

А. Н. ПЛАТОНОВ, А. Н. ТАРАЩАН

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА*(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 27 I 1972)*

Окраска ряда минералов серии «свинцовых апатитов» — пироморфита, миметезита, ванадинита — всегда привлекает исследователей исключительным разнообразием цветных оттенков, варьирующих от бледно-желтых до густо-зеленых, ярко-желтых, оранжевых и ярко-красных. Химико-аналитическое изучение этих минералов (¹⁻⁴) позволило лишь установить связь желтых и оранжевых окрасок с содержанием хрома и мышьяка. Однако выводы о природе окраски минерала могут считаться достоверными только на основании исследования оптических спектров поглощения.

Ранее нами (⁵) были изучены спектры поглощения ванадинитов, на окраску которых существенное влияние оказывают видообразующие тетраэдрические комплексы VO_4^{3-} . Но некоторые полосы в спектрах ванадинитов не находили удовлетворительного объяснения с позиций теории молекулярных орбиталей для комплексов VO_4^{3-} и были предположительно приписаны переходам с переносом заряда типа $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Me}^{2+}$.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования оптических спектров поглощения ряда образцов пироморфитов, миметезитов и ванадинитов из отечественных и зарубежных месторождений*.

Серия «свинцовых апатитов» представляет собой системы твердых растворов $\text{Pb}[(\text{P}, \text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ с ограниченной в природных условиях смешиваемостью (⁶). Совершенный изоморфизм отмечается только между P и As: ряд пироморфит — миметезит (⁷); содержание V в этом ряду не превышает 5%. Соответственно в ванадинитах соотношение между V и As может достигать 1 : 1 (эндлихит); фосфор присутствует в ванадинитах в явно подчиненном количестве (до 3%).

Относительное содержание P, As и V в изученных нами образцах оценивалось по и.-к. спектрам поглощения, полученным на спектрофотометре UR-20. Таким образом, среди изученных образцов были выделены чистые пироморфиты, As-пироморфиты, P-миметезиты, P-ванадиниты. Все образцы содержали, по данным спектрального анализа, примесь Sr (от 0,05 до 2%) и незначительные количества Mn, Cu, Zn, Ca, Ti, Ag (0,0001–0,01%), Sn, Y, Yb (следы).

Спектры оптического поглощения снимались методом диффузного отражения в диапазоне $30\,000 - 7000\text{ см}^{-1}$. Наиболее характерные спектры изученных образцов приведены на рис. 1 и 2.

В оптических спектрах всех образцов выделяются две группы полос поглощения — интенсивные полосы в у.-ф- и прилегающей видимой областях спектра и группа более слабых узких линий в ближней и.-к. области. Относительная интенсивность этих групп полос зависит от состава образца. В чистых пироморфитах, не содержащих заметных примесей As и V, группа и.-к. полос соизмерима по интенсивности с полосами в у.-ф. области, в результате чего эти образцы обладают яркой зеленой или желтовато-зеленой окраской. С увеличением доли миметезитовой молекулы интенсив-

* Авторы искренне благодарны Г. П. Барсанову и М. Б. Чистяковой за любезно предоставленные образцы из коллекции Минералогического музея АН СССР.

ность полос $\sim 14\,000 - 12\,000\text{ см}^{-1}$ значительно снижается по сравнению с коротковолновыми полосами и образцы приобретают желтые тона окраски.

Аналогичная картина наблюдается в оптических спектрах ванадинитов (см. рис. 2). В образцах, содержащих некоторое количество Р или As, интенсивность полос в области $14\,000 - 12\,000\text{ см}^{-1}$ резко снижается при заметном увеличении интенсивности полосы $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$.

Из всех установленных в образцах элементов-примесей в количественном отношении только примесь Сг может рассматриваться в качестве хромофорного компонента.

Известно (⁸⁻¹⁰), что Сг в высших степенях окисления (Cr^{6+} и Cr^{5+}) образует тетраэдрические

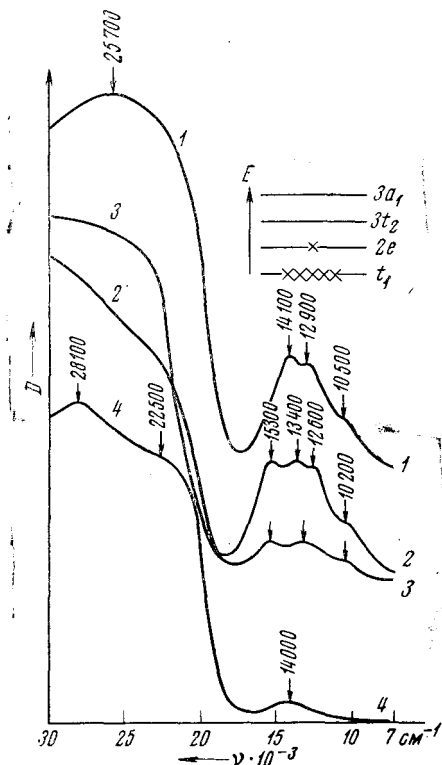


Рис. 1. Оптические спектры поглощения минералов ряда пироморфит — миметезит. 1 — пироморфит, 2, 3 — As-пироморфиты, 4 — Р-миметезит

