькантит, полигалит, кренкит, церуссит и анкилит. Полученные величины твердости этих минералов в целом достаточно близки к величинам макротвердости по Моосу, хотя для некоторых из них отмечаются незначительные отклонения, по-видимому, из-за высокой хрупкости.

Вычисление значений микротвердости по кристаллохимическому уравнению [4] было выполнено только для тех минералов, которые близки к изодесмическим [2]. Это преимущественно сульфиды, окислы и силикаты сравнительно простого состава. Полученные данные имеют удовлетворительное совпадение с экспериментальными величинами, что свидетельствует о правильном отражении в предложенной формуле [4] основных кристаллохимических факторов, определяющих прочность связей в структуре минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, М., 1963.
2. Поваренных А. С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР, 1963.

3. Поваренных А. С., Лебедева А. Д. — В сб.: Конституция и свойства минералов, 4. «Наукова думка», 1970.
4. Поваренных О. С. — ДАН УРСР, 1964, 11.
5. Хрущов М. М. — Зав. лабор., 1949, 15, 2.
6. Bowie S. H. U., Taylor K. — Mineral. Mag., 1958, 99, № 3—4, 265.
7. Pärnataa E. — Lunds. Univers. Arsskr., 1963, 59, № 3, 51.
8. Young B. B., Millman A. P. — Bull. Inst. Min. Met. Trans., 1964, 73, 437.

HARDNESS OF SOME RARE MINERALS DETERMINED BY MICROTESTING

A. S. POVARENNYKH, A. D. LEBEDEVA

Summary

Hardness over one hundred minerals was determined on the microtesting apparatus PMT-3. These minerals belong mainly to the classes of the oxygen compounds (oxides, silicates, phosphates, sulphates, carbonates, etc.) and also to sulphides and halogenides. For all the minerals the mean values of the hardness were obtained, which were count anew to the Mohs's scale by the formula of Khrushchev (5).

ВЗАИМОСВЯЗЬ УСРЕДНЕННЫХ УПРУГИХ КОНСТАНТ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ С ИХ ВНУТРЕННИМ СТРОЕНИЕМ

А. С. ПОВАРЕННЫХ, Г. Т. ПРОДАЙВОДА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР;
Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко)

Изучение зависимости физических свойств минералов от их состава и строения имеет очень важное научное и практическое значение [16, 17, 25]. Без изучения такой зависимости невозможно правильное понимание единства и взаимосвязи состава минералов с их строением, феноменологически выражающейся в разнообразных коррелирующихся свойствах, которые совершенно однозначно и строго закономерно отражают все самые тонкие особенности конституции минералов и состояние химической связи между составляющими атомами [17].

Физические свойства минералов в конечном итоге определяются кристаллохимическими факторами. Во многих случаях это утверждение не вызывает сомнения. Иногда же эта связь не вполне очевидна и требует всестороннего анализа и обязательного строгого учета всех факторов. Разумеется, что для решения такой задачи должен изучаться сравнительно полный комплекс свойств, который в достаточной мере мог бы характеризовать вопросы их связи с особенностями состава и строения минералов. В последнее время рассмотрены многие свойства в связи с конституцией минералов [14—16, 24, 25], а для относительно простых свойств (таких, как плотность и твердость) связь установлена даже в математической форме [16, 17].

Выяснению взаимосвязи между структурой и упругими константами главных пороодообразующих минералов посвящены работы [1—6, 19—23]. Из них следует, что упругие константы кристаллов тем выше, чем прочнее межатомные связи в решетке, так как, естественно, эти связи труднее поддаются деформации. При рассмотрении силикатов было отмечено, что наиболее жестки в упругом отношении элементы структуры, объединяющие постройки кремнекислородных тетраэдров (цепи, ленты, слои) и связанные с ними колонки или слои катионных полиэдров. При рассмотрении изоморфных рядов гранатов [22] было отмечено влияние некоторых кристаллохимических факторов: ионного

радиуса, валентности, координационного числа катионов и плотности упаковки анионов в структуре.

Рассмотрение взаимосвязи усредненных упругих констант бинарных соединений с изодесмическими структурами показало [18], что усредненные упругие модули определяются кристаллохимическими факторами и возрастают при уменьшении межатомных расстояний, увеличении валентности и координационного числа. Повышение величин упругих модулей с увеличением координационного числа обусловлено соответствующим ростом плотности упаковки и ростом сил отталкивания, что имеет решающую роль для упругих констант. Было также показано, что характер зависимости определяется типом связи и строением внешней электронной оболочки атомов. Найдена эмпирическая зависимость между упругими модулями и межатомными расстояниями, которую в общем виде можно представить следующим соотношением:

$$Mr_0^x = \text{const}, \quad (1)$$

где M — любой конкретный модуль упругости; r_0 — межатомные расстояния; $x = m + 1$, а m — показатель степени потенциала взаимодействия атомов, который выбран в виде двух степенных функций:

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (2)$$

Естественно предположить, что указанные факторы определяют и свойства сложных по составу и строению минералов, какими в сущности является большинство породообразующих минералов. Несомненно, что кроме выявленных нами факторов [18], для комплексных соединений существуют еще и другие кристаллохимические факторы, которые не имеют общего значения. Однако аналогичное рассмотрение такой взаимосвязи для главных породообразующих минералов встречает ряд формальных трудностей, обусловленных редкими находками последних в виде достаточно крупных и совершенных монокристаллов.

Настоящая работа посвящается рассмотрению взаимосвязи усредненных упругих модулей породообразующих минералов с кристаллохимическими факторами. Для этих целей экспериментальные данные заимствованы из хорошо известных источников [1—6, 12, 19—23, 29, 30]. Авторы вполне отдают себе отчет в том, что не все эти данные пригодны для такого рода анализа и сопоставлений.

Поэтому результаты работы носят предварительный характер и являются в известной мере стимулом для дальнейших детальных исследований в этой области.

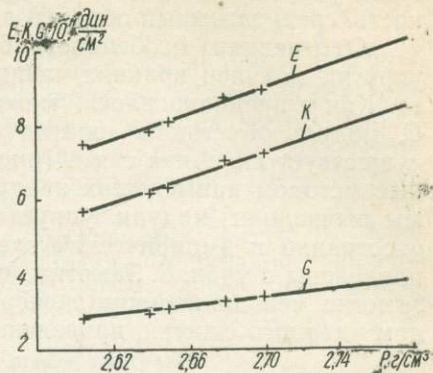


Рис. 1. Зависимость усредненных модулей упругости плагиоклазов от их плотности.

Таблица 1
Зависимость упругих модулей разностей плагиоклаза от их удельного веса (по [19])

Плагиоклаз	ρ , г/см ³	E , 10 ¹¹ , дин/см ²	G , 10 ¹¹ , дин/см ²	K , 10 ¹¹ , дин/см ²
Альбит № 9	2,605	7,49	2,92	5,73
Олигоклаз № 24	2,64	7,85	3,05	6,16
Олигоклаз № 29	2,65	8,08	3,14	6,30
Лабрадор № 53	2,68	8,70	3,36	7,04
Лабрадор № 56	2,69	8,88	3,43	7,21
Альбит	2,61	7,53	2,92	5,50
Анортит	2,78	10,25	3,98	8,52

Использование для наших целей усредненных упругих констант, вычисленных по способу Фойгта—Реусса—Хилла [6], приводит к игнорированию анизотропии упругих констант кристаллов. Однако такой подход дает возможность производить полезные сравнения свойств кристаллов различных сингоний и изучать соотношения между усредненными упругими константами и другими скалярными величинами (плотность, среднеатомный объем и др.) и кристаллохимическими факторами.

Отмеченная особенность была нами использована для оценки упругих модулей крайних членов изоморфного ряда альбита и анортита. Как и предполагалось, между упругими модулями (модуль Юнга E , модуль объемного сжатия K , модуль сдвига G) и плотностью существует линейная связь (рис. 1). Значения модулей E , K , G , найденные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Кроме того, мы вычислили модули упругости стишовита, исходя из межатомных расстояний и эмпирической зависимости вида 1. Найденные значения приведены в табл. 2. Заметим, что, как и ожидалось, значение модуля K заметно меньше величин экспериментальных данных, полученных методом ударного сжатия, приведенных в работе [28] ($K=42,8 \cdot 10^{11}$ дин/см²),

Значения межатомных расстояний, валентностей,

Минерал	Формула	Среднее межатомное расстояние r , Å	Модуль объемного сжатия $K \cdot 10^{11}$, $\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$	Модуль Юнга $E \cdot 10^{11}$, $\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$	Модуль сдвига $G \cdot 10^{11}$, $\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$
Кварц	SiO ₂	1,61	3,77	9,56	4,44
СТИШОВИТ *	SiO ₂	1,77	28,31	58,75	26,06
Альбит *	Na[AlSi ₃ O ₈]	2,56	5,50	7,53	2,92
Анортит *	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	2,59	8,52	10,25	3,98
Нефелин	KNa ₃ [AlSiO ₄]	2,73	4,76	7,38	2,97
Скаполит	(Na, Ca) ₄ [Al(Si, Al)· ·Si ₂ O ₈] ₃ (Cl, CO ₃)	2,69	6,71	7,76	2,97
Канкринит	Na ₆ Ca ₂ [AlSiO ₄] ₆ · ·[CO ₃ , SO ₄](OH) ₂	2,65	2,63	5,64	2,47
Ортоклаз	K[AlSi ₃ O ₈]	3,00	4,81	6,41	2,51
Циркон	Zr[SiO ₄]	2,22	20,63	19,90	7,43
Гроссулярь	Ca ₃ A ₂ [SiO ₄] ₃	2,23	15,04	23,05	9,26
Пироп	Mg ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	2,12	16,10	23,92	9,55
Альмандин	Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	2,14	17,64	24,18	9,51
Андрадит *	Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	2,26	15,40	—	—
Форстерит	Mg ₂ [SiO ₄]	2,14	13,14	20,01	8,08
Фаялит *	Fe ₂ [SiO ₄]	2,17	10,78	—	—
Топаз	Al ₂ [SiO ₄]F ₂	1,86	16,81	28,08	11,49
Кианит *	Al ₂ [SiO ₄]O	1,91	18,60	—	—
Андалузит *	AlAl[SiO ₄]O	1,88	10,08	—	—
Силлиманит	Al[AlSiO ₅]	1,76	12,75	—	—
Ставролит	Fe ₂ Al ₉ [SiO ₄] ₄ O ₇ (OH)	1,94	12,82	15,01	5,75
Диопсид	Ca(Mg, Fe)[Si ₂ O ₆]	2,33	11,14	16,03	6,36
Сподумен *	LiAl[Si ₂ O ₆]	1,16	15,20	—	—
Жадент *	NaAl[Si ₂ O ₆]	(2,20)	12,51	—	—
Эгирин	NaFe[Si ₂ O ₆]	(2,23)	10,96	14,68	5,75
Авгит	Ca ₄ Mg ₃ Al[AlSi ₇ O ₂₄]	(2,26)	9,33	14,37	5,78
Мусковит	K{Al ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ }	3,10	5,22	7,89	3,16
Биотит	K{(Mg, Fe) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀]· ·(OH) ₂ }	(3,05)	5,04	6,96	2,74
Флогопит	K{Mg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀]·(F, OH) ₇ }	(3,10)	5,25	6,60	2,60
Шпигель	MgAl ₂ O ₄	1,94	20,25	29,33	11,65
Берилл	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	1,76	18,75	—	—
Кальцит	Ca[CO ₃]	2,37	7,54	8,51	3,07
Барит	Ba[SO ₄]	2,95	5,30	5,87	2,23
Целестин	Sr[SO ₄]	2,83	8,28	5,96	2,16
Апатит	Ca ₂ Ca ₃ [PO ₄] ₃ (OH, F)	2,50	7,05	11,42	4,64

* Данные, полученные экстраполяцией или из поликристаллических мономинеральных агре-

и близкого к величине модуля ($K=44,6 \cdot 10^{11}$ дин/см²) алмаза. Последнее, однако, маловероятно, поскольку для ковалентных соединений значение $x \approx 4$ в уравнении (1). Полученные данные могут быть несколько заниженными [18]. Но если в теоретическое соотношение между тремя модулями упругости [7]

$$K = \frac{EG}{3(3G - E)} \quad (3)$$

подставить найденные значения E и G , то получим значение $K=26,3 \cdot 10^{11}$ дин/см², т. е. очень близкое к найденному из эмпирических соотношений. Таким образом, полученные сведения, на наш взгляд, вполне заслуживают доверия. Некоторые наши данные получены из соотношений между модулями упругости и среднеатомным объемом. Детально этот вопрос рассмотрен в работе [28].

Перейдем к рассмотрению кристаллохимических факторов, определяющих упругие свойства породообразующих минералов, значения которых приведены в табл. 2 и на рис. 2 и 3 (даны в логарифмическом

Таблица 2

координационные числа катионов и упругие модули минералов

Коэффициент Пуассона σ	Средняя формальная валентность катиона W_k и аниона W_a	Координационное число катиона	Плотность минерала ρ , г/см ³	Структурный мотив
0,08	4/2	Si—O ₄	2,65	Каркасный
0,15	4/2	Si—O ₆	4,35	Цепной
—	4/2	Na—O ₇	2,61	Каркасный
—	4/2	Ca—O ₈	2,78	"
0,24	4/2	K—O ₉ ; Na—O ₈	2,56	"
0,31	4/2	Na(Ca)—O ₅ (Cl)	2,60	"
0,14	4/2	Na—O ₆ (H ₂ O) ₂	2,52	"
0,28	4/2	K—O ₁₀	2,57	"
0,34	4/2	Zr—O ₈	4,70	Островной
0,24	3/2	Ca—O ₈ ; Al—O ₆	3,50	"
0,25	3/2	Mg—O ₈ ; Al—O ₆	3,50	"
0,21	3/2	Fe—O ₈ ; Al—O ₆	4,32	"
—	3/2	Ca—O ₈ ; Fe—O ₆	3,80	"
0,24	2,67/2	Mg—O ₆	3,24	"
—	2,67/2	Fe—O ₆	4,42	"
0,21	3,33/1,67	Al—O ₄ F ₂	3,50	"
—	3,33/2	Al—O ₆	3,50	"
—	3,33/2	Al—O ₆	3,12	"
—	3,33/2	Al—O ₄ ; Al—O ₆	3,20	Островной
0,30	3,13/1,96	Fe—O ₄ ; Al—O ₆	3,85	Цепной
0,26	3/2	Ca—O ₈ ; Mg—O ₆	3,45	"
—	3/2	Li—O ₆ ; Al—O ₆	3,12	"
—	3/2	Na—O ₈ ; Al—O ₆	3,32	"
0,28	3/2	Na—O ₈ ; Fe—O ₆	3,63	Цепной
0,24	~3/2	Ca—O ₈ ; Mg—O ₆ ; Al—O ₆	3,30	"
0,25	—	K—O ₁₂ ; Al—(O, OH) ₆	2,76	Слоистый
0,25	—	K—O ₁₂ ; Mg—(OH, O) ₆	3,10	"
0,25	—	K—O ₁₂ ; Mg—(O, OH) ₆	2,80	"
0,26	2,67/2	MgO ₄ ; Al—O ₆	3,60	Координационный
—	3,27/2	Be—O ₄ ; Al—O ₆	2,66	Кольцевой
0,28	2/2	Ca—O ₆	2,71	Островной
0,32	2/2	Ba—O ₁₂	4,50	"
0,38	2/2	Sr—O ₁₂	4,00	"
0,22	2/2	Ca—O ₉ ; Ca—O ₆	3,20	"

гатов, в скобках — цифры, полученные экстраполяцией.

масштабе). Приведенные данные модулей упругости обнаруживают отчетливую связь с межатомными расстояниями, увеличиваясь с уменьшением последних. Почти все значения упругих модулей ложатся между двумя линиями I и II, которые отвечают: I — окислам с координационным числом катиона 6 и валентностью, равной или выше 2; II — окислам с координационным числом катионов 4 и валентностью, равной 2. Заметное исключение составляет только кварц (α — SiO_2).

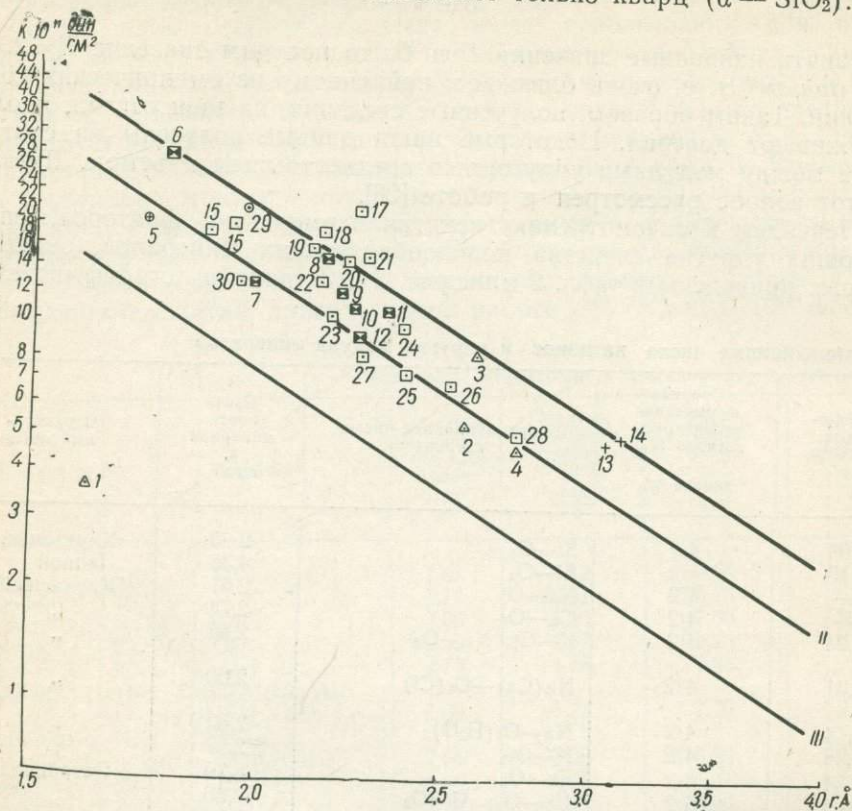


Рис. 2. Зависимость модуля объемного сжатия (K) породообразующих минералов от межатомных расстояний.

I — зависимость K от межатомных расстояний для окислов с координационным числом катиона 6 и валентностью катиона 2; II — зависимость K от межатомных расстояний для окислов с координационным числом катиона 4 и валентностью катиона 2; III — зависимость K от межатомных расстояний в галондах щелочных элементов с координационным числом катиона 6 и валентностью катиона 1; 1 — кварц, 2 — альбит, 3 — анортит, 4 — нефелин, 5 — берилл, 6 — стишовит, 7 — силлиманит, 8 — сподумен, 9 — жадеит, 10 — этирин, 11 — диопсид, 12 — авгит, 13 — биотит, 14 — мусковит, 15 — тспаз, 16 — кшанит, 17 — циркон, 18 — альмандин, 19 — пироп, 20 —grossуляр, 21 — андрадит, 22 — форстерит, 23 — фаялит, 24 — андалузит, 25 — кальцит, 26 — апатит, 27 — целестин, 28 — барит, 29 — шпинель, 30 — ставролит.
Структурные мотивы: треугольник с точкой — каркасный, квадрат с точкой — островной, квадрат, частично заштрихованный, — цепной, круг перечеркнутый — кольцевой, — круг с точкой — координационный.

При рассмотрении учитывались лишь межатомные расстояния между катионом и ионами кислорода алюмо- или кремнекислородных тетраэдров. Тем самым мы допускаем, что основное влияние на упругие модули оказывает взаимодействие катионов «внедрения» с ионами кислорода, а влияние построек из кремнекислородных тетраэдров (цепей, лент, слоев) сказывается лишь постольку, поскольку оно влияет на плотность упаковки анионов в структуре.

Атомы кремния по положению в ряду полиэдров и величине коэффициента насыщения наиболее склонны к взаимной ассоциации [17]. Эта ассоциация (полимеризация) кремнекислородных полиэдров осуществляется всегда через общие вершины тетраэдров и почти никогда, не происходит по ребрам или граням. Предпочтительность такого уло-

вого (вершинного) сочленения может быть объяснена стремлением к достижению наименьшей силы отталкивания между атомами кремния [26]. Возможность, как и степень ассоциации кремнекислородных тетраэдров, зависит от состава катионов, насыщающих отрицательный заряд комплекса SiO_4 , количества атомов алюминия в четверной координации и термодинамических условий образования силикатов [8, 10, 17, 24].

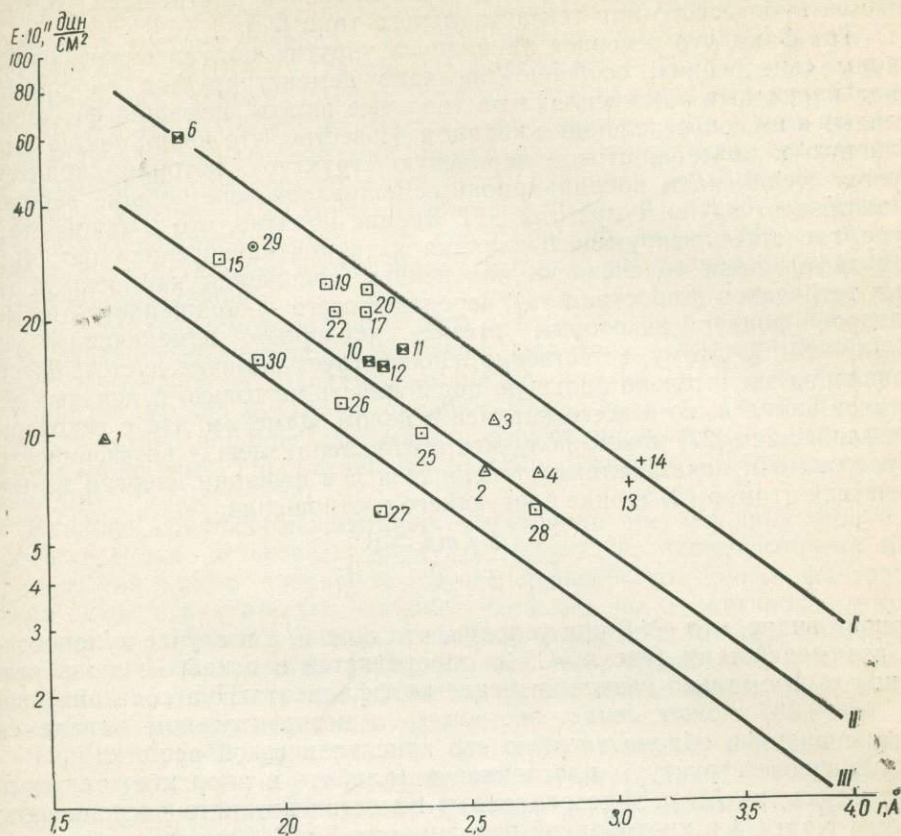


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга (E) породообразующих минералов от межатомных расстояний. Условные обозначения см. на рис. 2.

В зависимости от способа связи атомов или атомных полиэдров в пространстве существуют следующие структурные мотивы: координационный, каркасный, кольцевой, островной, цепной и слоистый. Так как структурный мотив отражает пространственное положение прочнейших связей в структуре, он непосредственно определяет и все свойства минералов, особенно их анизотропию [17].

Упругие свойства определяются в первую очередь короткодействующими силами взаимного межатомного отталкивания [18]. Последние в ионных кристаллах обусловлены степенью перекрытия оболочек между ближайшими атомами [10, 27]. В том случае, если разноименно заряженные ионы имеют различные эффективные радиусы, необходимо учитывать перекрытие не только между ближайшими разноименными соседями, но и между одноименно заряженными ионами с большим радиусом. Если вокруг катиона группируется слишком много анионов, отталкивание анионов становится достаточно сильным.

Преобладающим анионом в большинстве силикатов является кислород, размеры ионов которого по общепринятым взглядам намного больше размеров катионов. Поэтому ясно, что общая упаковка атомов в структуре определяется главным образом упаковкой атомов кислорода.

Ионы электроположительных атомов (Na, Mg, Fe, Al, Si и др.) располагаются в тетраэдрических и октаэдрических пустотах этой упаковки без существенного нарушения ее компактности. В этом случае анион-анионное взаимодействие имеет существенное значение, особенно для тех силикатов (островных, цепных и слоистых), у которых «укладка» ионов кислорода в структуре наиболее близка к плотнейшей упаковке атомов кубического или гексагонального типа [24].

Тот факт, что основное влияние на упругие модули оказывают катионы «внедрения», особенно наглядно демонстрируется на примере ряда каркасных алюмосиликатов (полевые шпаты, нефелин, фельдшпатоиды) в их сопоставлении с кварцем. Известно, что кварц также имеет близкую к полевошпатовой каркасную структуру, которая характеризуется соединением координационных полиэдров через общие вершины и включает крупные пустоты [17]. Вполне понятно, что в такой структуре, где стабилизирующего влияния катионов «внедрения» нет, упругая деформация обусловлена изменением положения кремнекислородных тетраэдров в пространстве, вероятнее всего — вращением этих тетраэдров вокруг некоторых атомов кислорода, изменяющим угол Si—O—Si [9]. Этому, естественно, способствует наличие пустот, обеспечивающих значительно большую подвижность не только отдельных элементов каркаса, но и всего каркаса в целом. Заметим, что с некоторым приближением [27] можно получить соотношение между коэффициентом Пуассона σ и показателями степени m и n в функции энергии взаимодействия атомов (2) в виде следующего соотношения:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{mn - 6}{m + 3} \right). \quad (4)$$

Отсюда видно, что $\sigma > 0$ при условии, что $mn > 6$, а в случае кулоновского взаимодействия (где $m=1$) σ определяется в основном лишь величиной n . Аномально низкое значение коэффициента Пуассона для кварца ($\sigma=0,08$) может свидетельствовать о незначительном вкладе сил отталкивания в общую энергию его кристаллической решетки.

В основе структуры плагиоклазов (альбита и анортита) также лежит каркас из Al- и Si-тетраэдров, в полостях которого располагаются атомы Na и Ca в кислородной координации 7 и 8. Заполнение полостей каркаса катионами оказывает довольно заметное стабилизирующее влияние на рыхлую структуру минералов и приводит к ощутимому увеличению их упругих модулей (табл. 2, рис. 2 и 3). Это, несомненно, свидетельствует о большой роли размера, валентности и координационного числа катионов, заполняющих полости каркаса и существенно влияющих на его деформируемость при внешнем воздействии.

Влияние координационного числа на упругие свойства особенно отчетливо иллюстрируется парой кварц-стишовит. Переход кварца в стишовит сопровождается изменением координационного числа от 4 до 6, что приводит к резкому изменению упругих модулей (рис. 2 и 3). Другим, весьма показательным примером в этом отношении являются полиморфные минеральные виды валового состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ — кианит, андалузит и силлиманит (табл. 2). У перечисленных в этом порядке минералов координационные числа атомов алюминия изменяются следующим образом: 6 и 6 \rightarrow 6 и 5 \rightarrow 6 и 4. Заметное уменьшение величины модуля K при переходе от кианита к андалузиту не продолжается дальше, при переходе к силлиманиту, исключительно благодаря обратному действию резкого уменьшения средних межатомных расстояний, повышающего значения упругих коэффициентов и прежде всего модуля сжатия [14, 18]. Другие примеры влияния координационного числа приведены в нашей работе, посвященной изучению упругости бинарных соединений [18].

Влияние валентности катионов на величину модулей упругости оказывается также очень значительным. Поскольку она изменяется не постепенно, а скачкообразно, соответственно и прямо пропорционально изменяются и модули упругости. Однако, как это было принято и для вычисления значений твердости минералов [16], учитывается валентность катионов не одного какого-либо сорта, а берется среднее значение валентности всех катионов, пропорциональное их количественным соотношениям в составе минерала. Так, для циркона она равна $4 [(4+4):2]$, для гранатов — $3 [(6+6+12):8]$, для форстерита — $2,67 [(4+4):3]$ и т. п. Для каркасных алюмосиликатов учитывается валентность как катионов каркаса (Si+Al), так и катионов «внедрения», хотя число последних в общее число катионов и не принимается. Отсюда для всех каркасных алюмосиликатов средняя валентность катионов каркаса оказывается равной четырем [16], хотя возможно, что такой способ усреднения валентности слишком грубый. Но для уточнения этого вопроса требуются более детальные исследования, которые мы планируем провести в ближайшем будущем.

Сопоставление модулей упругости ортосиликатов с различной средней валентностью катионов показывает монотонное прямо пропорциональное изменение их величин, начиная от циркона $Zr[SiO_4]$ через группу гранатов $R_3^{2+}R_3^{3+}[SiO_4]_3$ до оливина $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ (табл. 2). Еще более отчетливо влияние валентности атомов проявляется у изоструктурных минералов, рассмотренных нами на примере бинарных соединений [18].

Влияние средних межатомных расстояний на величину модулей упругости можно легче всего заметить только для изоструктурных минералов, так как в противном случае неравенство других факторов может оказать значительно большее действие, но в противоположном направлении. Обратное пропорциональное отношение между модулями упругости и межатомными расстояниями легко проследить в минералах группы гранатов, группы оливина, в ряду пироксенов и даже полевых шпатов (альбит—ортоклаз) (табл. 2).

Таким образом, усредненные величины упругих модулей минералов сложного состава определяются в первую очередь значениями важнейших кристаллохимических факторов — межатомными расстояниями, валентностью и координационными числами катионов, а также плотностью упаковки анионов в их структурах. Влияние других кристаллохимических факторов (степень ковалентности связи, строение электронной оболочки катионов и т. д.) пока не удалось выяснить в связи с ограниченным количеством изученных минералов, но постановка такой задачи планируется в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров К. С., Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1961, № 9.
2. Александров К. С., Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1961, № 12.
3. Александров К. С., Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1962, № 2.
4. Александров К. С., Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1962, № 12.
5. Александров К. С., Рыжова Т. В., Беликов Б. П. — Кристаллография, 1963, 8, 5.
6. Александров К. С., Беликов Б. П., Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 2.
7. Безухов Н. И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести. «Высшая школа», М., 1968.
8. Бетехтин А. Г. Курс минералогии, Госгеолтехиздат, М., 1956.
9. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1959.

10. Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов, «Мир», М., 1967.
11. Зубов В. Г. — ДАН СССР, 1956, 107, № 3.
12. Зубов В. Г., Фирсова М. М. — Кристаллография, 1965, 1, 3.
13. Платонов А. Н., Рыбалко С. И. и Беличенко В. П. — В сб.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии. Изд-во АН УССР, К., 1963.
14. Поваренных А. С. — Труды Мин. музея АН СССР, 1957, 8.
15. Поваренных А. С. — Сб. научн. трудов Криворожск. горнорудн. ин-та, 1960, 8.
16. Поваренных А. С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР, К., 1963.
17. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», К., 1966.
18. Поваренных О. С., Продайвода Г. Т. — ДАН УРСР, сер. Б, 1970, № 8.
19. Рыжова Т. В. — Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1964, № 7.
20. Рыжова Т. В., Александров К. С. — Физика Земли, 1965, № 1.
21. Рыжова Т. В., Александров К. С., Коробова В. М. — Физика Земли, 1966, № 2.
22. Рыжова Т. В., Александров К. С., Резникова Л. М. — Физика Земли, 1966, № 7.
23. Рыжова Т. В., Александров К. С., Беликов Б. П. — Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1969, 98, 1.
24. Соболев В. С. — Геохимия, 1956, № 6.
25. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, Львов, 1949.
26. Файф У. Введение в геохимию твердого тела. «Мир», М., 1967.
27. Химическая связь в полупроводниках. Сб. под ред. Н. Н. Сирота. «Наука и техника», Минск, 1969.
28. Anderson O. L. — Journ. Geophys. Res., 1966, 70, N 16.
29. Anderson O. L. — Journ. Geophys. Res., 1968, 73, N 24.
30. Handbook of Physical Constants. Geol. Soc. Amer., Memoir, 97, 1966.

CORRELATION OF AVERAGED ELASTIC CONSTANTS OF ROCKFORMING MINERALS WITH THEIR INTERNAL STRUCTURE

A. S. POVARENENYKH, G. T. PRODAIVODA

Summary

The interdependence is considered of averaged elastic modules of important rockforming minerals, mainly silicates, with crystallochemical factors and density of anions packing. The dependence is established of modules magnitudes on valence and coordination number of cations, interatomic distances of cation-oxygen and the density of oxygen's ions' packing. The magnitudes of elastic modules increase with a rise in valency and coordination number of cations and with a decrease in interatomic distances. The elastic modules of framework aluminosilicates and quartz are considerably lower than those of the other more close-packed silicates. A linear dependence is found for the isostructural minerals between the magnitudes of their elastic modules and density (ρ).

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ, МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МИНЕРАЛОВ

И. Н. ШВЕЦ, В. А. ШАПОШНИКОВ

(Криворожский горнорудный институт, Южный
горнообогатительный комбинат)

Магнитные свойства минералов определяются в основном наличием элементов-магнитофоров (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu²⁺ и реже Ti, V), числом неспаренных электронов в оболочках, составляющих минерал ионов, и их валентностью. О магнитных свойствах минералов также можно судить по типу химической связи в кристаллах, например, при ковалентной связи электроны образуют пары и не создают магнитный момент. Ио-

следнее обстоятельство связано с размерами элементарной ячейки кристалла и средними значениями межатомных расстояний, так как намагниченность структурной единицы кристалла чувствительна к изменениям параметров решетки (вызванными, например, механическими или температурными воздействиями), к содержанию примесей и характеру их распределения.

Исходя из квантовой теории природы вещества, на основании теоретических предпосылок и анализа экспериментальных данных, авторы исследовали вопросы зависимости между размерами отдельных атомов (ионов), их магнитной восприимчивостью и энергией поля, а также зависимости межатомных расстояний в простых кристаллических соединениях (средних межатомных расстояний в комплексных соединениях), магнитной восприимчивости и энергии кристаллической решетки.

В ионах элементов-магнитофоров железа и кобальта наблюдается увеличение магнитной восприимчивости с уменьшением радиусов ионов, в ионах Mn, Cr, V магнитная восприимчивость уменьшается с уменьшением радиуса иона, а последнее связано с увеличением валентности положительного иона. Во всех ионах элементов-магнитофоров с уменьшением ионных радиусов увеличивается энергия моля. Влияние состояния химической связи на магнитные свойства минералов отчетливо видно из следующих примеров. Такие минералы, как ваэсит (NiS_2), пирит (FeS_2), ульманит NiSbS , скуттерудит $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$, никелин NiAs , представляют собой соединения с существенно ковалентной связью и низкой магнитной восприимчивостью ($0,21 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ — $3,02 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ — $12,2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг). В этих соединениях все *d*-электроны оказываются спаренными и результирующий магнитный момент равен нулю, несмотря на то что содержание элемента-магнитофора в соединении высокое (в пирите Fe — до 40%, в никелине Ni — до 44% и т. д.). Минералы: сидерит FeCO_3 , кубанит CuFe_2S_3 , мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также такие сложные соединения, как альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и другие, являются соединениями с существенно ионной связью. В них свободные *d*-электроны элементов-магнитофоров неспаренные и создают эффективный магнитный момент, что приводит к относительно высокому значению магнитной восприимчивости (36 — $60 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг, $360 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$, $39 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг, 53 — $136 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$, 91 — $94 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг).

Вопросы зависимости физических свойств твердых тел от межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки в литературе освещен недостаточно. В [1] рассмотрена зависимость твердости некоторых минералов от межатомных расстояний. Достаточно глубоко этот вопрос разработан А. С. Поваренных [2, 3], который рассматривает связь между твердостью и типом химической связи составляющих минерал элементов, числом не участвующих в химической связи валентных электронов и величиной межатомных расстояний.

В табл. 1 сопоставлены значения магнитной восприимчивости химических элементов и их ионов, а также их размеры и энергия моля. Элементы подгруппы лития обладают положительной магнитностью, их молярная магнитная восприимчивость возрастает с увеличением атомного веса, в таком же порядке увеличивается и их атомный радиус. Удельная магнитная восприимчивость, наоборот, уменьшается по мере увеличения атомных радиусов от лития к цезию. Ионы этих элементов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) диамагнитны, размеры их увеличиваются от лития к цезию, и в этом же направлении увеличивается их диамагнитность (от $-0,7 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ до $-35,0 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ). Энергия моля уменьшается с увеличением диамагнитности и ионного радиуса (591 — 323 кдж). Такая же зависимость наблюдается в двухвалентных диамагнитных ионах подгруппы бериллия (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

Магнитная восприимчивость, размеры и энергия атомов элементов и ионов

Таблица 1

Элемент	Удельная магнитная восприимчивость элемента, $4\pi \cdot 10^{-9} \frac{м^3}{кг}$	Молярная магнитная восприимчивость элемента, $4\pi \cdot 10^{-9} \frac{м^3}{кмоль}$	Радиус атомный, Å	Ион	Удельная магнитная восприимчивость иона, $4\pi \cdot 10^{-9} \frac{м^3}{кг}$	Молярная магнитная восприимчивость иона, $4\pi \cdot 10^{-9} \frac{м^3}{кмоль}$	Радиус иона, Å	Энергия моля, 10^6 дж/кмоль
Li	+0,51	+ 3,5	1,57	Li ⁺	— (0,102—0,145)	— (0,7— 0,1)	0,8	591
Na	+0,67	+15,4	1,92	Na ⁺	— (0,269—0,314)	— (6,0— 7,0)	0,98	482
K	+0,616	+24,2	2,36	K ⁺	— (0,336—0,372)	— (13,5—14,5)	1,33	386
Rb	+0,22	+18,5	2,53	Rb ⁺	— (0,258—0,281)	— (22,0—24,0)	1,49	356
Cs	+0,218	+29,0	2,74	Cs ⁺	— (0,264—0,278)	— (35,0—37,0)	1,65	323
Be	—1,0	— 9	1,13	Be ²⁺	—0,0445	—0,4	0,34	2840
Mg	+0,94	+23	1,60	Mg ²⁺	— (0,119—0,149)	— (2,9— 3,6)	0,78	2257
Ca	+1,1	+44	1,97	Ca ²⁺	—0,259	—10,4	0,83	1880
Sr	—0,24	—21	2,16	Sr ²⁺	— (0,209—0,231)	— (18,3—20,2)	1,27	1640
Ba	+0,145	+19,9	2,25	Ba ²⁺	— (0,204—0,230)	— (28 —31,6)	1,43	1450
Al	+0,58	+15,6	1,43	Al ³⁺	—0,0857	—2,3	0,57	5300
O ₂	+10,0	+320	0,41	O ²⁻	—0,352	—11,25	1,32	1665
F	—	—	—	F ⁻	— (0,495—0,630)	— (9,4—12,2)	1,33	398
Cl	—0,59	—21	1,07	Cl ⁻	— (0, 62—0,675)	— (22,0—24,0)	1,81	268
	(жидк.)	(жидк.)						
Br ₂	—0,40	—64	1,19	Br ⁻	— (0,216—0,226)	— (34,5—36,0)	1,96	235
J	—0,336	—43,7	1,36	I ⁻	— (0,395—0,419)	— (50,0—53,0)	2,2	193
Cu	—0,086	— 5,5	1,28	Cu ⁺	—0,253	—16,0	0,96	750
Ag	—0,188	—20,3	1,44	Ag ⁺	—0,243	—26,2	1,13	646
Au	—0,139	—27,4	1,44	Au ⁺	—0,228	—44,9	1,37	691
Zn	—0,143	— 9,3	1,37	Zn ₂₊	—0,196	— 9,3	0,83	2360
Cd	—0,183	—20,6	1,52	Cd ²⁺	—0,181	—20,3	1,03	2145
Hg	0,18	—37	1,55	Hg ²⁺	—0,182	—36,6	—	—
	(жидк.)							

Их молярная диамагнитная восприимчивость увеличивается от Ве к Ва от $-0,4 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ до $-28 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ. Соответственно ионный радиус увеличивается от 0,34 до 1,43 Å, а энергия моля уменьшается от 2840 до 1840 кдж. В ряду Al^{3+} , O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , J^- молярная диамагнитная восприимчивость увеличивается от $-2,3 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ до $-51 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ, ионный радиус увеличивается от 0,57 Å (Al^{3+}) до 2,2 Å (J^-), энергия моля уменьшается от 5300 кдж (Al^{3+}) до 193 кдж (J^-). Аналогичная картина наблюдается в ряду Cu^+ , Ag^+ , Au^+ и Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

На рис. 1 представлена графически зависимость молярной магнитной восприимчивости ионов элементов от размеров ионов. Различие в магнитных свойствах, рассмотренных в табл. 1 элементов и их ионов, легко объяснить, исходя из квантового распределения электронов в атомах. При переходе от отдельных элементов и их ионов к простым кристаллическим соединениям наблюдается подобная зависимость между теми же параметрами, только вместо атомных (ионных) радиусов рассматриваются межатомные расстояния.

Кристаллы щелочногалогидных солей. В ряду LiF , NaF , KF , RbF , CsF и $LiCl$, $NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$ соответственно с увеличением межатомных расстояний от 2,01 Å (LiF) и 2,57 Å ($LiCl$) до 2,74 Å (CsF) и 3,56 Å ($CsCl$) молярная диамагнитная восприимчивость увеличивается от $-12,4 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ (LiF) и $-24,3 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ ($LiCl$) до $-44,5 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ (CsF) и $-65,0 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ ед. СИ ($CsCl$). Удельная диамагнитная восприимчивость соответственно уменьшается от $-0,479 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг и $-0,632 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг до $-0,295 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг и $-0,363 \cdot 4\pi \cdot 10^{-9}$ м³/кг. Одновременно, в такой же последовательности, в отмеченных рядах кристаллов происходит уменьшение энергии кристаллической решетки от 1000 до 704 кдж (для $LiF \rightarrow CsF$) и от 815 до 630 кдж (для $LiCl \rightarrow CsCl$), уменьшение степени ковалентности связи и уменьшение твердости (табл. 2). Аналогичная зависимость наблюдается в таких ионных и почти ионных соединениях, как бромиды ($LiBr$, $NaBr$, KBr , $RbBr$, $CsBr$), йодиды (LiJ , NaJ , KJ), хлориды ($CuCl$, $AgCl$), ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$).

