

В. М. СЕРГЕЕВ, В. В. ДЕРГУНОВ, Л. Ф. ГАВРИКОВ,  
О. В. КОНОНОВ, Г. П. БАРСАНОВ

# О ГОЛУБОЙ ОКРАСКЕ КАЛЬЦИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 VIII 1973)

Кальциты голубого цвета иногда встречаются среди магнезиальных скарнов, связанных, как известно <sup>(1)</sup>, с наиболее ранним и высокотемпературным контактово-метаморфическим и метасоматическим преобразованием известняков в условиях относительно большой глубинности. Поэтому можно было бы предполагать, что голубая окраска кальцитов является своеобразным индикатором этих условий.

До последнего времени голубая окраска обсуждалась лишь в работах <sup>(2-4)</sup>, однако выводы различных исследователей противоречивы, а главное, в них не рассмотрен интересующий нас вопрос о связи окраски с условиями образования этого минерала.

Объектом настоящего исследования явилась голубая окраска кальцита из месторождения Слюдянки (Прибайкалье). Голубой кальцит образуется на контакте аплитовидных жил с мраморами. В непосредственном контакте с аплитами находится зона оранжево-желтого кальцита, следующая зона сложена голубым кальцитом, ее сменяет крупнокристаллический белый мрамор, переходящий далее в среднекристаллический. Мощность каждой зоны не постоянна, в наших образцах она составляла около 10 см.

Таблица 1

Примеси и цвет кальцита до и после прессования и рентгеновского облучения

До окраски	После окраски	Содержание примесей, %					
		Fe	Mn	Mg	Cu	Sr	S
Голубой (Слюдянка)	—	Нет *	Нет *	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	$2 \cdot 10^{-3}$
Бесцветный (Слюдянка)	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	$9 \cdot 10^{-3}$
Оранжево-желтый (Слюдянка)	—	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	$9,2 \cdot 10^{-2}$
Бесцветный (Сибирская платформа)	Фиолетово-розовый	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Бесцветный (Сибирская платформа)	Фиолетово-синий	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
Бесцветный (Сибирская платформа)	Голубой	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,2	—

Примечание. В случаях, отмеченных звездочкой, содержание  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  определялось методом э.п.р. Сера определялась химически, остальные элементы спектральным анализом.

Зерна голубого кальцита обычно двойникованы; двойниковые швы параллельны большой диагонали основного ромбоэдра; встречаются также двойники, параллельные пинакoiду. Для спектрофотометрических исследований были выбраны (с большим трудом) прозрачные спайные выколки.

Для выявления природы голубой окраски было проведено изучение также оптических спектров кальцитов с искусственной голубой окраской. Она была получена после рентгеновского облучения (медный анод, 35 кв,

12 ма, экспозиция 2 часа) предварительно спрессованных образцов с целью приближенного моделирования высоких нагрузок ( $50\text{--}150\text{ кг/см}^2$ ). При этом использовались образцы исландского шпата и кальцитов из разных месторождений, отличающиеся прежде всего содержанием примесей Mn и Fe, а также Mg, Cu, Sr и S (табл. 1).

Голубая окраска возникала лишь в образцах с незначительной примесью марганца и железа. По мере роста концентрации этих примесей голубая окраска сменялась синей, а затем фиолетовой с появлением в спектрах дополнительных полос поглощения (рис. 1) (о природе фиолетовой окраски речь пойдет в другой работе). Влияние концентраций остальных примесей на голубую окраску не установлено. Это прежде всего