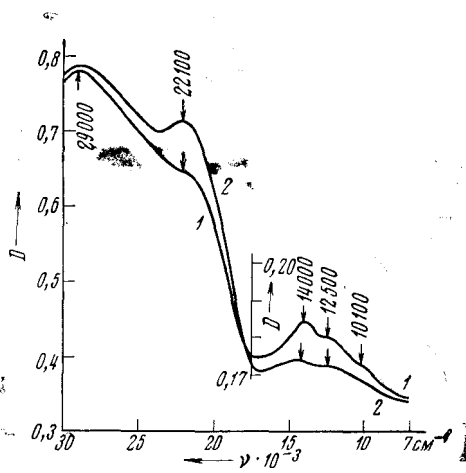
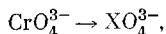


Рис. 2. Оптические спектры поглощения ванадинитов. 1 — ванадинит, 2 — Р-ванадинит

комплексы CrO_4^{2-} и CrO_4^{3-} , входящие в качестве видообразующих оксианионов в состав ряда соединений. Работами последних лет (^{11, 12}) установлена возможность вхождения оксианионов CrO_4^{3-} в решетки некоторых синтетических соединений со структурой апатита согласно схеме



где $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$.

Сопоставление оптических спектров поглощения изученных нами минералов (особенно пироморфитов) со спектрами синтетических структурных аналогов апатита, активированных пятивалентным хромом (зеленая окраска), показывает почти полную их идентичность.

Согласно теории кристаллохимического поля, основным состоянием иона Cr^{5+} (электронная конфигурация $3d^1$) в поле T_d -симметрии будет уровень ${}^2E: (t_1)^6(2e)^1$, первым возбужденным — 2T_2 -состояние (^{9, 10, 12}).

В соответствии со схемой молекулярных орбиталей Бальхаузена и Лира (¹³) оптические переходы могут осуществляться с основного состояния 2E на уровни возбужденного состояния 2T_2 ($t_1 \rightarrow 2e$, $t_1 \rightarrow 3t_2$ и $2e \rightarrow 3t_2$) (рис. 1). Расчеты показывают (¹⁰), что переходы $e \rightarrow t_2$ должны быть слабыми и по интенсивности сопоставимыми с $d - d$ -переходами, а переходы $t_1 \rightarrow e$ и $t_1 \rightarrow t_2$ должны иметь значительную интенсивность.

Отнесение полос поглощения, наблюдаемых в оптических спектрах пироморфитов, миметезитов и ванадинитов, к переходам в тетраэдрическом комплексе CrO_4^{3-} приведено в табл. 1.

Следует еще раз подчеркнуть одно обстоятельство, оказывающее существенное влияние на относительную интенсивность полос поглощения, а именно фазовый состав образца. Рассмотрение особенностей оптических спектров в образцах различного состава приводит к выводу о возможном искажении локальной симметрии комплексов CrO_4^{3-} , возникающее при изоморфных замещениях анионных группировок самих матриц.

Таблица 1

Переход	Энергия переходов, см ⁻¹					
	синтетич. апатиты (¹²)	пироморфит	As-пироморфит	P-миметезит	ванадинит	P-ванадинит
$t_1 \rightarrow t_2$ (² T ₂)	37000	33000	33000	33000	Поглощение	VO ₄ ³⁻
$\rightarrow$ (² T ₁)	28600		24000	28100	—	—
$t_1 \rightarrow e$ (² T ₂)	23800	25700	15300	22500	22100	22100
$\rightarrow$ (² T ₁)	14300	14100	13400	14000	14200	14000
$e \rightarrow t_2$ (² T ₂)	13300	12900	12600	—	—	12500
$\rightarrow$ (² T ₁)	—	10500	10200	—	—	10100

Хотя в структурах вышеуказанных минералов тетраэдры XO_4 не ассоциируют друг с другом, общие искажения структуры, связанные с вхождением отличающихся по размерам тетраэдров примесной фазы, несомненно сказываются на локальной симметрии всех структурных полиэдров, в том числе и тетраэдров, содержащих примесные атомы хрома. Понятно, что степень проявления такого процесса (его развития во всем объеме кристалла) при всех прочих равных условиях зависит от фазового состава образца*.