Оксиды, карбонаты, сульфаты. В простых оксидах: MgO , CaO , SrO , BaO ; ZnO , CdO , HgO ; Al_2O_3 , SnO , PbO ; карбонатах: $MgCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, $CaCO_3$ (кальцит), $CaCO_3$ (арAGONIT), $SrCO_3$, $BaCO_3$; сульфатах: $ZnSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, за редким исключением (арAGONIT, кальцит, SnO), увеличение межатомных расстояний соответствует увеличению молярной диамагнитной восприимчивости, уменьшению удельной магнитной восприимчивости и уменьшению энергии кристаллической решетки.

На рис. 2 и 3 показана соответственно зависимость молярной магнитной восприимчивости от межатомных расстояний и зависимость удельной магнитной восприимчивости от энергии кристаллической решетки. Энергия решетки равна той работе, которую необходимо затратить, чтобы разложить ее на составные части, в частном случае — на отдельные ионы, и, очевидно, чем больше энергия решетки, тем прочнее ее связь. Так как сила взаимодействия между составляющими решетку атомами (ионами) является функцией расстояния между ними, вполне

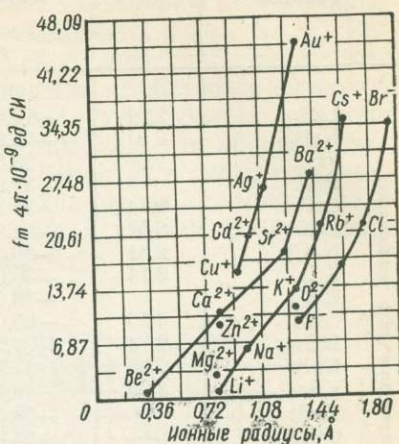


Рис. 1. Зависимость молярной магнитной восприимчивости f_m ионов элементов от размеров ионов.

Таблица 2

Магнитная восприимчивость и межатомные расстояния простых соединений

Вещество	Межатомные расстояния, Å	Молярная магнитная восприимчивость,	Удельная магнитная восприимчивость,	Ковалентность связи, %	Твердость	Энергия моля, 10 ³ Дж/кмоль	
		$4\pi \cdot 10^{-9} \frac{M^3}{\text{кмоль}}$	$4\pi \cdot 10^{-9} \frac{M^3}{\text{кг}}$				
Щелочногалогенные соли (кристаллы)	LiF	2,01	-12,4	-0,479	6	3,5	1000
	NaF	2,31	-15,6	-0,465	5	2,5	915
	KF	2,66	-23,6	-0,443	3	2,0	793
	RbF	—	-31,9	-0,307	3	—	754
	CsF	2,74	-44,5	-0,295	3	—	704
	LiCl	2,57	-24,3	-0,632	34	2,75	815
	NaCl	2,81	-30,3	-0,506	32	2,25	757
	KCl	3,14	-39,0	-0,481	28	1,75	694
	RbCl	—	-46,0	-0,327	27	—	660
	CsCl	3,56	-65,0	-0,363	30	1,74	630
	LiBr	2,74	-34,7	-0,430	43,4	—	770
	KBr	2,93	-42,1	-0,419	41	2,15	716
	RbBr	3,29	-49,17	-0,401	36	1,72	660
	CsBr	—	-56,4	-0,396	34	—	631
	LiI	—	-67,2	-0,315	33	—	600
	NaI	3,23	-57,0	-0,403	54	2,00	685
	KI	—	-63,8	-0,405	50	—	617
	MgCl ₂	—	-47,4	-0,620	47	1	2480
	CaCl ₂	—	-54,7	-0,461	38	—	2210
	SrCl ₂	3,02	-63,0	-0,389	34	2,41	2120
CuCl ₂	2,34	-40	-0,385	47	2—2,5	960	
AgCl	2,77	-50	-0,350	47	2,5	897	
AgBr	2,88	-59,7	-0,330	57	2,5	885	
Оксиды	MgO	2,10	-10,2	-0,253	29	5,64	3890
	CaO	2,40	-15,0	-0,267	19	3,98	3550
	SrO	2,58	-35,0	-0,231	17	3,41	3260
	BaO	2,76	-29,1	-0,190	15	2,91	3080
	ZnO	1,96	-25,0	-0,307	28	4—4,5	4070
	CdO	2,35	-30,0	-0,234	33	4,5	3810
	HgO	—	-44,0	-0,203	39	—	3880
	Al ₂ O ₃	1,91	-37,0	-0,363	41	9,0	15400
	SnO	2,05	-19,0	-0,141	27,5	—	3660
	PbO	2,30	-45,0	-0,204	27,5	—	3520
Карбонаты	MgCO ₃	2,14	-32,2	-0,381	29	4,5	2560
	ZnCO ₃	2,15	-42,1	-0,336	—	—	2500
	CdCO ₃	2,35	-52	-0,305	—	—	1845
	CaCO ₃	2,37	-37,3	-0,373	—	3,5	2370
	CaCO ₃ (ap.)	2,49	-41,0	-0,410	—	4,0	2370
	SrCO ₃	2,69	-44,3	-0,300	17	3,75	2240
BaCO ₃	2,81	-53,2	-0,270	—	3,5—4	2150	
Сульфаты	CuSO ₄	2,01	—	+8,79	—	—	—
	ZnSO ₄	2,04	-43,5	-0,270	—	—	2240
	CaSO ₄	2,13	-46,5	-0,340	—	3,75	2100
	PbSO ₄	2,17	—	—	—	—	1990
	SrSO ₄	2,18	-52,6	-0,286	—	—	2018
	BaSO ₄	2,25	-58,2	-0,250	—	3,5—4	1940

понятна зависимость энергии кристаллической решетки от межатомных расстояний.

Энергия решетки определялась по формуле А. Ф. Капустинского [4]

$$W = 287,2 \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \Sigma_m}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right),$$

где z_1, z_2 — валентность катиона и аниона; Σ_m — число ионов; r_k, r_a —

радиусы ионов; в отдельных случаях использованы расчеты С. А. Мамулова [5].

Таким образом, во всех рассмотренных диамагнитных соединениях наблюдается зависимость межатомных расстояний, магнитной восприимчивости и энергии кристаллической решетки. Характерно, что бромиды, йодиды и в меньшей степени хлориды тех же элементов (Li, Na, K, Pb, Cs, Sr, Ag), имея сравнительно большие межатомные расстояния, характеризуются и более высокими диамагнитными свойствами. Окислы, карбонаты и сульфаты, при несколько меньших межатомных расстояниях, отличаются более низкой диамагнитностью. Энергия кристаллической решетки значительно выше в окислах, карбонатах и сульфатах, чем в кристаллах щелочногалогидных солей: фторидах, хлоридах, бромидов, йодидах.

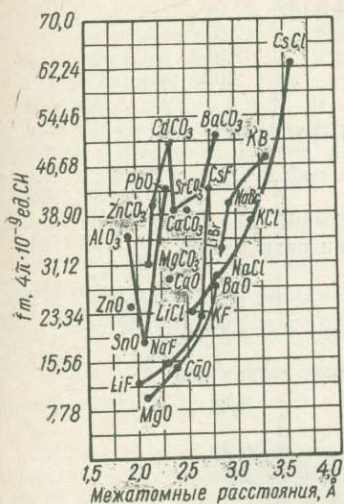


Рис. 2. Зависимость молярной магнитной восприимчивости f_m от межатомных расстояний.

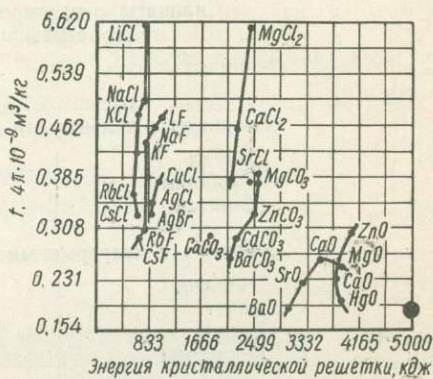


Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости f от энергии кристаллической решетки.

В диамагнитных соединениях, в частности в кристаллах, магнитная восприимчивость определяется ларморовой прецессией элементарных электронных облаков молекул (это так называемый чистый диамагнетизм χ_d) и отклонением симметрии электронного облака от осевой симметрии ларморовой прецессии (так называемый поляризационный положительный магнетизм χ_p). В табл. 2 представлено уже результирующее значение $\chi = \chi_d + \chi_p$. По мере увеличения межатомных расстояний увеличивается эффект ларморовой прецессии (в бромидов, йодидах и в меньшей степени — в хлоридах), положительный поляризационный магнетизм при этом также увеличивается, но значительно меньше и вносит очень малую долю магнетизма. По данным Я. Г. Дорфмана [6, 7], его совершенно нет в соединениях NaCl, LiCl, NaF, KF. В окислах при меньших межатомных расстояниях меньше, соответственно, эффект ларморовой прецессии, а положительный поляризационный эффект составляет до 44,6% (MgO), 47,5% (CaO), 49% (BaO) и т. д., что и объясняет отмеченную особенность магнитных свойств рассматриваемых диамагнитных кристаллических соединений.

Зависимость магнитной восприимчивости, межатомных расстояний или параметров кристаллической решетки и энергии не может быть однозначной для всех соединений. Ее невозможно изобразить графически одной какой-то кривой, как это хорошо видно из рис. 2, 3 и приведенных таблиц. Такая зависимость может быть лишь в соединениях с однотипными кристаллическими решетками, одинаковой валентностью структурных единиц соединения и соответствующим типом химической связи.

Взаимозависимость рассматриваемых величин наблюдается и в более сложных комплексных диамагнитных и парамагнитных соедине-

Таблица 3
Удельная магнитная восприимчивость
и межзатомные расстояния кристаллов

Минерал и его формула	Удельная магнитная восприимчивость $4\pi \cdot 10^{-9}$ м ³ /кг	Межзатомные расстояния, Å
Силикаты с изолированными тетраэдрами SiO ₄		
Ставролит	25—37	1,85
Топаз	—0,42	1,88
Дистен	6,68	1,91
Циркон	—0,17—12,5; +0,132	1,92
Сфен	19,67	2,01
Гроссуляр	13—47	2,01
Андрадит	51,93	2,03
Силикаты с изолированными группами тетраэдров SiO ₄		
Эпидот	23,9	2,00
Силикаты с кольцевыми анионными радикалами		
Берилл	0,68	1,67
Турмалин	1,0—9	1,81
Диоптаз	8,8	1,90
Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров		
Диопсид	2,3	2,32
Авгит	12,8—39	—
Эгирин	91—94	2,32
Гиперстен	—0,94	2,21
Силикаты с удвоенными анионными цепочками		
Антинолит	19—23	2,13
Роговая обманка	72	—
Силикаты с непрерывными слоями тетраэдров		
Тальк	18,2—28	2,63
Биотит	36—53	—
Мусковит	5,79—7,60	3,10
Другие минералы		
Монацит	14—18,9	2,44
Апатит	—3,142	2,50
Ангидрит	—0,37;—1,6	2,45
Барит	—0,250	2,72
Доломит	0,92—1,2	2,27
Магнезит	—0,381;9—18	2,14
Сидерит	36—61	2,18
Кальцит	2,05—5,3	2,37
Халькопирит	0,830—3,0	2,26
Пирит	3,56—12,98	2,27
Пирротин	9,79—75,36	2,45
Галенит	1,66	2,96
Сфалерит	23	2,34
Гематит	14—143	2,02
Гетит	20—28	2,04
Лепидокрокит	12—44	2,08

ниях (табл. 3). Например, в силикатах с изолированными тетраэдрами SiO₄ (дистен, сфен, гроссуляр, андрадит) и в силикатах с кольцевыми анионными радикалами Si₆O₁₈ (берилл, турмалин, диоптаз) наблюдается увеличение удельной магнитной восприимчивости с увеличением средних межзатомных расстояний.

Тип связи атомов в кристалле неразрывно связан с размерами элементарной ячейки и средними значениями межатомных расстояний, что, в свою очередь, определяется габаритами электронных облаков и характером их взаимодействия. Все эти факторы определяют магнитные свойства кристаллов. Это подтверждается приведенными экспериментальными данными, теоретическими обоснованиями и раскрывает количественную характеристику зависимости магнитных свойств кристаллических тел от межатомных расстояний или параметров решетки и ее энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт В. М. — Сб.: Основные идеи геохимии, Госхимиздат, 1, 1933.
2. Поваренных А. С. Твердость минералов, Изд-во АН УССР, 1963.
3. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов, «Наукова думка», К., 1966.
4. Капустинский А. Ф. — Журн. общ. хим., 1943, XII, вып. 7—8.
5. Мамулов С. А. — Труды вост. научно-исслед. горнорудн. ин-та и горн. факультета Сибирск. металлург. ин-та им. Орджоникидзе, вып. 2, 1961.
6. Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, М., 1955.
7. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. Гос. изд-во физ.-мат. лит. М., 1961.

ON INTERRELATION OF MAGNETIC PROPERTIES, INTERATOMIC DISTANCES AND LATTICE ENERGY OF MINERALS

I. N. SHVETS, V. A. SHAPOSHNIKOV

Summary

On the basis of experimental data of magnetic measurements and X-ray crystal analyses interrelation of magnetic susceptibility, interatomic distances and lattice energy of simple and some complex crystal combinations were estimated.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В НЕКОТОРЫХ КАРКАСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

А. Н. ПЛАТОНОВ, А. Н. ТАРАЩАН, В. П. БЕЛИЧЕНКО,
А. С. ПОВАРЕННЫХ

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

По данным химического [9] и детального структурного [23, 36, 48, 49] изучения, сера различных степеней окисления (сульфидная и сульфатная) входит в состав многих минералов из группы каркасных алюмосиликатов, занимая наряду с другими добавочными анионами — Cl, F, O, OH, CO₃ и др. наиболее крупные полости в их рыхлых структурах.

Силикаты, содержащие серу, особенно сульфидную, характеризуются своеобразными физическими свойствами — яркой окраской (гакманит и лазурит) и интенсивной желто-оранжевой люминесценцией, вследствие чего представляют весьма благоприятный объект для спектроскопического изучения.

Отмеченные особенности этих минералов (а в случае лазурита имеющие, кроме того, чисто утилитарный интерес) постоянно привлекали внимание исследователей. Пожалуй, наиболее энергичными были попытки установить природу фотохроматизма (тенебресценции) гакманита, ярко-розовая окраска которого на дневном свете быстро исчезает и восстанавливается в темноте или при возбуждении ультрафиолетовыми, рентгеновскими и γ -лучами. Вслед за детальными описаниями этого

свойства гакманитов из различных месторождений [16, 32, 40, 44, 45] проведены эксперименты по синтезу содалитов с розовой и красной окраской, а также изучены спектры оптического поглощения, электронного парамагнитного резонанса и люминесценции природных и синтетических содалитов [20, 24, 29, 38, 39, 43, 52].

Отметим наблюдения О. А. Воробьевой [8] над термоокраской гакманита и ряд работ, посвященных люминесценции содалита [2, 3, 6, 18, 50], гаюина [13, 27] и скаполита [26, 28, 31, 33].

Однако, несмотря на довольно обширный экспериментальный материал, в минералогической литературе имеются лишь отрывочные и противоречивые сведения, касающиеся природы окраски и люминесценции S-содержащих алюмосиликатов. Для некоторых природных минералов этой группы (лазурит, берилсодалит) подобные исследования практически не проводились. Изучение синтетических и природных лазуринов методом ЭПР [34, 41] позволило только установить связь синей их окраски с радикалами серы, которые не идентифицировались. Комплексное химическое, оптическое и радиоспектроскопическое исследование синтетических разноокрашенных ультрамаринов проведено Гофманом с сотрудниками [30], которыми установлено, что полосы поглощения ~ 400 и ~ 600 нм связаны с радикалами S_2^- и $(S_2^- + S_3^-)$ соответственно. Результаты этих исследований в значительной мере способствуют объяснению окраски природных лазуринов.

Настоящая статья посвящена детальному спектроскопическому исследованию природных S-содержащих алюмосиликатов с целью установления природы центров окраски и люминесценции, связанных с вхождением сульфидной серы в их кристаллические решетки.

Изученные образцы и методика эксперимента

Для исследования были выбраны образцы минералов из нескольких групп каркасных алюмосиликатов с добавочными анионами [8], содержащими серу в различной степени окисления. Поскольку голубая и синяя окраска некоторых минералов этих групп (содалит, канкринит (вишневит), гаюин, скаполит) связана с сульфатной серой, точнее с сульфатными центрами типа SO_4^- , SO_3^- , SO_2^+ и др. [4, 6, 7, 12], в настоящей работе она подробно не рассматривается.

Алюмосиликаты и бериллосиликаты с розовой и малиновой окраской представлены образцами гакманита и берилсодалита (тугтупита). Изученные образцы гакманита обладали тенебресцентными свойствами и после прокаливания при высоких температурах (800—1000° С) приобретали устойчивую термоокраску от желто-зеленой до голубой.

Следует подчеркнуть, что термоокраска подавляющего большинства образцов распределяется неравномерно. Зеленые и голубые термоокрашенные гакманиты нередко обнаруживали при раскалывании совершенно неокрашенные участки. В других случаях наблюдалось зональное распределение окраски от центра к периферии кристалла, соответственно от желто-зеленой до голубой и синей. Наиболее интенсивно окрашенными оказывались деформированные участки образцов — границы зерен и включений, трещинки и плоскости спайности.

Ярко-розовая и малиновая окраска берилсодалита на дневном свете при комнатной температуре являются устойчивыми и исчезают только после нагрева образца до 250—300° С.

Последующее облучение приводит к возникновению неустойчивой розовой «гакманитской» окраски. Нагревание берилсодалита до 800—1000° С не приводит к возникновению термоокраски.

Изученные образцы лазуринов обладали широкой гаммой цветов — от зеленого (суфси) и небесно-голубого (асмани) до темно-синего и фиолетово-синего (нили) [19]. В образцах из месторождения Сары-Санг

Спектроскопические свойства S-содержащих каркасных алюмосиликатов

Таблица 1

№№ об- разца	Минерал	Месторождение	Окраска			Люминесценция	
			природная	после облучения	после прокалики	природная	после прокалики
1	Содалит	Ильменские горы, Урал	Синяя	Синяя	Белая	Слабая розовая	Средняя желтая
2	„	Приазовье, Украина	„	„	„	То же	То же
3	Гакманит	Кольский п-ов	Ярко-розовая неустойчивая	Розовая	800° — желтовато-зеленая 900° — зеленая 1000° — голубая	Яркая оранжево-желтая	Яркая желтая
4	Берилсодалит (тугтупит)	Илимаусак, Ю. Гренландия	Розовая до малиновой	„	Белая	Яркая оранжевая	Яркая оранжево-желтая
5	Канкринит	Вишневые горы, Урал	Светло-голубая	Голубая	„	Слабая розовая	Голубая
6	Гаюин	Везувий, Италия	Голубая	„	„	Средняя желтая	Средняя желтая
7	Лазурит	Ляджвар-Дара, Тадж. ССР	Зеленая	Зеленая	Голубая	Слабая оранжево-желтая	Средняя оранжево-желтая
8	„	Там же	Голубовато-зеленая	Голубовато-зеленая	„	То же	То же
9	„	„ „	Голубая	Голубая	Темно-голубая	Нет	Слабая оранжевая
10	„	„ „	Синяя	Синяя	Темно-синяя	„	Нет
11	„	„ „	Фиолетово-синяя	Фиолетово-синяя	Фиолетово-синяя	Нет	„
12	Скаполит (главколит)	Забайкалье	Синяя	Синяя	Белая	„	Средняя желтая
13	Скаполит	Кольский п-ов	Голубовато-сиреневая	Фиолетовая	„	„	Яркая желтая

(Бадахшан, Афганистан) были обнаружены мелкие зерна зеленовато-желтого лазурита, которые не удалось изучить вследствие нехватки материала. После прокалки до 1000°C светлоокрашенные лазуриты приобретали голубую и темно-синюю окраску.

Все изученные образцы подвергались воздействию ультрафиолетового, рентгеновского и γ -облучений, при этом окраска образцов, обесцвеченных нагреванием, полностью восстанавливалась.

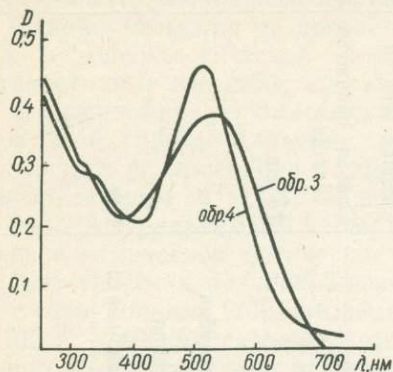


Рис. 1. Спектры поглощения гакманита (обр. 3) и берил-содалита (обр. 4).

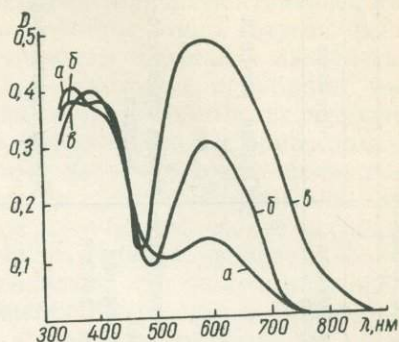


Рис. 2. Спектры поглощения термоокрашенных гакманитов: а — желтовато-зеленый; б — зеленый; в — голубой.

Большинство образцов обладает желтой, желто-оранжевой люминесценцией различной интенсивности. Как правило, после прокалки интенсивность свечения увеличивается и проявляется у тех образцов, которые до прокалки не люминесцировали (некоторые светлоокрашенные лазуриты, скаполиты, содалиты).

Характеристика изученных образцов с указанием месторождений приведена в табл. 1.

Оптические спектры поглощения в области $300\text{--}800\text{ нм}$ снимались при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-4А с приставкой для изучения порошковых проб.

Спектры люминесценции регистрировались на высокочувствительной установке в области $400\text{--}850\text{ нм}$ при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77°K). Возбуждение люминесценции осуществлялось светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 через монохроматор ДМР-4.

Спектры возбуждения были получены при измерении интенсивности свечения как функции длины волны возбуждающего света.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптические спектры поглощения

Спектры поглощения розового гакманита и малинового берилсодалита (рис. 1) характеризуются двумя полосами поглощения в видимой области ($\lambda_{\text{макс}} = 530\text{ нм}$ для гакманита и 510 нм для берилсодалита), а другая фиксируется в ближней ультрафиолетовой ($\lambda_{\text{макс}} = 310\text{ нм}$ для гакманита и 330 нм для берилсодалита). При экспозиции гакманита на дневном свету полоса 530 нм довольно быстро исчезает и образцы обесцвечиваются. Так же ведет себя полоса поглощения 510 нм в спектре берилсодалита при нагревании последнего до 300°C . У образцов, предварительно обесцвеченных, а затем облученных, спектры оптического поглощения аналогичны таковым для образцов с природной окраской.

Для гакманита, окрашенного нагреванием, получены спектры поглощения, характеризующие различные стадии окрашивания: от желто-зеленого, зеленого до голубого (рис. 2). В спектрах этих образцов наблюдается широкая полоса поглощения в желто-красной области, с $\lambda_{\text{макс}}=600$ нм и более узкая полоса в фиолетовой области, которая у светлоокрашенных образцов распадается на два максимума ~ 400 нм и 350 нм. Изменение термоокраски гакманитов от желто-зеленой до голубой обусловлено постепенным увеличением интенсивности и полуширины полосы поглощения ~ 600 нм и сужением в результате этого области пропускания. Отметим также, что по мере изменения термоокраски структура фиолетовой полосы меняется: в образцах с голубой окраской она представлена уже одним максимумом ~ 400 нм.

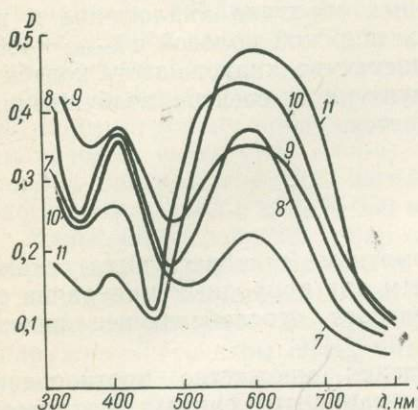


Рис. 3. Спектры поглощения разноокрашенных лазуритов.

обр. 7 — зеленый; обр. 8 — голубовато-зеленый; обр. 9 — голубой; обр. 10 — синий; обр. 11 — фиолетово-синий.

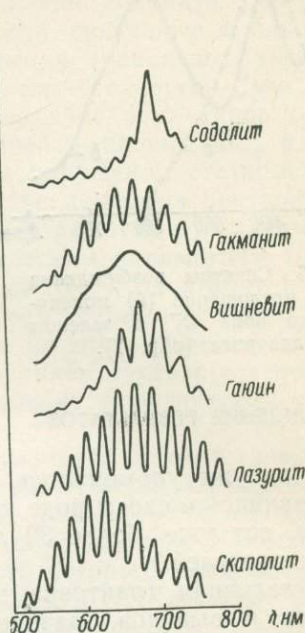


Рис. 4. Спектры люминесценции S-содержащих алюмосиликатов.

Весьма характерные различия наблюдаются в спектрах разноокрашенных лазуритов (рис. 3), где также фиксируются две полосы поглощения: широкая полоса с пологим максимумом около 600 нм и более узкая полоса с $\lambda_{\text{макс}}=400-410$ нм.

Таблица 2
Характеристики спектров люминесценции каркасных алюмосиликатов

Минерал	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Содалит	702	575
Гакманит	680	570
Берилсодалит	690	568
Вишневит	673	557
Гаюин	673	548
Лазурит	666	511
Скаполит	620	562

Как и в случае термоокрашенных гакманитов, окраска лазуритов обуславливается относительной интенсивностью этих полос.

Если у зеленых лазуритов полоса поглощения ~ 400 нм выражена особенно отчетливо и превышает по интенсивности полосу ~ 600 нм, то у синих и фиолетово-синих разновидностей полоса около 400 нм выражена относительно гораздо слабее и значительно уступает по интенсивности широкой полосе 600 нм, захватывающей почти всю видимую область спектра.

Спектры люминесценции изученных образцов представляют собой широкие полосы, расположенные в оранжево-красной области с максимумами от 620 нм (прокаленный скаполит, обр. № 13) до 700 нм (со-

далит). При охлаждении образцов до 77°K в полосах появляется тонкая структура, состоящая из серии узких эквидистантных полосок шириной около $15\text{--}20 \text{ нм}$ (рис. 4). В спектрах содалита и вишневиты тонкая структура выражена менее четко даже при 77°K , в то время как для зеленого лазурита и скаполита она фиксируется уже при комнатной

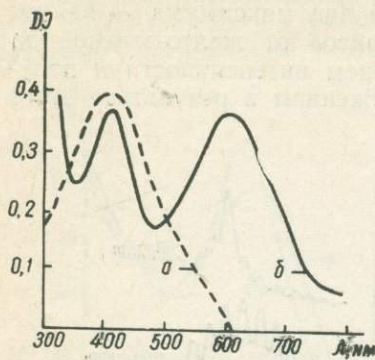


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и поглощения (б) молекулярного иона S_2^- в зеленом лазурите (обр. 7).

температуре. Число эквидистантных полосок колеблется от 5—6 (вишневит) до 12 (лазурит и скаполит). Положение максимумов широких полос и значения средней колебательной частоты ($\Delta\nu$) в спектрах изученных минералов различны, что видно из табл. 2. После прокалки образцов указанные характеристики при общем увеличении интенсивности свечения не изменяются.

Для образцов с наиболее интенсивной люминесценцией были получены спектры возбуждения (рис. 5), которые для всех измеренных образцов аналогичны и представлены широкой полосой с $\lambda_{\text{макс}} = 400 \text{ нм}$. При температуре жидкого азота колебательная структура в спектре возбуждения не наблюдается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже упоминалось, фотохроматизм (тенебресценция) гакманитов, являясь в своем роде уникальным для природных минералов свойством, вот уже более 30 лет привлекает неослабевающее внимание исследователей.

Различная трактовка этого явления, множество противоречивых фактов и выводов, разнообразные варианты синтеза фотохромных содалитов привели к известной путанице в интерпретации этого свойства, особенно в минералогической справочной и учебной литературе.

Сопоставляя имеющиеся данные, можно заключить, что первопричина такой дискуссионности вопроса в природе тенебресцентных свойств гакманита кроется, прежде всего, в полном отождествлении природных гакманитов с синтетическими фотохромными содалитами, полученными различными методами.

Таким образом, суть вопроса состоит в выборе определенного критерия для выделения гакманита в качестве особой разновидности содалита: следует ли считать достаточным для определения собственно гакманита его фотохроматизм, или же гакманит нужно рассматривать как S-содержащий (но не содержащий SO_4) содалит.

Результаты исследования люминесценции [6, 38, 39], которой обладают все изученные гакманиты, позволяют сделать выбор в пользу последнего определения. Характерная ярко-оранжевая люминесценция природных гакманитов, о которой подробно сказано далее, является однозначным и неоспоримым доказательством наличия серы в кристаллической решетке минерала. Как показали многочисленные наблюдения, тенебресцентные свойства проявляются только у люминесцирующих гакманитов, т. е. у S-содержащих разновидностей содалита. Еще раз подчеркнем, что фотохроматизм связан именно с сульфидной серой (в какой бы форме она ни находилась в решетке — S^2 , S^- , S_2^{2-} и т. д.). Сульфатные комплексы серы (SO_4^{2-} , SO_3^-), характерные для подавляющего большинства природных содалитов, исключают проявление у них тенебресцентных свойств. Таким образом, сульфидная сера является ингредиентом природных гакманитов и первопричиной фотохроматизма,

вследствие чего последние можно уверенно классифицировать как S-содалиты — $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{Cl}_{1-x}\text{S}_x)_{2-x}$.

Рассмотрим природу центров, обуславливающих окраску природных гакманитов.

Опыты по обесцвечиванию и восстановлению окраски гакманитов позволили прийти к единому мнению об электронно-дырочной природе окраски последних. Модель центров окраски в гакманите впервые была детально рассмотрена Д. Б. Медведом [43] с позиций зонной теории твердых тел.

Согласно этой модели, в запрещенной зоне содалита ($\Delta E > 5$ эВ) существуют локальные энергетические уровни, связанные, с одной стороны, с нарушением стехиометрии соединения (вакантные узлы кристаллической решетки) и примесными ионами — с другой. Для проявления фотохромных свойств необходимо наличие двух типов центров и соответствующих им энергетических уровней — акцепторных и донорных. Акцепторные уровни образуются при нарушении стехиометрии в сторону вакансий хлора (V_{Cl^-}), а в качестве донорных центров могут быть примеси, входящие в регулярные узлы решетки и отличающиеся от замещенного ими иона Cl^- по энергетическим параметрам (валентность, ионный радиус, массовое число, сродство к электрону и т. д.).

Возбуждение ультрафиолетовым светом переводит электрон от иона примеси в зону проводимости, откуда он захватывается акцепторным уровнем (вакансией хлора) с образованием F -центров; последний является центром окраски, вызывая появление в оптическом спектре полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \sim 530$ нм.

Дальнейшее изучение природных гакманитов и синтетических S-содержащих фотохромных содалитов методом ЭПР [29, 52] подтвердило, что центр окраски, вызывающий появление полосы ~ 530 нм, является типичным F -центром. Все фотохромные образцы при УФ-облучении обнаруживали спектры ЭПР, интенсивность которого прямопропорциональна интенсивности окраски образца. Спектр ЭПР состоит из двух линий (g -фактор = 2,016 и 2,006) с 13 узкими линиями сверхтонкой структуры и обусловлен электронным центром (электронной ловушкой), находящимся в окружении четырех атомов Na^{23} (естеств. содержание 100%, $I = 3/2$). Аналогичные центры в тетраэдрическом Na-окружении вызывают розовую окраску некоторых синтетических цеолитов [37].

Идентичность оптических спектров и фотохромных свойств гакманита и берилсодалита позволяет заключить, что розовая и малиновая окраска последнего обусловлены такими же F -центрами. Однако если в гакманите F -центры неустойчивы и при комнатной температуре на дневном свегу быстро разрушаются, первичная окраска берилсодалита исчезает только после нагревания до 250°C . В дальнейшем (после УФ- и рентгеновского облучения) нагретые образцы берилсодалита обладают теми же свойствами, что и гакманиты с природной окраской.

Таким образом, в непрогретом берилсодалите F -центры более стабильны; причину их различий следует, вероятно, искать в структурном положении донорных примесей в решетках обоих минералов и, возможно, в локальной повышенной концентрации электронов у атомов кислорода (скружающих Ве-тетраэдры), укрепляющих F -центры.

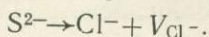
Заполнение F -центров происходит за счет электронов донорных примесей под воздействием облучения. Способность гакманита к окрашиванию длинноволновым ультрафиолетом ($\lambda < 420$ нм) предполагает, что полосы поглощения донорных центров располагаются в этой области спектра.

Действительно, максимальное насыщение окраски, по данным Е. Ф. Вильямса и др. [52], происходит при облучении светом с $\lambda_{\text{макс}} = 315$ нм. Сопоставление этих данных с результатами исследования оптических спектров гакманита и берилсодалита (см. рис. 1) дает

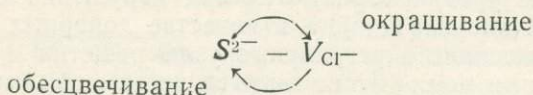
основание считать, что полосы 310 и 330 нм связаны с поглощением донорных центров.

Касаясь природы донорных примесей, возвратимся к отмеченному факту: фотохроматизм природных гакманитов связан с наличием в их решетке атомов сульфидной серы.

Е. Ф. Вильямс с сотрудниками [52] считают, что образование центров розовой окраски в гакманите происходит при изоморфизме:



В результате образуется как бы «донорно-акцепторная» пара, состоящая из донорных уровней S^{2-} и акцепторных уровней V_{Cl^-} . Электронные переходы, связанные с этими уровнями, вызывают фотохроматизм гакманитов. В общем виде явление фотохроматизма гакманитов можно описать следующей схемой (стрелками показаны электронные переходы):



Отражая механизм процесса в целом, предложенная модель центров окраски в гакманите требует некоторых уточнений.

Имеющиеся данные пока не позволяют совершенно строго установить, какие ионы сульфидной серы являются донорными центрами. Сульфидная сера может входить в решетки ионных кристаллов в виде различных ионов S^- , S^{2-} , S_2^{2-} и SH и т. д. [25, 33], в которых она выступает в различной степени окисления и полимеризации.

Одновременно существенным является вопрос и о структурном положении донорных примесей в решетке гакманита. К сожалению, до сих пор не изучены также все те условия (температура, pH, ЕН и др.), при которых происходит изоморфное замещение ионов хлора ионами серы (или SO_3^- и SO^- -радикалами) в природе, и поэтому для суждения о механизме такого замещения приходится использовать накопленные экспериментальные данные и общие теоретические соображения.

Прежде всего следует напомнить, что так называемая сульфидная сера в виде ионов S^{2-} и S_2^{2-} находится в наименее окисленном состоянии [5], и поэтому вхождение ее в этих формах в структуру каркасных силикатов типа содалита проявляется в природе довольно редко. Гакманит образуется при более низкотемпературных условиях, чем содалит [8, 9], что безусловно способствует вхождению серы (при замещении хлора) в полимеризованном виде S_2^{2-} .

Повышению прочности связи между некоторыми атомами в соединениях сложного состава, достигаемого понижением их координационного числа или путем полимеризации, способствует наличие в этих соединениях электроположительных атомов [15], влияние которых в этом направлении пропорционально их относительному количеству [14].

Поэтому при наиболее низких температурах сера должна входить в состав содалита преимущественно в виде гантельных ионов S_2^{2-} , которые, однако, неустойчивы по отношению к температуре и разлагаются на ионы S^{2-} с ее повышением. Это доказывается сопоставлением температур плавления (и распада) сульфидов и полисульфидов щелочных элементов, которые резко понижаются с усложнением полимерной группы [11, 17]. Ясно также, что с замещением щелочей на щелочные земли в составе каркасного атома силиката устойчивость иона S_2^{2-} также должна понижаться [15].

Не случайно синтетические гакманиты были получены в восстановительной среде при избытке натрия и без примеси кальция [39, 43]. Аналогичным свидетельством являются опыты по получению фотохром-

ных содалитов с розовой окраской из лазуритов (ультрамаринов) при нагревании последних в смеси с NaCl [35]. В известной мере в этом отношении поучительны также процессы приготовления сернистых красителей тканей, получаемых на основе полисульфидов натрия [10, 21].

Весьма важную информацию о состоянии серы в структурах каркасных алюмосиликатов дают результаты исследования их люминесценции.

Так, наличие явно выраженной квазилинейчатой колебательной структуры спектров люминесценции свидетельствует о существовании локального колебания центра свечения большой частоты (порядка нескольких сотен $см^{-1}$). Нами установлено [6, 18], что ответственными за люминесценцию в серусодержащих каркасных алюмосиликатах являются молекулярные ионы S_2^- , изоморфно замещающие ионы Cl^- в соответствующих полостях структуры. Роль локального колебания играет, вероятно, внутримолекулярное колебание, немного измененное при внедрении молекулярного иона в кристалл. Частота локального колебания $\Delta\nu_{сер}$ в несколько раз превышает частоты колебаний кристаллической решетки, из-за чего спектр люминесценции такого центра состоит из характерной серии электронно-колебательных (вибронных полосок), образующихся при многократном повторении основного контура излучательного электронного перехода.

Значение средней колебательной частоты характерно для каждого молекулярного иона и даже при внедрении S_2^- в различные кристаллические решетки изменяется в небольших пределах 550—620 $см^{-1}$ [6, 7, 19, 46]. Спектры ЭПР показывают [1, 45], что S_2^- представляет собой линейную молекулу в состоянии ${}^2\pi_{3/2}$.

Излучательный переход происходит с одного из колебательных подуровней нечетного возбужденного состояния иона S_2^- , с которых разрешены дипольные переходы на различные колебательные подуровни основного состояния ${}^2\pi_{3/2}$. Наинизшими среди таких возбужденных состояний должны быть ${}^4\Sigma_u^-$, ${}^2\pi_u$, ${}^2\Delta_u$. Они претерпевают, так же как и уровень ${}^2\pi_{3/2}$ в поле кристалла, соответствующие расщепления.

В спектрах люминесценции изученных каркасных алюмосиликатов, содержащих ион S_2^- , колебательная структура, обусловленная взаимодействием электронного перехода с колебаниями решетки, не разрешается даже при 77° К. Общий бесструктурный фон в спектрах возникает в результате взаимного перекрывания колебательных крыльев основного контура и при повышении температуры кристалла интенсивность его возрастает благодаря росту вероятностей многофононных переходов. В некоторых случаях проявление четкой колебательной структуры электронной полосы в какой-то мере зависит от степени кристалличности образца; как правило, колебательная структура лучше всего проявляется в монокристаллических образцах (скаполит, лазурит) и выражена слабее в мелкозернистых поликристаллических образцах (вишневит).

В спектрах свечения наблюдается смещение максимумов электронных полос от содалита к скаполиту в сторону коротких длин волн (рис. 4, таблица 2). Одновременно с этим уменьшаются значения средней колебательной частоты $\Delta\nu$. Вероятнее всего это связано с изменением параметров локального окружения молекулярного иона S_2^- , что приводит к увеличению или уменьшению взаимодействия электронных переходов с колебаниями кристаллической решетки.

Исследование спектров возбуждения показало (рис. 5), что излучение молекулярного иона S_2^- возбуждается в полосе ~ 400 нм*.

Наличие отчетливо выраженных полос с $\lambda_{\max} \sim 400$ нм в оптических спектрах поглощения лазуритов и термоокрашенных гакманитов позво-

* Это находится в хорошем соответствии с результатами исследования спектров возбуждения молекулярных ионов S_2^- в KCl, KBr, Na_2SO_4 [51] и синтетических алюмосиликатах [38, 39].

ляет заключить, что поглощение в области 400 нм и люминесценция связаны с одним и тем же центром — молекулярным ионом S_2^- . В этой связи высказанные ранее предположения о связи полосы поглощения 390 нм с радикалами S_2^{2-} (30) или SSO^- (42) представляются нам недостаточно аргументированными. Таким образом, ион S_2^- играет важную роль в окраске не только гакманитов, но и природных лазуритов, обуславливая зеленые тона этих самоцветов, а также термоокрашенных гакманитов.

Несомненно полная спектроскопическая аналогия между разноокрашенными лазуритами и соответствующими им по цвету разностями термоокрашенных гакманитов.

Понятно, что решающую роль в проявлении и интенсивности окраски играет относительная концентрация серы в образцах. Однако наиболее существенная разница между лазуритом и непрокаленным гакманитом состоит не столько в общем содержании серы, сколько в форме ее вхождения в структуры этих минералов. Об этом свидетельствует само явление термоокрашивания, приводящее к спектроскопической аналогии гакманитов и лазуритов.

Спектроскопическое изучение термоокрашенных гакманитов дает возможность предположить, что процесс образования центров устойчивой синей термоокраски (лазуритовая окраска) достаточно сложен и непосредственно зависит от состояния ионов серы в структуре минерала.

Как показали исследования ЭПР в синтетических лазуритах (содалитах, допированных серой в форме Na_2S_4) [42], различная их окраска связана с наличием в кристаллической структуре различных радикалов серы. В частности, желтая окраска обусловлена сочетанием радикалов SO_3^- и SSO^- . Примесь радикалов S_3^- приводит к зеленому окрашиванию, а голубая и синяя окраски связаны только с наиболее сложными радикалами серы S_3^- . Наличие последних в синем ультрамарине подтверждено Хольцером и др. [42] методом ИК-спектроскопии.

Именно с радикалом S_3^- связана интенсивная полоса поглощения ~600 нм [30, 42], которая, по заключению Мортонна [47], обусловлена переходами ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ в S_3^- .