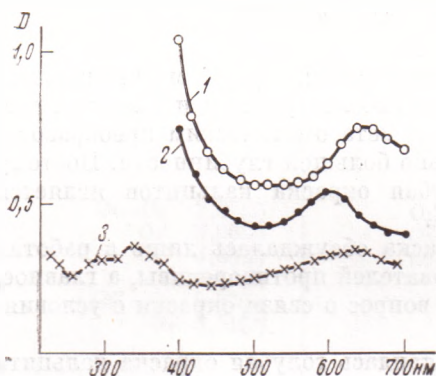


Рис. 1

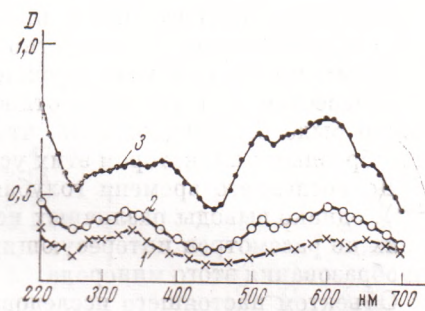


Рис. 2

Рис. 1. Дихроизм голубой окраски: 1 —  $E_{\perp c}$ , 2 —  $E_{\parallel c}$ , 3 — природный

Рис. 2. Спектры отражения (пересчитаны в оптическую плотность) спрессованных таблеток: 1 — не содержащий марганца и железа, 2 — концентрация Mn и Fe  $\sim 10^{-3}$  вес.%, 3 — концентрация марганца  $\sim 10^{-1}\%$ , железа —  $\sim 10^{-2}\%$

относится к примеси серы, так как обнаруженный в голубом кальците сигнал э.п.р. недостаточно обоснованно был приписан центрам  $\text{SO}_3^-$  (<sup>3</sup>). Величина сигнала уменьшалась при отжиге кристаллов параллельно с термообесцвечиванием голубой окраски. Величина  $g$ -фактора полосы поглощения составляла 2,0042 и не сильно отличалась от величины  $g$ -фактора  $\text{SO}_3^-$ -центров (<sup>5</sup>) в  $\text{KH}_2\text{NSO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2,004). В случае ионизации изоморфных анионов  $\text{SO}_3^{2-}$  появляющиеся  $\text{SO}_3^-$ -центры с двадцатью пятью валентными электронами, по классификации Уолта (<sup>6</sup>), относятся не к плоским  $D_{3h}$ , а к пирамидальной  $C_{3v}$  группе симметрии. Подобные центры, как показали исследования (<sup>7, 8</sup>), поглощают более коротковолновое излучение (<sup>5</sup>) и поэтому они ответственны скорее за оранжево-желтую окраску кальцита, отличающегося максимальным содержанием серы (табл. 1).

Спектры пропускания и отражения, пересчитанные на оптическую плоскость, записаны на спектрофотометре фирмы «Хитачи» (модель 139) (рис. 2).

В спектрах поглощения кальцита с естественной голубой окраской, снятых в поляризованном свете, кроме серии полос в у.-ф. области спектра, обнаружены изотропные 600 нм и анизотропная 650 нм полосы (рис. 1), которые и вызывают голубую окраску.

Полученные нами данные не согласуются с выводами предыдущих исследователей (<sup>2, 3</sup>). Голубая окраска не может быть связана с примесью ионов двух- и трехвалентного железа (<sup>2</sup>), поскольку это не может объяснить дихроизм полосы 650 нм.

Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что полосы поглощения в у.-ф. области спектра голубых кристаллов, в соответствии