Отмеченное выше перераспределение интенсивности полос поглощения в оптических спектрах ряда пироморфит — миметезит можно объяснить с учетом тригонального искажения симметрии комплексов CrO_4^{3-} . При понижении симметрии кристаллического поля до тригональной (C_{3v} или D_3) основное состояние иона Cr^{3+} — 2E не меняется, а возбужденные уровни конфигурации 2T_2 , в частности $(t_1)^5(e)^2$, расщепляются на 2A_1 и 2E . В соответствии с правилами отбора переход ${}^2E \rightarrow {}^2E$: $(t_1)^5(e)^2$ является разрешенным и может наблюдаться при различных (произвольных) ориентировках кристалла, а переход ${}^2E \rightarrow {}^2A_1$: $(t_1)^5(e)^2$ — только при перпендикулярной ориентации электрического вектора (¹⁴). В случае разноориентированных мелких индивидов (порошков) будет отчетливо фиксироваться только первый переход в виде преобладающей по интенсивности полосы поглощения, в то время как интенсивность длинноволновых полос существенно понизится.

Следовательно, искажение симметрии комплексов CrO_4^{3-} приведет к изменению окраски промежуточных составов — от зеленой у чистых пироморфитов до желтой и оранжевой у As-пироморфитов. Только этим обстоятельством можно объяснить отмечавшуюся рядом авторов (^{2, 4}) зависимость окраски пироморфитов от содержания As и миметезитов от содержания P. В обоих случаях увеличение содержания примесных фаз (мышьяка в пироморфите и фосфата в миметезите) приводит к изменению окраски от зеленой через желтую до оранжевой. Понятно, что общая интенсивность окраски зависит прежде всего от концентрации примеси хрома.

* Не исключено, что такую же роль играют атомы Ca, Zn или Cu, замещающие атомы Pb в решетках пироморфита, миметезита и ванадинита.

С таких позиций легко также понять широкую гамму оттенков ванадинита (³), более красные тона которого являются результатом суммарного поглощения тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} и CrO_4^{3-} .

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. В ряде минералов (пироморфит, миметезит, ванадинит), образующихся преимущественно в зоне окисления, присутствует пентавалентный хром, входящий в кристаллическую решетку в виде тетраэдрического комплекса CrO_4^{3-} .

2. Изовалентное замещение $\text{CrO}_4^{3-} \rightarrow (\text{P}, \text{As}, \text{V})\text{O}_4^{3-}$ в структурах типа апатита представляет собой весьма наглядный пример энергетически выгодного изоморфизма, диктуемого структурным типом минерала-хозяина.

3. Окраска пироморфитов, миметезитов и, отчасти, ванадинитов обусловлена в основном электронными переходами в тетраэдрических комплексах CrO_4^{3-} . Изменение окраски промежуточных разностей связано с искажением локальной симметрии комплексов CrO_4^{3-} .

Не следует, вероятно, исключать возможности присутствия в этих минералах комплексов шестивалентного хрома CrO_4^{2-} , изоморфное вхождение которого может осуществляться при одновременном замещении хлора атомами кислорода. Примесь CrO_4^{2-} вызывает усиление желтых тонов окраски в соответствии с увеличением поглощения в коротковолновой области спектра (¹⁵).

Институт геохимии и физики минералов
Академии наук УССР
Киев

Поступило
24 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Краatz-Koschla u, L. Wöhler, *Tschermaks mineral. Mitt.*, **18**, 304 (1889).
² Е. Ф. Чирва, Пироморфит. Минералогия Союза, сер. А, в. 4, Изд. АН СССР, 1935.
³ Е. Ф. Чирва, Ванадинит. Минералогия Союза, сер. А, в. 7, Изд. АН СССР, 1936.
⁴ И. Н. Говоров, *Сообщ. Дальневосточн. фил. АН СССР*, в. 8, 31 (1955). ⁵ А. Н. Платонов и др., В сборн. Конституция и свойства минералов, в. 5, Киев, 1971.
⁶ A. G. Cockbain, *Mineral. Mag.*, **36**, 1171 (1968). ⁷ А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966. ⁸ M. Wolfberg, L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1962). ⁹ A. Carrington, D. Schonland, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 659. ¹⁰ A. Carrington, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 889. ¹¹ E. Banks, M. Greenblatt, S. Holt, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1431 (1968). ¹² D. A. Grisafe, F. A. Hummel, *J. Solid State Chem.*, **2**, 167 (1970). ¹³ C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Mol. Spectroscop.*, **2**, 342 (1958). ¹⁴ Р. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964. ¹⁵ J. A. Campbell, *Spectrochim. acta*, **21**, 1333 (1965).