С учетом полученных нами данных по люминесценции лазуритов, окраска последних может быть интерпретирована следующим образом (табл. 3).

Таблица 3
Окраска лазуритов

Окраска	Полоса оптического поглощения, нм	Радикалы серы (центры окраски)
Желтая	~400	S_2^-
Зеленая	~400 и ~600	$S_2^- + S_3^-$
Синяя	~600	S_3^-

Различные вариации в цвете (оттенки) и его густота связаны с относительной концентрацией центров окраски S_2^- и S_3^- .

Таким образом, изменение окраски лазуритов от зеленовато-желтой до густо синей связано с полимеризацией атомов серы, приводящей к усложнению ее радикальных группировок.

Подобный процесс несомненно имеет место при термоокрашивании гакманитов. Сера, находящаяся в гак-

маните в форме ионов S^{2-} , S_2^{2-} или в составе сероорганических соединений [20], при нагревании диффундирует в наиболее деформированные или структурно неупорядоченные участки кристаллической решетки (вакантные узлы), образуя полимерные группировки S_2^- и S_3^- .

Из сказанного следует, что одним из основных факторов, способствующих возникновению лазуритовой окраски, является температура образования минерала. Здесь уместно вспомнить (см. табл. 1), что светлоокрашенные лазуриты при нагревании до 1000°С также приобретают более густую синюю окраску. В общем случае температура контролирует соотношение $S_2^{2-}/(S_2^- + S_3^-)$ в структуре: при высоких темпера-

турах образование радикалов S_2^- и S_3^- оказывается предпочтительным. В связи с этим становится понятной генетическая взаимосвязь лазуритов с метаморфизованными породами (гнейсами, мраморами, скарновыми образованиями), испытывавшими влияние высоких температур и давлений. Следовательно, окраска природных лазуритов является их характерным типоморфным признаком. Можно предположить, что интенсивность (густота) окраски лазуритов в значительной степени определяется температурным режимом минералообразования.

Не менее существенным фактором в образовании лазурита является возможность компенсации двухзарядных ионов серы. В природных условиях такая компенсация может осуществляться за счет вхождения в решетку ионов Ca^{2+} из вмещающих карбонатных (отчасти силикатных) пород, вследствие чего химический состав лазурита соответствует формуле $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6 \cdot S_2$.

Роль кальция может быть также сведена к зарядовой компенсации вакансий атомов Na^+ , в результате чего многоатомные радикалы серы могут свободно размещаться в каркасах лазуритовой структуры. Джегер [35] и Барт [22] рассматривали в качестве такого компенсатора ионы Si^{4+} , замещающих трехзарядные ионы алюминия: в этом случае также могут возникать вакансии Na^+ , способствующие образованию (полимеризации) и размещению в структуре радикалов S_2^- и S_3^- . Согласно выводам Джегера, наиболее густой синий цвет характерен для ультрамаринов с соотношением $Al : Si = 1 : 1,5$.

В условиях дефицита кальция, что имеет место в щелочных породах, изоморфизм $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$ весьма ограничен. В этих случаях при равенстве всех прочих параметров (концентрация серы, температура и др.) образуется гакманит, в котором возникновение полимерных радикалов серы затруднено катионной насыщенностью структуры.

Таким образом, сульфидная сера, в зависимости от ее состояния и структурного положения в кристаллических решетках каркасных алюмосиликатов, определяет разнообразие спектроскопических свойств этих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авармаа Р. А. — Труды ИФА АН Эст.ССР, 1968, 37.
2. Аникина Л. И., Добролюбская Т. С., Карякин А. В. — Геохимия, 1967, 2.
3. Барсанов Г. П., Шевелева В. А. — Труды Мин. музея АН СССР, 1952, 4.
4. Беличенко В. П., Новожилов А. И., Платонов А. Н., Поваренных А. С. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1968, 22, 3.
5. Белов Н. В. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1954, 8.
6. Бершов Л. В., Мартиросян В. О., Платонов А. Н., Тарашан А. Н. — Изв. АН СССР, «Неорганические материалы», 1969, 7.
7. Бершов Л. В., Самойлович М. И., Тарашан А. Н., Мартиросян В. О. Журн. теор. эксп. химии, 1969, 5.
8. Воробьева О. А. — В сб. Акад. Д. С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946.
9. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, 4. «Мир», М., 1966.
10. Коган И. М. Химия красителей, 3-е изд. М., 1956.
11. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
12. Новожилов А. И., Самойлович М. И., Микульская Е. К., Парусникова А. А. — Зап. Всес. Мин. об-ва, ч. 95, в. 6, 1966.
13. Платонов А. Н., Тарашан А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С. Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, № 2.
14. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», 1966.
15. Поваренных А. С. — В сб.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии, ч. 2. Изд-во АН УССР, 1963.
16. Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ., 1959.
17. Справочник химика, 2, «Химия», 1964.
18. Тарашан А. Н., Платонов А. Н., Бершов Л. В., Беличенко В. П. — В сб.: Конституция и свойства минералов, 1970, 4.

19. Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, 1. Изд-во АН СССР, М., 1954.
20. Флоровская В. Н., Теплицкая Т. А., Зезин Р. Б., Овчинникова Л. И. — ДАН СССР, 1965, **163**, 2.
21. Хмельницкая И. Л., Бонвеч Г. Э. Сернистые красители. Химиздат, М.—Л., 1934.
22. Barth T. F. W. — Z. Krist., 1932, **83**, 405.
23. Danø M. — Acta Crystallogr., 1966, **20**, pt. 6.
24. Deribere M. — Tech. Moderne, 1938, **30**.
25. Fischer F. — Phys. Letters, 1964, **132**.
26. Haberlandt H., Köhler A. — Chem. Erde, 1934, **9**, 1369.
27. Haberlandt H. — Sitzber. Akad. Wien. Abt. II a, 1935, **144**, 633.
28. Haberlandt H. — Sitzber. Osterr. Akad. Wiss. Wien, 1949, **158**, 609.
29. Hodgson W. G., Brinen J. S., Williams E. F. — J. Chem. Phys., 1967, **47**, **10**, 3719.
30. Hofmann U., Herzenstiel E., Schönemann E., Schowarz K. H. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, **367**, 119.
31. Iwase E. — Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1937, **33**, 299.
32. Iwase E. — Z. Kristallogr., 1938, **A**, 99.
33. Iwase E. — Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **37**, 1940.
34. Gardner D. M., Fraenkel K. — J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, **23**, 6399.
35. Jaeger F. M. — Trans. Faraday Soc., 1929, **25**, 320—345.
36. Jarchow O. — Z. Krist., 1965, **122**, 5—6.
37. Kasai P. H. — J. Chem. Phys., 1965, **43**, **9**, 3322.
38. Kirk R. D. — J. Electrochem. Soc., 1954, **1d**, 9.
39. Kirk R. D. — Amer. Mineral., 1955, **40**, **1—2**, 22—31.
40. Lee J. O. — Amer. Mineral., 1936, **21**, 12.
41. Matsunaga Y. — Canad. J. Chem., 1960, **38**, **2**, 309.
42. McLaughlan C. D., Marshall D. J. — J. Phys. Chem., 1970, **74**, **6**, 1359—1363.
43. Medved D. B. — J. Chem. Phys., 1953, **21**.
44. Medved D. B. — Amer. Mineral., 1954, **39**, 7—8.
45. Miser H. D., Glass J. J. — Amer. Mineral., 1941, **26**, 437.
46. Morten J. R. — J. Chem. Phys., 1965, **43**, **9**.
47. Morton J. R. — Colloque Ampere XV, North-Holland (Amsterdam), 1969, 299.
48. Papike T. T. — Amer. Mineral., 1965, **50**, 5—6.
49. Pauling L. — Z. Krist., 1930, **74**, 3—4.
50. Quinn A. — Amer. Mineral., 1950, **20**, 3—4.
51. Schulman J. H., Kirk R. D. — Sol. St. Comm., 1964, **2**.
52. Williams E. F., Hodgson W. G., Brinen J. S. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, **52**, 3.

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SULPHIDE SULPHUR IN SOME FRAMEWORK ALUMOSILICATES

A. N. PLATONOV, A. N. TARASHCHAN, V. P. BELICHENKO, A. S. POVARENYYKH

Summary

A detailed spectroscopic investigation of natural S-containing alumosilicates was carried out to establish the nature of the colour and luminescent centers.

It was established that the various spectroscopic properties of hackmanite, berylso-dalite and lazurite depend on a structural position of sulphide sulphur in the crystal lattices of these minerals.

О ДВОЙНОМ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОМ ПИКЕ НА КРИВЫХ ДТА ДИККИТА

Ю. А. РУСЬКО

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

При термическом исследовании диккитов различных месторождений и разного генезиса на дифференциальных кривых нагревания в некоторых случаях были отчетливо зафиксированы двойные эндотермические эффекты, явившиеся предметом обсуждения [2, 4, 6, 7]. Двойственный эндотермический эффект чаще всего проявляется в четкой ступ-

пени-остановке на низкотемпературном склоне, реже — в весьма четких двух максимумах эндотермических реакций с температурным интервалом между ними около 100°C . Отсутствие данных о явной минеральной контаминации исследуемого вещества способствовало созданию впечатления, что такой дублетный характер эндотермического пика вызван диккитом, присущ ему и проявляется при благоприятных условиях. Так, Смитсон и Браун [7] приписывают проявление двойного эндотермического пика на кривых ДТА диккита из

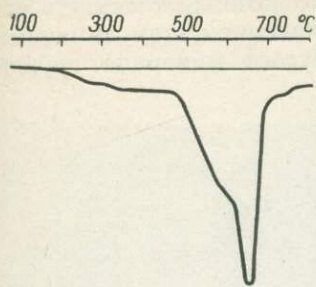


Рис. 1. Двойной эндотермический эффект на кривой нагревания диккита из Северного Уэльса, фракция 5—40 мк, по Смитсону и Брауну [7].

песчаников Северной Англии и Северного Уэльса (рис. 1) двум возможным причинам: или оба пика характерны для диккита и проявились благодаря особым условиям (почти одинаковой величине кристаллов при хорошем их развитии), или же первый пик обусловлен примесью, вероятнее всего каолинитовой. Поскольку явная примесь каолинита не установлена, что, согласно данным авторов, чрезвычайно затруднительно при наличии диккита как минерала-доминанта, Смит и Браун относят двойной эндотермический эффект предположительно за счет диккита.

Аналогичный эффект на кривых ДТА диккита из Южной Африки Шмидт и Хеккрудт [6] объясняют различными размерами кристаллитов диккита, полагая, что ОН-группы при нагревании отрываются от структуры легче на поверхности и внутри мелких частиц, тогда как удаление гидроксильных групп из более крупных кристаллов сравнительно затруднено и происходит при более высокой температуре. Отсюда и появление второго эндотермического пика. По мнению этих исследователей, ранний эндотермический эффект при 600°C объясняется наличием мелких кристалликов диккита, а не примесью каолинита. Отсутствие последнего контролировалось лишь под световым микроскопом. Этот вывод авторы основывают на различии дифференциальных кривых нагревания разных по величине фракций, выделенных из одного и того же образца диккита (рис. 2). Если на кривых ДТА исходного образца и крупных фракций (6, 3—20 и 2—6,3 мк) зарегистрированы четкие ступени на низкотемпературной стороне пика, то на кривой фракции <2 мк проявился лишь низкотемпературный эффект с максимумом при 600°C , соответствующий слабому первому эффекту. К сожалению, авторы не подкрепили свой вывод рентгенографическим доказательством мономинеральности фракций, показавших столь отличный характер эндотермического эффекта на кривых ДТА, и поэтому его нельзя считать бесспорным.

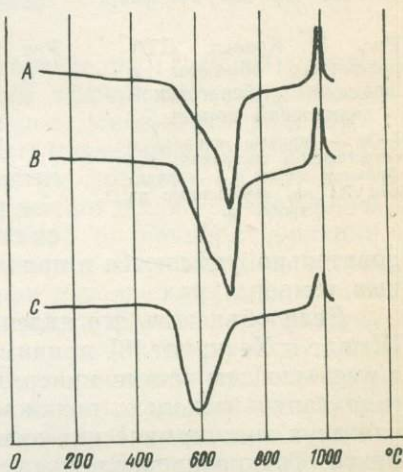


Рис. 2. Кривые ДТА различных фракций диккита из Восточного Барклей (Южная Африка), по Шмидту и Хеккрудту [6].
А — кривая фракции 6,3—20 мк; В — фракции 2—6,3 мк и С — фракция <2 мк.

Бейлис и др. [2] получили еще более четкий двойной эндотермический эффект на кривой нагревания диккита, выделенного из хаукесбарского песчаника Сиднейского бассейна. Однако, изучив рентгенографически фракции <1 и 2—43 мк, они нашли там диккит и каолинит, концентрирующиеся соответственно в грубой и тонкой фракциях. Смесь

Этих двух минералов обусловила своеобразный характер кривой нагревания фракции 2—43 мк. Такое объяснение, в противоположность ранее упомянутым, выглядит вполне обоснованным.

Действительно, трудно согласиться с тем, что двойной пик на кривых ДТА обусловлен именно диккитом и свойствен для него. Против этого свидетельствуют многочисленные дифференциальные кривые нагревания диккитов, не обнаруживающие двойного эндотермического пика [1, 2, 4, 5, 6], что позволяет считать его скорее аномальным явлением, чем типичным для диккита или другого минерала группы каолинита.

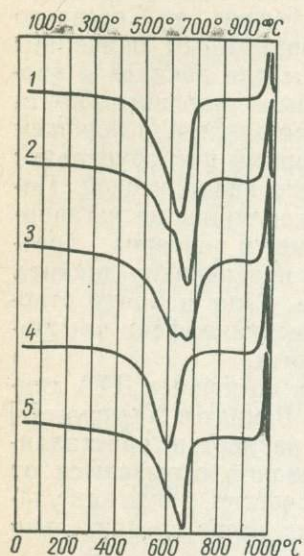


Рис. 3. Кривые ДТА различных образцов и фракций береговой диккитовой породы.

1—3 — кривые породы в естественном состоянии; 4 — фракция < 1 мк и 5 — фракция > 1 мк, выделенные из пробы 3.

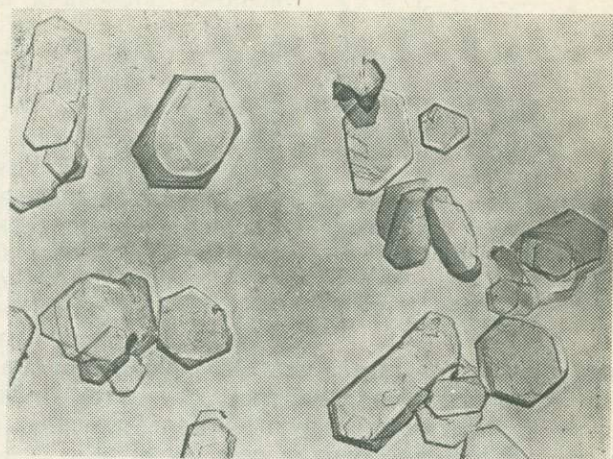


Рис. 4. Электронные микрофотографии берегового диккита.

Угольная реплика, Pt-оттениение. $\times 15000$.

Исходя из кристаллохимических представлений, невозможно предположить существование в структуре диккита гидроксильных групп со связями различной прочности, которые, следовательно, удаляются в процессе нагревания кристаллитов при различных температурах.

Если объяснять это явление лишь разными размерами частиц, как Шмидт и Хеккрудт [6], принимая во внимание общеизвестный факт, что с уменьшением частиц минералов группы каолинита температура их дегидратации несколько понижается, то не вполне ясна причина появления двух эндотермических пиков на фоне общего эндотермического эффекта. Трудно предположить, что в природных образцах диккита есть кристаллы только двух самых крайних размеров, резко отличающихся между собой, без промежуточных. Напротив, они обычно представлены совокупностью кристаллитов, непрерывно распределяющихся по размерам и близких по величине. Следовательно, дегидратация их должна протекать непрерывно в определенном температурном интервале, величина которого влияет лишь на ширину эндотермического пика, но не может вызвать дифференциации двух эндотермических пиков, указывающих на двухэтапный ход дегидратации образца. Такой эффект может быть обусловлен, вероятнее всего, наличием в дикките трудно выявляемой примеси каолинита, несколько отличающегося от основного минерала как по поведению при нагревании, так и в большинстве случаев по размерам кристаллитов.

Дело в том, что каолинит и диккит, из-за различной способности образовывать сравнительно крупные кристаллики, будут концентриро-

ваться во фракциях разных размеров при разделении их естественной смеси: каолинит будет тяготеть к более тонким, а диккит к более крупным фракциям, что и обуславливает различие кривых нагревания соответствующих фракций.

В ходе детальных минералогических исследований береговского каолина (Закарпатская область УССР), отдельные разности которого в целом представлены диккитом, а другие — смесью диккита и каолинита с различным количественным их соотношением, нами получены

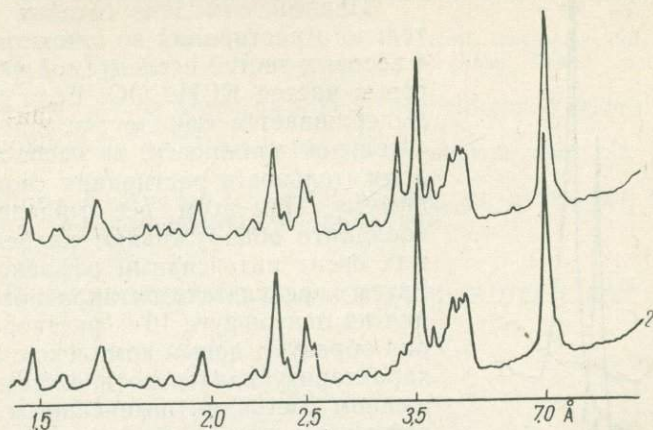


Рис. 5. Дифрактограммы береговского диккита CuK α -излучение.

1 — диккит с примесью кварца и каолинита, выявленного с помощью анализа соляных комплексов (см. рис. 6); 2 — чистый диккит.

дифференциальные кривые нагревания с характерным двойным эндотермическим пиком. Такой эндотермический эффект зарегистрирован далеко не на всех кривых нагревания образцов, основным породообразующим минералом которых является диккит. Разделение образцов, обнаруживших двойной эндотермический пик, на фракции (<1 и 5 — 10 $\mu\text{к}$) и пофракционный термический анализ показали определенную зависимость конфигурации кривой нагревания от размера фракции (рис. 3). Примечательной особенностью диккита Береговского месторождения является его тонкодисперсность при довольно узких пределах колебания размеров кристаллитов и однотипности формы или габитуса частиц (рис. 4). Как показали электронномикроскопические исследования, подавляющее число целых, неизломанных кристаллитов имеет размер 1—2 $\mu\text{к}$ по большему параметру, что в общем, судя по литературным данным, не характерно для этого минерала. Принимая во внимание сказанное, можно утверждать, что размером кристаллитов диккита в данном случае нельзя объяснять двойной эндотермический пик на некоторых кривых нагревания. Причина такой часто встречающейся аномалии более проста и естественна и состоит в тесной ассоциации диккита с каолинитом, в которой последний, при преобладании диккита, может быть не замечен. И действительно, согласно рентгенографическим анализам, выполненным на рентгеновском дифрактометре достаточно хорошего разрешения, глинистые образования, обнаружившие на кривых ДТА двойной эндотермический эффект, состоят главным образом из диккита с более или менее существенной примесью каолинита. Эта примесь, благодаря общей схожести дифракционных картин этих полиморфных разновидностей, устанавливается обычным методом рентгенографического анализа с большим трудом и малой достоверностью (рис. 5). Для более убедительной идентификации каолинита при наличии диккита, как основного породообразующего минерала, была использована различная

способность этих минералов образовывать межслоевые соляные комплексы [8, 3]. Нами использована методика, предложенная Андрию, Джексоном и Вада [3], согласно которой соляные комплексы галлуазита, каолинита и диккита с азотнокислым аммонием образуются на основе 14 Å-комплекса этих минералов с уксуснокислым калием. Различная устойчивость таких комплексов с NH_4NO_3 при изменении концентрации промывающего раствора этой соли является диагностическим критерием различных представителей группы каолинита.

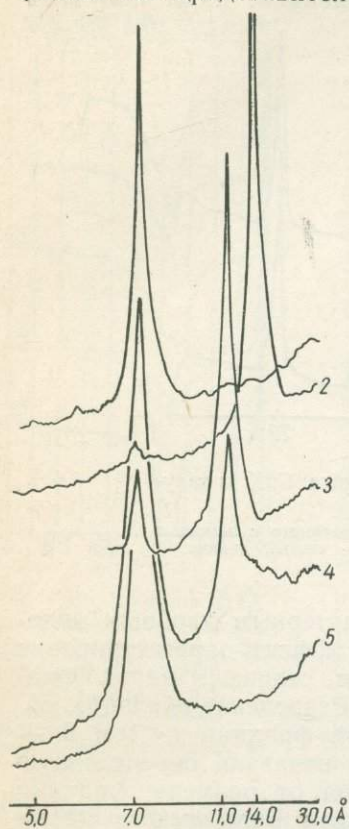


Рис. 6. Изменение характера дифрактограммы при малых углах по мере формирования и разрушения соляных комплексов диккита и каолинита.

1 — исходный образец, 2 — после образования комплекса с KCH_3COO , 3 — комплекс с NH_4NO_3 , 4 — после промывания 6-н. раствором NH_4NO_3 , 5 — после промывания водой.

Первый комплекс готовят путем тщательного растирания во влажном состоянии 4 весовых частей исследуемой глины и 6 весовых частей KCH_3COO . Если такая смесь выдерживается одни сутки при 70% относительной влажности, то необходимая продолжительность растирания сводится к минимуму. При этом все минералы группы каолинита обнаруживают на рентгенограммах очень интенсивный рефлекс при 14 Å. Затем в результате пятикратного промывания на centrifуге 10-н. раствором NH_4NO_3 они образуют новый комплекс с этой солью, характеризующийся во влажном или высушенном состоянии интенсивным базальным рефлексом при 11,6 Å и серией рефлексов более высоких порядков. Это является диагностическим критерием для диоктаэдрических слоистых силикатов структурного типа 1 : 1.

Последующее промывание образца 6-н. раствором NH_4NO_3 приводит к сокращению межплоскостного расстояния диккита до 7 Å, тогда как базальный рефлекс каолинита остается при 11,6 Å, дифференцируя, таким образом, эти два минеральных вида. Наконец, промывание образца водой сокращает межплоскостное расстояние каолинита до 7 Å; только увлажненный или высушенный при 70% относительной влажности галлуазит дает типичный рефлекс при 10 Å.

Такая обработка образцов береговского диккита, обнаруживающих двойной эндотермический пик на кривых ДТА совместно с поэтапной съемкой дифрактограмм, однозначно показала наличие в них существенной примеси каолинита (рис. 6). При сопоставлении дифрактограмм отчетливо видно, что на основе комплекса каолиновых минералов с К-ацетатом образовался комплекс с NH_4NO_3 , характеризующийся интенсивным рефлексом при 11,6 Å (см. рис. 6, 2). После промывания 6-н. раствором этой соли базальное межплоскостное расстояние диккита сократилось до исходной величины 7 Å (4), обнаружив тем самым каолиновый комплекс с NH_4NO_3 , обладающий острым рефлексом при 11,6 Å. Таким образом, наличие некоторого количества каолинита наряду с диккитом в этих образцах не вызывает сомнения. Примесь каолинита и вызывает появление первого пика или остановки на низкотемпературном склоне интенсивного эндотермического пика диккита. По нашему мнению, такая интерпретация своеобразного эндотермического эффекта на некоторых кривых нагревания диккитов справедлива не

только для исследованных образцов береговского диккита, поскольку тесная ассоциация диккита и каолинита довольно распространена в природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Логвиненко Н. В., Франк-Каменецкий В. А. — ДАН СССР, **143**, 5, 1962.
2. Bayliss P., Loughnan F. C., Standard J. C. — Amer. Mineral., **50**, 3—4, 418—426, 1965.
3. Jackson M. L. — Proceed. of the IX nat. conf., 424—430, 1962.
4. Kerr P. F., Kulp J. L., Hamilton P. K. Amer. Petrol. Inst., Project 49. Prelim. Report. N 3, 1949.
5. Holdridge D. A., Vaughan F. — The differential thermal investigation of clays. London, 1957, p. 98—139.
6. Schmidt E. R., Heckroodt R. O. — Mineral. Mag., **32**, 247, p. 314—323, 1959.
7. Smithson F., Brown G. — Mineral. Mag., **31**, p. 381—391, 236, 1957.
8. Wada K. — Amer. Mineral., **46**, 78—91, 1961.

ON THE DOUBLE ENDOTHERMIC PEAK OF DICKITE DTA CURVES

Yu. A. RUSKO

Summary

Possible sources are discussed for the double endothermic peak partially resolved on DTA curves of some dickites from different localities. On the ground of mineralogical investigation of dickite from Beregovo in the Transcarpathian region which reveals the same kind of endoeffect, the author believes that double peaks are due to the kaolinite impurity. Its detection in the presence of major amounts of dickite by conventional methods is quite difficult but it could be definitely determined by X-ray diffraction supplemented with the intersalation method.

О ЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИТОВ

А. Н. ТАРАЩАН, А. Н. ПЛАТОНОВ

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Интерес к изучению линейчатой люминесценции ионов редких земель и урана в природных минералах вызван прежде всего возможностью получения важной информации о способах вхождения их в кристаллическую решетку (вопрос изоморфных замещений), а также получения ценных сведений о локальной симметрии, зарядовой компенсации и т. д. Выяснение природы линейчатого свечения позволяет также в ряде случаев установить связь люминесцентных свойств минерала с генетическими особенностями его месторождений и геохимическими условиями их образования. С другой стороны, люминесценция с ее высокой чувствительностью к незначительным количествам примесей позволяет устанавливать присутствие в кристаллической структуре минерала ионов редкоземельных элементов и урана. Одним из характерных примеров этому может служить кальцит.

Способность кальцита светиться под воздействием различных возбуждающих излучений (ультрафиолетового света, катодных и рентгеновских лучей и др.) издавна привлекала внимание многих исследователей. Со времени Беккереля, изучавшего фосфоресценцию кальцита, люминесценция этого минерала изучалась на большом числе образцов [1, 3, 10]. Однако до сих пор вопрос о природе центров свечения нельзя считать решенным. Единственным однозначно установленным центром

люминесценции в кальците можно считать Mn^{2+} , изоморфно замещающий Ca^{2+} и дающий оранжево-красное свечение [10, 11]. Преобладающее большинство кальцитов имеет в спектре излучения одну полосу с $\lambda_{\text{макс}} = 630 \text{ нм}$ (Mn^{2+}), реже встречаются образцы с белой, голубовато-зеленой или желтой фотолюминесценцией. В спектрах последних часто можно обнаружить серии узких полос или линий, обязанных, вероятнее всего, ионам редкоземельных элементов.

По-видимому, впервые редкие земли в сильно светящихся образцах кальцита обнаружил Хидден [8]. По соотношению окиси иттрия к окиси церия в люминесцирующих и нелюминесцирующих образцах он сделал вывод, что кальцит приобретает способность к люминесценции благодаря примесям редких земель иттриевой группы. Полосы и линии редких земель в спектрах термолюминесценции и флюоресценции прокаленных образцов обнаруживали также Хаберландт [7] и Танака [12]. В люминесцирующих кальцитах различными авторами установлены с помощью химического анализа примеси Ce, Pr, Nd, Tb, Yb, Sm, Dy, La [8, 12].

Цель настоящей работы — изучение природы центров, дающих линейчатую люминесценцию природных кальцитов, и квантово-механическая интерпретация их спектров.

Спектры люминесценции регистрировались в области 380—850 нм фотоэлектрическим способом на спектрографе ИСП-51 с длиннофокусной камерой ($f = 800 \text{ мм}$). Возбуждение осуществлялось ртутной лампой ПРК-2 через светофильтр УФС-6 и насыщенный раствор медного купороса. Спектры возбуждения снимались с помощью двойного монохроматора ДМР-4 и водородной лампы.

Среди 100 образцов кальцита из различных советских и зарубежных месторождений, имеющих белую, голубовато-зеленую или желтую фотолюминесценцию, удалось обнаружить лишь 10 образцов с узкополосчатыми или линейчатыми спектрами свечения, которые явились предметом детального изучения. Все они подвергались термической обработке при температуре 600—700° С в течение 2—4 ч. Характер фотолюминесценции после прокалики резко изменялся: одна часть образцов теряла способность люминесцировать, другая — люминесцировала ярким желтым цветом с зеленым послесвечением. При охлаждении образцов до 77° К цвет свечения становился розово-желтым с красным послесвечением. Следует заметить, что Mn^{2+} в данном случае не выступает в роли центра свечения, так как содержится в очень малых количествах (0,0005—0,005%) и не дает рентгенолюминесценции.

По характеру и виду спектры изученных кальцитов можно разделить на две группы:

1. Спектр фотолюминесценции непрокаленных образцов (рис. 1, 2) состоит из ряда полос в области 400—700 нм . Наиболее интенсивная полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 560 \text{ нм}$. После термической обработки почти все полосы распадаются на серию линий различной интенсивности (рис. 1, 3, 4). При этом в области 620—670 нм наблюдаются две относительно широкие интенсивные полосы, отчетливо проявляющиеся также в спектрах послесвечения. При температуре жидкого азота (77° К) линейчатая структура спектров становится более четкой.

2. Спектр фотолюминесценции непрокаленных образцов при комнатной температуре (300° К) состоит из широкой с незначительной структурой полосы в области 400—650 нм (рис. 2, 1, 2). При понижении температуры интенсивность свечения возрастает в несколько раз и в спектре появляется серия эквидистантных полос различной интенсивности. После прокалики образцов на воздухе спектральная область излучения сужается (520—620 нм) и спектр приобретает линейчатую структуру (рис. 2, 3). Максимальную интенсивность имеет линия 555 нм . Для сравнения приведен спектр фотолюминесценции перла, пригото-

ленного из того же образца (рис. 2, 4). Следует отметить, что с увеличением времени прокалики общая интенсивность свечения увеличивается.

В образцах кальцита первой группы с помощью количественного спектрального анализа обнаружено повышенное содержание иттрия (0,03—0,1%) и церия (0,01—0,08%), что несомненно свидетельствует о

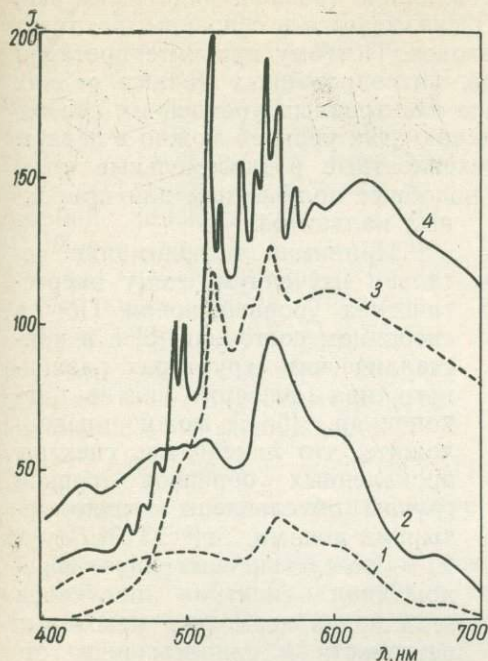


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции природного кальцита, содержащего ионы редких земель:

1, 2 — непрокаленного; 3, 4 — прокаленного при 800° С; — — — — — 300° К; — — — — — 77° К.

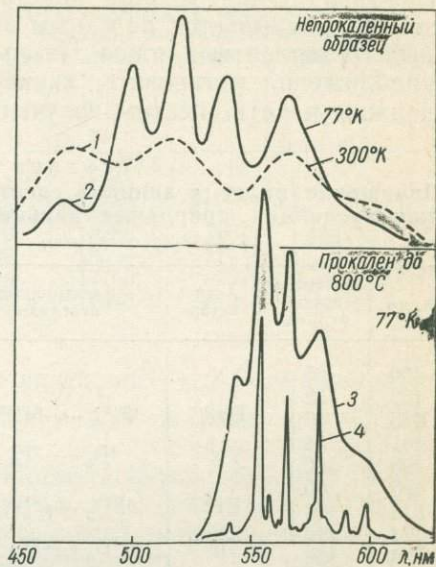


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции U-содержащего кальцита:

1, 2 — непрокаленного; 3 — прокаленного при 800° С в течение 4 ч; 4 — спектр перла, приготовленного из того же образца.

присутствию в них редкоземельных элементов иттриевой и цериевой групп. В образцах второй группы обнаружено с помощью перлового анализа повышенное содержание U (0,001—0,004%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расшифровка линейчатых спектров редкоземельных элементов в природных кальцитах затруднена вследствие отсутствия литературных данных по активации CaCO_3 отдельными ионами редких земель. Для редкоземельных элементов расщепление термов $4f$ -состояния в результате действия кристаллического поля намного меньше расщепления, вызываемого спин-орбитальным взаимодействием ($\lambda \gg \Delta$). Это обусловлено тем, что внешние электроны редкоземельных ионов образуют заполненную оболочку инертного газа (оболочку ксенона с двумя электронами $5s$ и шестью электронами $5p$), внутри которой при переходе от одного элемента к следующему происходит последовательное заполнение оболочки $4f$. Так как эта оболочка не полностью заселена 14 электронами, часть ее уровней остается незаполненной и электроны, находящиеся на оболочке $4f$, могут переходить на эти пустые уровни.

Узкие линии в спектрах поглощения и излучения редкоземельных ионов и приписываются электронным переходам между различными термами оболочки $4f$. Хорошая защищенность этих термов от внешних влияний приводит к тому, что резкость линий сохраняется даже в

конденсированных системах. У различных кристаллов с одинаковым типом решетки, с одним и тем же активатором наблюдаются очень близкие спектры, которые в большинстве случаев только немного сдвинуты друг относительно друга (около 10 см^{-1} для $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$ [6]). Даже для кристаллов с различным типом решетки изменение длины волны невелико. Действие внешних влияний (разный вид симметрии, способы компенсации заряда и т. д.) сказывается в основном на структуре отдельных мультиплетных переходов. Поэтому при интерпретации спектров люминесценции кристаллов, активированных ионами редких земель, оказывается полезным знание электронных уровней их свободных трехвалентных ионов. По положению этих уровней можно в первом приближении установить, какие трехвалентные редкоземельные ионы должны давать спектры излучения, подобные полученным для природных кальцитов.

Таблица 1
Положение полос и линий в спектрах люминесценции природных кальцитов ($T=77^\circ \text{C}$)

$\lambda, \text{нм}$	Интенсивность, отн. ед.	Активатор	Электронные переходы
430	25	?	
460	33	Dy ³⁺	$^4\text{F}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$
470	40		
481	54		
493	100	Tb ³⁺	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
498	100	Er ³⁺	$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$
518	198		
524	112		
538	156	Tb ³⁺	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
548	154	Sm ³⁺	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$
555	192		
559	165		
562	176	Dy ³⁺	$^4\text{F}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$
573	149	Sm ³⁺	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$
590	143		
620	150		
670	125	Dy, U?	

Принимая во внимание детально изученную схему энергетических уровней ионов TR^{3+} в свободном состоянии [6] и в кристаллических структурах различного типа (флюорит, апатит, циркон и др.) [5, 6], можно предположить, что линейчатые спектры прокаленных образцов первой группы обусловлены только четырьмя ионами: Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} . Вследствие частичного перекрытия спектров излучения этих ионов возможны некоторые неточности в приписывании отдельных линий. Излучательные переходы происходят с нижних возбужденных состояний на мультиплеты основного состояния. Спектральное положение линий с указанием возможных электронных переходов приведено в табл. 1.

Следует заметить, что распределение интенсивностей отдельных мультиплетных переходов для ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Er^{3+} в кальците и других минералах (флюорите, апатите и др.) несколько различается, что, по-видимому, связано с различием локальной симметрии ионов редких земель в этих решетках. Отсутствие в спектрах люминесценции непрокаленных образцов линий трехвалентных редкоземельных ионов (рис. 1, 2) свидетельствует о том, что в изученных природных кальцитах ионы Sm, Dy, Tb и Er входят в решетку или в двухвалентном состоянии, или в таком локальном окружении, где переходы $4f\text{—}4f$ почти полностью запрещены. Широкие интенсивные полосы в красной области спектра с $\lambda_{\text{макс}}=630$ и 670 нм (рис. 1), вероятно, также связаны с редкоземельными элементами. В [12] отмечена яркая оранжевая люминесценция следов диспрозия в кальците с длительным послесвечением, что совпадает с нашими наблюдениями. Не вызывает сомнения, что более точные выводы могут быть получены только при детальном изучении люминесценции синтетических кристаллофосфоров $\text{CaCO}_3\text{—TR}$.

Спектры люминесценции кальцитов второй группы, состоящие при комнатной температуре из четырех полос одинаковой интенсивности с $\lambda_{\text{макс}}=470, 512, 562$ и 605 нм (рис. 2, 1), с понижением температуры распадаются на ряд эквидистантных узких полос (рис. 2, 2) (табл. 2) со средним интервалом между максимумами $\Delta\nu_{\text{ср}}=850 \text{ см}^{-1}$. Явно выраженная колебательная структура полос люминесценции и совпа-

дение спектров прокаленных образцов со спектрами свечения перла NaF-U убедительно свидетельствует об участии ионов U в фотолюминесценции природных кальцитов. Многочисленными исследованиями [2, 4] установлено, что люминесценция урана носит молекулярный (колебательный) характер, если он выступает в виде иона UO_2^{2+} . Спектры излучения молекулярного иона UO_2^{2+} в различных соединениях [2, 4] могут незначительно отличаться формой отдельных полос, их положением и относительной интенсивностью. Однако основной чертой всех спектров уранила служит наложение трех колебательных частот на электронный переход, соответствующих трем типам колебаний линейного иона OUO [4]. Первое из них рассматривается как симметричное колебание атомов кислорода по отношению к атому урана $O \rightarrow U \leftarrow O$ с частотой $\Delta\nu = \sim 810 \rightarrow 890 \text{ см}^{-1}$. Второе колебание — антисимметричное колебание атомов кислорода $O \leftarrow U \rightarrow O$ с частотой $\Delta\nu = \sim 920 \text{ см}^{-1}$. Третье колебание — деформационное, при котором происходит изменение углов между связями иона UO_2^{2+} ($\Delta\nu \sim 230 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 2
Спектроскопические характеристики спектров люминесценции U-содержащих кальцитов при 77° К

$\lambda, \text{нм}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{ср}}$
476	21100	1100	} 850 см^{-1}
500	20000		
520	19230	770	
540	18520	710	
560	17700	820	
595	16830	870	

В спектрах люминесценции всех урановых и активированных UO_2^{2+} соединениях наблюдается тонкая структура с усредненной частотой $\Delta\nu = 860 \text{ см}^{-1}$ [2]. Результаты измерений среднего значения колебательной частоты $\Delta\nu_{\text{ср}}$ для природных кальцитов (табл. 2) находятся в хорошем согласии с литературными данными. Интересно отметить, что люминесценция ионов UO_2^{2+} наблюдалась нами только в арагонитоподобных шестоватых кристаллах кальцита, что, вероятно, связано с определенным структурным положением уранила в решетке — расположением линейной молекулы вдоль оси *C* кристалла при изоморфном замещении $UO_2^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$. Резкое изменение спектра фотолюминесценции у прокаленных на воздухе образцов (рис. 2, 3) можно объяснить диссоциацией молекулярного иона UO_2^{2+} при высокой температуре (разрыв связей U—O). После прокалки в спектре наблюдается пять линий с $\lambda_{\text{макс}} = 545, 555$ (наиболее интенсивная), 562, 572 и 590 нм, обусловленных электронными переходами внутри экранизированных оболочек $5f U^{6+}$.

Таким образом, наряду с таким известным активатором, как Mn^{2+} , редкземельные ионы и U являются характерными люминофорными примесями, обуславливая многообразие цветов фотолюминесценции природных кальцитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г. П., Круглова Н. А. — Труды Мин. музея, 1954, 6.
2. Добролюбовская Т. С. Люминесцентные методы определения урана. «Наука», 1968.
3. Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов, ИЛ, 1959.
4. Прингетейм П. Флюоресценция и фосфоресценция. ИЛ, 1959.
5. Таращан А. Н., Марфуни А. С. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1963, № 3.
6. Феофилов П. П. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, 25, 4.
7. Haberlandt H. — S. B. Akad. Wiss. Wien, 1949, 158, 609.
8. Hedden W. P. — Amer. Saur. Sci., 1906, 21, 301.
9. Medlin W. L. — J. Opt. Soc. Amer., 1963, 53, 11.
10. Medlin W. L. — Thermoluminescence Geol. Mater., London — N. Y., 1968, 193.

ON LINE LUMINESCENT SPECTRA OF NATURAL CALCITES

A. N. TARASHCHAN, A. N. PIATONOV

Summary

The results are given of line spectra investigated in the natural calcites. The rare earths Dy, Sm and U were established as activators. The temperature dependence of the spectra was studied and the electron transitions for each line were established for the definite rare-earth ions.

НОВАЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СЕРИЯ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

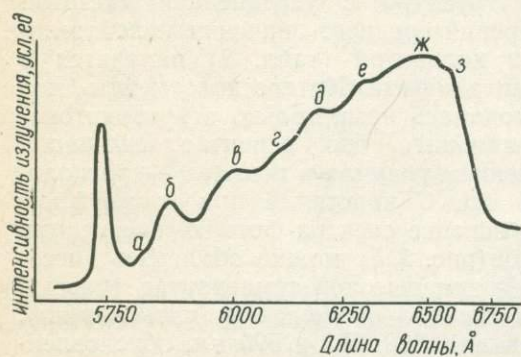
Г. К. ЕРЕМЕНКО

(Институт минеральных ресурсов МГ УССР, г. Симферополь)

В спектрах люминесценции природного алмаза хорошо известны электронно-колебательные серии с линиями чисто электронного перехода 4152 \AA (N3), 4958 \AA (H4), 5032 \AA (H3) и сложная серия с двумя бесфонными линиями 5034 и 5107 \AA (S1). Подробные исследования этих серий выполнены в многочисленных работах, обзор которых приведен в [1, 6].