с интерпретацией<sup>(9)</sup>, связаны с возбуждением электронных переходов в комплексном анионе, характеризующемся наличием заряженной вакансии кислорода, т. е. центра типа  $[(\text{CO}_2)\text{V}_{\text{O}_2}^{\cdot\cdot}]'$ . Что касается анизотропной полосы поглощения 650 нм, то она должна быть так или иначе связана с электронными переходами в анизотропном анионном комплексе. Здесь следует упомянуть, что аналогичная полоса была обнаружена в облученном кальците с примесью иттрия и приписана  $\text{CO}_3^{2-}$ -центрам с локальным ромбическим искажением тригонального кристаллического поля<sup>(7)</sup>. Можно полагать, что и в нашем случае анизотропные центры имеют ромбическое искажение, обусловленное, однако, не ассоциацией с примесью, а деформацией кристаллической структуры кальцита под влиянием давления. Природа этих деформаций не совсем ясна, но, возможно, они обусловлены локальным зарождением в структуре кальцита арагонитоподобных блоков, вдоль которых реализуется двойникование. С такой трактовкой хорошо согласуется интерпретация другой, изотропной полосы с  $\lambda_{\text{max}}=600$  нм, обусловленной поглощением в  $F$ -центрах, возникающих под нагрузкой и последующим облучением. Основанием для такой интерпретации является приложение эмпирического соотношения, выведенного Айви<sup>(10)</sup>, определения максимума полосы поглощения  $\lambda_{\text{max}}$   $F$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах, в частности, в каменной соли:

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{2c}{2,02 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{сек}}, \quad (1)$$

где  $a$  — параметр ячейки,  $c$  — скорость света  $2,02 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{сек}$  — постоянная.

Оправданием такого несколько произвольного приложения является то, что структура кальцита в некотором отношении подобна структуре каменной соли<sup>(11)</sup>. Если подставить в соотношение (1) величину ребра спайного ромбоэдра  $a$ , равную в кальците 6,37 Å, то получим  $\lambda_{\text{max}}=602,5$  нм, совпадающую с изотропной полосой.

Итак, голубая окраска кальцита из Слюдянки обусловлена присутствием в спектре поглощения двух полос: анизотропной 650 нм и изотропной 600 нм. За первую ответственны дырочные центры  $[\text{CO}_3^{2-}]'$  (или  $\text{CO}_3^-$ ) с локальным ромбическим искажением, за вторую — заряженные анионные вакансии  $[\text{V}_{\text{CO}_3}^{\cdot\cdot}]'$  —  $F$ -центры. Образование анионных вакансий связа-

но с возбуждением анионных групп  $(\text{CO}_3)^{2-}$  вдоль двойниковых швов в условиях динамической нагрузки и их делокализации к границам зерен при термической активации, связанной, в частности, с внедрением гранитоидных магм. Возможно, именно с таким способом вывода групп  $(\text{CO}_3)^{2-}$  из кристаллической решетки кальцита в межзерновое пространство связано известное<sup>(1)</sup> увеличение давления  $\text{CO}_2$  в мраморах с глубиной.

Предлагаемый механизм образования вакансий  $(\text{CO}_3)^{2-}$ -групп ( $F$ -центров) для данных конкретных условий (карбонатная среда, большая нагрузка, термическая активация) является наиболее вероятным, но он, по видимому, не является, естественно, единственно возможным.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Коржинский, Тр. Инст. геол. наук, в. 29, № 10 (1947). <sup>2</sup> A. Vendl, T. Mandy, Acta Mineral. — Petrogr., v. 11, 61 (1958). <sup>3</sup> М. И. Самойлович, Н. И. Андрусенко, ЖСХ, т. 8, № 6 (1967). <sup>4</sup> Н. А. Андрусенко, Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы, «Наука», 1970. <sup>5</sup> G. W. Chautry et al., Mol. Phys., v. 5, 233 (1962). <sup>6</sup> W. Walsh, J. Chem. Soc., 1953, p. 2301. <sup>7</sup> R. A. Serway, S. A. Marshall, J. Chem. Phys., v. 46, № 5 (1967). <sup>8</sup> В. М. Сергеев, О. В. Кононов, Г. П. Барсанов, Вестн. Московск. ун-в., Геология, т. 2 (1973). <sup>9</sup> В. М. Сергеев, Г. П. Барсанов и др., ДАН, т. 201, № 4 (1971). <sup>10</sup> H. F. Ivey, Phys. Rev., v. 72, 341 (1947). <sup>11</sup> У. Брегг, Г. Кларингбулл, Кристаллическая структура минералов, М., 1967.