При изучении люминесценции мелких кристаллов алмаза из песчаных отложений Украины обнаружено [2—4], что значительная часть этих кристаллов ($\geq 60\%$) имеет в спектре люминесценции не известную ранее электронно-колебательную серию, ответственную за оранжево-красное свечение. Характеристика этой серии приведена в настоящей заметке.

Для получения спектров фотолюминесценции мелких



Электронно-колебательная серия с линией чисто электронного перехода 5750 \AA в спектре фотолюминесценции алмаза.

Обозначения полос см. в таблице.

кристаллов алмаза ($d \sim 0,2 \text{ мм}$) использовался микроспектрограф, собранный на основе призменной системы монохроматора УМ-2. Линейная дисперсия в области $570\text{—}650 \text{ нм}$ составляла соответственно $55\text{—}36 \text{ \AA/мм}$. Возбуждение осуществлялось излучением ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, пропущенным через фильтр УФС-3 (максимум пропускания 365 нм). Спектры получали фотографическим путем от образцов, охлажденных до температуры жидкого азота (77° К).

На рисунке приведена типичная микрофотометрическая кривая рассматриваемой электронно-колебательной серии. Наличие только одной отчетливой линии (полосы) чисто электронного перехода 5750 \AA и правильная колебательная структура свидетельствуют о том, что свечение вызывается одним элементарным центром, сильно взаимодействующим с акустическими колебаниями решетки. Линия чисто электронного перехода рассматриваемой серии при низких температурах

обладает высокой пиковой интенсивностью. Ее полуширина изменяется в пределах 3—6 мэв и определяется неоднородностями кристаллической решетки. Колебательный фон представляет собой серию широких полос. Интенсивность полос постепенно увеличивается к длинноволновой части спектра. Заканчивается колебательная структура резким спадом. При повышении температуры до комнатной интенсивность линии чисто электронного перехода уменьшается и колебательная структура в значительной мере сглаживается. Степень разрешения отдельных полос колебательной серии изменяется от образца к образцу, ухудшаясь с увеличением полуширины линии чисто электронного перехода. Структура описываемой электронно-колебательной серии заметно отличается от структуры серий N3, N3, N4 отсутствием острых максимумов и изломов на огибающей кривой.

Положение и интерпретация полос колебательной серии с линией чисто электронного перехода 5750 Å

Полоса	Положение полосы		Расстояние от линии 5750 Å, мэв	Интерпретация
	Å	эв		
<i>a</i>	5750	2,157		Линия чисто электронного перехода
<i>б</i>	5807	2,135	22 ± 2	—
<i>в</i>	5889	2,105	52 ± 3	—
<i>г</i>	5998	2,068	89 ± 3	$\omega(K_3) = 93 \pm 2$
<i>з</i>	6105	2,032	125 ± 5	$\omega(K_1) = 123 \pm 2$; $\omega(W_1) + 123 \pm 7$; $\omega(L_1) = 128 \pm 4$; $3\omega(A) = 120$
<i>д</i>	6197	2,002	155 ± 3	$\omega(L_2') = 154 \pm 5$; $\omega(W_2) + \omega(A) = 154$
<i>e</i>	6312	1,966	191 ± 3	$\omega(L_3') + \omega(A) = 190$; $\omega(L_2') + \omega(A) = 194$; $3\omega(A) + \omega(L_3) = 192$
<i>ж</i>	6442	1,926	231 ± 3	$\omega(L_3') + 2\omega(A) = 230$; $\omega(L_2') + 3\omega(A) = 234$; $\omega(X_1) + 2\omega(A) = 227$
<i>з</i>	6547	1,895	262 ± 3	$\omega(X_3) + \omega(\Gamma_{25}') = 265$; $\omega(K_4) + 3\omega(A) = 262$; $\omega(X_3) + 4\omega(A) = 260$

Примечание. K_1 , K_3 , X_3 и т. д. — обозначения характеристических точек первой зоны Бриллюэна алмаза в соответствии с работой [7], для которых экспериментально определены энергии фононов (ω).

Возникновение колебательного спектра связано с взаимодействием электронных переходов локального примесного центра с колебаниями кристаллической матрицы [5]. Структура и интенсивность электронно-колебательного спектра определяются вероятностями соответствующих электронно-колебательных переходов. Некоторые исследователи [1] предполагают, что взаимодействие электронов примесных центров алмаза с кристаллической алмазной матрицей, как правило, ограничивается фононами с энергией $\omega(A) = 40$ мэв. Однако последние данные [6] показывают, что для всех центров люминесценции это взаимодействие более сложное.

Для полного анализа электронно-колебательной серии необходимо знание деталей фононного спектра. Наиболее полную картину фононного спектра дают эксперименты по рассеянию медленных нейтронов. Используя этот метод, в настоящее время для алмаза получили дисперсионные кривые и частоты колебаний в некоторых точках первой зоны Бриллюэна [8]. В таблице приведены результаты интерпретации рассматриваемой электронно-колебательной серии с линией чисто электронного перехода 5750 Å. Из таблицы видно, что и в данном случае взаимодействие примесного центра с кристаллической матрицей алмаза исключительно сложное и не ограничивается фононами с какой-либо определенной энергией. Как и в других сериях, первые полосы колебательного

спектра (а, б — см. таблицу) не получают удовлетворительного объяснения. Предположительно их можно связывать с квазилокальными колебаниями.

Итак, обнаружена еще одна новая для природного алмаза электронно-колебательная серия с линией чисто электронного перехода 5750 Å. Она наблюдалась пока только в спектрах люминесценции природных алмазов, найденных на территории юга Украины. Природа соответствующего примесного центра в настоящее время не может быть выяснена из-за исключительно малого количества находимых зерен алмаза. Интересно отметить, что близкая к рассмотренной (но не тождественная ей по положению линии чисто электронного перехода и колебательного фона) электронно-колебательная серия описана в спектрах катодолюминесценции, облученных нейтронами и электронами и затем отожженных кристаллов алмаза [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гомон Г. О. Алмазы, оптические свойства и классификация. Изд-во «Машиностроение», М.—Л., 1966.
2. Еременко Г. К., Полканов Ю. А. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1969, ч. 98, 3, 334.
3. Еременко Г. К., Полканов Ю. А. — ДАН СССР, 1969, 188, 4, 905.
4. Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А., Еременко Г. К., Борисов В. В., Яловенко И. П. — ДАН СССР, 1968, 179, 4, 947.
5. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. Изд-во «Наука», М., 1968.
6. Соболев Е. В., Ильин В. Е., Юрьева О. П. — Физика твердого тела, 1969, 11, 5, 1152.
7. Ralf J. E. — Proc. Phys. Soc., A, 1960, 76, 491, 688.
8. Warren J. L., Wenzel R. G., Jarnel J. L. Inelastic scattering of neutrons. I, Vienna, 1965.

A NEW ELECTRON-VIBRATIONAL SERIES IN LUMINESCENCE SPECTRA OF NATURAL DIAMOND

G. K. FRYOMENKO

Summary

A new electron-vibrational series with a line of pure electronic transition 5750 Å was detected in luminescence spectra of natural diamond.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЮНЕРИТА

Ю. П. МЕЛЬНИК

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Моноклинные амфиболы типа грюнерита—куммингтонита часто встречаются в докембрийских железистых кварцитах, сланцах, метабазитах [8].

В природе наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов от чисто железистого грюнерита — $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ до магнезиально-железистого куммингтонита, содержащего до 70% $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Более магнезиальные моноклинные амфиболы не встречаются, сменяясь ромбическими амфиболами—антофиллитами [2]. Экспериментально синтезированы моноклинные амфиболы, содержащие до 65% магнезиальной молекулы [18].

Термодинамические свойства $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ до настоящего времени не известны, что не дает возможности строго определить условия обра-

зования минеральных ассоциаций, включающих грюнерит или куммингтониты, в природе.

В данной работе нами рассчитаны приближенные значения стандартной энтропии (по правилу аддитивности теплоемкостей) и изобарно-изотермического потенциала образования грюнерита в интервале температур 298—1000° К (из экспериментальных равновесных данных), а также дана ориентировочная оценка других термодинамических величин (ΔH_7° , $H_T - H_{298}$, S_7°). Из полученных термодинамических констант определена P — T -кривая верхнего предела устойчивости грюнерита, согласующаяся с петрологическими наблюдениями и экспериментами. В заключение даны возможные температуры разложения магнетизально-железистых куммингтонитов в метаморфических породах с избытком кремнезема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ГРЮНЕРИТА

Количество успешных синтезов грюнерита (куммингтонита) весьма мало. Фтористый грюнерит был синтезирован путем кристаллизации стекла состава FeSiO_3 в герметическом сосуде в безводной среде [9]. Гидроксил-грюнерит впервые получили С. Флешен и Е. Осборн [12]. Однако продукт оказался неустойчивым, и условия равновесия установить не удалось. В опытах Ф. Бойда [10] с составами, более богатыми железом, чем $\text{Mg}_{10}\text{Fe}_{60}$, вместо амфибола всегда появлялся фаялит; однако на гипотетической диаграмме было показано поле амфибола, ограниченное при высоких температурах полем фаялит + кварц, а при низких температурах — полем миннесотаита — $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Устойчивость амфиболов серии куммингтонита — грюнерита впервые исследована экспериментально К. Шюрманом [18] в гидротермальных условиях ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $P_{\text{CO}_2} = 80$ бар), причем из чистых Fe—Mg-смесей даже при давлениях до 6000 бар и различном содержании жидкой фазы куммингтонит не кристаллизовался, и только при добавлении около 2% CaO синтезы оказались успешными.

$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ с примесью CaO устойчив в температурной области от 450 до 595° С ($\pm 10^\circ$), при более высоких температурах образуется парагенезис фаялит + кварц (рис. 1). Ниже 450° С также кристаллизовались фаялит + кварц. Появление этой ассоциации в низкотемпературной области, где на известной диаграмме Ф. Бойда [10, 11] находится поле миннесотаита, недостаточно обосновано (всего лишь одна опытная точка при 440° С). Не исключено, что вследствие малых скоростей реакций при низких температурах кристаллизовались метастабильные фазы в поле устойчивости водных силикатов железа (грюнерита, миннесотаита или гриналита — $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$).

Верхний предел устойчивости $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ подтверждается достаточным количеством опытных точек. Полученная температура (595° С при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) не противоречит петрологическим данным

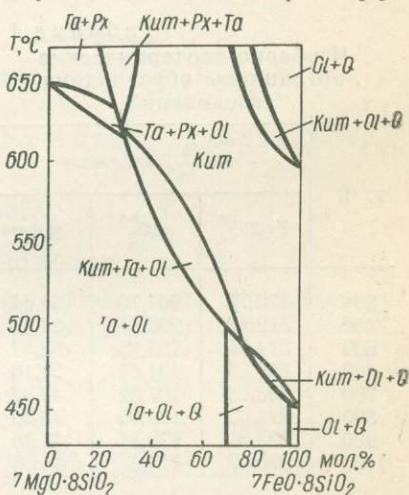


Рис. 1. Фазовая диаграмма «температура—состав» Mg—Fe-куммингтонита (с 2% CaO); $P_s = P_f = 1080$ бар, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $P_{\text{CO}_2} = 80$ бар. Экспериментальные данные К. Шюрмани [18].

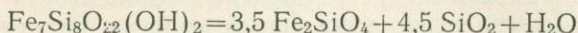
Kum — куммингтонит, Ta — тальк, Ol — оливин, Px — пироксен, Q — кварц.

об условиях образования грюнерита [2, 8] и, видимо, фиксирует равновесие грюнерит + фаялит + кварц.

Из этих соображений для расчета термодинамических свойств грюнерита взяты параметры высокотемпературного равновесия.

РАСЧЕТ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ ГРЮНЕРИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ РАВНОВЕСИЯ 595°С

Для реакции дегидратации:



равновесие экспериментально установлено при $P_s = P_f = 1080 \text{ атм}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$; $T = 595^\circ \text{C} = 868^\circ \text{K}$. Из этих данных можно найти изменение изобарно-изотермического потенциала реакции (ΔZ_T) и изобарно-изотермический потенциал образования грюнерита (ΔZ^0_T) при температуре равновесия. Методика расчета детально рассмотрена нами ранее [7]: $\Delta Z_{868} = -4,5758 \cdot 868 \cdot \lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta V_s P_s$. При $T = 868^\circ \text{K}$ и $P_f = 1080 \text{ атм}$ коэффициент летучести воды — $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,61$ [13] и $f_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} = 610 \text{ атм}$. Изменение объема твердых фаз — $\Delta V_s = -13,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ [16],

$$\Delta V_s P_s = -13,5 \cdot 1080 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль} = -350 \text{ кал.}$$

Таблица 1
Изобарно-изотермические потенциалы образования соединений

T, °K	-Δ Z ⁰ _T , ккал/моль		
	Fe ₂ SiO ₄ *	SiO ₂ **	H ₂ O***
298	330,75	204,76	54,64
400	322,52	200,31	53,52
500	314,55	195,95	52,37
600	306,66	191,62	51,16
700	298,83	187,32	49,92
800	291,05	183,05	48,66
900	283,31	178,84	47,36
1000	275,57	174,67	46,06

* Рассчитано из $\Delta H_{208}^0 = 354,83 \text{ ккал/моль}$ (согласованная величина); $S_{208}^0 = 34,7 \text{ э. е.}$ [14]; $Cr = \varphi(T)$ по [15].

** Рассчитано из $\Delta H_{208}^0 = -217,72 \text{ ккал/моль}$ [19] и остальных данных, по [1].

*** Данные [1].

Подставляя эти значения в уравнение, находим $\Delta Z_{868} = -10,71 \text{ ккал}$. Значения ΔZ^0_{868} фаялита, кварца и воды без ощутимой погрешности можно вычислить линейной интерполяцией соответствующих величин для 800 и 900°K (табл. 1):

$$\Delta Z^0_{868} \text{H}_2\text{O} = -47,78 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta Z^0_{868} \text{SiO}_2 = -180,18 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta Z^0_{868} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = -285,79 \text{ ккал/моль}.$$

Суммируя ΔZ_{868} реакции и ΔZ^0_{868} компонентов, находим свободную энергию образования грюнерита при 868°K:

$$\begin{aligned} \Delta Z^0_{868} \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 &= \Delta Z^0_{868} \text{H}_2\text{O} + \\ &+ 4,5 \Delta Z^0_{868} \text{SiO}_2 + 3,5 \Delta Z^0_{868} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \\ &- \Delta Z_{868} = -1848,15 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

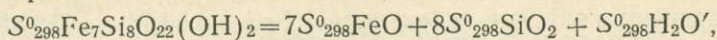
Для нахождения ΔZ^0_T грюнерита при других температурах необходимо знать энтропию S^0_{298} или энтальпию образования ΔH^0_{298} и коэффициенты уравнения теплоемкости $Cr = \varphi(T)$. Однако для приближенных расчетов достаточно одной из величин (S^0_{298} или ΔH^0_{298}). Поскольку термохимические определения этих величин не производились [3, 17], необходима хотя бы ориентировочная оценка.

РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ ГРЮНЕРИТА

Теплоемкость сложных твердых соединений, в том числе и силикатов, подчиняется правилу аддитивности и в первом приближении может быть выражена в виде суммы теплоемкостей слагающих простых оксидов. Это правило применимо и к энтропии:

$$S^0_{298} \text{ силиката} = \Sigma S^0_{298} \text{ оксидов.}$$

Для грюнерита



где $S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}'$ — «парциальная» энтропия воды в кристаллической решетке амфибола. Величина $S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}'$ точно не может быть установлена, ее иногда принимают равной энтропии льда ($\sim 9,4$ э. е.) или энтропии воды в гидроксиде, например в брусите ($\sim 8,6$ э. е.).

В рассматриваемом случае целесообразно принять допущение, что «парциальная» энтропия воды в структурах грюнерита и антофиллита одинакова. $S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}' = 8,54$ э. е. — величина, очень близкая к приведенным выше. Суммируя принятое значение $S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}'$ и $S_{298}^0 \text{FeO}$ (14,07 э. е.) и $S_{298}^0 \text{SiO}_2$ (10,0 э. е.), получаем

$$S_{298}^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = 187,0 \text{ э. е.}$$

Погрешность полученной величины оценить трудно; допуская, что наиболее неопределенной является «парциальная» энтропия воды и, принимая ошибку этой величины в 50%, получим погрешность порядка ± 4 э. е.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ГРЮНЕРИТА

Подставляя в уравнение приближенного расчета изобарно-изотермического потенциала образования

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

полученные ΔZ_{868}^0 и $S_{298}^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ и табличные $S_{298}^0 \text{Fe}$, Si , O_2 и H_2 по [1], находим $\Delta S_{298}^0 = -513,6$ э. е. (из элементов) и $\Delta H_{298}^0 = -2294,0$ ккал/моль (из элементов). Уравнение для вычислений имеет вид

$$\Delta Z_T^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = -2294,0 + 0,5136 \cdot T \text{ (ккал/моль, из элементов).}$$

Полученное уравнение использовано для вычисления термодинамических свойств грюнерита в интервале 298—1000° К (табл. 2). Поскольку расчеты констант при повышенных температурах производились без учета изменения теплоемкости — $C_p = f(T)$, энтальпия образования (ΔH_T^0) считалась постоянной, а S_T^0 и $H_T - H_{298}$ находились из зависимостей

Таблица 2
Термодинамические свойства $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$, ккал/моль	S_T^0 , э. е.	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta Z_T^0$, ккал/моль
298	—	187,0	2294,0	2141,0
400	18,0	239,0	2294,0	2088,6
500	36,6	280,4	2294,0	2037,2
600	56,1	315,9	2294,0	1985,8
700	76,5	347,2	2294,0	1934,5
800	97,7	375,7	2294,0	1883,1
900	119,9	401,7	2294,0	1831,8
1000	143,6	426,8	2294,0	1780,4

$$S_T^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = \Delta S_{298}^0 + \Sigma S_{Te}^0 = -513,6 + \Sigma S_{Te}^0;$$

$$(H_T - H_{298}) \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = \Sigma (H_T - H_{298})_e,$$

где суммы даны для слагающих грюнерит простых веществ по [1]. Пересчет ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 грюнерита из элементов на соответствующие величины из оксидов дает:

$$\Delta H_{298}^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = -39,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta Z_{298}^0 \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = -37,4 \text{ ккал/моль}.$$

При пересчете использованы следующие значения ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 слагающих грюнерит окислов (ккал/моль): FeO — 63,44 и —58,40; SiO₂ — 217,72 и —204,76; H₂O_l — 68,32 и —56,69.

Если считать экспериментальные равновесные данные достоверными, то основную ошибку в расчеты должна вносить S_{298}^0 Fe₇Si₈O₂₂(OH). Принятая погрешность величины энтропии (~4 э. е.) ведет к ошибке в определении ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 порядка 2 ккал/моль. Величина ошибки из-за линейной экстраполяции (неучет изменения теплоемкости) редко превышает 1 ккал/моль. Суммарная погрешность в определении $\Delta \Delta T$ составит величину около ± 3 ккал/моль при низких температурах и ± 1 ккал/моль при высоких температурах.

УСТОЙЧИВОСТЬ ГРЮНЕРИТА

Из полученных термодинамических величин можно рассчитать равновесную кривую P_{H_2O} — T , определяющую верхний предел устойчивости грюнерита.

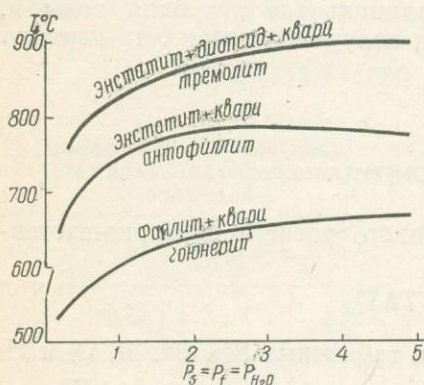


Рис. 2. Рассчитанные равновесные термодинамические кривые разложения амфиболов в породах с избытком кремнезема: тремолит по [4], антофилилит по [6], грюнерит — из данных табл. 1 и 2.

Чистый Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂ со стабилизирующей примесью CaO (~2%) в породах с избытком воды в условиях механического равновесия ($P_s = P_f = P_{H_2O}$) является устойчивым минералом от фации зеленых сланцев до амфиболитовой. Вблизи верхнего температурного предела амфиболитовой фации (650—670°С) грюнерит разлагается на фаялит + кварц. Температура дегидратации железистого грюнерита на 100—120°С ниже температуры разложения магнезиального антофилилита (рис. 2). Куммингтониты железисто-кремнистых формаций, содержащие 10—30% магнезиальной молекулы [2, 8], должны быть устойчивы до температур 680—720°С, фиксируя верхний предел амфиболитовой фации. Устойчивость куммингтонитов такого состава заметно ниже, чем тремолита (рис. 2), ферропаргасита, глаукофана и магнезиорибекита, но выше, чем ферротремолита и рибекита [11].

Заметим, что в породах с избытком кремнезема, например, в железистых кварцитах, куммингтониты с железистостью выше 85—88% при прогрессивном метаморфизме преобразуются в равновесную ассоциацию оливин (фаялит) + кварц, а при железистости менее 85% в ассоциацию пироксен (гиперстен) + кварц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд-во АН СССР, М., 1962.
2. Дир У. А. и др. Породообразующие минералы, 2. Изд-во «Мир», М., 1965.
3. Карпов И. К. и др. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», М., 1968.
4. Мельник Ю. П. — ДАН УРСР, 1968, 12, 1969.
5. Мельник Ю. П. — Геол. журн. АН УССР, 1969, 29, 4, 13.
6. Мельник Ю. П., Оноприенко В. Л. — ДАН УРСР, 1968, 5, 393.

7. Мельник Ю. П., Оноприенко В. Л. — В сб.: Конституция и свойства минералов, 3. «Наукова думка», К., 1969.
8. Семененко Н. П. и др. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР. Изд-во АН УССР, К., 1956.
9. Bowen N. L., Schairer J. F. — Amer. Mineralogist, 1935, 20, 543.
10. Boyd F. R. — Researches in geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1959, p. 377.
11. Ernst W. G. Amphiboles. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1968.
12. Flaschen S. S., Osborn E. F. — Econ. Geology, 1957, 52, 8, 923.
13. Holser W. T. — Journ. Phys. Chem., 1954, 58, 4, 316.
14. Kelley K. K. — U. S. Bur. Mines Bulletin, 1950, 477.
15. Orr R. L. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 3, 528.
16. Robie R. A. e. a. — Geol. Surv. Bulletin, 1967, 1248, IV.
17. Robie R. A., Waldbaum D. R. — Geol. Surv. Bulletin, 1968, 1259.
18. Schürmann K. — Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1967, 9—10, 270.
19. Wise S. S. — Journ. Phys. Chem., 1962, 66, 2.

THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF GRUNERITE

Yu. P. MELNIK

Summary

The entropy (S^0_{298}), heat of formation (ΔH^0_{298}) and free energy of formation (ΔZ^0_T) were calculated from experimental equilibrium data (Schürman, 1967). The results are $S^0_{298}=187.0$ e. u., $\Delta H^0_{298}=-2294.0$ cal/mole, $\Delta Z^0_{298}=-2141.0$ cal/mole, and $\Delta Z^0_T=-2294.0 + 0.5136 \cdot T$ (298—1000° K). These values are used to estimate the thermal stabilities of grunerite and cummingtonite up to 5 kbar.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ТЕМПЕРАТУРУ ДИССОЦИАЦИИ РОДОХРОЗИТА $MnCO_3$

В. И. КАУРКОВСКИЙ, Т. Т. РОМАНЕНКО

(Запорожский металлургический ин-т)

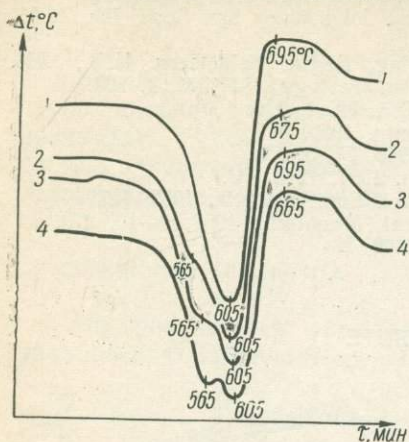
Родохрозит довольно широко изучался многими исследователями. Подробные сведения о термоаналитических данных приведены в [2].

Ряд авторов отмечает на термограммах родохрозитов перелом на левой ветви дифференциальной кривой эндотермического эффекта (см. рис. 1, 2) — 565°. При изучении родохрозитов, взятых из различных месторождений — Нижнего Тагила, Джебдинского (Казахстан), Дусиды (Бурятия), Карпатского и др., — мы также наблюдали указанное явление на термограммах ряда образцов.

Согласно [3], появление этого перелома обусловлено наличием в образцах двух разных по составу родохрозитов, образующих тесную взаимопроникающую механическую смесь. По [2], указанное явление объясняется результатом взаимодействия двух противоположных по энергетическому выражению процессов: разложения (эндотермический) и несколько запаздывающего окисления (экзотермический). Взгляды на природу указанных переломов разноречивы.

В своих исследованиях мы исходили из предположения, что наличие переломов на кривых ДТА обусловлено кристаллической структурой родохрозитов. В связи с этим для исследования отмечаемого явления нами были отобраны из всех изучаемых образцов наиболее близкие по химическому составу, но отличающиеся своей структурой: сбр. 2 — крупнокристаллический (рис. 2) из Дусиды и обр. 6 — мелкозернистый (рис. 3) из Джебдинского месторождения.

Из таблицы видно, что образцы близки по составу. Количество изоморфных примесей CaO, MgO и FeO незначительное. Химический состав взятых образцов не вызывает сомнения, что характер их термограмм определяется только $MnCO_3$. Этот вывод подтверждается термограммами (см. рис. 1 и 4, 1). Они типичны для родохрозитов.



Термограммы снимались на пирометре Курнакова. Прямолинейная запись проводилась нашим методом [1]. Скорость нагревания $7^\circ/\text{мин}$. Эталоном служил Al_2O_3 , навеска 2 г. Форма сосудов для эталона и образца — цилиндрическая (диаметр 10 мм, высота 14 мм). Сосудики помещались в металлический блок из сплава 2. Горячие спаи платина-платинородиевых термопар находились в центре сосудов. Нагрев проводился в тигельной печи в обычных условиях. Пробы измельчались и просеивались на сито (линейный размер ячеек 0,25 мм). Микроструктура образцов изучалась в прозрачных шлифах в проходящем свете.

Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания обр. 2 и смеси его с обр. 6.

1 — крупнокристаллический обр. 2; 2—4 смеси обр. 2 и 6, соответственно: 62% обр. 2+38% обр. 6; 56% обр. 2+44% обр. 6; 50% обр. 2+50% обр. 6.

При рассмотрении термограмм (рис. 1 и 4, 1) видно, что крупнокристаллический родохрозит (обр. 2) диссоциирует при 605° , а мелкозернистый (обр. 6) — при 565° . Разница в 40° — довольно ощутимая величина. Эти данные свидетельствуют о зависимости температуры дис-

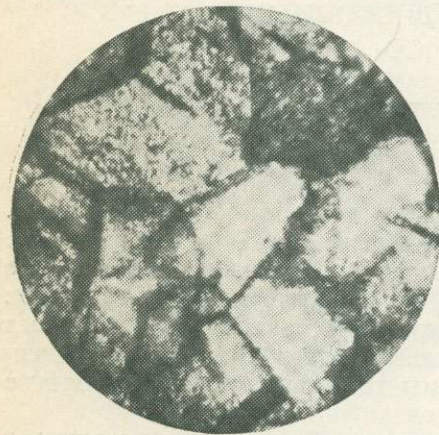


Рис. 2. Микроструктура крупнокристаллического родохрозита обр. 2, $\times 72$, николи \times .

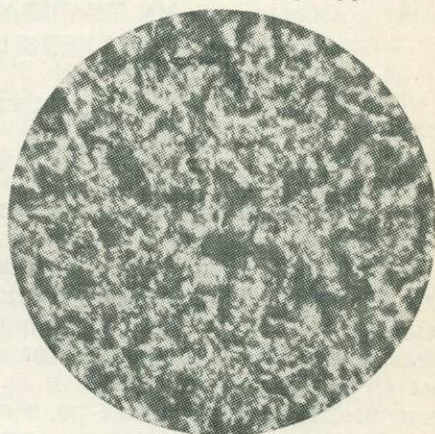


Рис. 3. Микроструктура родохрозита обр. 6, $\times 72$, николи \times .

Химический состав родохрозитов, вес. %

Образец	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	S	CO_2
2	0,84	0,64	0,16	0,72	1,51	0,96	56,10	0,02	0,020	40,37
6	0,20	0,35	0,18	0,38	3,66	0,87	56,29	0,06	0,20	40,37

социации родохрозита от кристаллической структуры. Такую закономерность мы наблюдали и при изучении других образцов. Чтобы убедительнее показать влияние структуры родохрозита на его температуру

диссоциации и выяснить природу переломов на кривых ДТА, нами было проведено термографическое изучение смесей, составленных из обр. 2 и 6 в различных весовых соотношениях.

На рис. 1 представлен комплекс дифференциальных кривых, полученных при анализе смесей, в которых к образцу 2 добавляется обр. 6. Здесь на дифференциальных кривых 2—4 наблюдается перелом левой, нисходящей ветви (565°).

На рис. 4 показан комплекс дифференциальных кривых, полученный при анализе смесей, в которых к обр. 6 добавляется обр. 2. Как видно, на кривых 2—4 также отмечается перелом, но теперь уже на правой ветви (605°).

Из рассмотрения кривых ДТА (рис. 1 и 4) видно, что температура переломов соответствует температуре диссоциации родохрозита, вызывающего этот перелом. Следует отметить, что положение перелома меняется: с увеличением добавок он опускается ниже и все более переходит в самостоятельный эффект.

На рис. 1 кривая 4 соответствует записи смеси из равных весовых количеств обр. 2 и 6. Однако в данном случае не получились одинаковые по величине эффекты. Эффект 605° выражен сильнее. Этот факт может быть объяснен тем, что для термического разложения крупнокристаллического обр. 2 требуется большая энергия, чем на диссоциацию мелкозернистого обр. 6.

Интересно отметить и такой факт. Чувствительность дифференциальной кривой к перелому не одинакова для нисходящей и восходящей ветвей. Так, на кривой обр. 2 (рис. 1) перелом нисходящей ветви появляется при добавлении 25% обр. 6, а на термограмме обр. 6 (рис. 4) перелом становится заметным уже при добавлении 15% обр. 2. Меньшие количества этих добавок, соответственно, не вызывают переломов кривых ДТА указанных родохрозитов. Разница в величине добавок, вызывающих перелом нисходящей и восходящей ветвей кривых ДТА, может быть объяснена неодинаковой энергией диссоциации родохрозитов, составляющих смесь.

Отсюда следует, что перелом может наблюдаться только в том случае, если в образце налицо две структуры разной зернистости (при этом требуется определенное соотношение размера частиц и количественного содержания их в образце). Если структура образца равномернoзернистая, подобно структуре обр. 2 и 6, то на термограммах не наблюдается перелома; не отмечается перелом и в случае неравномернозернистой структуры в образце, когда размер зерен не очень отличается.

Смазывание эффекта перелома может произойти также и при сильном измельчении пробы для анализа. В начале наших исследований мы измельчали оба образца до размера частиц $0,053 \text{ мкм}$; при этом никакого намека на перелом кривых не наблюдалось в любом соотношении смеси изучаемых образцов. Здесь в результате тонкого измельчения нарушалась кристаллическая структура крупнокристаллического образца, и поэтому эффект структуры не проявился. Следует отметить, что большинство авторов для термоаналитических целей измельчают образец до $240\text{--}270 \text{ мейс}$; поэтому переломы могут и не регистрироваться.

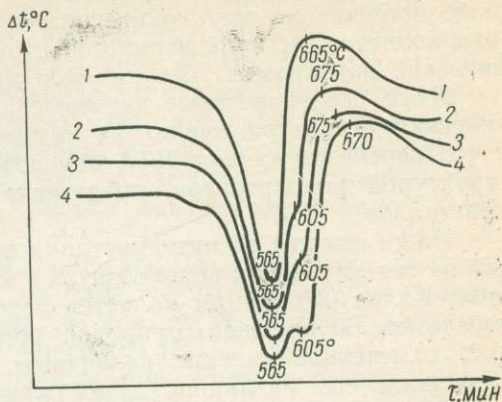


Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания обр. 6 и смеси его с обр. 2.

1 — мелкокристаллический обр. 6; 2—4 — смеси, соответственно: 70% обр. 6+30% обр. 2; 65% обр. 6+35% обр. 2; 62% обр. 6+38% обр. 2.

В связи с этим следует подчеркнуть важность указания степени измельчения образца при публикациях результатов исследования.

Наши экспериментальные данные показывают, что переломы кривых ДТА могут быть и на восходящей ветви. Однако практически наблюдается преимущественно перелом нисходящей ветви дифференциальной кривой. Этот факт может быть объяснен тем, что в природе чаще встречаются крупнокристаллические родохрозиты с незначительным количеством мелкозернистой структуры или только мелкокристаллические родохрозиты без примеси крупных зерен.

Итак, все отмеченные данные свидетельствуют о том, что кристаллическая структура влияет на температуру диссоциации родохрозита и что переломы кривых ДТА обусловлены различной кристаллической структурой родохрозитов, представляющих смесь мелких и крупных кристаллов.

Наши выводы об интерпретации переломов дифференциальной кривой на термограммах родохрозитов в известной мере согласуются с мнением Калпа [3]. Общим является исходная точка зрения, что наличие переломов обусловлено природой родохрозитов. Однако Калп объясняет отмеченное явление различным составом родохрозитов. Мы же объясняем его различной кристаллической структурой родохрозитов.

В заключение следует отметить, что сопоставление данных изучения родохрозитов и сидеритов показывает, что у родохрозитов влияние кристаллической структуры на температуру диссоциации выражено значительно слабее, чем у сидеритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каурковский В. И. — ПТЭ, 1964, 4, 195.
2. Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. «Наука», 1964.
3. Kulp I. L., Wright H. D. a. Holmes R. I. — Amer. Mineralogist, 1949, 3/4, 34.

EFFECT OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE ON THE DISSOCIATION TEMPERATURE OF $MnCO_3$ RHODOCHROZITE

V. I. KAURKOVSKY, T. T. ROMANENKO

Summary

The paper deals with the experimental methods of thermographic, crystallographic and chemical analyses which show the effect of the crystalline structure of $MnCO_3$ rhodochrozites on their dissociation temperatures. The interpretation of the curve bends for rhodochrozites DTA is presented. The nature of these curves can be explained by different crystalline structure of rhodochrozites and by the presence of fine and coarse crystals in the specimen. The comparison of the results obtained and literature data is also given in the paper.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВАНАДИЯ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ. I. СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ

А. Н. ПЛАТОНОВ, А. Н. ТАРАЩАН, А. С. ПОВАРЕННЫХ,
Г. М. ЗАХАРОВА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Спектроскопическое исследование природных ванадийсодержащих минералов является частным случаем вопроса о хромофорных и люминофорных свойствах элементов первой переходной группы с незаполненными $3d$ -оболочками. Значительные успехи, достигнутые за последние

годы в этой области, общеизвестны. Однако, несмотря на довольно широкую распространенность ванадиевых минералов, природа их окраски практически не обсуждалась. Имеющиеся в минералогической литературе отрывочные данные об окраске ванадийсодержащих минералов базируются в основном на умозрительных аналогиях с синтетическими соединениями ванадия. Приведенными в работе С. В. Грум-Гржимайло и В. В. Щербины [4] спектрами поглощения двух образцов природных ванадинита и деклуазита исчерпывается весь имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал по окраске минералов ванадия. К тому же относительная давность этих исследований в совокупности с устаревшими методами интерпретации оптических спектров (метод «типичных кривых») не позволяет использовать эти данные для достоверных выводов о природе окраски ванадийсодержащих минералов.

В настоящей статье — первом сообщении из серии работ по оптической спектроскопии минералов ванадия — приведены результаты исследования природных ортованадатов, или, согласно кристаллохимической классификации, островных ванадатов [11].

В минералах этой группы основным видообразующим элементом является пентавалентный ванадий (V^{5+}), входящий в структуры ортованадатов в виде тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} . К ортованадатам относится 13 минеральных видов. Однако только для немногих из них есть достоверные структурные данные, позволяющие оценить спектроскопические особенности минералов. Это обстоятельство в известной мере ограничивает выбор объектов для исследования.

Наиболее детально изученным ортованадатом является ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, изоструктурный с апатитом, пироморфитом и миметизитом, вследствие чего иногда рассматривается как крайний ванадиевый член изоморфной серии так называемых «свинцовых апатитов» [17, 19]. В структуре ванадинита (пр. гр. $C_{6h}^2-Pb_3/m$) атомы Pb образуют два типа полиэдров: Pb_I —90-тригональная призма с центрированными гранями и Pb_{II} —60+Cl-тригональные призмы, соединенные в колонки вдоль оси *c*. Колонки из Pb-полиэдров связаны несколько искаженными VO_4 -тетраэдрами — ($V-O_4=1,72(2)$ и $1,76(2)$); атомы Cl находятся внутри правильных октаэдров из атомов Pb_{II} . Довольно широкий изоморфизм в анионной части системы $Pb_5[(P, As, V)O_4]Cl$ послужил в свое время основанием для выделения многих разновидностей, вошедших впоследствии в минералогическую литературу в качестве самостоятельных минеральных видов (6). Среди природных ванадинитов отмечены различия, содержащие до 13,5% мышьяка (эндлихит) и до 3% фосфора. Свинец в весьма ограниченном количестве замещается кальцием, медью, цинком, марганцем, серебром.

В деклуазите $Pb(Zn, Cu)[VO_4]OH$ составляющие атомы образуют искаженные тетраэдры VO_4 (среднее расстояние $V-O_4=1,72$), тетрагональные бипирамиды $(Zn, Cu)O_4(OH)_2$ и квадратные антипризмы $PbO_7(OH)$. В деклуазите проявляется совершенный изоморфизм между Zn и Cu.

Из водных ванадатов детально изучен только бракебушит $Pb(Mn, Fe)(H_2O)[VO_4]_2$. В его структуре радикалы VO_4 связываются с (Mn, Fe)-полиэдрами, которые имеют искаженную тетрагонально-бипирамидальную координацию. В вершинах дипирамиды помещаются молекулы H_2O . Атомы Pb двух типов: с КЧ=8 и КЧ=10. Между Mn и Fe существует совершенный изоморфизм, а сами они замещаются Zn (до 1,3%) и Cu (0,4%).

Отмечая возможные изоморфные замещения в группе ортованадатов, мы хотим подчеркнуть второй существенный аспект проблемы оптической спектроскопии минералов — установление типоморфизма их свойств. Естественно, что любые изменения химического состава

Таблица I

Состав ортованадатов

Образец	Минерал	Месторождение	Цвет	Состав по данным спектрального анализа (вес. %)													
				Fe	Mn	Ti	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Ag	Zn	Bi	Sn	As	
1	Ванадинит	Нью-Мехико, США	Светло-желтый	0,001	0,002	—	> 10	0,002	—	0,001	> 10	0,002	0,05	—	—	—	0,8
2	Ванадинит	Грутфонтен, Ю. Африка	Буровато-оранжевый	0,003	0,006	0,006	> 10	0,02	—	0,002	> 10	0,002	0,6	—	—	—	0,1
3	Ванадинит	Марокко	Оранжево-красный	0,002	0,005	0,001	> 10	0,02	—	0,0005	> 10	0,003	—	—	—	—	0,1
4	Деклуазит	Грутфонтен, Ю. Африка	Оранжевый	0,002	0,02	0,008	> 10	0,04	0,04	0,06	> 10	0,001	> 3	0,001	—	—	0,6
5	Купридеклуазит	Цумбес, Ю. З. Африка	Зеленовато-бурый	0,005	0,06	0,01	> 10	0,02	0,001	> 3	> 10	0,0005	> 1	0,001	0,001	—	0,2
6	Бракебушиг	Аргентина	Коричневый	> 3	> 1	0,0-3	> 10	—	0,003	0,05	> 10	0,006	> 1	0,002	0,002	—	0,1

каждого минерала этой группы должны сказываться на его спектроскопических свойствах, в частности окраски, являющейся особенно чувствительной к изоморфным замещениям.

Для исследования были отобраны образцы некоторых наиболее распространенных природных ортованадатов; список этих образцов с указанием месторождений, визуальной оценкой свойств и данными спектрального анализа приведен в табл. 1.

Спектральное определение фосфора и мышьяка в минералах этой группы весьма затруднительно вследствие перекрытия аналитических линий этих элементов с интенсивными линиями ванадия. Поэтому для установления изоморфных замещений (P, As) → V были получены инфракрасные спектры ванадинитов, снятые на ИК-спектрофотометре UR-20. В ИК-спектрах (рис. 1), кроме характеристических полос поглощения анионных групп $[VO_4]^{3-}$ (дублетная линия $\nu_3 = 810$ и 745 см^{-1}), отчетливо фиксируются полосы поглощения, связанные с ν_4 -колебаниями радикалов $[AsO_4]^{3-}$ (обр. № 1) и с ν_3 - и ν_4 -колебаниями (дублеты $\nu_3 = 1003, 960 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 565$ и 545 см^{-1}) радикалов $[PO_4]^{3-}$ (обр. 3).

Для изученных образцов ортованадатов были получены спектры оптического поглощения. Спектры поглощения снимались на специальной спектрофотометрической установке с приставками для исследования мелкозернистых объектов и порошков. Спектры были получены в области $32000-10000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

В спектрах оптического поглощения ванадинитов (рис. 2) выделяются две интенсивные полосы поглощения ~ 29000 и 22100 см^{-1} . Относительная интенсивность этих полос варьирует для разных образцов. Наибольшей интенсивности полоса $\sim 29000 \text{ см}^{-1}$ достигает в спектре ванадинита, не содержащего примесей фосфора и мышьяка (обр. № 2); в то же время полоса $\sim 22100 \text{ см}^{-1}$ у этого образца фиксируется в виде размытого максимума. У образцов ванадинита № 1 и

№ 3 полосы поглощения 29000 см^{-1} обладают несколько меньшей интенсивностью, а полосы поглощения $\sim 22100\text{ см}^{-1}$ выражены более отчетливо, обуславливая оранжевые и красноватые тона окраски этих образцов.

Спектр поглощения цинкдеклуазита в основном аналогичен вышеописанным спектрам (рис. 3). На длинноволновом краю интенсивной полосы 28600 см^{-1} фиксируется пологий дополнительный максимум $\sim 22200\text{ см}^{-1}$.

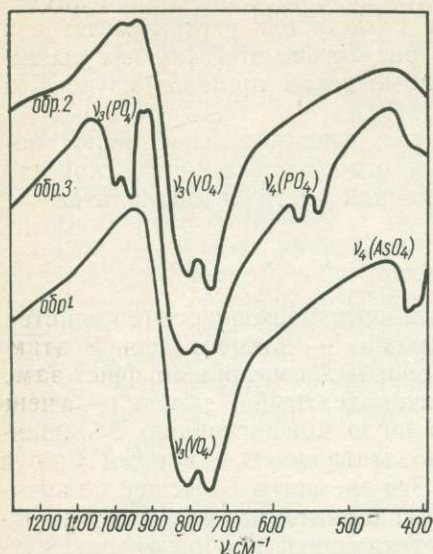


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ванадинитов.

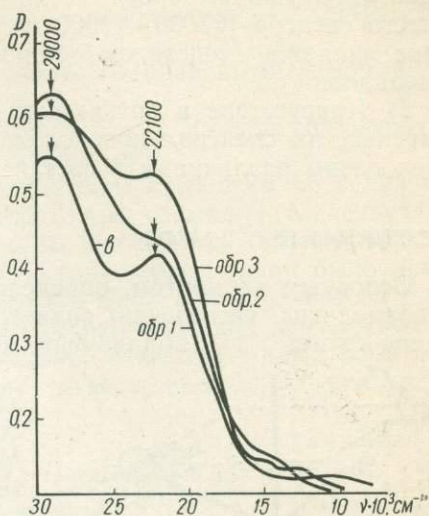


Рис. 2. Оптические спектры поглощения ванадинитов.

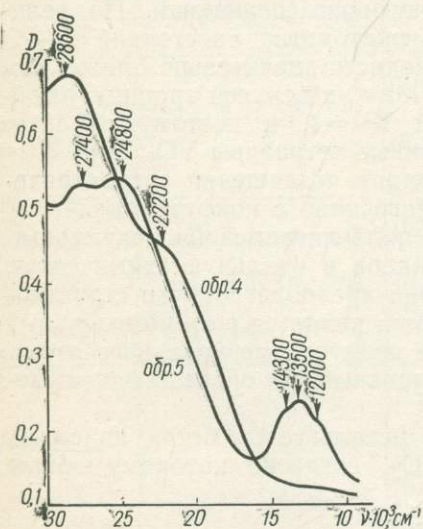


Рис. 3. Оптические спектры поглощения цинкдеклуазита (обр. 4) и купридеклуазита (обр. 5).

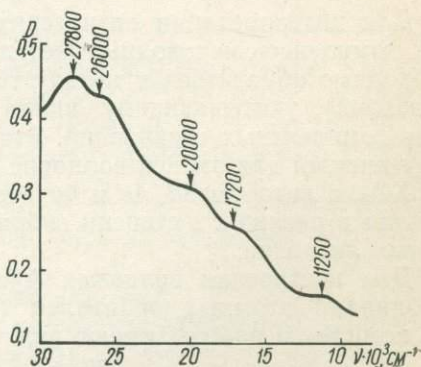


Рис. 4. Оптический спектр поглощения бракебушита.

В оптическом спектре купридеклуазита отмечаются три полосы поглощения: две примерно равной интенсивности в фиолетовой области (27400 и 24800 см^{-1}) и более слабая и широкая полоса с тремя максимумами (14300 , 13500 и 12000 см^{-1}) в ближней инфракрасной области.

Спектр бракебушита (рис. 4) характеризуется интенсивной полосой поглощения в ближней ультрафиолетовой части (27800 см^{-1}) и

рядом дополнительных максимумов (26000, 20000, 17200, 11250 см^{-1}), не наблюдающихся в оптических спектрах других изученных ванадатов. Участие железа и марганца в качестве видообразующих элементов в бракебушите в значительной степени определяет индивидуальность его оптического спектра.

Рассмотрение особенностей спектров поглощения ортованадатов приводит к следующим выводам:

1) Для всех оптических спектров исследованных минералов характерна интенсивная полоса поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра (27000—29000 см^{-1}). Присутствие этой полосы несомненно является следствием общности химической природы изученных минералов.

2) Присутствие в оптических спектрах дополнительных полос поглощения, их спектральное положение и относительная интенсивность обусловлены различиями в составе катионной части ортованадатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным элементом, определяющим спектроскопические свойства ортованадатов, несомненно является ванадий — элемент первой переходной группы ($3d$), обладающий отчетливым хромофорным действием.

Пятивалентный ванадий имеет электронную конфигурацию $3d$, являясь изоэлектронным с ионами Cr^{6+} и Mn^{7+} . Эти элементы с высшей положительной валентностью обладают отчетливой тенденцией к образованию тетраэдрических комплексов XO_4^{n-} , в виде которых они входят в структуры соответствующих соединений. По величине межатомных расстояний X—O V^{5+} находится значительно ближе, чем Cr^{6+} и Mn^{7+} , к верхней границе устойчивости $\text{KЧ}=4$, и поэтому образует искаженные тетраэдры VO_4 [11].

Для интерпретации оптических спектров поглощения тетраэдрических комплексов переходных металлов (особенно с конфигурацией $3d$) необходимо обратиться к методу теории поля лигандов (молекулярных орбиталей), учитывающему вклад лигандов в реальную химическую связь комплексных соединений. Эта теория предполагает, что структурной единицей для записи волновой функции является весь комплексный ион XO_4 , в котором $3d$, $4s$ и $4p$ атомные орбитали центрального атома металла в различной степени гибридизированы с $2p$ -орбиталями кислородных лигандов.

Для построения волновых функций используется метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), согласно которому общие для комплекса орбиты имеют вид

$$\Psi = \psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i,$$

где $\psi(\Gamma)$ — волновая функция центрального атома, а $\sum_i a_i \psi_i$ — линейная комбинация волновых функций лигандов.

В образовании молекулярных орбиталей принимают участие атомные орбиты центрального иона $4s$, $3d(d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}$ и $d_{yz})$, $4p(p_x, p_y, p_z)$ и σ - и π -орбитали атомных орбит $2p$ кислородных ионов.

Рассмотрим комбинации молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе XO_4 , рассчитанных с помощью метода ЛКАО (20). На рис. 5 показана ориентация кислородных орбит относительно координатных осей центрального атома, находящегося в центре тетраэдра. Сим-

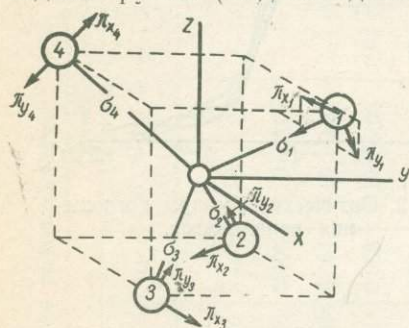


Рис. 5. Ориентация орбит в тетраэдрическом комплексе XO_4 .

метрично относительно линии, соединяющей лиганд с центральным атомом, расположены σ -связи ($\sigma_1-\sigma_4$), представляющие s , p_z , \bar{p}_x , p_y орбиты. Таких связей в тетраэдре четыре, следовательно из этих волновых функций можно построить четыре линейно независимые орбитали. π -связи, образованные $2p$ -орбиталями кислородных лигандов, осуществляются четырьмя парами π -орбиталей (π_x и π_y), перпендикулярных σ -связям. Соответственно для тетраэдрического комплекса можно составить восемь π -орбиталей.

Для решения вопроса о возможности эффективной комбинации орбиталей центрального иона и лигандов необходимо учитывать следующие факторы:

1) орбитали X и O должны обладать одинаковыми свойствами симметрии;

2) орбитали лигандов и центрального атома должны по возможности полнее перекрываться (гибридизоваться);

3) энергии орбиталей X и O должны быть сравнимы по величине.

Таким образом, прежде всего необходимо составить такие комбинации АО, которые преобразовывались бы как неприводимые представления группы симметрии. С помощью метода теории групп было показано (15, 16), что молекулярные орбитали для тетраэдрического комплекса XO_4 могут быть преобразованы как неприводимые представления a_1 , e , t_1 и t_2 . В табл. 2 показаны возможные молекулярные орбитали (линейные комбинации атомных орбит) в комплексе XO_4 с указанием их симметрии.

Таблица 2

Комбинации молекулярных орбиталей тетраэдрического комплекса XO_4

Орбитали металла	Орбитали кислорода		Симметрия
	σ -орбитали	π -орбитали	
s	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4]$		a_1
d_z^2 $d_x^2 - y^2$		$1/4 [\pi_{x_1} + \pi_{x_2} + \pi_{x_3} + \pi_{x_4} - 3^{1/2} (\pi_{y_1} + \pi_{y_2} + \pi_{y_3} + \pi_{y_4})]$ $(1/4) [\pi_{y_1} + \pi_{y_2} + \pi_{y_3} + \pi_{y_4} + 3^{1/2} (\pi_{x_1} + \pi_{x_2} + \pi_{x_3} + \pi_{x_4})]$	e
p_x, d_{yz}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4]$	$(1/4) [\pi_{x_4} + \pi_{x_2} - \pi_{x_1} - \pi_{x_3} + 3^{1/2} (\pi_{y_4} + \pi_{y_2} - \pi_{y_1} - \pi_{y_3})]$	t_2
p_y, d_{xz}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4]$	$(1/2) [\pi_{x_1} + \pi_{x_2} - \pi_{x_3} - \pi_{x_4}]$	
p_z, d_{xy}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3]$	$(1/4) [\pi_{x_3} + \pi_{x_2} - \pi_{x_1} - \pi_{x_4} + 3^{1/2} (\pi_{y_4} + \pi_{y_1} - \pi_{y_2} - \pi_{y_3})]$	t_1
		$(1/4) [\pi_{y_2} + \pi_{y_4} - \pi_{y_3} - \pi_{y_1} + 3^{1/2} (\pi_{x_1} + \pi_{x_3} - \pi_{x_2} - \pi_{x_4})]$	
		$(1/2) [\pi_{y_1} + \pi_{y_2} - \pi_{y_3} - \pi_{y_4}]$ $(1/4) [\pi_{y_2} + \pi_{y_3} - \pi_{y_1} - \pi_{y_4} + 3^{1/2} (\pi_{x_2} + \pi_{x_3} - \pi_{x_1} - \pi_{x_4})]$	

Исходя из линейных комбинаций орбиталей центрального металлического иона и лигандов, соответственно преобразующихся в точечной группе симметрии комплекса XO_4 , рассчитываются энергии молекулярных орбит E . Для каждого неприводимого представления рассматривается вековое уравнение

$$|H_{ij} - S_{ij}E| = 0,$$

где H_{ij} — энергия электрона на i -ой орбите в поле ядерного остова — оценивается как полуэмпирический параметр, связанный с энергией

ионизации сходных неорганических комплексов; S_{ij} — групповой интеграл перекрывания типа

$$\int 4s(x) \cdot \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) d\tau = Sa_1(s, \sigma),$$

определяющий в приведенном примере взаимное перекрывание s -орбиталей центрального иона с σ -орбиталями кислорода, имеющими одинаковую симметрию a_1 (см. табл. 2).

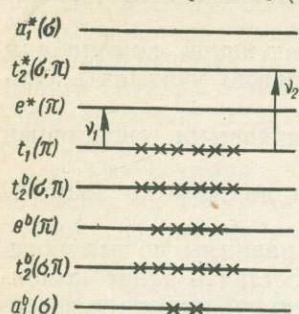


Рис. 6. Схема электронных переходов в тетраэдрическом комплексе XO_4 .

Молекулярная орбиталь, соответствующая уровню a_1 при симметрии T_d , имеет вид $\Psi = N(\psi_1 + \lambda\psi_2)$, где $\psi_1 = s$, $\psi_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$. Нормировочный множитель N определяет долю электронного заряда на атоме металла для каждой занятой орбитали $N^2 = 1 + 2\lambda S + \lambda^2$.

Молекулярную орбиталь с $\lambda \ll 1$ можно рассматривать как почти чистую орбиту металла (центрального атома), тогда как значение $\lambda \gg 1$ отвечает почти чистой орбите лигандов.

Значение S и λ , рассчитанные Вольфсбергом и Гельмгольцем (20) для изовалентных комплексов MnO_4^- и CrO_4^{2-} , позволили построить общую схему электронных уровней для тетраэдрических комплексов XO_4 . Эта схема с существенными дополнениями Бальхаузена и Лира (1) приведена на рис. 6.

Основное состояние комплекса XO_4 имеет конфигурацию 1A_1 со следующим расположением 24 электронов по орбиталям

$${}^1A_1 : (a_1)^2(t_2)^6(e)^4(t_2)^6(t_1)^6.$$

Верхним заполненным уровнем является трижды вырожденная π -несвязывающая орбиталь t_1 . Первыми возбужденными уровнями энергии являются дважды вырожденная π -разрыхляющая орбиталь e^* и трижды вырожденная σ -разрыхляющая орбиталь с общей симметричной конфигурацией 1T_2 . Такое положение уровней было подтверждено результатами исследования ЭПР тетраэдрических комплексов MnO_4^{2-} (16) и CrO_4^{3-} (13).

Расчеты показывают [15, 16], что при данной схеме уровней возможны два электронных перехода с переносом заряда от кислорода на металлический атом, а именно $t_1 \rightarrow e$ и $t_1 \rightarrow t_2$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$).

Рассмотрение оптических спектров поглощения тетраэдрических комплексов позволяет приписать интенсивные полосы поглощения в видимой и близкой ультрафиолетовой области переходам ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ (15, 16) (табл. 3).

В водных растворах, содержащих комплекс VO_4^{3-} , наблюдалась только одна полоса поглощения 36900 cm^{-1} , приписанная переходу $t_1 \rightarrow e$. Исследование спектров возбуждения люминесцирующих кристаллических ортованадатов со структурой апатита $R_5(VO_4)_3Cl$ (где $R = Ca, Sr, Ba$), а также ортованадата $Zn_3(VO_4)_2$ показало, что в спектрах фиксируется также одна интенсивная полоса в области 32000—29000 cm^{-1} , связанная с поглощением тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} (2, 12). Положение этой полосы в спектре зависит от атомного номера катиона: с увеличением N полоса смещается в сторону длинных волн.

Таблица 3

Оптические переходы в тетраэдрических комплексах XO_4

Переход (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$)	Энергия переходов, cm^{-1}		
	MnO_4^-	CrO_4^{2-}	VO_4^{3-}
$t_1 \rightarrow e$	18320	26810	36900
$t_1 \rightarrow t_2$	32210	36630	—

же одна интенсивная полоса в области 32000—29000 cm^{-1} , связанная с поглощением тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} (2, 12). Положение этой полосы в спектре зависит от атомного номера катиона: с увеличением N полоса смещается в сторону длинных волн.

Сопоставление этих данных с результатами нашего исследования оптических спектров природных ортованадатов позволяет заключить, что интенсивная полоса поглощения в области 27000—29000 см^{-1} , характерная для всех изученных образцов, связана с тетраэдрическими комплексами VO_4^{3-} и может быть приписана орбитально-разрешенному переходу $t_1 \rightarrow e$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$). Второй оптический переход $t_1 \rightarrow t_2$ нами, так же как и предыдущими исследователями, не наблюдался, что связано, очевидно, с маскирующим действием основного поглощения решетки. Важно отметить, что относительная интенсивность полосы поглощения комплекса VO_4^{3-} зависит от степени изоморфного замещения VO_4^{3-} -комплексными ионами PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . Такой изоморфизм, установленный в наших образцах на основании данных ИК-спектроскопии, уменьшает интенсивность полосы поглощения 27000—29000 см^{-1} (см. выше), подтверждая тем самым правильность отнесения ее к поглощению тетраэдрических комплексов VO_4 .

Как отмечалось выше, другие полосы поглощения, наблюдавшиеся в оптических спектрах исследованных образцов, связаны с различиями в катионной части ортованадатов. Среди наблюдавшихся полос можно выделить:

1) полосы кристаллического поля переходных элементов с конфигурацией $3d^n$;

2) полосы переноса заряда типа $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Me}^{2+}$.

Полосы кристаллического поля фиксируются в оптическом спектре купридеклуазита, содержащего, по данным спектрального анализа, $>3\%$ меди. Полосу поглощения в ближней инфракрасной области с тройным максимумом 14300, 13500 и 12000 см^{-1} следует приписывать разрешенному переходу ${}^2E_g({}^2D) \rightarrow {}^2T_{2g}({}^2D)$ в ионе $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ при координационном числе 6 (1). Расщепление полосы на три максимума связано с понижением локальной симметрии Cu-полиэдров (до тетрагональной бипирамиды в купридеклуазите) вследствие эффекта Яна—Теллера, характерного для октаэдрических комплексов двухвалентной меди [1]. Невозможность наблюдения дихроизма этой полосы в непрозрачных образцах купридеклуазита не позволяет однозначно приписать отдельные максимумы переходам в ионе Cu^{2+} в тетрагональном кристаллическом поле.

В оптическом спектре бракебушита, содержащего в качестве видообразующего элемента окисное железо, наблюдаются полосы поглощения, обусловленные переходами в ионе $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$. Все переходы для конфигурации $3d^5$ являются запрещенными по спину, поэтому соответствующие им полосы поглощения обладают слабой интенсивностью и наблюдаются в виде размытых максимумов, наложенных на длинноволновый край полосы поглощения VO_4 -комплексов. Сопоставление спектрального положения этих полос с энергиями оптических переходов в спектрах поглощения изученных соединений Fe^{3+} (3, 5, 10) позволяет приписать их следующим переходам в ионе Fe^{3+} (Oh -симметрия): 11250 $\text{см}^{-1} - {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$, 17200 $\text{см}^{-1} - {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$, 20000 $\text{см}^{-1} - {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$ и 26000 $\text{см}^{-1} - {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$.

Особого рассмотрения требует полоса поглощения в области 25000—22000 см^{-1} в оптических спектрах ванадинитов и деклуазитов.

Аналогичные полосы, не связанные с поглощением тетраэдрических комплексов XO_4 , наблюдались ранее в оптических спектрах других свинецсодержащих минералов — крокоита, $\sim 20000 \text{ см}^{-1}$ [18] и вульфенита, $\sim 23000 \text{ см}^{-1}$ [9]. По своему спектральному положению эти полосы соответствуют краю фундаментальной полосы поглощения окислов свинца [7, 8, 14], что позволяет предположить одинаковую их природу, а именно приписать их электронным переходам типа $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. В обоих случаях (в представлениях зонной теории и теории молекулярных орбиталей) оптический переход осуществляется как переход с

переносом заряда от иона кислорода (уровни валентной зоны) к иону металла (уровни зоны проводимости).

Более детальное обсуждение механизмов полосы переноса заряда требует дополнительного экспериментального исследования, что является уже предметом специального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Изд-во «Мир», М., 1964.
2. Бердников С. Л. Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, № 4, 611.
3. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В. Сб. «Спектроскопия кристаллов», Изд-во «Наука», М., 1970.
4. Грум-Гржимайло С. В., Щербина В. В. Геохимия, 1961, № 1, 970.
5. Грум-Гржимайло С. В., Бриллиантов Н. А., Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Суханова О. Н. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, в. 2, 228.
6. Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондел К. Система минералогии, г. II, полутом 2. Изд-во ИЛ, М., 1953.
7. Извозчиков В. А. — Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т. 4, № 3, 282.
8. Извозчиков В. А., Косман М. С. Изв. высших учебн. заведений, физика, 1963, № 4, 128.
9. Максаков Б. И., Морозов А. М., Романова Н. Г. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, в. 2, 312.
10. Марфунин А. С., Минеева Р. М., Мкртчян А. Р., Нюссик Я. М., Федоров В. Е. Изв. АН СССР, сер. геол. 1967, № 10.
11. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд-во «Наукова думка», К., 1966.
12. Aia M. A., Lublin P. — J. Electrochem. Soc., 1966, 113, № 12, 1331.
13. Banks E., Greenblatt M., Holt S. — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 3, 1431.
14. Brock J. — Philips. Res. Repts., 1967, 22, 1, 36.
15. Carrington A., Schonland D., Symons M. C. R. — J. Chem. Soc. 1957, № 2, 659.
16. Carrington A., Symons M. C. R. — J. Chem. Soc., 1960, № 2, 889.
17. Cockbain A. G. — Mineral Mag., 1968, v. 36, № 2834, 1171.
18. Kessler F. R., Daneschfar P. — Z. Naturforsch., 1968, 23A, 12, 2014.
19. V. M. Bhatnagar. — Bull. Soc. franc. mineral. et crystallogr., 1963, v. 91, № 5, 479.
20. Wolfsberg M., Helmholtz L. — J. Chem. Phys., 1962, v. 20, № 5, 837.

OPTICAL SPECTROSCOPY OF VANADIUM IN MINERALS. I. OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF NATURAL ORTHOVANADATES

A. N. PLATONOV, A. N. TARASHCHAN, A. S. POVARENENYKH, G. M. ZAHAROVA

Summary

Optical absorption spectra of some natural orthovanadates—vanadinite, decloizite and brackebuschite were investigated. The intensive absorption band in these spectra between 27000—29000 cm^{-1} is treated as $t_1 \rightarrow e$ transition in tetrahedral complex VO_4 . In the spectra of orthovanadates the absorption bands of Cu^{2+} ions (cuprodecloizite) and Fe^{3+} ions (brackebuschite) are fixed. The absorption band 22000 cm^{-1} is presumably connected with the charge transfer $\text{O}^2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

К МИНЕРАЛОГИИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ПИРОКСЕНОВ И ОЛИВИНОВ ГАББРОВЫХ ПОРОД

Л. Д. ЮРЬЕВ, Д. Д. БОЙКО

(Институт минеральных ресурсов МГ УССР, г. Симферополь)

Устойчивость минералов при различных физико-химических условиях довольно четко определяется в настоящее время опытами по их синтезу и изучению соответствующих систем. Однако полученные сведения нуждаются в подкреплении и контроле путем изучения реальных

природных образований. Как показывают работы последних лет, касающиеся главным образом метаморфических ассоциаций, весьма целесообразно исследование изохимических сосуществующих минералов. Настоящая заметка посвящена минералогическому изучению трех пар пироксена и оливина из основных пород Коростенского магматического плутона. Детальная характеристика этих минералов дается для данного района впервые.

Породы, в состав которых входят изученные минералы, представлены, судя по минеральному и химическому составам (табл. 1), габбро-перидотитом (1), оливиновым габбро (2) и габбро-лабрадоритом (3). Некоторое несоответствие минерального состава химическому объясняется естественным неодинаковым соотношением минералов в шлифе и пробе. Как видно из табл. 1, от габбро-перидотита к габбро-лабрадориту содержание темноцветных и рудных минералов уменьшается, а плагиоклаза увеличивается. Эти изменения отражаются в химическом составе увеличением количества кремнекислоты, алюминия и щелочей и уменьшением в том же направлении содержания железа и магния.

Пироксен в породах представлен таблитчатыми несколько удлиненными зернами размером до 1,5 мм по длинной оси. Цвет минерала светло-коричневый. Плеохроизма практически нет. Двойники для изученных пироксенов нехарактерны. В качестве включений в пироксенах габбро-лабрадоритов и оливинового габбро постоянно встречаются мелкие игольчатые кристаллики типа сагенита, ориентированные закономерно в двух направлениях под углом, близким к 60°.

Плотность минерала колеблется в пределах 3,47—3,52 г/см³. Микротвердость, измеренная на ПМТ-3 при нагрузках 100 г, равна в среднем 763,4 кг/мм² при колебаниях от 665 до 883 кг/мм², что соответствует твердости 5—7 по шкале Мооса.

Показатели преломления минерала, полученные методом Черкасова (точность ±0,004), выше у более железистых пироксенов (табл. 2), что согласуется с литературными данными (показатель *N_m* вычислен по формуле Мерти). Угол между оптическими осями пироксена, измеренный в коноскопе на столике Федорова с точностью 0,2° [5], изменяется от 46,3° до +49,9°, с увеличением железистости наблюдается некоторое увеличение +2*V*. Дисперсия оптических осей постоянна: *r* > *v*. Абсолютные величины дисперсии обратны направлению возрастания 2*V* и изменяются при длинах волн 620 мкм (*r*) и 486 мкм (*v*) от 5,6° (2*V_r*—2*V_v*=44,7°—38,1°) до 2,0° (2*V_r*—2*V_v*=51,4°—49,4°). Угол *cNg* непостоянен и колеблется в пределах 36,1—39,8°.

Приведенные оптические константы позволяют отнести пироксен к Са—Mg—Fe разновидности ряда авгит—диопсид. Химический анализ пироксенов (см. табл. 2) подтверждает это. Судя по кристаллохимиче-

Таблица 1
Химический (А) и минеральный (Б)
состав пород

Компонент	1	2	3
А			
SiO ₂	27,67	41,66	45,64
TiO ₂	6,50	0,50	0,92
Al ₂ O ₃	6,05	6,62	11,27
Fe ₂ O ₃	7,70	2,36	4,63
FeO	22,88	20,94	16,19
MnO	0,15	0,16	0,16
MgO	7,79	6,52	3,62
CaO	13,14	15,50	11,10
Na ₂ O	0,83	1,21	2,67
K ₂ O	0,19	0,24	0,79
P ₂ O ₅	6,70	3,12	1,55
SO ₃	0,23	Не обн.	Не обн.
S ⁻	0,51	0,66	0,40
H ₂ O ⁻	0,27	0,18	0,31
п.п.п.	1,26	0,96	1,34
С у м а	100,60	100,45	100,28
Б			
<i>Pl</i>	10,9	25,5	56,4
<i>Pyr</i>	39,6	26,6	15,0
<i>Ol</i>	23,3	21,2	12,4
<i>Bi</i>	—	0,2	2,6
<i>Ap</i>	5,9	10,7	3,4
<i>Ilm</i> + <i>Mgnt</i>	20,3	15,8	10,2

ским формулам, полученным расчетом анализов на основе 4 катионов, железистость пироксенов возрастает от 40,5% в габбро-перидотитах до 52,2% в габбро-лабрадоритах. Следует отметить, что сумма валентности катионов в исследованных образцах не равна 12, что обычно для пироксенов, и объясняется [2] нехваткой трехвалентных катионов. Дефицит катионов еще больше при расчете на 6 кислородных атомов. Возможно, это связано с качеством анализа, либо, как отмечают Гинзбург и Сидоренко [2], в пироксенах «не противоестественна некомпенсация валентностей катионов».

Таблица 2
Химический состав и свойства оливинов и пироксенов

Компонент	1		2		3	
	Оливин	Пироксен	Оливин	Пироксен	Оливин	Пироксен
SiO ₂	32,90	49,07	32,20	49,13	31,13	47,98
TiO ₂	0,30	1,03	0,45	0,97	0,35	0,82
Al ₂ O ₃	0,16	2,10	0,10	2,15	0,14	1,85
Cr ₂ O ₃	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Fe ₂ O ₃	—	0,46	—	0,15	—	3,72
FeO	47,15	14,00	49,30	14,73	53,02	18,11
MnO	0,62	0,25	0,55	0,27	0,75	0,29
MgO	18,30	11,56	17,00	11,74	10,87	9,38
NiO	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
CoO	0,02	0,006	0,02	0,005	0,015	0,004
CaO	Не обн.	20,05	Не обн.	18,65	Не обн.	19,00
Na ₂ O	0,13	0,38	0,10	0,40	0,08	0,35
K ₂ O	0,19	0,08	0,12	0,07	0,12	0,08
Li ₂ O	—	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,03	0,09	0,08	0,15
V ₂ O ₅	—	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.
SO ₃	Не обн.	" "	Не обн.	" "	Не обн.	" "
H ₂ O	—	" "	—	" "	—	" "
П.п.п.	0,70	1,38	0,58	1,48	0,62	1,95
Сумма	100,54	100,426	100,47	99,845	100,915	99,974

Элементы примеси

Cu	0,02	0,02	0,002	0,003	0,003	0,005
V	—	0,01	—	0,009	—	0,002
Ga	—	0,001	—	0,001	—	0,001
Sc	—	Следы	—	0,02	—	0,02

Свойства

Плотность	3,90	3,47	3,87	3,52	4,17	3,50
<i>Ng</i>	1,799	1,728	1,807	1,732	1,830	1,737
<i>Nm</i>	1,784	1,700	1,793	1,707	1,819	1,713
<i>Np</i>	1,755	1,698	1,763	1,704	1,785	1,708
<i>Ng-Np</i>	0,044	0,030	0,044	0,028	0,045	0,029
+2 <i>V</i>	108,2	41,3	110,7	44,0	117,4	49,9
<i>a</i>	4,768	—	4,784	—	4,780	—
<i>b</i>	10,260	—	10,268	—	10,260	—
<i>c</i>	5,992	—	5,992	—	5,996	—
<i>a:b:c</i>	0,465:1:0,584	—	0,466:1:0,583	—	0,466:1:0,584	—
<i>V</i>	293,13	—	294,34	—	294,06	—

Распределение катионов по октаэдрическим позициям M_1 и M_2 показано в табл. 3. В тетраэдрическую позицию, помимо Si, относился весь Ti, а недостаток катионов до двух дополнялся, в соответствии с выводами В. С. Соболева [6], алюминием. Для определения структурного типа исследуемых пироксенов рассчитывались средние ионные радиусы катионов в позициях $X=M_2$ и $Y=M_1$ (табл. 3). С целью сопоставления с данными И. В. Гинзбурга [2] ионные радиусы катионов взяты по

Аренсу [7]. Полученные результаты показывают, что исследованные пироксены стоят ближе всего к структурному типу авгита, хотя и отклоняются несколько в сторону диопсида — геденбергита (в частности, обр. 1 имеет несколько завышенный для групп авгита средний ионный радиус катионов M_2). На диаграмме структурных типов [2] фигуративные точки пироксенов попадают в поле авгитов у верхней его границы с полем диопсидов — геденбергитов.

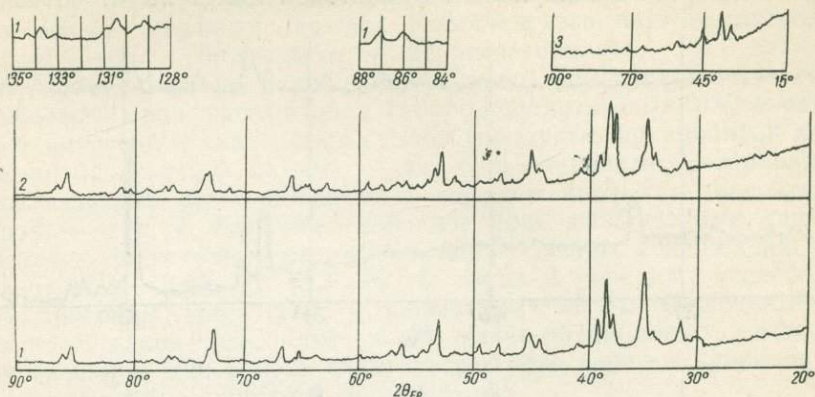


Рис. 1. Дифракционные кривые пироксенов.

Fe-излучение, 10 mA, 35 kV; скорость записи: обр. 1 — вверху $0,5^\circ \Theta_{Fe}/\text{мин}$, внизу — $1^\circ \Theta_{Fe}/\text{мин}$, обр. 2 — $1^\circ \Theta_{Fe}/\text{мин}$, обр. 3 — $4^\circ \Theta_{Fe}/\text{мин}$.

Как установлено И. В. Гинзбург и Г. А. Сидоренко [2], большое значение для диагностики пироксенов имеют линии на средних и дальних углах отражения. Возможность рентгеновского определения типа обусловила проведение дифрактометрических исследований пироксенов.

На УРС-50 при железном нефилтрованном излучении были записаны (аналитик Р. Г. Сизова) дифракционные спектры ближних и средних областей обр. 1, 2 при скорости вращения 1° в минуту и обр. 3 при скорости 4° в минуту (рис. 1). Полученные спектры близки к эталонным для авгитов и диопсидов. Для уточнения и контроля на обр. 1 получен спектр в области $2\Theta_{Fe}=130^\circ$ и $2\Theta_{Fe}=86^\circ$ (скорость вращения 0,5 в минуту). На первом диагностическом участке есть три рефлекса с 2Θ равными $129^\circ 06'$, $130^\circ 23'$, $130^\circ 43'$, что позволяет отнести эти пироксены к авгитовому или диопсид-геденбергитовому типу. Для второй области характерно появление рядом с отражением 26Θ ($2\Theta_{Fe}=85^\circ 51'$), более слабого дополнительного рефлекса ($2\Theta_{Fe}=86^\circ 42'—86^\circ 50'$). Наличие последнего может служить основанием для отнесения пироксена к структурному типу диопсида — геденбергита, а расстояние между этими рефлексами ($\Delta\Theta_{Cu}=0^\circ 18'$) указывает на подтип VII^a, по И. В. Гинзбург. Таким образом, исследования показали, что моноклинные пироксены габроидных пород Келованского плутона относятся к структурному типу диопсида—геденбергита с некоторым отклонением по химическому составу в сторону авгита.

Таблица 3
Кристаллохимический состав пироксенов

Позиция	Катион	1	2	3
M_2	Ca	0,83	0,77	0,80
	Mg	0,14	0,20	0,17
	Na	0,03	0,03	0,03
M_1	Mg	0,52	0,48	0,38
	Fe^{2+}	0,45	0,48	0,60
	Fe^{3+}	0,01	—	—
	Mn	0,01	0,01	0,01
Z	Al	0,01	0,03	0,01
	Si	1,88	1,90	1,90
	Al	0,09	0,07	0,08
	Ti	0,03	0,03	0,02
	0	6	6	6

более слабого дополнительного рефлекса ($2\Theta_{Fe}=86^\circ 42'—86^\circ 50'$). Наличие последнего может служить основанием для отнесения пироксена к структурному типу диопсида — геденбергита, а расстояние между этими рефлексами ($\Delta\Theta_{Cu}=0^\circ 18'$) указывает на подтип VII^a, по И. В. Гинзбург. Таким образом, исследования показали, что моноклинные пироксены габроидных пород Келованского плутона относятся к структурному типу диопсида—геденбергита с некоторым отклонением по химическому составу в сторону авгита.

Оливин представлен ксеноморфными изометричными (1×1 мм) и вытянутыми ($1 \times 3,5$ мм) зеленоватыми зернами с двупреломлением около $0,045-0,050$ (измерено компенсатором Берека). Зерна оливина обычно разбиты беспорядочными трещинами. В качестве включений содержит ильменит и апатит.

Плотность минерала возрастает от $3,9$ г/см³ в габбро-перидотите и габбро до $4,17$ г/см³ в габбро-лабрадорите, что может свидетельствовать о колебаниях в содержании фаялитовой молекулы от 60 до 82%.

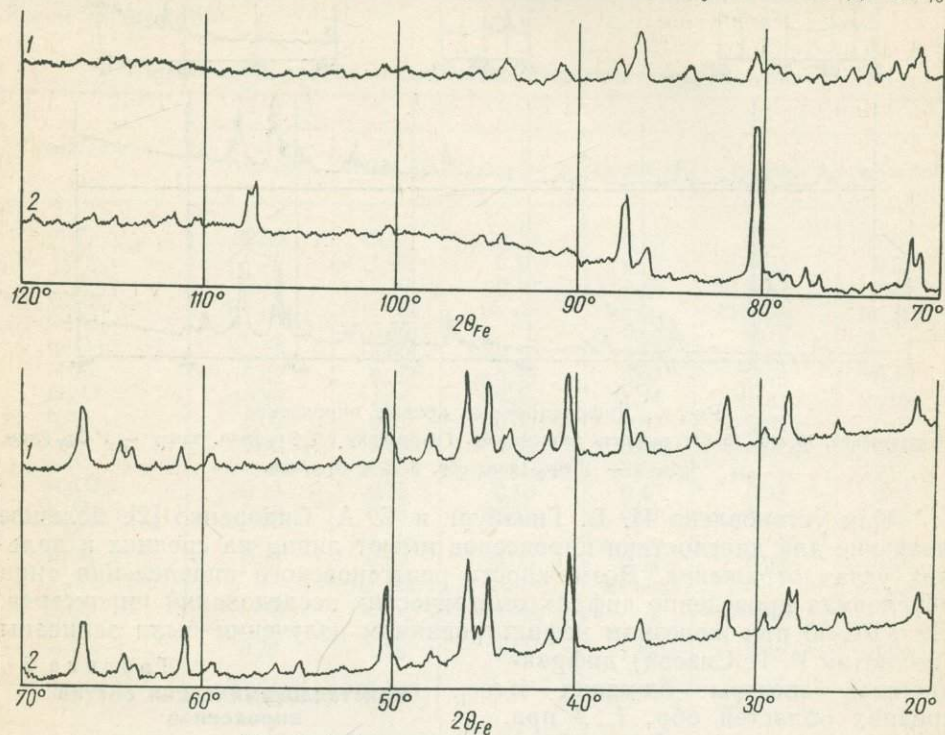
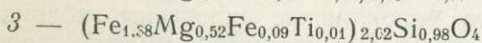
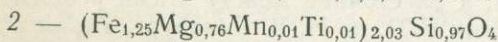
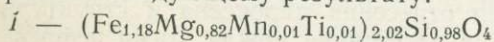


Рис. 2. Дифракционные кривые оливинов.
Fe-излучение, 10 мА, 35 кВ; скорость записи $1^\circ \theta_{Fe}$ / мин.

Микротвердость минерала, измеренная при нагрузке в 100 г на индентор ПМТ-3, равна в среднем $833,5$ кг/мм² (при колебаниях от 747 до $992,8$ кг/мм²), что соответствует твердости 6,0 по шкале Мооса.

Угол $-2V$ составляет $62,6-71,8^\circ$ и постепенно возрастает от оливина габбро-лабрадоритов к габбро-перидотитам. В одном из образцов (обр. 1) удалось измерить угол в монохроматическом свете $\lambda=486, 589$ и 620 м.мк, который оказался равным $70,1; 71,8$ и $72,9^\circ$ соответственно. Показатели преломления (см. табл. 2) увеличиваются в противоположном направлении. Разница между N_g и N_p почти постоянна: $0,044-0,045$. Оптические свойства позволяют, согласно данным Дира и др. [3], отнести обр. 1 и 2 к гортонолиту ($Fe_{45-38}Fa_{55-62}$, $Fe_{42-33}Fa_{58-67}$ соответственно), а обр. 3 к феррогортонолиту ($Fe_{30-28}Fa_{70-72}$).

Химический состав образцов приведен в табл. 2. Пересчет их на кристаллохимические формулы по методу И. Д. Борнеман-Старынкевич [1] привел к следующему результату:



Судя по формулам, железистость исследованных оливинов изменяется от 59,0% в габбро-перидотитах до 62,1% в оливиновом габбро и

72,6% в габбро-анортозите, что, в общем, согласуется с оптическими свойствами минерала.

Дифрактограммы двух образцов оливина, полученные в рентгенлаборатории ИМР (аналитик Р. Г. Сизова), приведены на рис. 2. Сравнение с эталонными показывает их идентичность. По отражениям типа *hoo*, *oko* и *ool* рассчитаны параметры элементарных ячеек оливинов (см. табл. 2). Полученные величины согласуются со справочными данными.

Таким образом, исследование свойств и химического состава показало, что в основных породах Коростенского плутона преобладают оливины типа гортонслита — феррогортонолита. На диаграммах М. М. Ильвицкого [4] наши оливины постоянно располагаются между оливинами пород расслоенных габбро-перидотитовых плутонов, трапповых интрузий и диабазовых силлов (продукты фракционной кристаллизации базальтовой магмы) — тип 6, и оливинами, возникшими при кристаллизации резко обедненных магнием кислых и щелочных расплавов — тип. 7. Большое свободное поле между этими типами на указанных диаграммах, разрыв значений средних содержаний форстерита от 11,4—13,8% до 43,3—69,5% (куда и попадают исследованные нами минералы), отсутствие в приведенных М. М. Ильвицким данных оливинов с такой железистостью позволяет предположить возможность существования еще одного парагенетического типа — оливинов основных пород габбро-анортозитовых плутонов.

Сравнивая состав сосуществующих пироксенов и оливинов (табл. 4), можно отметить, что первый из них всегда более магнезиален, а железистость обоих возрастает в направлении от основных пород к более кислым. Отсюда следует, что чем меньше в породах ряда перидотит — габбро-лабрадорит содержание темноцветных составляющих — оливина и пироксена, тем они более железисты. Как оказалось, в описанных парах распределение магнезиальной и железистой составляющих может быть определено установленной Х. Рембергом [8] для сосуществующих ортопироксенов и оливинов величиной

$$K = \frac{x_n}{1 - x_n} \cdot \frac{1 - x_0}{x_0},$$

где x_n — молекулярная доля магнезиально-силикатной молекулы в пироксене (в нашем случае — не в ромбическом, а в моноклинном), x_0 — то же в оливине.

Как и в ассоциирующих оливине и ромбическом пироксене, в изученных нами парах оливина и клинопироксена постепенно возрастает величина K (см. табл. 4) по мере увеличения железистости пироксена и оливина.

Более точное и индивидуальное определение математической взаимозависимости железистости моноклинных пироксенов и оливинов требует накопления и анализа большего количества данных об этих сосуществующих минералах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. «Наука», М., 1964.
2. Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. — Труды Минер. музея АН СССР, 1964, 15, 81—107.

Таблица 4
Соотношение компонентов
в пироксенах

Компонент	1	2	3
Ca:Ca+Mg+Fe	0,428	0,399	0,41
Mg:Ca+Mg+Fe	0,34	0,352	0,282
Fe:Ca+Mg+Fe	0,232	0,249	0,308
100 Fe:Fe+Mg	40,5	41,4	52,2
K	2,12	2,33	24,3

3. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, 1. «Мир», М., 1965.
4. Ильвицкий М. М., Колбанцев Р. В. — Записки ВМО, 1968, 97, 6, 657—669.
5. Никитин В. В. Универсальный метод Федорова. Изд-е профкома Петрогр. горн. ин-та, Петроград, 1923.
6. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
7. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, М., 1962.
8. Ramberg H. and De Vore C. — Journ. Geol., 1951, 59, 3, 193—210.

ON MINERALOGY OF COEXISTING PYROXENES AND OLIVINES IN GABBROIC ROCKS

L. D. YURIEV, D. D. VOIKO

Summary

The article deals with a mineralogical description of 3 pyroxenes and 3 olivines found in gabbro-anorthosite-gabbro-peridotite series of the Korosten pluton. Chemical analyses and optical properties of the minerals showed that the iron content in pyroxenes was 40.5—52.5%, and that of olivines — 62.1—72.6%. X-ray data showed that pyroxene belong to monoclinic one — augite. An assumption was advanced on possibility to segregate plutons of olivine gabbro-anorthosites as a separate paragenetic type. The iron content of coexisting olivines and pyroxenes is established to increase from basic rocks to more acid ones. Distribution of ferruginous and magnesian components in coexisting monoclinic pyroxenes and olivines is shown to be connected with the same dependences as in orthopyroxenes and olivines.

ПАРАГЕНЕЗИСЫ ОЛИВИН—ОРТОПИРОКСЕН И ОРТОПИРОКСЕН—КЛИНОПИРОКСЕН В ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ СРЕДНЕГО ПОБУЖЬЯ

В. А. КУРЕПИН, А. Б. ФОМИН

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

В Среднем Побужье весьма распространены ультраосновные и основные породы в виде многочисленных межпластовых интрузивных тел. Среди ультраосновных пород И. С. Усенко [4] выделяет перидотиты—гарцбургиты, лерцолиты и верлиты, и пироксениты — бронзититы, гиперстениты, вебстериты и диаллагиты. В последнее время здесь выявлены неизменные дуниты [1]. В состав ультраосновных пород входят оливин ($f=8—20\%$), ортопироксен ($f=9—22\%$), диопсид ($f=9—24\%$), зеленая шпинель и рудные минералы — магнетит, хромшпинелиды, ильменит и сульфиды.

Основные породы представлены габбро-норитами и норитами, которые сложены гиперстеном ($f=25—52\%$), салитом ($f=12—38\%$), плагиоклазом лабрадор-битовнитового состава, магнетитом, ильменитом и сульфидами. Ультраосновные породы метаморфизованы и превратились в серпентиниты, а пироксениты и габброиды большей частью амфиболитизированы.

В настоящее время сосуществующие минералы переменного состава рассматриваются как источник информации о физико-химических условиях формирования горных пород. Парагенезис оливина с ортопироксеном был предложен в качестве геотермометра Рамбергом и Де Воре [20]. Но в последние годы экспериментальными исследованиями [14, 16, 18] показано, что в интервале $700—1300^\circ\text{C}$ изменение температуры мало влияет на этот парагенезис, образующий неширокую полосу на диаграмме распределения (рис. 1). Поэтому, если природный параге-

незис, образовавшийся при температурах выше 700° С, попадает в пределы этой полосы, то можно считать, что в процессе формирования породы оливин и ортопироксен находились в термодинамическом равновесии или были близки к нему [16].

Составы сосуществующих оливинов и ортопироксенов побужских ультрабазитов приведены в табл. 1. Железистость минералов определя-

лась по показателям преломления и частично по данным химического состава. Для определения железистости оливинов использовалась диаграмма Кеннеди [3], а ортопироксенов — Винчелла и Лика [22]. На диаграмме распределения точки оливин-ортопироксеновых парагенезисов попадают в пределы полосы, образованной точками сосуществующих оливинов и ортопироксенов при 700—1300° С. Это позволяет сделать вывод о равновесном или близком к равновесному распределении Fe и Mg между оливином и ортопироксеном при формировании побужских ультрабазитов.

По данным экспериментальных исследований систем CaO—MgO—SiO₂ [10, 11] и CaO—FeO—SiO₂ [15], повышение температуры увеличивает пределы вхождения энстатитового и ферросилитового компонентов в кальциевый пироксен, тогда как влияние давления ничтожно. Поэтому состав кальциевого пироксена, ассоциирующего с ортопироксеном (или пижонитом) может служить показателем температурных условий его образования. При низких температурах состав клинопироксенов близок к ряду CaMgSi₂O₆—CaFeSi₂O₆, повышение температуры смещает их составы в сторону ряда MgSiO₃—FeSiO₃. Как показывает изучение природных парагенезисов [6, 7, 8], при высоких температурах со-

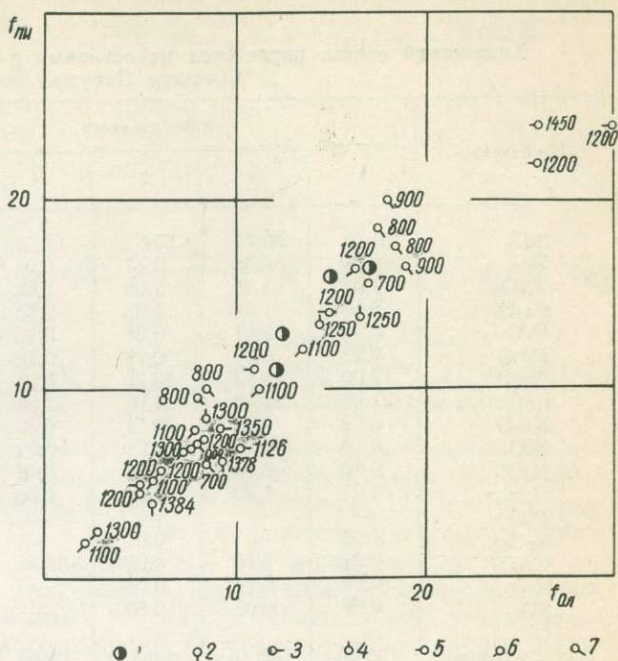


Рис. 1. Распределение Fe и Mg между оливином и ортопироксеном:

1 — в ультрабазитах Среднего Побужья, 2—7 — по экспериментальным данным (2 — [17], 3 — [21], 4 — [12], 5 — [18], 6 — [14], 7 — [16]).

Таблица 1
Парагенезис оливина с ортопироксеном
в ультраосновных породах Среднего Побужья

Образец, место взятия	Порода	Оливин		Ортопироксен	
		Ng	f	Ng	f
10338/307—308, с. Грушки	Дунит	1,686	12,2*	1,676	11
9991/285—286, с. Каменно- ватка	Гарцбургит	1,692	12,5*	1,678	13
9990/135—137, там же	Оливиновый бронзитит	1,706	17	1,686	16,3*
1602/173—174, с. Капитановка	Оливиновый вебстерит	1,702	15	1,682	16

* Железистость определена по данным химического анализа.

держание энстатит-ферросилитового компонента наиболее резко возрастает в клинопироксенах средней железистости, и поэтому именно они наиболее удобны для геотермометрии. Вхождение Al_2O_3 и Fe_2O_3 в пироксены уменьшает предельное содержание $(Mg, Fe)SiO_3$ в них [19], и это необходимо учитывать при суждении о температуре образования клинопироксенов по содержанию энстатит-ферросилитового компонента.

Таблица 2
Химический состав пироксенов из основных и ультраосновных пород Среднего Побужья

Компонент	Клинопироксен					Гиперстен	
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	51,01	50,27	50,82	52,22	50,36	50,43	53,66
TiO ₂	0,30	0,16	0,17	0,24	0,14	0,20	0,11
Al ₂ O ₃	1,07	1,56	2,08	1,62	4,15	1,16	2,68
Fe ₂ O ₃	2,63	1,04	1,98	2,73	2,34	3,07	0,15
FeO	8,90	2,97	6,28	3,15	6,38	20,42	13,29
MnO	0,25	0,20	0,19	0,12	0,13	0,33	0,30
MgO	12,00	15,73	13,26	16,27	13,76	20,92	28,20
CaO	21,09	23,10	21,96	22,26	21,42	1,50	0,63
Na ₂ O	0,70	0,24	0,77	0,54	0,45	0,48	0,09
K ₂ O	0,10	0,12	0,21	0,22	0,14	0,11	0,15
H ₂ O ⁻	0,10	0,18	0,24	0,02	0,08	0,26	0,32
П. п. п.	1,21	1,40	1,04	0,55	0,69	1,26	0,33
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,04
V ₂ O ₅	0,03	—	0,01	—	—	0,02	—
Cr ₂ O ₃	0,24	0,12	0,28	—	—	0,05	—
NiO	0,02	0,09	0,03	—	—	0,01	0,23
SO ₃	0,08	0,07	0,50	—	—	0,18	0,17
С у м м а	100,48	100,19	100,42	99,94	100,04	100,45	100,35
Ca	45,3	48,1	47,4	46,0	45,4	3,1	1,3
Mg	35,3	45,5	39,8	46,7	40,6	59,9	78,0
Fe	18,9	6,4	12,8	7,3	14,0	37,0	20,7
f	34,5	12,4	25,4	13,5	25,8	38,2	21,0

1 $(Na_{0,05}Ca_{0,87}Mg_{0,69}Mn_{0,01}Fe_{0,29}^{2+}Fe_{0,07}^{3+}Al_{0,01}Ti_{0,01})[(Si_{1,96}Al_{0,04})_2O_6]$, клинопироксен из габбро-норита, скв. 9990/111—112;

2 $(Na_{0,02}Ca_{0,95}Mg_{0,90}Mn_{0,01}Fe_{0,10}^{2+}Fe_{0,03}^{3+})[(Si_{1,93}Al_{0,07})_2O_6]$, клинопироксен из диаллагита, скв. 1417/101—102;

3 $(Na_{0,06}Ca_{0,90}Mg_{0,75}Mn_{0,01}Fe_{0,20}^{2+}Fe_{0,06}^{3+}Al_{0,03})[(Si_{1,93}Al_{0,07})_2O_6]$, клинопироксен из габбро-норита скв. 12432/120—122 (аналитик Ф. М. Шафир);

4 $(Na_{0,04}Ca_{0,87}Mg_{0,90}Fe_{0,09}^{2+}Fe_{0,07}^{3+}Al_{0,05})[(Si_{1,98}Al_{0,02})_2O_6]$, клинопироксен из пироксенита, обр. 97/53 [4];

5 $(Na_{0,04}Ca_{0,86}Mg_{0,77}Fe_{0,20}^{2+}Fe_{0,07}^{3+}Al_{0,06})[(Si_{1,88}Al_{0,12})_2O_6]$, клинопироксен из гранатового габбро-амфиболита [5];

6 $(Na_{0,04}Ca_{0,06}Mg_{1,19}Mn_{0,01}Fe_{0,65}^{2+}Fe_{0,06}^{3+}Ti_{0,01})[(Si_{1,92}Al_{0,05}Fe_{0,03}^{3+})_2O_6]$, гиперстен из габбро-норита, скв. 12432/120—122 (аналитик Ф. М. Шафир);

7 $(Na_{0,02}Ca_{0,03}Mg_{1,52}Mn_{0,01}Fe_{0,40}^{2+}Al_{0,04})[(Si_{1,93}Al_{0,07})_2O_6]$, бронзит из пироксенита, обр. 97/53 [4].

В клинопироксенах основных и ультраосновных пород Среднего Побужья (табл. 2, рис. 2) избыточное содержание энстатит-ферросилитового компонента составляет всего лишь 2—5%; Al_2O_3 (1—3 вес.%) и Fe_2O_3 (то же) сравнительно мало. Такие особенности характерны и для клинопироксенов метаморфических пород Побужья [2]. Это говорит о близких температурных условиях минерального равновесия в основных и ультраосновных породах Побужья и в метаморфических породах, которые их вмещают. Гораздо больше энстатит-ферросилитового компо-

нента содержат клинопироксены крупных габброидных интрузий — Скергаардской в Гренландии и Коростенского плутона Украинского щита, что является свидетельством высокой температуры образования этих массивов.

Другой показатель температурных условий минерального равновесия — распределение Fe и Mg между орто- и клинопироксеном. Обобщение природных данных сделано Р. Кретцем [13]. Он показал, что в неизменных породах, большая часть которых относится к Скергаардской интрузии, коэффициент распределения $K_p^{Ги-Пи} = (Fe/Mg)_{Ги} : (Fe/Mg)_{Пи}$ близок к 1,3, а в метаморфических породах гранулитовой фации, образовавшихся при более низкой температуре, он составляет 1,8—1,9. При понижении температуры коэффициент распределения $K_p^{Ги-Пи}$ увеличивается.

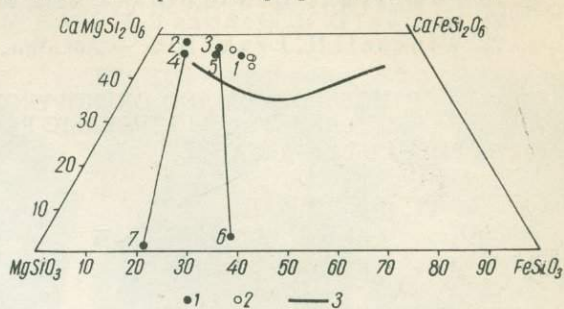


Рис. 2. Состав пироксенов.

1 — в основных и ультраосновных породах Побужья, 2 — в метаморфических породах Побужья [2], 3 — в габброидах Скергаардской интрузии.

В нашем распоряжении имеется два двупироксеновых парагенезиса из магматических пород Побужья. В габбро-норите (обр. 12432/120—122) коэффициент распределения $K_p^{Ги-Пи}$ составляет 1,8, а в пироксените (обр. 97/53, по [4]) 1,7. Судя по имеющимся минералогическим данным [2], такое же распределение Fe и Mg между пироксенами характерно и для гнейсов Побужья. Следовательно, двупироксеновый парагенезис побужских основных и ультраосновных пород отражает те же температуры минерального равновесия, что и двупироксеновый парагенезис гнейсов Побужья. Эти температуры ниже температур минерального равновесия, характерных для неизменных габброидов.

Приведенные данные показывают, что в побужских основных и ультраосновных породах перераспределение компонентов между минералами прекратилось при той же температуре, что и во вмещающих породах. Образование базитов и ультрабазитов Побужья предшествовало той стадии метаморфизма, которая создала современный облик пород этого района и придала высокотемпературным магматическим породам черты более низкотемпературных метаморфических пород. Поэтому сходство распределения компонентов между минералами в основных и ультраосновных породах и вмещающих гнейсах является следствием их метаморфизма в одинаковых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каневский А. Я., Фомин А. Б. и др. — Советская геология, 2, 155, 1969.
2. Кононова М. М. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 22, 3, 291, 1968.
3. Трейер В. Е. Таблицы для оптического определения порообразующих минералов. Госгеолтехиздат, М., 1958.
4. Усенко И. С. Основные и ультраосновные горные породы бассейна Южного Буга. Изд-во АН УССР, К., 1958.
5. Щербakov И. Б. — В сб.: Конституция и свойства минералов, 1. Изд-во «Наукова думка», К., 1966.
6. Atkings F. V. — J. Petrology, 10, 222, 1969.
7. Best M. G., Mercy E. L. P. — Am. Min., 52, 436, 1967.
8. Binns R. A. — Min. Mag., 35, 561, 1965.
9. Bowen N. L., Schairer J. F. — Am. j. Sci., 229, 151, 1935.
10. Boyd F. R., Schairer J. F. — J. Petrology, 5, 275, 1964.
11. Devis B. T. C., Boyd F. R. — J. Geophys. Res., 71, 3507, 1966.

12. Green D. H., Ringwood A. E. — Nature, 201, 1276, 1964.
13. Kretz R. — J. Geol., 71, 773, 1963.
14. Larimer J. W. — Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1187, 1968.
15. Lindsley D. H., Minoz J. L. — Am. J. Sci., 267—A, 295, 1969.
16. Medaris L. G. — Am. J. Sci., 267, 945, 1969.
17. Muan A., Osborn E. F. — J. Am. Ceram. Soc., 39, 121, 1956.
18. Nafziger R. H., Muan A. — Am. Min., 52, 1364, 1967.
19. O'Hara M. J. — Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 62, 107, 1963.
20. Ramberg H., DeVore G. — J. Geol., 59, 193, 1951.
21. Speidel D. H., Osborn E. F. — Am. Min., 52, 1139, 1967.
22. Winchell H., Leake B. E. — Am. Min., 50, 294, 1965.

OLIVINE—ORTHOPYROXENE AND ORTHOPYROXENE—CLINOPYROXENE PARAGENESES IN BASIC AND ULTRABASIC ROCKS OF THE MIDDLE BUG AREA

V. A. KUREPIN, A. B. FOMIN

Summary

The Fe—Mg distribution between olivine and orthopyroxene in ultrabasic rocks of the Middle Bug area allow one to suppose the existence of thermodynamic equilibrium or the state approximate to it in the time of the rock formation. Contents of (Fe, Mg)SiO₃ in clinopyroxenes and Fe—Mg distribution between ortho- and clinopyroxenes in basic and ultrabasic rocks indicate on the same temperature conditions of the mineral equilibria which are characterized of inclosing metamorphic rocks. It is a result of metamorphism of all these rocks under the same thermodynamic conditions.

ФАЯЛИТ В ГРАНИТАХ ТУЮКСКОГО ИНТРУЗИВА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ХРЕБТА ЧАТКАЛ)

Н. Н. КРИСКОВИЧ

(Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького)

Фаялитсодержащие граниты и гранит-порфиры повышенной щелочности, как правило, свойственны посторогенным (субплатформенным и платформенным) интрузивным комплексам. Это — граниты рапакиви Украинского, Балтийского, Гренландского, Канадского щитов [2, 5, 12]; молодые граниты Нигерии и Сахары [6], а также гранофиры Бушвелда и Тасмании [6, 15]; внегеосинклинальные граниты, гранит-порфиры, гранофиры Забайкалья, Приморья, Колымы, Чукотки [4, 9] и других активизированных зон Тихоокеанского пояса, как на западном, так и на восточном побережье*. В Казахстане фаялит изредка отмечался в верхнепермских гранитах [8]. В Средней Азии он был найден в гранитах Таджикистана, а позже [3] — в гранитах Чаркассарского интрузива (Кураминская подзона, Узбекистан), возраст которых, согласно последним определениям [10], постпермский (Т₁?). В гранитах Чаткальской подзоны (Срединный Тянь-Шань) этот минерал обнаружен впервые.

Фаялит встречается здесь в кварцево-фаялитополевошпатовых шлирах, локализованных в гранит-порфирах апикальной зоны Туюкского интрузива (верховье ручья Закая, бассейн р. Кассана). Шлиры иногда протягиваются полосами на 15—20 м при мощности 0,5—1,5 м и приурочены к пологим участкам кровли массива. Чаще они образуют сферические тела с постепенными переходами к вмещающим гранит-пор-

* К этой же группе относятся граниты и гранит-порфиры райснгов, примыкающих с юго-востока к Канадскому щиту (Рокпорт и Уайт-Маунтин) в штатах Массачусетс и Нью-Гэмпшир [7, 16].

фирам. Кроме того, редкие зерна фаялита и продуктов его распада (размером до 3 мм) найдены в протолочках из самих гранит-порфиров.

В шлирах фаялит, продукты его распада и замещения слагают (%) до 40, кварц — до 38, полевые шпаты (калишпат и плагиоклаз № 4—12) — до 20, а магнетит, флюорит, ортит и др. — до 2 всей породы. Фаялит (рис. 1, 2) образует крупные (3—5 см) призмы, идиоморфные по отношению к калисеским минералам, со спайностью под углом 90°. В свежем изломе минерал буро-зеленый, чуть желтоватый, со стекловато-жирным блеском.

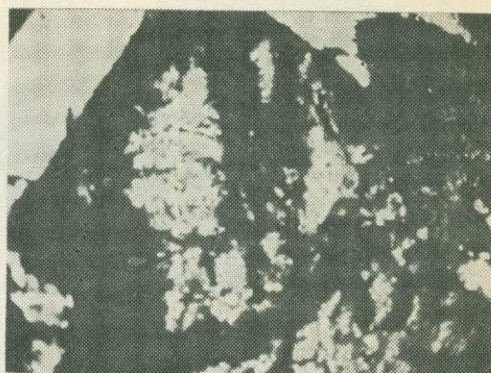
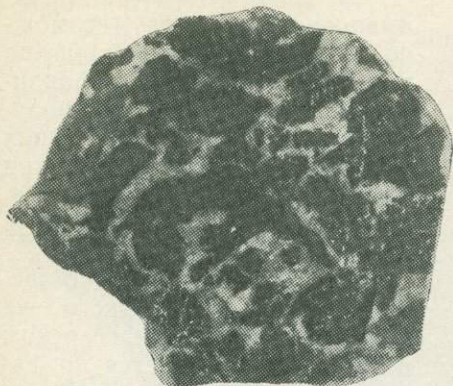


Рис. 1. Кварцево-фаялито-полевошпатовый шликр (полированный штуф). Фаялит (темно-серое) превращается в феррифаялит (черное по краям штуфа и черные каемки по фаялиту — в центре): светлое — кварц, полевые шпаты, грюнерит.

Рис. 2. Фотография фаялита в шлифе ($\times 120$, николи параллельны).

Черное — феррифаялит, серое — фаялит, белое — кварц.

Минеральные ассоциации, замещающие фаялит, делятся на две группы. К первой относятся продукты реакционного магматического замещения: фаялит \rightarrow (грюнерит + магнетит + кварц) \rightarrow арфведсонит \rightarrow желтоватый игольчатый минерал. Во вторую группу входят минералы — продукты наложенных пневматолитовых, гидротермальных и гипергенных процессов: фаялит \rightarrow феррифаялит (таласскит) \rightarrow (гематит + кварц).

Таблица 1
Оптические константы фаялита и продуктов его замещения*

Константа	Фаялит		Грюнерит (?) или жедрит		Арфведсонит
	I	II	I	II	II
N_g	1,850	1,848	1,719	1,721	1,705
N_p	1,813	1,810—1,812	1,689	1,688	1,699
$N_g - N_p$	0,037	0,038	0,030	0,033	0,006
$c:N_g$	0°	0°	8—10°	10—12°	$c:N_p =$ =13—16°
$-2V$	-48°	-50°	—	80°	86°

* I—Чаркассарский, II—Туюкский интрузивы.

I. Грюнерит развивается по фаялиту совместно с магнетитом, окружая зерна последнего. Иногда он образует шестоватые кристаллы внутри зерен фаялита, но чаще окаймляет их. В шлифе этот амфибол волокнистый, часто в радиальнолучистых агрегатах; плеохроизм от желтоватого до бесцветного. Грюнерит очень сходен с амфиболом из фаялитовых шлиров Чаркассарского интрузива (табл. 1), рентгенографически диагностированного как жедрит [3]. Тем не менее оптические константы

как того, так и другого ближе к грюнериту. По-видимому, это какая-то промежуточная разновидность между грюнеритом и ферроантофиллитом.

Железисто-щелочной амфибол типа арфведсонита образует гомосевые псевдоморфозы по грюнериту, обычно на контакте последнего с полевыми шпатами и кварцем. В шлифе он волокнистый или в виде неправильных призм, реже образует реакционные каемки по грюнериту. Окраска яркая сине-зеленая, плеохроизм от темного травянисто-зеленого до зеленовато-синего.

Игольчатый минерал оранжево-желтого цвета (возможно, эгирин?) обростает обычно зерна арфведсонита и фаялита. Он образует радиальнолучистые агрегаты из тончайших иголочек, еле различимых при максимальных увеличениях. Плеохроизм очень слабый, в оранжево-желтых тонах.

II. Феррифаялит (таласкиит) совершенно такого же облика, что и в Чаркассарском интрузиве, развивается по фаялиту вдоль трещин спайности и по краям, образуя полные или частичные псевдоморфозы

(рис. 3). Замещением обычно затронуты зерна фаялита, подвергшиеся выветриванию, но особенно интенсивно оно проявляется в участках гидротермальной переработки, вблизи поздних аплитовых и кварцевых жил, пересекающих шлиры, или на контакте последних с гранитами. Здесь превращение в феррифаялит почти полное, а в зонах непосредственного контакта с жилами распадается и феррифаялит с образованием псевдоморфоз из смеси гематита и кварца. Характерно, что гематит из-за большой примеси марганца имеет фиолетовый оттенок.

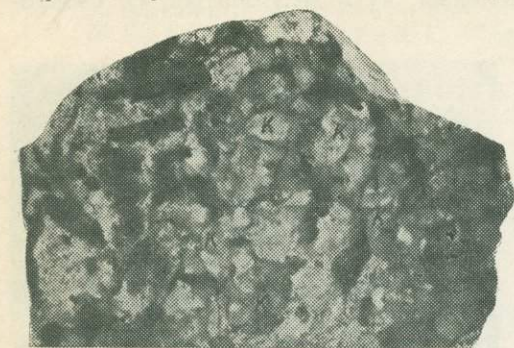


Рис. 3. Контакт гранит-порфира и кварцево-фаялито-полевошпатового шлира.

Черное — псевдоморфозы гематита и кварца по феррифаялиту; темные оторочки вокруг псевдоморфоз — окисленный грюнерит; серое в центре штуфа — кварц; светлое — гранофир.

Здесь превращение в феррифаялит почти полное, а в зонах непосредственного контакта с жилами распадается и феррифаялит с образованием псевдоморфоз из смеси гематита и кварца. Характерно, что гематит из-за большой примеси марганца имеет фиолетовый оттенок.

Таблица 2

Расчет формулы фаялита из гранитов Туюкского интрузива (обр. 5744) *

Окисел	Вес. %	Вес. %, приведенные к 100	Молекулярное количество	Сумма молекулярных количеств	Коэффициент	Сумма валентностей
SiO ₂	28,83	28,88	4806	4812— —4 (кварц)	1,00	4,00
TiO ₂	0,5	0,05	6			
Al ₂ O ₃	Следы	—	—	9616	0,07	0,21
Fe ₂ O ₃	5,28	5,29	328			
FeO	54,83	54,93	7645			
MnO	8,50	8,52	1210			
MgO	1,05	1,05	260			
CaO	0,30	0,30	53			
ZnO	0,98	0,98	120			
Na ₂ O	Следы	—	—			
K ₂ O	—	—	—			
H ₂ O	Не опр.	—	—			
С у м м а	99,82	100,00		С у м м а	3,00	8,07

1) $SS^I : I = (4812 - 4) : 1 = 4808$

2) $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Mg, Zn, Ca) : 2 = 4808$

3) $O : 4 = 19888 : 4 = 4972$

4) $\Sigma_{\text{катионов}} = 4808 + 9616$

* Химический анализ выполнен в химлаборатории ХГУ (аналитик Л. Б. Корниенко, 1969).

Для химического анализа фаялита абсолютно чистый минерал отобрать, к сожалению, не удалось, и анализировался фаялит с небольшим содержанием феррифаялита и, вероятно, включениями кварца (магнетит, амфиболы и полевые шпаты были удалены). Расчет формулы (табл. 2) производился по А. Г. Булаху [1]. За основу принята величина 4808; при этом сумма катионов равна 3. После вычитания избыточного кварца формула имеет вид: $(\text{Fe}_{1,59}^{2+} \text{Fe}_{0,07}^{3+} \text{Mn}_{0,25} \text{Mg}_{0,05} \text{Ca}_{0,01} \text{Zn}_{0,03})_2 \text{SiO}_4$.

При пересчете обнаружилась незначительная некомпенсация валентности (0,07), которая вызвана, очевидно, окислением железа и свидетельствует о начале распада новообразованного феррифаялита. Тем не менее было показано [11], что переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ не приводит к метамиктному распаду. Кроме того, высказано предположение [3] о возможности существования особой метастабильной формы окисно-закисного фаялита с некомпенсированными валентными связями Fe^{3+} , предшествующей распаду минерала на гематит и кварц. О том, что это вполне вероятно, свидетельствует экспериментальное получение Боуэном и Шерером (цит. по [3]) устойчивой модификации окисно-закисного фаялита с высоким (до 2%) содержанием Fe_2O_3 .

Следовательно, приближенный нормативный состав минерала (%): 83,0 — фаялит и феррифаялит, 12,6 — тефроит, 2,7 — форстерит, 1,2 — виллемит, 0,5 — ларнит. Как видно, минерал относится к марганецсодержащей разновидности фаялита, сходной с кнебелитом*, и близок по составу к марганецсодержащему фаялиту Чаркассарского интрузива — $(\text{Fe}_{1,65}^{2+} \text{Fe}_{0,11}^{3+} \text{Mn}_{0,22} \text{Mg}_{0,05})_{2,03} \text{SiO}_4$.

Шлиры, содержащие фаялит, не являются настоящими пегматитами и, судя по взаимоотношениям с вмещающими гранит-порфирами, образуются на начальных этапах кристаллизации последних. Шлиры сформировались раньше типичных миароловых пегматитов, широко распространенных в апикальной зоне, и секутся поздними аплитовыми жилами. Их приконтактовое положение, линзовидная и полосчатая конфигурация, часто встречающиеся здесь же интенсивно резорбированные и нацело переработанные «ксенолиты» вмещающих пород с порфиробластами полевых шпатов и т. д. свидетельствуют об инфильтрационно-диффузионном проплавлении гранитами Туюкского интрузива пород кровли и отгонке к эндоконтактам тугоплавких сгустков, обогащенных железом-магnezиями компонентами, из которых затем формировались шлиры. Наличие в шлирах бипирамидального кварца свидетельствует о высокой температуре их кристаллизации. Процесс этот, возможно, родственен процессу образования скарнов, но идет при более высокой температуре. Изучение распределения окиси титана в магнетитах из гранитов и фаялитовых шлиров (табл. 3) показывает, что содержания TiO_2 в них довольно близки. Следовательно, согласно диаграмме А. Ф. Баддингтона и др. [12], сходны и температуры кристаллизации этих образований. Интервал 650—750° С, по-видимому, и соответствует началу формирования фаялитовых

Таблица 3
Содержание окиси титана в магнетитах некоторых пород Туюкского интрузива*

Проба	Порода	TiO_2 , вес. %
3159	Магнетитовый эндоскарн	3,82
5744	Фаялитовый шпир	4,78
5744а	То же	5,80
5736	Гранит-порфиры апикальной зоны	5,60
5733	То же	5,32
5734	" "	6,37
3140	Гранит крупнозернистый глубокой зоны	4,88

* Анализы производились в лаборатории Южнокиргизской геологической экспедиции.

* Наличие окиси цинка свидетельствует, очевидно, о незначительном содержании реперитовой составляющей в фаялите.

шлиров (температура образования магнетитовых скарнов приблизительно 550° С).

Находка фаялита в гранитах Туюкского интрузива представляет несомненный интерес для характеристики их происхождения, свидетельствуя о возможности их субплатформенного генезиса. Так как возрастное положение интрузива остается пока неясным (наиболее молодые стлложения, которые он прорывает, — вулканогенно-обломочные образования нижней перми и кварцевые сиениты предположительно позднепермского (?) возраста), установление генетического родства его с раннетриасовым (?) Чаркассарским массивом может быть одним из доказательств их одновозрастности.

Автор выражает признательность доктору геолого-минералогических наук, профессору П. В. Зарицкому за помощь в работе над статьей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. «Недра», М., 1967.
2. Великославинский Д. А. — Труды ЛАГЕД АН СССР, 3, 1953.
3. Гинзбург И. В., Лисицына Г. А. и др. — Труды Минералогич. музея АН СССР, 13, 1962.
4. Грачева О. С. — Записки ВМО, серия II, 95, 6, 1966.
5. Докембрий Канады, Гренландии, Британских островов и Шпицбергена. «Мир», М., 1968.
6. Колотухина О. Е., Первухина А. Е., Рожанец А. В. Геология месторождений редких элементов Африки. «Недра», М., 1964.
7. Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. «Недра», М., 1964.
8. Ляхович В. В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза. «Недра», М., 1967.
9. Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность. Сб. статей, «Недра», М., 1966.
10. Петрография Узбекской ССР, т. I, Ташкент, 1964.
11. Поваренных А. С. — Записки ВМО, ч. 85, 4, 1956.
12. Соболев В. С. — Уч. записки Львов. ун-та, 6, серия геол., 5, 1950.
13. Bowen N. L., Schairer J. F. — Am. Journ. science, 29, 170, 1935.
14. Buddington A. F., Fahey J., Vlisidis A. — Am. Journ. science, 253, 1955.
15. McDougall J. — Amer. Miner., 46, 5—6, 1961.
16. Palache C. — Am. Journ. science, 39, 9—10, 1950.

FAYALITE IN THE GRANITES FROM THE TUJUK INTRUSIVE (CENTRAL PART OF THE CHATCAL MOUNTAIN RANGE)

N. N. KRISOVICH

Summary

The article deals with the finding of fayalite in the granites from the Chatcal mountain range (Tien Shan). The crystallochemical formula of this mineral is: $(\text{Fe}^{2+}_{1.59}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{Mn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.03}\text{Co}_{0.01})_2\text{SiO}_4$. Fayalite was replaced by ferrofayalite (talasskite), grunerite and arvedsonite. In the desintegration processes ferrofayalite is turned into the aggregate of quartz and hematite. On the basis of TiO_2 distribution in magnetites of some rocks from the Tujuk intrusive, an attempt was made to establish the crystallization temperature of granites and quartz-fayalite-feldspar formations. A great affinity is marked of this fayalite with analogical mineral from the Charkassar granitic intrusive and an assumption was advanced on the genetical kinship of these intrusives.

МИКРОСТРУКТУРА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ МАГНЕЗИАЛЬНО-ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ШПИНЕЛИ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ИЗБЫТКОМ ПЕРИКЛАЗА И ДОБАВКОЙ ХРОМИТОВОЙ РУДЫ

П. Д. ПЯТИКОП

(Харьковский государственный университет им. А. М. Горького)

Для производства различных типов магнезитошпинельных огнеупоров применяется магнево-алюминиевая шпинель [1, 3], синтезированная из MgO и Al_2O_3 путем плавления или путем реакции в твердой фазе (керамический способ).

В данном случае шпинель синтезировалась керамическим способом при 1700, 1750 и 1800°С (пробы 1, 2 и 3 соответственно)*: из технического глинозема (55%), периклазового порошка (43%), полученного из обожженного магнезита, и хромитовой руды (2%), вводимой в тонкой (ниже 0,07 мм) фракции в качестве добавки. Образцы обжигались при максимальной температуре шесть часов, а затем медленно охлаждались вместе с печью.

Химический состав исходных компонентов приведен в табл. 1. Простые пересчеты их химического состава показывают, что в состав шихты вводился избыток MgO около 18% против необходимого по стехиометрии.

Таблица 1
Химический состав исходных компонентов, применявшихся
при синтезе шпинели

Компонент	Состав, %						
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	F_2O_3 (общ.)	CaO	П.п.п.
Технический глинозем ГЛ-85		99,74	—	—	—	—	—
Периклазовый порошок	2,70	0,90	92,60	—	2,00	2,10	0,10
Хромитовая руда Кем- пирсайского м-ния	4,72	2,30	20,22	50,44	12,12	0,80	3,70

Полученные образцы шпинели прочные, плотные, однородные, сливного строения, с полураковистым изломом. Окраска пробы 1 бледно-розовая, в пробах 2 и 3 более светлая, чем в пробе 1. Данные микроскопического исследования проб приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы и микроскопического исследования следует, что пробы 1 и 2 близки по структуре, минеральному составу и количественному соотношению минеральных фаз. Их структура относительно равномерная тонкозернистая (рис. 1), основная масса состоит из шпинели и в меньшем количестве — периклаза. В небольшом количестве выявлены силикаты, хромшпинелид, стекловидное или криптокристаллическое вещество.

Шпинель имеет вид бесцветных прозрачных гипидиоморфных, реже идиоморфных зерен. Повышенный (см. табл. 2) показатель светопреломления шпинели обусловлен наличием в ее составе (в виде изоморфной примеси) железа и хрома, диффундирующих при обжиге из хромшпинелида.

Зерна периклаза, как и шпинели, прозрачные, изотропные. В пробе 1 они бесцветны и в шлифе совершенно не отличимы от шпинели.

* Пробы получены от В. С. Шаповалова и Б. Д. Минкович, за что автор выражает им свою благодарность.

Качественное и количественное определение периклаза производилось в иммерсионных средах, где он отличается от шпинели более высоким показателем светопреломления. Характер пространственного распределения периклаза в образце удается наблюдать только в отраженном свете после травления полированных шлифов соляной или плавиковой кислотами.

Этим методом установлено, что избыточное количество периклаза распределяется в образце сравнительно равномерно, главным образом

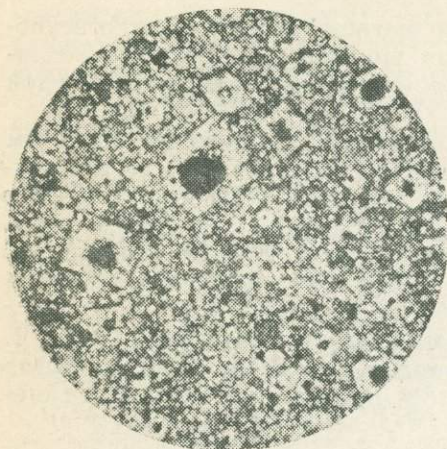


Рис. 1. Микроструктура синтезированной при 1700°С шпинели.

В центре идиоморфных (светло-серые) кристаллов шпинели видны черные зерна хромшпинелида. Свет проходящий, николь 1, $\times 45$.

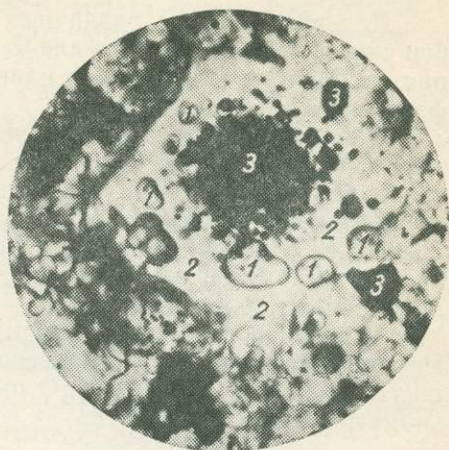


Рис. 2. Включения периклаза (1) в крупном зерне шпинели (2); 3 — хромшпинелид.

Свет проходящий, николь 1, $\times 200$.

между зернами шпинели. Значительно реже мелкие изометричные зерна периклаза образуют включения в более крупных зернах и идиоморфных кристаллах шпинели (рис. 2), куда они попадают вследствие механического захвата при росте. Не исключена возможность, что некоторая часть наиболее мелких включений является результатом распада твердого раствора шпинель — периклаз при остывании образцов [7].

Таблица 2

Минеральный состав и некоторые другие данные микроскопического исследования синтезированной шпинели

Проба	Температура обжига, °С	Минеральный состав, %					Преобладающий размер зерен шпинели, мкм	Показатель светопреломления	
		Шпинель	Периклаз	Хромшпинелид	Силикаты	Стекловидное вещество		шпинели	периклаза
1	1700	74—76	18—20	1—2	3	1—2	20—40	$1,724 \pm 0,001$	$1,737 \pm 0,003$
2	1750	74—76	18—20	1—2	3	1—2	30—70	$1,724 \pm 0,001$	$1,745 \pm 0,003$
3	1800	76—77	18—20	нет	3	1—2	30—60	$1,726 \pm 0,002$	$1,745 \pm 0,003$

Хромшпинелид, вводимый в тонкой фракции в состав шихты при синтезе магниевно-алюминиевой шпинели, распределен в образцах 1 и 2 равномерно. Он играет роль минерализатора, способствуя росту кристаллов шпинели. На рис. 1, 2 и 3 отчетливо видно, как вокруг мелких (0,02—0,07 мм) зерен хромита растут крупные (от 0,05 до 0,20 мм) идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы шпинели.

Силикаты содержатся в образцах в незначительном количестве и равномерно в них распределены в виде тонких (до 0,005 мм) пленок во-

круг зерен шпинели и отдельных мелких (до 0,01 мм) зернышек неправильной формы. Представлены они кордиеритом ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) с $N_o=1,530$, $N_e=1,524$; реже монтичеллитом ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) с $N_g=1,653$, $N_p=1,639$. В пробах 1 и 2 встречаются отдельные зернышки форстерита ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) с $N_g=1,668$, $N_p=1,636$.

Следует, однако, отметить, что в деталях проба 2 отличается от пробы 1: а) заметно более крупными размерами кристаллов шпинели, б) заметно лучшей кристаллизацией силикатов, в) светло-желтой и желтой окраской периклаза, в отличие от совершенно бесцветного периклаза в пробе 1, г) более высоким показателем светопреомления периклаза, д) преобладанием монтичеллита над кордиеритом.

Проба 3 отличается от проб 1 и 2 равномерной кристаллизацией шпинели, отсутствием хромшпинелида и значительно большим количеством пор. Причем поры бывают главным образом округлыми, размером от 0,035 до 0,35 мм. Появление их может быть связано либо с коалесценцией мелких пор [6], либо с частичным испарением MgO или Al_2O_3 , которые, по данным Ранка [5] при 1800°C становятся уже довольно летучими компонентами.

Для данного образца характерно отсутствие хромшпинелида. Он полностью прореагировал со шпинелью и периклазом образца. Окислы Fe и Cr из хромшпинелида перешли в виде твердого раствора в состав шпинели и периклаза, заметно повысив их показатели светопреомления (см. табл. 2). Равномерное, в данном случае, распределение окислов железа и хрома во всей массе образца способствовало образованию равномернoзернистой структуры.

Зерна периклаза в образце светло-желтые, изометричные и неправильной формы, размером от 0,02 до 0,2 мм. В более крупных хорошо развита спайность по кубу.

Таким образом, в образцах магнево-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1700, 1750 и 1800°C (с последующим медленным охлаждением), избыточный против стехиометрии периклаз наблюдается под микроскопом в свободном состоянии.

Хромшпинелид, вводимый в виде тонкой фракции в качестве добавки (до 2%) в состав шихты при синтезе магнево-алюминиевой шпинели, при температуре 1700 и 1750°C сохраняется. Он равномерно распределен в образцах и способствует локальному (вокруг зерен хромшпинелида) росту кристаллов шпинели. При 1800°C хромшпинелид полностью и равномерно растворяется в шпинели и избыточном периклазе образца, повышая их показатели светопреомления. При этом действие его как минерализатора не локальное, а равномерное по всей массе образца, в связи с чем образуется совершенно равномернoзернистая структура. Интенсивность реакции хромшпинелида со шпинелью, по-видимому, значительно меньше, чем с периклазом, так как при 1700 и 1750°C хромшпинелид в наших образцах еще сохраняется, а в смеси, состоящей из 30% хромшпинелида и 70% периклаза, при 1800°C хромшпинелид, по данным Л. И. Карякина и К. Н. Репенко [4], полностью ассимилируется периклазом.

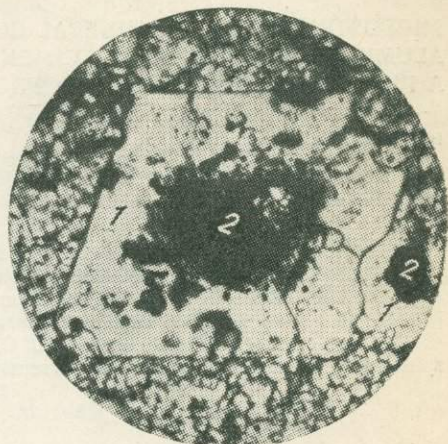


Рис. 3. Идиоморфные кристаллы шпинели (1), растущие вокруг зерен хромшпинелида (2).

Свет проходящий, николь 1, $\times 200$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов Г. И., Шаповалов В. С. и др. — Огнеупоры, 5, 1968.
2. Антонов Г. И., Шаповалов В. С. и др. — В сб. научных трудов УНИИО, II (VIII). «Металлургия», М., 1968.
3. Бережной А. С., Слонимская Е. З. — В сб. работ УНИИО, XLV. ГОНТИ Украины, К., 1939.
4. Карякин Л. И., Репенко К. Н. — В кн.: Труды V совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, М., 1958.
5. Ранк С. — В сб. Техника высоких температур под ред. И. Э. Кэмпбелла. ИЛ, М., 1959.
6. Стрелов К. К. — Огнеупоры, 10, 1965.
7. Alper A. M., McNally R. N. etc. — Journ. Am. Ceram. Soc., 45, 6, 1962.

MICROSTRUCTURE AND MINERAL COMPOSITION OF MAGNESIA-ALUMINIFEROUS SPINEL SPECIMENS SYNTHETIZED WITH A PERICLASE EXCESS AND OF CHROME ORE ADDITION

P. D. РУАТИКОР

Summary

Periclase in excess against stoichiometry and in a free state was observed under the microscope in the specimens of magnesia-aluminiferous spinel synthesized ceramically at 1700, 1750 and 1800°C (with subsequent slow cooling). Chrome-spinellid (up to 2%) introduced as an addition into the charge during the synthesis of spinel is preserved at the temperatures of 1700 and 1750°C, and at 1800°C it is completely dissolved in spinel and in excessive periclase, increasing their refractive indices.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ АКЦЕССОРНЫХ АПАТИТОВ ИЗ ГРАНИТОВ ПРИАЗОВЬЯ

В. П. КУЦ

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Апатит является самым распространенным и часто встречаемым акцессорным минералом пород Украинского щита. Поэтому изучению его особенностей уделялось особое внимание, в первую очередь, выяснению возможностей использования его для корреляции. Нами изучено распределение, морфология и состав апатитов из гранитов Приазовья.

Граниты в исследуемом районе развиты широко и по площади занимают примерно треть территории. Наиболее древние из них (2,0—2,1 млрд. лет) биотитовые граниты салтычанской группы Западного Приазовья. По составу акцессорных минералов наиболее характерные их представители, серые граниты Салтычьей Могилы, относятся к ортито-сфеновому типу (за основу принята классификация В. В. Ляховича [1]). Следующую возрастную группу составляют анатолийские граниты (1,9 млрд. лет) и граниты сиенитового комплекса Восточного Приазовья. Согласно геологическим наблюдениям, первые древнее вторых, так как встречаются в них в виде ксенолитов [2]. Но определения абсолютного возраста (1,7—2,1 млрд. лет) говорят о том, что, по крайней мере, часть гранитов сиенитового комплекса все же древнее анатолийских. Очевидно, граниты сиенитового комплекса формировались в названном интервале времени (400 млн. лет).

Более древними из них являются биотито-роговообманковые граниты и граносиениты северной части Кальмиусского и Еланчикского массивов, а молодыми — роговообманково-биотитовые граниты Ново-янисольского массива (1,7 млрд. лет). В анатолийских гранитах веду-

щим аксессуарным минералом является монацит, а в гранитах сиенитового комплекса наряду с апатитом обнаружено значительное количество циркона и сфена. Анатолийские граниты занимают значительные площади в междуречье Кальчика и Кальмиуса, обнажаясь у сел Анадоля, Лидино, Карани и др.

Наиболее молодые в Приазовье — альбитизированные и грейзенизированные биотитовые и двуслюдяные граниты с. Екатериновки, Каменных Могил и с. Стародубовки (~1,7 млрд. лет). Они образуют три небольших массива (по 4—7 км²) в Восточном Приазовье и по составу аксессуарных минералов относятся к флюорито-топазовому типу. Кроме того, очень широко развиты аплитовидные и аплит-пегматоидные граниты, залегающие преимущественно среди пород гнейсово-мigmatитового комплекса. Последние в Приазовье занимают примерно свыше двух третей территории.

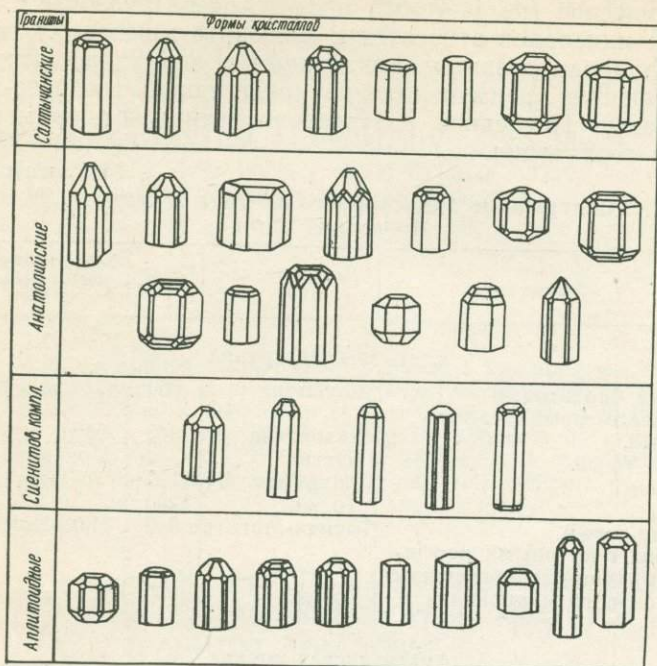
Таблица 1

Содержание аксессуарного апатита в гранитах Приазовья (г/т)

Гранит	Местонахождение	Содержание	Характерные аксессуарные минералы
Салтычанская группа			
Серый биотитовый	Салтычия	850	Ортит, сфен
Розовато-серый биотитовый	Радоловка	40	Сфен
То же	Басань	730	Монацит
Розовый	Андровка	180	
"	То же	1200	
Темно-серый	Токмак-Могила	840	Ильменит
То же, с крупными порфировидными выделениями розового микроклина	То же	1900	"
Анатолийская группа			
Розовый биотитовый	Карань	100	Монацит
То же	Анадоль	600	"
" "	Лидино	600	"
Сиенитовый комплекс			
Розовый биотито-роговообманковый	Дмитриевка	1200	Циркон, сфен
То же	Свободное	350	Сфен, циркон
" "	Кузнецово-Михайловка	3000	" "
" "	Новоянисоль	300	Циркон, флюорит
Екатериновские граниты			
Розовый	Екатериновка, Каменные Могилы	До 10	Флюорит, топаз
Аплитовидные и аплит-пегматоидные граниты			
Розовый	Приазовье	50	Гематит

Апатит — характерный аксессуарный минерал биотитовых, биотито-роговообманковых и аплит-пегматоидных гранитов Приазовья (табл. 1). В шлихах он часто преобладает над остальными аксессуарными минералами, кроме магнетита. Максимальное содержание этого минерала отмечается в гранитах сиенитового комплекса — 3000 г/т.

Апатит в гранитах распределен неравномерно. Так, в двух пробах из Андровского карьера, отобранных на расстоянии до 100 м, его содержание составляет 180 и 1200 г/т. Такую же особенность можно наблюдать и в гранитах других массивов. Практически нет апатита в альбитизированных и грейзенизированных разностях гранитов типа екатериновских, что, очевидно, связано с выносом фосфора в процессе альбитизации гранитов и разрушением при этом апатита. На то, что апатит



Морфология кристаллов апатита из гранитов Приазовья.

Таблица 2

Химический анализ апатитов

Компонент	Из розовато-серого гранита Радоловки	Из серого гранита Токмак-Могилы	Из розового анатолийского гранита Новоалексеевки	Из розового гранита Гранитного	Из розового гранита Новоянисоли
SiO ₂	0,86	0,80	0,80	1,10	0,72
Al ₂ O ₃	0,16	0,16	0,17	0,12	0,21
Fe ₂ O ₃	0,72	0,92	0,83	0,79	0,59
MnO	0,05	0,04	0,06	0,05	0,29
MgO	0,46	0,77	0,90	0,87	0,50
CaO	53,04	52,08	52,60	52,02	52,42
P ₂ O ₅	41,95	42,13	41,80	40,77	41,54
TR ₂ O ₃	0,62	1,58	0,93	2,04	1,40
F	2,40	1,60	2,00	2,60	2,60
Cl	0,18	0,06	0,05	0,06	0,04
H ₂ O	—	0,08	0,10	0,14	—
П. п. п.	0,24	0,28	0,25	0,38	0,32
Сумма	100,68	100,50	100,49	100,94	100,63
Поправка на F	1,00	0,67	0,84	1,09	1,09
	99,68	99,87	99,65	99,85	99,54

Состав редких земель в аксессуарных апатитах из гранитов Приазовья

Проба	Гранит	Местонахождение	Содержание р. з. э. (%)	Состав														
				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Западное Приазовье																		
361/65	Розовато-серый	Токмак-Могила	1,32	15,0	32,2	7,4	15,0	4,6	0,3	4,7	0,7	3,3	1,0	1,3		0,8	0,2	13,5
316/63	Темно-серый	" "	1,58	11,4	32,7	4,5	26,5	5,7	4,1	0,2	0,2	3,0	0,1	1,8	0,1	0,1	0,1	9,7
362/63	" "	" "	1,19	11,6	37,0	5,9	15,4	4,0	0,2	4,1	1,0	3,4	0,5	1,3	0,2	0,8	0,1	14,5
439/65	Серый биотитовый	Садовый	0,40	22,0	33,3	4,5	17,0	4,5	4,6	2,7	1,5	1,4	0,4	0,4	0,3	0,6	0,2	6,6
Анатолийские граниты																		
376/65	Розовый биотитовый	Новоалексеевка	0,88	4,0	14,5	3,8	19,4	9,9		10,8	0,5	5,7	1,5	3,2	0,1	2,5	0,1	24,0
301/64	То же	Карань	1,40	1,4	3,0	0,1	2,5	7,1		9,9	0,5		0,3	11,2	0,1	11,8	0,1	52,0
Сиенитовый комплекс																		
384/65	Биотито-рогово-обманковый	Свободное	0,30	11,4	32,8	3,7	14,1	3,4	1,2	4,2	1,5	4,0	0,8	2,0	0,2	1,1	0,2	19,4
385/65	То же	" "	0,82	5,0	19,8	2,7	13,5	5,0	0,3	6,7	2,1	6,8	1,2	3,7	0,4	2,0	0,6	30,2
309/63	" "	Гранитное	2,04	10,4	34,6	4,8	18,4	5,1	0,5	2,2	0,7	6,2	1,1	1,7	0,2	1,6	0,5	12,0
403/65	" "	Гранитное — Старая Ласпа	1,87	25,3	47,3	5,0	8,1	2,1	0,3	2,1	0,2	1,2	0,2	0,6	0,2	0,6	0,2	0,6
402/65	" "	Там же	0,76	27,5	40,8	7,0	9,4	2,0	0,4	2,3	1,3	1,3	—	0,7	—	0,4	0,1	6,8
424/65	" "	Кумачево	1,54	9,8	27,2	5,3	20,6	3,4	0,3	3,5	2,1	3,0	0,6	2,0	0,2	2,0	0,4	19,6
427/65	" "	Кузнецово-Михайловка	1,52	10,0	27,0	4,4	18,6	4,8	0,4	5,3	1,2	3,7	0,6	3,8	0,5	1,8	0,7	17,2
Неустановленного возраста																		
327/63	Розовый аплитовидный	Петровский — Гнутово	0,87	12,7	28,0	4,5	20,3	5,4	—	5,8	0,6	3,5	1,4	1,4	—	1,0	0,3	15,1
352/65	Розовый мелкозернистый	Белоцерковка	0,60	7,6	19,0	4,2	12,3	6,2	0,4	6,3	0,9	6,8	1,3	3,4	0,2	1,8	0,4	29,2

*Содержание иттрия и диспрозия.

принадлежит к легко мигрирующим соединениям, указывал еще А. Е. Ферсман [3].

Зерна апатита бесцветные, иногда желтоватые и голубоватые, прозрачные и полупрозрачные, часто правильной формы, со стекляннным блеском. По морфологии (рисунок) кристаллы апатитов из гранитов различных групп в общем мало различаются между собой, хотя и имеют некоторые особенности, характерные для определенных типов гранитов. Преобладают в них грани призмы, менее развиты грани бипирамиды. Почти во всех случаях кристаллы апатита по оси *c* ограничены пинакоидом (0001). У части зарисованных кристаллов граней бипирамиды нет; возможно, что это только обломки кристаллов апатита, разрушенные при дроблении породы. Подавляющее большинство кристаллов вытянуто по главной оси, и только бочонковидные зерна апатита изометричны.

По показателям светопреломления ($N_o=1,630-1,637$; $N_e=1,626-1,633$; $N_o-N_e=0,004$) апатиты из разновозрастных гранитов почти не различаются и отвечают фторапатиту с незначительным содержанием хлора. Это подтверждается результатами химического анализа (табл. 2): фтора обнаружено до 2,60%, а хлора — не больше 0,18%.

Апатиты из гранитов Приазовья отличаются повышенным по сравнению с апатитами из аналогичных пород других районов [4] содержанием редкоземельных элементов (р. з. э.), достигающим в пробах из пород сиенитового комплекса 2,04%. Состав редких земель в рассмотренных апатитах (табл. 3*) комплексный, с преобладанием цериевых земель над иттриевыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляхович В. В. — Советская геология, 1963, 9.
2. Царовский И. Д. — ДАН СССР, 1948, 12, 3.
3. Ферсман А. Е. Геохимия, I—IV. Госгеолтехиздат, М.—Л., 1933—1939.
4. Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, М., 1963.

DISTRIBUTION PECULIARITIES, MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF ACCESSORY APATITES FROM THE PRIAZOV GRANITES

V. P. KUIS

Summary

Apatite distribution was examined in the various by composition and age granites from the Priazov area. It was established that apatite is the most abundant and usual accessory mineral. In some granite massives it is distributed very irregularly. The drawings of apatite crystals are given together with their chemical analyses and rare earth composition in 17 samples.

МИНЕРАЛОГИЯ АКЦЕССОРНЫХ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ В МЕТАСОМАТИТАХ ВОЛЫНИ

Н. А. БЕСПАЛЬКО, Т. Г. КОРНИЕНКО, В. Ф. ЛУНЬКО,
Г. Д. ЕЛИСЕЕВА, Л. Н. ЕГОРОВА

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

Исследование акцессорной минерализации метасоматитов Волыни показывает, что минералы ниобия и тантала встречаются крайне редко и в очень незначительном количестве, однако весьма интересны и разно-

* В таблице приведено содержание отдельных редкоземельных элементов в сумме, принятой за 100%. Состав р. з. э. определяли в выделенной сумме р. з. э. хроматографическим (пробы 316/63; 376/65; 301/64) и спектральным методами в лабораториях ИГН АН УССР Г. Д. Елисейвой, О. А. Кульской и Р. Н. Шкварук.

образны по составу и парагенезису, ибо определенные минеральные виды четко приурочены к петрографическим разновидностям пород, что позволяет расшифровывать процессы формирования пород.

Метасоматиты развиты в центральной части крупного глубинного разлома среди пород докембрия, где они приурочены к апикальной части массива аляскитового гранита и его контактовым участкам. Метасоматиты пространственно тесно связаны между собой и по особенностям минерального состава объединяются в апогранитовую, щелочно-сиенитовую и грейзеновую формации, в каждой из которых различают несколько разновидностей. Наиболее широко по площади распространены породы апогранитовой формации, а щелочные метасоматиты и грейзены образуют локальные тела среди апогранитов и вмещающих аляскитовых гранитов, причем грейзены — наиболее поздние образования, которые возникли вследствие грейзенизации апогранитов, аляскитовых гранитов, особенно интенсивно проходившей по щелочным породам.

Апограниты представляют собой грейзенизированные и альбитизированные сидерофиллитовые граниты такситовой текстуры, кислого состава, состоящие из микроклин-пертита, кварца, альбита, нерешетчатого пертитового микроклина, или амазонита, сидерофиллита, иногда мусковита.

К щелочно-сиенитовой формации относится много разновидностей — от меланократовых и щелочных сиенитов до мономинеральных лейкократовых микроклинитов. Акцессорные тантало-ниобаты найдены лишь в последних, представленных жильными пегматоидными микроклин-пертитовыми породами (пертозитами), в той или иной степени грейзенизированными, окварцованными и гематитизированными.

Грейзены образуют локальные тела в контактовых участках апогранитов, аляскитовых гранитов и сиенитов. Они представлены кварцево-мусковитовыми, мусковитовыми и флюорито-мусковитовыми разновидностями.

Все эти породы отличаются довольно высоким содержанием Nb_2O_5 (0,01—0,10%) и Ta_2O_5 (0,001—0,004%), несколько различаясь лишь соотношением ниобия к танталу, составляющим в апогранитах 10—30, щелочных пертозитах 3—10 до 18, грейзенах 4—8. Еще одна особенность грейзенов — низкое отношение титана и циркония к ниобию (1—10).

Все эти факторы обусловили появление собственных акцессорных минералов ниобия и тантала. Как уже упоминалось, определенные минеральные виды акцессорных тантало-ниобатов весьма строго приурочены к петрографическим разновидностям метасоматитов. Так, для апогранитов характерен колумбит. В щелочных пегматитах и пертозитах встречаются псевдоморфозы пирохлора по колумбиту, в грейзенах содержится пирохлор.

Колумбит наиболее распространенный минерал. Обнаружен в апогранитах и сопровождающих их породах — гранит-порфирах, кварцевых жилах. Распределен весьма неравномерно, явно скопляясь на участках грейзенизации и окварцевания. Следует отметить, что при равномерно высоком содержании ниобия в породе (0,02—0,04%) акцессорный колумбит обнаруживается в протолочках далеко не всегда. Это, вероятно, обусловлено очень малыми размерами зерен колумбита и сростанием его с другими минералами, в частности с циртолитом, касситеритом, биотитом, с которыми он находится в парагенезисе.

Колумбит образует неправильные ямчатые зерна, иногда толсто-таблитчатые кристаллы черного цвета с сильным полуметаллическим блеском на свежем изломе, на поверхности матовым. В тонких осколках колумбит просвечивает красноватым цветом. Часто покрыт желтыми охристыми корочками. Частичным химическим анализом мине-

рала, выполненным Э. Ф. Гавриловой, установлено наличие Nb_2O_5 — 70,17, Ta_2O_5 — 9,48%. Отношение $Nb/Ta=7,2$, характерное для колумбита.

Спектральным анализом выявлены примеси Fe, Mn, Ti, Zr, Pb, Sn, Sc и следы Ni, Cr, Cu, Ag, La, Y.

Рентгенограмма минерала, выполненная Л. Н. Егоровой, показывает высокую степень кристалличности минерала, в естественном состоянии соответствующего колумбиту (табл. 1).

Таблица 1
Расчет рентгенограмм колумбита

646, не прокален		1279, прокален		Эталон XRDC (1959)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
5	3,62	1	3,65	10	7,11
3	3,22	4	3,33	90	3,66
10	2,94	6	2,98	10	3,57
				100	2,97
4	2,53	4 ш	2,53	30	2,86
4	2,50			30	2,54
2	2,36	2	2,35	40	2,49
2	2,21	—	—	50	2,38
3	2,08	—	—	20	2,21
				30	2,09
5	1,900	—	—	10	2,04
5	1,820	—	—	30	1,907
				30	1,833
6	1,772	—	—	10	1,799
6	1,730	—	—	70	1,774
6	1,709	6 ш	1,714	40	1,740
2	1,604	—	—	90	1,724
7	1,540	1	1,548	—	—
2	1,486	—	—	50	1,541
10	1,460	2	1,460	20	1,488
5	1,380	—	—	70	1,461
1	1,343	—	—	20	1,379
3	1,311	—	—	—	—
1	1,290	—	—	20	1,312
3	1,273	—	—	—	—
3	1,244	—	—	10	1,275
6	1,217	—	—	20	1,247
8	1,195	—	—	20	1,222
3	1,166	—	—	20	1,193
7	1,135	—	—	—	—
3	1,124	—	—	20	1,137
3	1,117	—	—	10	1,123
1	1,106	—	—	—	—
5	1,100	—	—	20	1,102
4	1,089	—	—	—	—
4	1,074	—	—	10	1,089
2	1,054	—	—	10	1,076
2	1,044	—	—	—	—
6	1,032	—	—	—	—
4	1,021	—	—	10	1,035
3	1,006	—	—	10	1,022
8	0,992	—	—	—	—
5	0,990	—	—	20	0,995
				20	0,982

Кроме того, в табл. 1 представлена рентгенограмма № 1279 черных включений в самарските, прокаленных при $900 \pm 50^\circ C$ в течение часа. В естественном состоянии минерал рентгеноаморфен, после прокаливания у него восстанавливаются линии, характерные для колумбита. Этот факт свидетельствует, что колумбит в щелочных породах неустойчив и замещается пирохлором, что отмечает ряд авторов.

Колумбит в апогранитах находится в парагенезисе с желто-бурым непрозрачным циртолитом, пятнистым касситеритом, торитом и другими минералами.

Пирохлор — крайне редкий и трудный для изучения минерал. Обнаружен в гематитизированных щелочных пегматитах и кварцево-мусковитовых грейзенах, возникших по щелочным сиенитам. Пирохлор из названных пород отличается по внешнему виду, структуре, химическому составу и парагенезисам. Установлены две разновидности пирохлора — красновато-бурая, характерная для железнослюдковых пегматитов, и серая — в грейзенах.

Таблица 2
Расчет дебаегрaмм самарскита

1284, прокален		1256, прокален		Эталон XRDC (1959)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
				20	10,97
				5	5,61
2	4,1			—	—
3	3,69			30	3,68
				10	3,53
4	3,37	4	3,36	5	3,40
5	3,26	—	—	10	3,25
		—	—	5	3,13
8	3,06	—	—	100	3,07
10	2,93	10 ш	2,97	100	2,92
1	2,82			20	2,80
3	2,63			5	2,71
2	2,54			40	2,59
2	2,47			20	2,47
				20	2,44
1	2,22	4	2,24	5	2,23
				10	2,17
				5	2,12
2	2,08	3	2,02	10	2,08
1	1,903			30	1,90
2	1,860	4	1,864	40	1,84
				10	1,76
4	1,753			10	1,75
				10	1,73
7	1,712	3	1,720	10	1,71
				5	1,67
2	1,646			10	1,65
4	1,587	1	1,600	10	1,59
				20	1,54
				5	1,52
6	1,502	2	1,501	40	1,50
2	1,468				
4	1,444			10	1,44
				10	1,39
				5	1,36
1	1,309			5	1,30
1	1,268			5	1,28
2	1,227			5	1,23
				5	1,22
3	1,207			5	1,19
2	1,175			5	1,18

Бурый пирохлор встречается в ассоциации с флюоритом, железной слюдкой, циртолитом, редко с зеленым прозрачным сфалеритом и вольфрамитом, наблюдается в сростках с ними. Редко в пустотах пегматита бурый пирохлор образует кубические кристаллы размером до 1—1,5 мм. Окраска непостоянна — меняется от красновато-бурой до шоколадной, пятнистая. Часты мелкие черные включения, как указывалось выше, —

колумбит. Излом пластинчатый до плоскокорякостного. Блеск сильный стеклянный до смолистого на свежем изломе, на поверхности матовый. Часто покрыт светло-бурыми и желтыми корочками. В естественном состоянии минерал рентгеноаморфен. После прокаливании в течение одного часа при 800°C у различных образцов восстанавливалось разное количество линий, вероятно, в зависимости от степени метамиктности. Дебаграммы снимались Л. Н. Егоровой при Fe-излучении $V=40\text{ kv}$, $I=10\text{ mA}$, $d=53,3\text{ мм}$ и соответствуют самарскому (табл. 2).

Химический анализ минерала (табл. 3), выполненный по очень малой навеске, показал, что состав его очень сложен. Характерно необычно высокое содержание Fe_2O_3 , ZrO_2 , MgO и CaO . Содержание основных компонентов — Nb_2O_5 и Ta_2O_5 — колеблется.

Таблица 3
Расчет рентгенограмм пирохлора

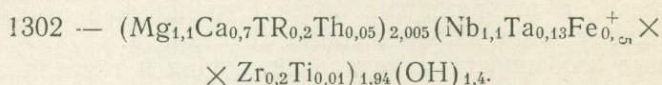
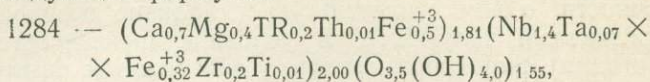
1302, не прокален		1302, прокален		Эталон XRDC (1959)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
				14	6,2
2	3,4	3	3,52		
		3	3,30	21	3,14
		2	3,20		
8	2,995	10	3,01	64	3,01
		6	2,88		
3	2,57	7	2,58	21	2,60
3	2,49	2	2,44		
1	2,31				
1	2,2	3	2,16		
3	2,08	4	2,04	14	2,00
2	1,883				
5	1,832	10	1,839	100	1,84
2	1,78			14	1,76
		5	1,725		
6	1,697	5	1,678		
5	1,565	9	1,570	100	1,57
1	1,504	6	1,504	29	1,50
3 ш	1,452	2	1,460	14	1,46
		5	1,429		
1	1,355	2	1,356	29	1,35
3	1,323				
		2	1,308	21	1,30
1	1,253				
2	1,244	2	1,245	4	1,23
2	1,215				
3	1,20	10	1,195	57	1,16
1	1,17	7	1,165	11	1,14
1	1,144	1	1,140	14	1,11
		2	1,098	14	1,09
		3	1,081		
2	1,058	6	1,067	14	1,05
		2	1,028		
2	0,998	6	1,008	71	1,00

Серый кристаллический *пирохлор* обнаружен в пробе мусковитового грейзена в ассоциации с темно-серым ниобийсодержащим циртолитом (хагаталитом), ганитом, флюоритом, галенитом и другими акцессорными минералами. Образует сростания с хагаталитом. Минерал пятнистый, от оливково-серого до темно-серого, почти черного цвета. Зерна неправильной формы, очень редки октаэдрические кристаллы. Мягкий, землистый. Блеск матовый или жирный. Черта серовато-желтая. Рентгенографические исследования показывают, что минерал в естественном состоянии обладает кристаллической структурой, соот-

ветствующей пирохлору, которая становится более четкой после прокалывания при 900° С (см. табл. 3).

Химические анализы бурой и серой разновидностей, выполненные Т. Г. Корниенко из очень малой навески (табл. 4), показывают, что оба минерала очень близки по составу, но значительно отличаются от известных пирохлоров.

Пересчет анализов на формулу выполнен с некоторыми допущениями из-за завышенных сумм. Анализы приводили к 100% и за основу пересчета брали группу В=2 [1, 24]. В результате пересчета анализов получены следующие формулы:



Из приведенных расчетов видно, что анализы почти укладываются в формулу пирохлора, если учесть, что железо определялось общее.

Разделение редких земель выполняла Г. Д. Елисеева хроматографическим методом (табл. 5). Изученные пирохлоры являются существенно цериевыми с церий-неодимовыми максимумами, причем если бурый пирохлор (1284) еще содержит какое-то количество TR иттриевой подгруппы, то серый (1302) имеет исключительно цериевый состав TR.

Интересно отметить, что находящийся в парагенезисе с серым пирохлором хагаталит отличается максимально высоким для района содержанием редких земель (6%), представленных иттриевой подгруппой, что свидетельствует о разделении редких земель в условиях грейзенового процесса и подвижности иттрия.

Описанные пирохлоры значительно отличаются от известных из литературы [1, 2, 3], несколько приближаясь лишь к приазовиту и редкоземельному пирохлору из альбититов [4].

Таблица 4
Химический состав пирохлора, вес. %*

Компонент	1284, шоколадно-бурый	1302, темно-серый
SiO ₂	3,79	10,10
ΣTR ₂ O ₃	6,81	6,87
Nb ₂ O ₅	42,42	29,78
Ta ₂ O ₅	3,84	6,08
ZrO ₂	4,53	5,05
CaO	9,57	8,45
MgO	3,54	9,07
TiO ₂	0,20	0,27
Fe ₂ O ₃	14,91	8,32
Al ₂ O ₃	3,27	3,16
H ₂ O	1,30	1,31
П. п. п.	6,74	13,28
ThO ₂	0,67	0,48
Сумма	101,59	102,22
Nb/Ta	11,0	4,8

* Аналитик Т. Г. Корниенко.

Таблица 5
Результаты хроматографического анализа редких земель в пирохлоре (% ΣTR₂O₃)*

Образец	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu+Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1284	10,8	38,6	7,2	17,7	3,8	2,1	0,5	8,6	1,8	1,5	2,5	1,1	2,9	0,9
1302	16,2	45,5	9,5	21,4	3,5	1,4	0,2	1,6	—	—	—	—	—	—

* Аналитик Г. Д. Елисеева.

Как видно из приведенного обзора, минералогия ниобия и тантала в метасоматитах довольно разнообразна, что обусловлено разнообразием и интенсивностью постмагматических процессов: окварцевания,

альбитизации, грейзенизации, пегматито- и пневматолито-гидротермальной деятельности.

Характерна приуроченность определенных минеральных видов тантало-ниобатов к петрографическим разновидностям пород. Так, для апогранитов, гранит-порфиоров и кварцевых жил характерен колумбит. В грейзенизированных сиенитовых пегматитах и гематитокварцевых образованиях (жилах) наблюдались псевдоморфозы пирохлора по колумбиту. Для грейзенов характерен пирохлор.

Изученные тантало-ниобаты чутко реагируют на изменение физико-химических условий; отмечается неустойчивость колумбита при повышении щелочности, о чем свидетельствует наличие псевдоморфоз пирохлора с реликтами колумбита. В условиях грейзенового процесса (кислотная стадия) пирохлор несколько обогащается танталом и цериевыми землями, в то время как более подвижные в этих условиях ниобий и иттриевые земли входят в состав хагаталита.

Отмеченные особенности минералогии ниобия и тантала отражают условия формирования метасоматических пород Волыни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А. И., Горжевская С. А. и др. — Геология м-ний редких элементов, 10. Госгеолтехиздат, М., 1960.
2. Те же — Геохимия, 1958, 5, 486.
3. Кудрин В. С., Кудрина М. А., Шурига Т. Н. — Геология м-ний редких элементов, 25. «Недра», М., 1965.
4. Скоробогатова Н. В. — Геология м-ний редких элементов, 9(152). Госгеолтехиздат, 1961.
5. Хатунцева А. Я., Левковская Н. Ю. — В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах, 130. Изд-во АН УССР, К., 1960.
6. XRDC, 1959, Index to the x-Ray Powder Data File. Baltimore, 1959.

MINERALOGY OF THE ACCESSORY TANTALO-NIOBATES IN THE METASOMATITES FROM THE VOLYN AREA

N. A. BESPALKO, T. G. KORNIENKO, V. F. LUNKO,
G. D. ELISEEVA, L. N. EGOROVA

Summary

The investigated accessory tantalo-niobates showed a specific confinement of the minerals to the petrographic types of metasomatites. Columbite is typical of the metasomatites of apogranite rock association.

Pseudomorphous brown metamict pyrochlore occurs in alkaline syenite pegmatite. Grey crystalline pyrochlore is typical of greisens.

К КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЕ ГЛАУКОНИТА И СЕЛАДОНИТА

С. И. ШУМЕНКО

(Харьковский государственный университет им. А. М. Горького)

В настоящее время по вопросам классификации и номенклатуры минералов группы глауконита нет единой точки зрения. С 40-х годов в западной литературе широко распространилась концепция, согласно которой глауконит и селадонит, не отличаясь по среднему составу и свойствам, генетически различны: глауконит имеет осадочное происхождение, селадонит связан с кристаллическими породами, обычно эффузивами основного состава [13, 14, 15].

Такой подход к решению вопроса не может считаться удовлетворительным. Не говоря уже о противоречии принципам современной ми-

нералогической классификации, основанной на кристаллохимических данных, он может привести исследователя в тупик в том случае, если минерал переотложен (нередкое явление для глаукоцитов), и привести к дискуссиям, подобным возникшей в связи с обнаружением глаукоцита в элювии кристаллических пород [2, 4].

В отечественной литературе о классификации и номенклатуре минералов группы глаукоцита высказаны различные точки зрения. К. Н. Савич-Заблоцкий [10], как и К. Д. Глинка [1], считал, что селадонит и глаукоцит тождественны по химическому составу и свойствам. Е. К. Лазаренко [6], предлагая за термином *глаукоцит* оставить групповое название, считает селадонит железистым членом изоморфного ряда глаукоцитов, противоположным членом которого является богатый алюминием сколит. Судя по общей формуле $K(Fe^{3+}, Al)(Mg, Fe^{2+}) \times (OH)_2(Si_4O_{10})$, Лазаренко считает характерным для селадонита очень незначительное замещение кремнезема алюминием в тетраэдрических позициях. Однако некоторые анализы селадонита не укладываются в эту формулу. Так, например, эталонный селадонит, электронографически детально изученный В. Б. Звягиным [3], имел формулу $K_{0,8}(Mg_{0,7}Fe_{1,4})(Al_{0,4}Si_{3,6}O_{10})(OH)_2$. Близкое мнение о селадоните как железистой разновидности глаукоцита было высказано К. М. Малковой [7].

В противоположность Лазаренко и Малковой, Е. П. Соколова [11] считает, что глаукоцит и селадонит — самостоятельные минералы, причем последний является не железистым, а магниальным аналогом глаукоцита. Такой вывод можно было предвидеть, так как Соколова проанализировала довольно ограниченный материал, генетически связанный с основными породами.

В недавнем обзоре Фостер [13] учла 10 анализов селадонита и 19 — глаукоцита (выделенных по генетическому принципу), и хотя среднее содержание магния также оказалось для селадонита выше, а для алюминия в тетраэдрических позициях несколько ниже, чем для глаукоцита, крайние значения содержания этих элементов для обоих минералов практически не отличались. На основании этих данных Фостер еще раз подтвердила сходство обоих минералов по составу и конституции.

Это сходство становится еще более явным, если рассматривать селадониты, не связанные с базальтами. Так, селадонит из оксикератофиоров крымского Кара-Дага [5, 10] имеет следующую структурную формулу (в пересчете Лазаренко [6]): $(K_{0,54}Na_{0,50}Ca_{0,11})_{1,15}(Mg_{0,50}Fe_{0,15}^{2+}Fe_{1,46}^{3+}Mn_{0,07}Al_{0,07})_2 2,25(OH)_2(Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}) \cdot 0,68 H_2O$.

Для исследованного нами глаукоцита удельного веса $d \geq 2,85$ из маастрихтских глаукоцитовых песков района с. Крымского на северной окраине Донбасса характерна формула $(K_{0,78}Na_{0,04}Ca_{0,09})_{0,91}(Mg_{0,44}Fe_{0,13}^{2+}Fe_{1,20}^{3+}Al_{0,23})_2(O_{0,09}(OH)_{1,91})_2(Al_{0,34}Si_{3,66})_4O_{10} 1,99 H_2O$.

Еще более показательны глаукоциты, найденные недавно в ордовикских отложениях Иркутского амфитеатра [8]. Несмотря на то, что, по мнению авторов, часть магния и железа при эпигенезе замещена алюминием, содержание магния в этих глаукоцитах выше, чем во многих классических селадонитах. Структурная формула одного из иркутских глаукоцитов имеет, например, следующий вид: $\{K_{0,70}Na_{0,02}(H_2O)_{0,07}\}_{0,79}(Mg_{0,85}Fe_{0,26}^{0+}Fe_{0,73}^{3+}Al_{0,31})_2 2,14(OH)_2\{(Al_{0,35}Si_{3,65})_4O_{10}\}$.

Принимая во внимание изложенные фактические данные, полученные в основном за последние годы, можно прийти к выводу, аналогичному высказанному Лазаренко [6] и Малковой [7], о том, что селадонитом рационально называть железистый член группы глаукоцита. В связи с тем, что в термин *селадонит* разные авторы вкладывают различный смысл, было бы полезно и логично заменить его предложенным А. С. Поваренных [9] термином *ферриглаукоцит*. К сожалению, сила

традиции становится на этом пути почти непреодолимым препятствием. При такой трактовке рациональнее в целях унификации определить условную границу между собственно глауконитами и селадонитами. Предварительно в качестве такой границы можно предложить суммарное содержание железа в структурных формулах, равное 1,00, относя к селадонитам минералы, содержащие $\geq 1,00$ железа.

Как бы то ни было, но, признавая селадонит *индивидуальным кристаллохимически* минералом (или разновидностью), мы должны прийти к выводу, что он может быть генетически связан не только с кристаллическими породами, но и с породами осадочными, характеризуя определенные условия осадконакопления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка К. Д. Глауконит. СПб, 1896.
2. Дядченко М. Г., Хатунцева А. Я. — Записки ВМО, 85, 1, 1956.
3. Звягин Б. Б. — В кн.: Кристаллография, 2, 3, 1957.
4. Карякин Л. И., Логвиненко Н. В. — Записки ВМО, серия 2, 85, 3, 1956.
5. Квальвасер И. И. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 7, 1953.
6. Лазаренко Е. К. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4. Изд-во ЛГУ, Львов, 1956.
7. Малкова К. М. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 10, 1956.
8. Николаева И. В., Кляровский В. М. и др. — ДАН СССР, 185, 2, 1969.
9. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», К., 1966.
10. Савич-Заблоцкий К. Н. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 8, 1954.
11. Соколова Е. П. — Мин. сб. № 2, материалы ВСЕГЕИ, новая серия, 45, 1961.
12. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming Minerals, 3, London, 1962.
13. Foster M. D. — Geol. Survey Prof. Paper, 614 — F. Washington, 1969.
14. Hendricks S. B., Ross C. S. — Am. Mineralog., 26, 1941.
15. Millot G. Geologie des argiles. Paris, 1964.

ON CLASSIFICATION AND NOMENCLATURE OF GLAUCONITE AND CELADONITE

S. I. SHUMENKO

Summary

On the basis of the data obtained during recent years, it is rationally to call celadonite the iron variety of glauconite mineral group. Considering celadonite as a crystallochemical individual mineral the author comes to a conclusion on its presence not only in crystalline but also in sedimentary rocks.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ВДАВЛИВАНИЕМ

Н. Я. ОНИЩЕНКО

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАКТИЧЕСКИХ ГРАННЫХ УГЛОВ АЛМАЗНЫХ НАКОНЕЧНИКОВ

Влияние различных факторов, определяющих условия испытания на микротвердость вдавливанием, изучалось многими отечественными и зарубежными исследователями. Краткая сводка важнейших результатов этих работ дана в обзоре М. М. Хрушова [7]. В статье В. К. Григоровича [3] из того же сборника содержатся сведения о влиянии угла заострения наконечника на изменение числа твердости. Мы рассмотрим здесь не физическую сторону последнего явления, а влияния неучета отклонений

угла заострения наконечника на величину микротвердости. Причиной этого может быть не только то, что микротвердость обычно рассчитывается для наконечника идеальной формы (то же относится и к таблицам чисел твердости), в то время как используются реальные наконечники, с присущими каждому из них гранными углами (при известных истинных значениях углов в расчеты можно вносить соответствующие поправки), но и то, что сведения о величине гранных углов в аттестатах наконечников несколько неточны и недостаточны. Обусловлено это методом их контроля — по углам между противоположающимися *ребрами* квадратной алмазной пирамиды [1, 6], что приводит, как правило, к занижению их фактической величины*. Кроме того, и это не менее важно, ось пирамиды обычно всегда в той или иной степени не параллельна оси оправки (направлению вдавливания). Поэтому углы вдавливания граней** *наконечника* в испытуемый материал (а именно они важны для результата испытания) будут иными, чем углы ось—грань самой *пирамиды*, даже если последние измерены точно. Все это может приводить к искажению формы и размеров отпечатков, а в конечном счете — и получаемых чисел твердости, к разбросу их значений, полученных разными наконечниками даже с одинаковыми гранными углами, измеренными по принятому в настоящее время способу. Причем ни величину, ни характер этих искажений нельзя определить и учесть по данным, приведенным в аттестате пирамиды (средней величине угла между противоположными гранями или указанию «в пределах допуска»).

Поэтому для гранных наконечников *любой формы* более существенна величина угла грань — ось оправки, которую можно определить с помощью двукружного отражательного гониометра типа ГД-1 при юстировке наконечников по оси оправки. Последняя совпадает с юстировкой по нижней торцевой поверхности венчика оправки, ввиду их взаимной перпендикулярности. Этим будут определены (с точностью до $0^{\circ}01'$) углы каждой грани относительно оси оправки ($90^{\circ}-\varrho$). А разность долгот граней φ будет характеризовать фактическую форму наконечника в сечении, перпендикулярном направлению вдавливания (форму невозстановленного отпечатка). В паспорте же наконечника, кроме угла между противоположными гранями, определяемого как среднее из углов $90^{\circ}-\varrho$ для всех четырех граней стандартной пирамиды и используемого для вычисления твердости, желательно сообщить также конкретные значения углов грань — ось оправки и разность φ для смежных граней. Последнее особенно необходимо при использовании в выводах по испытаниям на микротвердость неравнодиагональности отпечатков, которая может быть связана не только со свойствами образца, но и с искажением формы наконечника.

Однако для такого контроля наконечников нижняя торцевая поверхность венчика их оправок должна быть *плоской, зеркальной* (у выпускаемых в настоящее время наконечников чистота ее не превышает 8 класса) и *перпендикулярной к оси оправки*. Крепление наконечников на гониометре, обеспечивающее строгое однообразие их положения (чем сводится к минимуму время на проведение юстировки) и исключающее выпадение их в процессе контроля, может быть осуществлено с помощью простейшего цангового устройства, устанавливаемого вместо кристаллоносца гониометра.

* Совпадения возможны лишь в идеальных случаях, когда линия пересечения плоскости, соединяющая противоположающиеся ребра, совпадает с линией пересечения биссекторов углов между противоположными гранями, что само по себе исключительно.

** Под которыми здесь подразумеваются углы между гранями и испытуемой поверхностью в плоскости, проходящей через направление вдавливания перпендикулярно биссектору угла между противоположными гранями.

КОНТРОЛЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЗМА НАГРУЖЕНИЯ ПРИБОРА ПМТ-3

При анализе возможных причин зависимости микротвердости от нагрузки возникло предположение, что с увеличением прогибания пластинчатых пружин, удерживающих шток механизма нагружения прибора ПМТ-3, возрастает их жесткость (уменьшается чувствительность), и поэтому вызываемое ими уменьшение нагрузки растет нелинейно*. А если так, то при больших отпечатках из-за этого кривые микротвердость — нагрузка располагаются несколько выше, чем должно быть.

С целью проверки этого нами разработана следующая методика. На грузовую площадку штока правильно отрегулированного механизма нагружения помещали груз, обеспечивающий предельное опускание штока. Это соответствует положению груза на нижнем кронштейне механизма нагружения, если образца под наконечником нет и арретир полностью освобожден. Минимальная нагрузка, при которой это происходило, составляла приблизительно 20,5 Г. Тубус микроскопа винтом микроподачи устанавливали в крайнее нижнее положение, затем винтом грубой навсдки тщательно фокусировали объектив на поверхность спайного скола монокристалла галита.

После этого образец подводили под наконечник. Но так как при этом вершина максимально опущенного наконечника находится ниже фокальной плоскости объектива, то, чтобы при подводе образца не задеть им за наконечник, тубус вместе с механизмом нагружения поднимали винтом микрометрической подачи, а затем, после поворота столика ПМТ-3, этим же винтом опускали его до соприкосновения наконечника с образцом, фиксируя этот момент визуально**. Сняв отсчет по барабану с ценой деления 2 мк при этом положении тубуса и сосчитав количество оборотов до верхнего упора, в первом приближении определяли расстояние между наконечником и поверхностью образца, когда тубус находится в крайнем верхнем положении. Для точного нахождения этого расстояния образец подводили под объектив, который фокусировали на поверхность образца вращением винта микроподачи до нижнего упора. При этом, если отпечатка не оказывалось, процесс его нанесения повторяли, для чего, подведя образец под наконечник, тубус винтом микроподачи устанавливали на несколько делений ниже, чем в предыдущем положении. Во избежание влияния люфта механизма микроподачи требуемое деление барабана против риски устанавливали, каждый раз вращая барабан *вблизи этого положения* в одном и том же направлении — против часовой стрелки.

Если отпечаток оказывался большим, тубус поднимали винтом микроподачи на несколько делений. Наиболее быстрый способ нахождения точного положения наконечника, когда на образце остается след***, заключается в грубом определении двух по возможности близких поло-

* Несложные расчеты на любом из примеров испытания микротвердости показывают, что при наличии линейной зависимости рост абсолютной величины уменьшения нагрузки при переходе от малых к большим значениям последней сопровождается уменьшением относительного его влияния. И это тем заметнее, чем тверже вещество, т. е. чем меньше отпечатки и чем с большими нагрузками они получены.

** Здесь описана простейшая примененная нами методика. Более быстро и точно, при наличии соответствующей аппаратуры и после замены алмазного наконечника и образца мегаллическими, это можно было бы сделать по методике, описанной Ю. П. Келоглу и М. К. Болога [5], хотя и для другой цели. Упростив ее, вместо осциллографа можно было бы использовать гальванометр или другой чувствительный электронизмерительный прибор.

*** В наших опытах диагональ отпечатка составляла приблизительно 0,35—3,5 мк.

жений (отсчетов по барабану), при одном из которых отпечаток есть, а при другом его нет.

В дальнейшем уточнение велось путем половинения этой «вилки» до тех пор, пока отпечаток либо то появлялся, то исчезал при одном и том же положении тубуса, либо разница в отсчетах по шкале барабана составляла 0,5 деления (1 мк).

Затем то же повторяли при нагрузках, меньших предельной (до 9Г включительно). Когда наконечник окажется выше фокальной плоскости объектива, для облегчения и ускорения данной проверки можно считать количество полных оборотов винта микроподачи тубуса микроскопа и от нижнего упора, зная число полных оборотов между упорами (24), и определяя количество оборотов до верхнего упора вычитанием из 24. Но точно совмещать требуемое деление барабана с риской всегда следует вышеупомянутым способом — вращением против часовой стрелки.

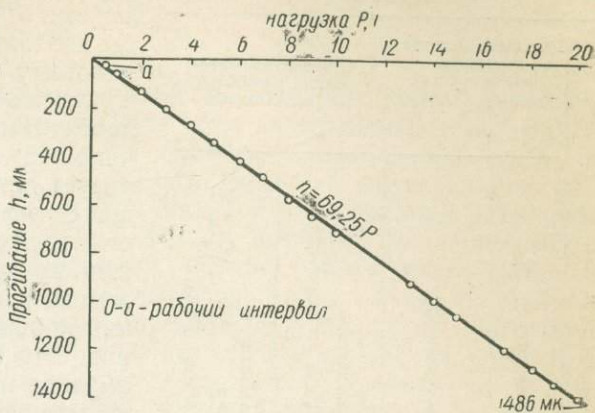


График зависимости величины опускания наконечника прибора ПМТ-3 от нагрузки.

По данным этих измерений нами построен график прогибания пластинчатых пружин (опускания наконечника) в функции нагрузки (см. рисунок). За нулевое здесь принято положение освобожденного ненагруженного наконечника относительно верхнего упора винта микроподачи тубуса микроскопа в момент касания образца. Величина опускания наконечника под нагрузками определена по разности соответствующих этим положениям расстояний его вершины от верхнего упора (с нагрузками и без нагрузки).

Так как при непредельных нагрузках наконечник оказывается свободно подвешенным на пластинчатых пружинах, для уменьшения его вибраций (особенно с малыми нагрузками [4], при опускании тубуса винтом микроподачи) наконечник предварительно арретировали и, после подведения под него образца, винтом микроподачи устанавливали тубус в требуемое положение. Лишь после этого шток механизма нагружения медленно и равномерно освобождали, а затем таким же образом арретировали с помощью специальной приставки, автоматизирующей процесс нагружения и снятия нагрузки. Приставка располагалась на отдельном столе и была связана с механизмом нагружения гибким тросиком, чем практически исключалась передача вибраций от нее к прибору. С этой же целью все измерения проводились в выходные дни, когда в помещении не было какого-либо движения, которое могло бы послужить источником сотрясений, а в процессе испытания к столу с прибором не прикасались [4].

Построенный по полученным данным (см. табл.) график зависимости опускания наконечника от нагрузки показывает ее приблизительно линейный характер и соответствие номинальной жесткости пружин подвески. Однако сравнение этих данных с рассчитанными по среднему удельному прогибанию (опусканию) * при всех использованных нами нагрузках (крайняя нижняя точка из расчетов исключена как получен-

* Характеризующему чувствительность прибора и являющемуся усредненным коэффициентом в уравнении прямой: $h = 69,25 P$, где h — величина прогибания, мк; P — нагрузка, Г.

ная путем экстраполяции), показывает наличие отклонений, хотя и редко выходящих за пределы ошибок измерений*, но, что более важно, имеющих систематический характер по знаку (см. рисунок и таблицу). А это может свидетельствовать лишь о непостоянстве удельного прогибания спаренных пластинчатых пружин механизма нагружения при разных нагрузках.

Таблица контроля чувствительности механизма нагружения прибора ПТМ-3

Нагрузка P, Γ	Разность величин опускания наконечника $(\Delta h = h_{n+1} - h_n), \text{мк}$		Отклонения измеренных разностей от рассчитанных	
	измеренная	рассчитанная*	фактические $(\Delta h_{\text{изм}} - \Delta h_{\text{расч}}), \text{мк}$	удельные $\left(\frac{\Delta h}{\Delta P_{\text{изм}}} - \frac{\Delta h}{\Delta P_{\text{расч}}}\right), \text{мк}/\Gamma$
0	36	34,62	+1,38	+2,76
0,5	36	34,63	+1,37	+2,74
1	73,5	69,25	+4,25	+4,25
2	71,5	69,25	+2,25	+2,25
3	72	69,25	+2,75	+2,75
4	71	69,25	+1,75	+1,75
5	72	69,25	+2,75	+2,75
6	70	69,25	+0,75	+0,75
7	68	69,25	-1,25	-1,25
8	68	69,25	-1,25	-1,25
9	68	69,25	-1,25	-1,25
10	207	207,75	-0,75	-0,25
13	69	69,25	-0,25	-0,25
14	67	69,25	-2,25	-2,25
15	132	138,50	-6,50	-3,25
17	69	69,25	-0,25	-0,25
18	68	69,25	-1,25	-1,25
19	67	69,25	-2,25	-2,25

* По среднему удельному опусканию

$\left(\frac{\Delta h}{\Delta P_{\text{ср}}} = \frac{\Sigma \Delta h}{\Sigma \Delta P} = 69,25 \text{ мк}/\Gamma\right)$ для использованных нагрузок.

прогибания пластинчатых пружин от нагрузки линейной (а удельное опускание наконечника испытанного нами прибора — равным $72 \pm \pm 2 \text{ мк}/\Gamma$).

Таким образом, хотя в целом предположение о возрастании жесткости пружин механизма нагружения при увеличении их прогибания можно считать подтвержденным, для проблемы зависимости микротвердости от нагрузки этот факт практического значения не имеет.

В заключение необходимо отметить, что первоначально [6] данная проверка входила в число выполняемых в процессе эксплуатации прибо-

* Точность определения величины прогибания не грубее $\pm 2 \text{ мк}$ (точность отсчетов по барабану $\pm 1 \text{ мк}$, максимальная разница в глубинах отпечатков — около $\pm 0,5 \text{ мк}$ и точность фокусировки на поверхность образца по мельчайшим пылинкам приблизительно $\pm 0,5 \text{ мк}$), а часто даже выше, о чем свидетельствуют данные последнего столбца таблицы.

Не вдаваясь в детали анализа вырисовывающейся зависимости, так как для этого эксперимент следовало бы повторить, повысив его точность, например применением упомянутой в сноске на стр. 132 методики, необходимо отметить, что величина 1486 мк (см. рисунок) характеризует для нашего прибора перемещение освобожденного наконечника от положения, когда он не нагружен, до крайнего нижнего его положения, когда груз ложится на нижний кронштейн механизма нагружения. Это бывает лишь тогда, когда образца под наконечником нет. При испытаниях же она всегда значительно меньше указанной. Поэтому из всего интервала перемещений освобожденного наконечника нас может интересовать лишь самый начальный его отрезок, соответствующий прогибанию заземленных в штоке концов пружин при максимальной измеримой величине отпечатка. Последняя, согласно технической характеристике прибора ПТМ-3, составляет 250 мк (а практически чаще всего испытания ведутся при отпечатках и того меньших — до $40-50 \text{ мк}$), чему, при правильно отрегулированном механизме нагружения, соответствует опускание наконечника около 36 мк .

Несомненно, для такого ничтожно малого перемещения наконечника (на рисунке оно обозначено Oa) можно считать зависимость

ра (возможно, несколько более часто, чем следовало бы). Однако в дальнейшем (в ГОСТ 12874—67 [2], заменившем «Методические указания...» [6]) она уже среди последних не значится, что вряд ли оправдано, если иметь в виду, что жесткость пружин механизмов нагружения разных экземпляров прибора может до некоторой степени различаться не только при их выпуске (работающему с прибором эти данные не сообщаются), но и изменяться в процессе эксплуатации, в разных условиях работы и хранения. Принятый же [2, 6] способ этой проверки не всем доступен из-за необходимости иметь горизонтальный микроскоп. К тому же сама эта система (микроскоп — ПМТ-3) может стать источником дополнительных ошибок вследствие ее нежесткости и полного отсутствия у вибрирующего наконечника хотя бы отчасти стабилизирующей его второй точки опоры — образца. Не этим ли объясняется тот факт, что даже для начального интервала опусканий наконечника в [2, 6] получена не вполне линейная зависимость величины опускания от нагрузки ([2, 6], соответственно, приложения 1 и 3 — таблицы и графики*), а ход кривой — обратный полученному нами (с увеличением прогибания жесткость пружин понижается, что уже совсем непонятно)?

Предложенный нами способ контроля чувствительности не требует дополнительного микроскопа и поэтому общедоступен, не уступает применяемому в точности измерений и точнее его в определении промежуточных величин опускания (по формуле среднего удельного опускания для выбранного интервала нагрузок, учитывая линейный характер зависимости, а не по графику, как в [2, 6]).

Описанный здесь способ определения прогибания пружин механизма нагружения (опускания наконечника) может быть использован не только для контроля за изменением жесткости, но и пластической деформации (провисания), возникающих в процессе эксплуатации прибора, — путем сравнения результатов нескольких последовательных проверок. Отметим также, что (в связи с линейной зависимостью) для этой цели вполне достаточно измерить опускания наконечника при нагрузке 1Γ и без нагрузки.

ВЫВОДЫ

1. Фактические граничные углы наконечников для испытания на микротвердость вдавливанием рекомендуется определять на двукружном стражательном гониометре при юстировке их по оси оправки.

2. С увеличением прогибания спаренных пластинчатых пружин механизма нагружения прибора ПМТ-3 до предельного жесткость их повышается незначительно, а для интервала перемещений наконечника, обычного при испытаниях, она практически не меняется.

3. Предложенный метод может быть использован для периодического контроля жесткости и величины провисания пружин в процессе эксплуатации прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беркович Е. С., Мякотных И. В. — Заводская лаборатория, 1949, 15, 12, 1496—1499.
2. ГОСТ 12874—67. Изд-во стандартов, М., 1967.
3. Григорович В. К. — В сб.: Методы испытания на микротвердость. Приборы. «Наука», М., 1965, 35—58.
4. Калей Г. Н. — Заводская лаборатория, 1967, 33, 2, 224—227.
5. Келоглу Ю. П., Болога М. К. — Уч. записки Кишиневского ун-та, 1960, 55 (физ.), 85—88.

* Величины нагрузок в таблице и на графике [6] указаны ошибочно. В действительности они в 10 раз больше.

6. Методические указания № 269 по поверке приборов типов ПМТ-2 и ПМТ-3, предназначенных для испытания на микротвердость. Изд-во стандартов, М., 1965.

7. Хрущов М. М. — В сб.: Методы испытания на микротвердость. Приборы. «Наука», М., 1965, 7—22.

SOME ASPECTS OF METHODS FOR MICROHARDNESS TEST BY INDENTATION

N. Ya. ONISHCHENKO

Summary

A modern and more perfect method is suggested for determination of actual facet angles of an indenter, that consists in their measurement by means of a two-circles reflective goniometer when the indenter is coaxial with a mandrel.

Some increase was established in rigidity of the springs of the apparatus ПМТ-3 loading mechanism connected with an increase in their sagging up to the limit one. But for the sagging interval during the microhardness measurements it is practically constant. The methods of the loading mechanism sensitivity control are described which may be also used for another control of the apparatus.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Л. Литвин, Л. Н. Егорова, В. Е. Тепикин. Структура и распределение Mg—Fe ²⁺ в роговой обманке из гнейсов р. Роси (Украинский щит)	3
А. Л. Литвин, Л. П. Никитина. Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма	8
Е. Г. Куковский, М. А. Пластинина. Вода в слоистых силикатах. III. Эволюция OH _n -групп в слоистых силикатах	14
И. Н. Пеньков, Э. А. Дунии-Барковская. Кристаллохимические позиции Pb и Си в структуре Bi ₂ S ₃ по данным ядерного квадрупольного резонанса	21
Н. П. Юшкин, Е. Б. Бушуева. Инфракрасные спектры минералов из групп вольфраматов, молибдатов и сложных окислов, содержащих вольфрам(молибден)-кислородные группировки	28
А. С. Поваренных, А. Д. Лебедева. Твердость некоторых редких минералов, определенная микровдавливанием, ч. 2	39
А. С. Поваренных, Г. Т. Продайвода. Взаимосвязь усредненных упругих констант породобразующих минералов с их внутренним строением	46
И. Н. Швец, В. А. Шапошников. К вопросу о взаимозависимости магнитных свойств, межатомных расстояний и энергии кристаллической решетки минералов	54
А. Н. Платонов, А. Н. Тарашан, В. П. Беличенко, А. С. Поваренных. Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах	61
Ю. А. Русько. О двойном эндотермическом пике на кривых ДТА диккита	72
А. Н. Тарашан, А. Н. Платонов. О линейчатых спектрах люминесценции природных кальцитов	77
Г. К. Еременко. Новая электронно-колебательная серия в спектре люминесценции природного алмаза	82
Ю. П. Мельник. Термодинамические свойства грюнерита	84
В. И. Каурковский, Т. Т. Романенко. Влияние кристаллической структуры на температуру диссоциации родохрита MnCO ₃	89
А. Н. Платонов, А. Н. Тарашан, А. С. Поваренных, Г. М. Захарова. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. I. Спектры оптического поглощения природных ортованадатов	92
Л. Д. Юрьев, Д. Д. Бойко. К минералогии сосуществующих пироксенов и оливинов габбровых пород	100
В. А. Курепин, А. Б. Фомин. Парагенезисы оливинов — ортопироксен и ортопироксен — клинопироксен в основных и ультраосновных породах Среднего Побужья	106
Н. Н. Крискович. Фаялит в гранитах Туюкского интрузива (центральная часть хребта Чаткал)	110
П. Д. Пятикоп. Микроструктура и минеральный состав образцов магнетитно-глиноземистой шпинели, синтезированной с избытком периклаза и добавкой хромитовой руды	115
В. П. Куц. Особенности распределения, морфология и состав аксессуарных апатитов из гранитов Приазовья	118
Н. А. Беспалько, Т. Г. Корниенко, В. Ф. Лунько, Г. Д. Елисеева, Л. Н. Егорова. Минералогия аксессуарных тантало-ниобатов в метасоматитах Волыни	122
С. И. Шуменко. К классификации и номенклатуре глауконита и селадонита	128
Н. Я. Онищенко. Некоторые вопросы техники и методики испытания на микротвердость с давливанием	130

CONTENTS

A. L. Litvin, L. N. Egorova, V. E. Tepikin. Structure and Mg—Fe ²⁺ Distribution in the Hornblende from Gneisses of the Ross River (UCSh)	8
A. L. Litvin, L. P. Nikitina. Unit Cell Dimensions and Some Aspects of Crystallochemistry of Hornblendes from the Amphibolite and Granulite Facies of Metamorphism	14
E. G. Kukovsky, M. A. Plastinina. Water in Layered Silicates. III. Evolution of OH _n -groups in Layered Silicates	20
I. N. Penkov, E. A. Dunin-Barkovskaya. Crystallochemical Positions of Pb and Cu in the Bi ₂ S ₃ Structure by the Data of Nuclear Quadrupole Resonance	27
N. P. Jushkin, E. B. Bushueva. Infrared Spectra of Minerals from the Groups of Tungstates, Molybdates and Complex Oxides Containing Tungsten (Molibdenum)-oxygen Groups	39
A. S. Povarennykh, A. D. Lebeleva. Hardness of Some Rare Minerals Determined by Microtesting	46
A. S. Povarennykh, G. T. Prodaivoda. Correlation of Averaged Elastic Constants of Rockforming Minerals with Their Internal Structure	54
I. N. Shvets, V. A. Shaposhnikov. On Interrelation of Magnetic Properties, Interatomic Distances and Lattice Energy of Minerals	61
A. N. Platonov, A. N. Tarashchan, V. P. Belichenko, A. S. Povarennykh. Spectroscopic Investigation of Sulphide Sulphur in Some Framework Aluminosilicates	72
Yu. A. Rusko. On the Double Endothermic Peak of Dickite DTA Curves	77
A. N. Tarashchan, A. N. Platonov. On Line Luminescent Spectra of Natural Calcites	82
G. K. Eryomenko. A New Electron-Vibrational Series in Luminescence Spectra of Natural Diamond	84
Yu. P. Mel'ik. Thermodynamical Properties of Grunerite	89
V. I. Kaurkovsky, T. T. Romanenko. Effect of the Crystalline Structure on the Dissociation Temperature of MnCO ₃ Rhodochroizite	92
A. N. Platonov, A. N. Tarashchan, A. S. Povarennykh, G. M. Zaharova. Optical Spectroscopy of Vanadium in Minerals. I. Optical Absorption Spectra of Natural Orthovanadates	100
L. D. Yuriev, D. D. Boiko. On Mineralogy of Coexisting Pyroxenes and Olivines in Gabbroic Rocks	106
V. A. Kurepin, A. B. Fomin. Olivine—Orthopyroxene and Orthopyroxene—Clinopyroxene Parageneses in Basic and Ultrabasic Rocks of the Middle Bug Area.	110
N. N. Kriskovich. Fayalite in the Granites from Tujuk Intrusive (Central Part of the Chatcal Mountain Range)	114
P. D. Pyatikop. Microstructure and Mineral Composition of Magnesia-Aluminiferous Spinel Specimens Synthesized with a Periclase Excess and of Chrome Ore Addition	118
V. P. Kuts. Distribution Peculiarities. Morphology and Composition of Accessory Apatites from the Priazov Granites	122
N. A. Bespal'ko, T. G. Kornienko, V. F. Lunko, G. D. Eliseeva, L. N. Egorova. Mineralogy of the Accessory Tantalum-Niobates in the Melasomatites from the Volyn Area	128
S. I. Shumenko. On Classification and Nomenclature of Glauconite and Celadonite	130
N. Ya. Onishchenko. Some Aspects of Methods for Microhardness Test by Indentation	136

УДК 548.736.633

Структура и распределение Mg—Fe²⁺ в роговой обманке из гнейсов р. Роси (Украинский щит). Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Тепикин В. Е. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 3—8.

Методом наименьших квадратов по 927 ненулевым отражениям $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$, $h0l$ произведено уточнение структуры роговой обманки из гнейсов р. Роси (амфиболитовая фация). Уточненные координаты Z атомов существенно отличаются от таковых, установленных ранее для тремолита, актинолита и роговых обманок из двухтерных синтезов Фурье электронной плотности на плоскость 001. Определение характера размещения катионов Mg и Fe по структурным позициям M_1 , M_2 и M_3 показало незначительную степень упорядоченности их в этих позициях, с некоторым преобладанием Mg над Fe в позиции M_2 и Fe над Mg в позициях M_1 и M_3 .

Достоверность опытов окончательно составила 10%.
Рис. 1, табл. 6, библиогр. 21.

УДК 549.643.25

Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. Литвин А. Л., Никитина Л. П. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 8—14.

Параметры элементарной ячейки кальциевых амфиболов зависят от состава и условий образования. Замещение Mg на Fe в количестве 10% увеличивает объем ячейки на $3,4 \text{ \AA}^3$. Вхождение одного AlVI в кристаллохимическую формулу уменьшает его на 3 \AA^3 . В то же время при одинаковом составе в отношении Mg, Fe и AlVI роговые обманки, образовавшиеся в условиях повышенных давлений, имеют меньший объем, чем таковые из фаций метаморфизма сравнительно низких давлений. Эту зависимость от P—T-условий пока можно выразить только качественно. Дальнейшая разработка данного вопроса позволит перейти к количественной оценке эффекта изменения объема от P и T и построить геологический барометр, основанный на кристаллоструктурных изменениях в данной группе минералов.

Рис. 4, библиогр. 9.

УДК 549.623.9 : 535.34

Вода в слоистых силикатах. III. Эволюция OH-групп в слоистых силикатах. Куковский Е. Г., Пластинина М. А. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 14—20.

Положение и эволюция OH-групп в силикатных слоях 2:1 исследованы ЯМР, ИК-спектроскопией и дифрактометрией. Показана подвижность протонов путем процесса делокализации (Фриппа и др.). Взаимосвязь этих водород-кислородных модификаций зависит от энергетического состояния каждой из них при различных обработках слоев.

Рис. 5, библиогр. 8.

УДК 549.354+548.32

Кристаллохимические позиции Pb и Si в структуре Bi_2S_3 по данным ядерного квадрупольного резонанса. Пеньков И. Н., Душин-Барковская Э. А. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 21—27.

С помощью техники ЯКР изучено распределение примесей Pb и Si в природных образцах висмутита, устарасита, линдстремита и айкинита. Полученные результаты интерпретированы в предположении, что атомы свинца: 1) изоморфно замещают атомы Bi в структуре Bi_2S_3 , 2) заселяют октаэдрические пустоты, смежные с асимметричными группами BiS_5 . При одновременном заселении тетраэдрических пустот атомами первый случай приводит к айкиниту, во втором — возникает устарасит, который классифицируется как самостоятельный минеральный вид, относящийся к классу Pb—Bi-сульфосолей.

Рис. 2, табл. 3, библиогр. 17.

УДК 549.761.51 : 549.51 : 535.34

Инфракрасные спектры минералов из групп вольфраматов, молибдатов и сложных окислов, содержащих вольфрам (молибден)-кислородные группировки. Юшкин Н. П., Бушуева Е. Б. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 28—39.

Исследованы ИК-спектры минералов, содержащих различные вольфрам (молибден)-кислородные группировки. По характеру спектров установлена форма этих группировок в различных минералах и выяснена относительная степень их искажения. Изучен характер изменения положений полос поглощения в изоморфных рядах шеелитовеллит, шеелит-штольцит, ферберит-гюбнерит. Сделан вывод о возможности использования ИК-спектров для диагностики, а также для суждений о генетических особенностях минералов.

Рис. 9, табл. 2, библиогр. 22.

УДК 549.0 : 539

Твердость некоторых редких минералов, определенная микровдавливанием, ч. 2. Поваренных А. С., Лебедева А. Д. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 39—46.

На отечественном микротвердомере ПМТ-3 определена твердость свыше 100 минералов, относящихся преимущественно к классам кислородных соединений (окислы, силикаты, фосфаты, сульфаты, карбонаты и др.), а также к сульфидам и галоидам. Для всех минералов вычислены средние значения твердости, которые пересчитаны на шкалу Мооса по формуле Хрущева [5].
Табл. 1, библиогр. 8.

УДК 549.1 : 620.1

Взаимосвязь усредненных упругих констант породообразующих минералов с их внутренним строением. Поваренных А. С., Продайвода Г. Т. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 46—54.

Рассмотрена взаимосвязь усредненных упругих модулей важнейших породообразующих минералов, главным образом силикатов, с кристаллохимическими факторами и плотностью упаковки анионов. Установлена зависимость величин модулей от валентности и координационного числа катионов, межатомных расстояний катион—кислород и плотности упаковки ионов кислорода. Величины модулей упругости возрастают с увеличением валентности и координационного числа катионов и с уменьшением межатомных расстояний. Модули упругости каркасных алюмосиликатов и кварца значительно ниже, чем у остальных, более плотноупакованных силикатов. Для изоструктурных минералов между величинами их модулей упругости и плотностью (ρ) обнаружена линейная зависимость.
Рис. 3, табл. 2, библиогр. 30.

УДК 549.51

К вопросу о взаимозависимости магнитных свойств, межатомных расстояний и энергии кристаллической решетки минералов. Швец И. Н., Шапошников В. А. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 54—61.

По результатам магнитных измерений и рентгеноструктурных анализов установлены взаимоотношения магнитной восприимчивости, межатомных расстояний и энергий кристаллических решеток простых и некоторых комплексных кристаллов.
Рис. 3, табл. 3, библиогр. 7.

УДК 549.652 : 535.661.4

Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Величенко В. П., Поваренных А. С. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 61—72.

Проведено детальное исследование спектров поглощения, люминесценции природных S-содержащих алюмосиликатов. Сделано заключение, что розовая и малиновая окраски гакманита и берилсодалита обусловлены F-центрами. Установлено, что фотохроматизм (тенебресценция) образцов связан с сульфидной серой, входящей в кристаллическую решетку в виде гантельного иона S_2^{2-} . Люминесценция S-содержащих алюмосиликатов связана с молекулярным ионом S_2^- .

Исследована природа зеленой, голубой и синей окраски лазуритов. На основании аналогии спектроскопических свойств природных лазуритов и термоокрашенных гакманитов сделан вывод, что одним из основных факторов, способствующих возникновению лазуритовой окраски, является температура образования минерала, которая контролирует соотношение S_2^{2-}/S^{2-} в его структуре.
Рис. 5, табл. 2, библиогр. 48.

УДК 549.623.95 : 53

О двойном эндотермическом пике на кривых ДТА диккита. Русько Ю. А. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 72—82.

Обсуждаются возможные причины, обуславливающие частично разрешенный двойной эндотермический эффект на кривых ДТА различных диккитов. На основании минералогического исследования диккита из Берегово, Закарпатской области, проявляющего аналогичный эффект на термограмме, автор полагает, что двойной эндозэффект вызван примесью каолинита. Его довольно трудно установить обычными методами в присутствии подавляющего количества диккита. Однако он может быть уверенно определен рентгенографическим методом в совокупности с образованием соляных межслоевых комплексов.
Рис. 6, библиогр. 8.

УДК 549.454.2 : 535.37

О линейчатых спектрах люминесценции природных кальцитов. Таращан А. Н., Платонов А. Н. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 77—82.

На спектрофотометрической установке с высокой разрешающей способностью изучены линейчатые спектры фотолюминесценции природных кальцитов. Установлено, что в качестве активатора в данном случае выступают три иона Dy^{3+} , Sm^{3+} и U^{6+} (в прокаленных образцах). Каждой спектральной линии приписаны электронные переходы в определенных редкоземельных ионах. Сделан вывод, что в природных кальцитах редкоземельные ионы входят только в двухвалентном состоянии, что подтверждается спектроскопическими исследованиями.

Рис. 2, табл. 1, библиогр. 9.

УДК 549.211+535.37

Новая электронно-колебательная серия в спектре люминесценции природного алмаза. Еременко Г. К. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 82—84.

В спектре фотолюминесценции мелких алмазов из песчаных отложений Украины описана новая электронно-колебательная серия с линией чисто электронного перехода 5750 Å. Приведена микроспектрофотометрическая кривая указанной серии, снятая при температуре образцов 77° К. Интерпретация колебательной структуры выполнена с учетом данных о фоновом спектре алмаза.

Рис. 1, табл. 1, библиогр. 8.

УДК 549.643.11:536.75.77

Термодинамические свойства грюнерита. Мельник Ю. П. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 84—89.

Приведен термодинамический расчет изобарно-изотермического потенциала образования (ΔZ^0_T) грюнерита для температур 298—1000° К, опирающийся на приближенную оценку энтропии ($S^0_{298} = 187,0 \pm 4$ э.с.) и на экспериментальное изучение поля его устойчивости (Шюрманн, 1967). Получены константы: $\Delta H^0_{298} = -2294,0$; $\Delta Z^0_{298} = -2141,0$; $\Delta Z^0_T = -2294,0 + 0,5136 \cdot T$ (в калл/моль, из элементов). Рассчитана Р—Т-кривая устойчивости грюнерита, проходящая при 650—670° С в условиях средних давлений (3—5 тыс. атм).

Рис. 2, табл. 2, библиогр. 19.

УДК 549.742.114:548.23

Влияние кристаллической структуры на температуру диссоциации родохрозита $MnCO_3$. Каурковский В. И., Романенко Т. Т. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 89—92.

Экспериментально методами термографии, кристаллооптики и химического анализа показано влияние кристаллической структуры родохрозитов на их температуру диссоциации.

Дана интерпретация переломов кривых ДТА родохрозитов; их природа объясняется различной кристаллической структурой родохрозитов, наличием в образце мелких и крупных кристаллов.

Сопоставлены полученные результаты и выводы с литературными данными.

Рис. 4, табл. 1, библиогр. 3.

УДК 549.752+549.1:53

Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. I. Спектры оптического поглощения природных ортованадатов. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Поваренных А. С., Захарова Г. М. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 92—100.

Получены оптические спектры поглощения ряда разноокрашенных образцов ванадинита, деклуазита и бракебушита. Интенсивная полоса поглощения в спектрах этих минералов, расположенная в близкой ультрафиолетовой области ($27\,000\text{--}29\,000\text{ см}^{-1}$), приписана переходу $t_1 \rightarrow e$ в тетраэдрическом комплексе VO_4^{3-} . Дополнительные полосы поглощения в видимой области спектра связаны с различиями в катионной части ортованадатов. Выделены полосы поглощения ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} . Полоса поглощения $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$ предположительно связывается с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow P^{2+}$.

Рис. 6, библиогр. 20.

УДК 549.642.2+549.621.14(477)

К минералогии сосуществующих пироксенов и оливинов габбровых пород. Юрьев Л. Д., Бойко Д. Д. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 100—106.

Изучены три пары изохимических сосуществующих минералов оливина и моноклинного пироксена из габбро-перидотита, оливинового габбро и габбро-лабрадорита Коростенского магматического плутона.

Приведены физические свойства, оптические константы, химический состав и дифракционные спектры минералов. Проведенные исследования показали, что пироксены относятся к структурному типу диопсида — геденбергита с некоторым отклонением по химическому составу в сторону авгита, оливины — к типу гортонолита—феррогортонолита.

Железистость сосуществующих минералов возрастает в направлении от основных пород к более кислым. Наблюдается постепенное возрастание коэффициента распределения магнезиальной и железистой составляющих по мере увеличения железистости пироксенов и оливинов.

Рис. 2, табл. 3, библиогр. 8.

УДК 549.552.321.5/6(477)

Парагенезисы оливин—ортопироксен и ортопироксен—клинопироксен в основных и ультраосновных породах Среднего Побужья. Курепин В. А., Фомин А. Б. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 106—110.

Распределение Fe и Mg между оливином и ортопироксеном в ультраосновных породах Побужья позволяет считать, что при формировании пород эти минералы находились в термодинамическом равновесии или были близки к нему. Содержание энстатит—ферросилитового компонента в клинопироксенах и распределение Fe и Mg в двухпироксеновом парагенезисе свидетельствуют о тех же температурных условиях минерального равновесия, которые характерны и для вмещающих метаморфических пород. Это — следствие метаморфизма основных, ультраосновных и вмещающих пород в одинаковых термодинамических условиях.

Рис. 2, табл. 2, библиогр. 22.

УДК 549.621.15:552.332.1(235.216)

Фаялит в гранитах Туевского интрузива (центральная часть хребта Чаткал). Крискович Н. Н. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 110—114.

Описана находка фаялита в гранитах Чаткальского хребта (Тянь-Шань). Кристаллохимическая формула минерала: $(\text{Fe}_{1,59}^{2+} + \text{Fe}_{0,07}^{3+} \text{Mn}_{0,25} \text{Mg}_{0,05} \text{Ca}_{0,01} \text{Zn}^{+}_{03})_2 \text{SiO}_4$. Фаялит замещен феррифаялитом (таласкитом), грюнеритом, арфведсонитом. В процессе распада феррифаялит превращается в агрегат гематита и кварца. На основании распределения TiO_2 в магнетитах ряда пород Туевского интрузива сделана попытка установить температуру кристаллизации гранитов и кварцево-фаялито-полевошпатовых образований. Отмечено большое сходство этого фаялита с аналогичным минералом из гранитов Чаркассарского интрузива и высказано предположение о генетическом родстве этих интрузивов.

Рис. 3, табл. 3, библиогр. 16.

УДК 549.742.114:548.23

Микроструктура и минеральный состав образцов магнезиально-глиноземистой шпинели, синтезированной с избытком периклаза и добавкой хромитовой руды. Пятикоп П. Д. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 115—118.

В образцах магнезиально-глиноземистой шпинели наблюдается под микроскопом свободный периклаз (шпинель синтезирована керамическим способом при 1700, 1750 и 1800°С). Хромшпинелид, вводимый в качестве добавки, сохраняется в процессе синтеза при температурах, не превышающих 1750°С.

Рис. 3, табл. 2, библиогр. 7.

УДК 549.752.322

Особенности распределения, морфология и состав акцессорных апатитов из гранитов Приазовья. Куц В. П. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 118—122.

Изучено распределение, морфология и химический состав акцессорных апатитов из гранитов приазовской части Украинского щита. Приведены общая характеристика гранитов Приазовья и их возрастные взаимоотношения.

Установлено, что апатит является характерным акцессорным минералом биотитовых, биотито-роговообманковых и аплито-пегматоидных гранитов и часто преобладает над остальными акцессорными минералами. В гранитах отдельных массивов распределен крайне неравномерно.

Морфология кристаллов апатитов из различных групп гранитов не очень различна, хотя и можно отметить некоторые своеобразные отличия.

Все изученные минералы принадлежат к фторapatитам с незначительным содержанием хлора и марганца. Акцессорных редкоземельных элементов в апатитах в среднем больше 1%; часто преобладают цериевые TR над иттриевыми.

Рис. 1, табл. 3, библиогр. 4.

УДК 549.752.322

Минералогия акцессорных танталониобитов в метасоматитах Волыни. Беспалько В. Ф., Корниенко Т. Г., Лунько В. Ф., Елисеева Г. Д., Егорова Л. Н. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 122—128.

Минеральные виды акцессорных тантало-ниобатов приурочены к петрографическим разностям метасоматитов. Для пород апогранитовой формации характерен колумбит, щелочные сиенитовые пегматиты содержат псевдоморфозы бурого метамиктного пирохлора по колумбиту. Для грейзенов характерен серый кристаллический пирохлор.

Приведены частичные и полные химические анализы минералов, состав редких земель, данные рентгеноструктурных исследований естественных и прокаленных образцов. Отмечено, что в условиях грейзенизации выносятся редкие земли иттриевой группы и ниобий.

Табл. 5, библиогр. 6.

УДК 549.6

К классификации и номенклатуре глауконита и селадонита. Шуменко С. И. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 128—130.

На основании данных, полученных в последние годы, селадонитом рационально называть железистую разновидность минералов группы глауконитов. Рассматривая селадонит как кристаллохимически индивидуальный минерал, автор приходит к выводу о его наличии не только в кристаллических, но и в осадочных породах.

Библиогр. 15.

УДК 620.178.152.341.4.05:658.562

Некоторые вопросы техники и методики испытания на микротвердость вдавливанием. Ошищенко Н. Я. — Конституция и свойства минералов, в. 5, «Наукова думка», К., 1971, с. 130—136.

Предложена новая, более совершенная методика прямого определения фактических углов вдавливания граней наконечника, заключающаяся в измерении их с помощью двукружного отражательного гониометра при юстировке наконечника по оси оправки.

Установлено некоторое повышение жесткости пружин механизма нагружения прибора ПМТ-3 при увеличении их прогибания до предельного. Однако для интервала прогибаний, достижимых при испытаниях на микротвердость, она практически постоянна. Описанная методика контроля жесткости пружин может быть использована также для других проверок прибора.

Рис. 1, табл. 1, библиогр. 7.

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» В 1971—1972 гг.
ВЫИДУТ В СВЕТ КНИГИ:**

Грязевой вулканизм и рудообразование. Язык русский. 30 л. 3 руб. 20 коп.

В книге освещена проблема изучения грязевых вулканов и связанной с ними рудоносности. Детально описаны грязевые вулканы и редкометалльные проявления, в частности ртутная, сурьмяная и мышьяковая минерализация. Рассматривая ископаемый грязевой вулканизм, авторы характеризуют ряд железорудных месторождений, открытых во вдавленных синклиналиях Керченского полуострова.

Конституция и свойства минералов. Вып. 6. Язык русский. 14 л. 1 руб. 50 коп.

В сборнике представлены статьи, освещающие результаты исследования природных минералов с помощью различных методов спектроскопии твердого тела — оптической, инфракрасной и мессбауэровской, ядерного магнитного резонанса, люминесценции. Рассматриваются структурные и химические особенности амфиболов, каолинита, монтмориллонита, сульфоарсенидов и других минералов. Приводятся результаты исследований магнитных свойств, микротвердости, окраски и люминесценции минералов различных классов. Изложенный материал дает представление об успехах в развитии новых методов исследования природных минералов.

Для своевременного получения этих книг просим сделать на них предварительный заказ. Предварительные заказы принимают все городские и сельские книжные магазины.

Для получения книг по почте заказы необходимо высылать любому магазину «Книга-почтой» или непосредственно книжному магазину издательства «Наукова думка» (Киев-1, ул. Кирова, 4).



1 руб. 29 коп.

5735

«НАУКОВА ДУМКА»