

УДК 549.742.11.513.4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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⁽¹⁾, 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⁽²⁻⁴⁾, 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 | 1·10 ⁻⁴ | 1,0 | 2·10 ⁻³ |
| Бесцветный (Слюдянка) | — | 1·10 ⁻³ | 1·10 ⁻³ | 1,0 | 1·10 ⁻⁴ | 1,0 | 9·10 ⁻³ |
| Оранжево-желтый (Слюдянка) | — | 1·10 ⁻² | 1·10 ⁻³ | 1,0 | 1·10 ⁻⁴ | 1,0 | 9,2·10 ⁻² |
| Бесцветный (Сибир- ская платформа) | Фиолетово- розовый | 3,8·10 ⁻² | 3·10 ⁻³ | 1,0 | 1·10 ⁻⁴ | — | — |
| Бесцветный (Сибир- ская платформа) | Фиолетово- синий | 1·10 ⁻³ | 1·10 ⁻² | 1·10 ⁻² | 1·10 ⁻³ | — | — |
| Бесцветный (Сибир- ская платформа) | Голубой | 1·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻² | 3·10 ⁻¹ | 4·10 ⁻⁴ | 0,2 | — |

П р и м е ч а н и е. В случаях, отмеченных звездочкой, содержание Fe³⁺ и Mn²⁺ определялось методом э.п.р. Сера определялась химически, остальные элементы спектральным анализом.

Зерна голубого кальцита обычно сдвойникованы; двойниковые швы параллельны большой диагонали основного ромбоэдра; встречаются также двойники, параллельные пинакоиду. 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 ($50-150 \text{ кг}/\text{см}^2$). При этом использовались образцы исландского шпата и кальцита 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

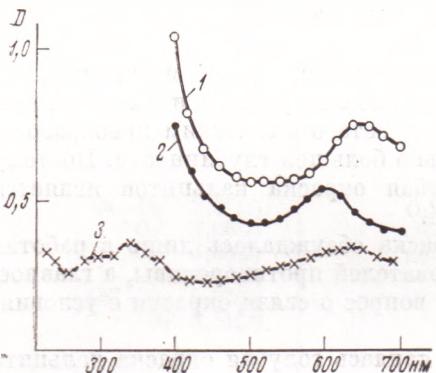


Рис. 1

Рис. 1. Диахроизм 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 $n \cdot 10^{-1}$ %, железа — $n \cdot 10^{-2}$ %

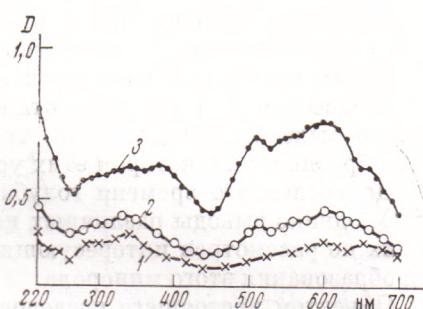


Рис. 2

относится к примеси серы, так как обнаруженный в голубом кальците сигнал э.п.р. недостаточно обоснованно был приписан центрам SO_3^- (3). 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 SO_3^- -центров (5) в KH_2NSO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,004). В случае ионизации изоморфных анионов SO_3^{2-} появляющиеся SO_3^- -центры с двадцатью пятью валентными электронами, по классификации Уолта (6), относятся не к плоским D_{3h} , а к пирамидальной C_{3v} группе симметрии. Подобные центры, как показали исследования (7, 8), поглощают более коротковолновое излучение (5) 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 (2, 3). Голубая окраска не может быть связана с примесью ионов двух- и трехвалентного железа (2), поскольку это не может объяснить диахроизм полосы 650 нм.

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

с интерпретацией ⁽⁹⁾, связаны с возбуждением электронных переходов в комплексном анионе, характеризующемся наличием заряженной вакансии кислорода, т. е. центра типа $[(CO_2)V_{O^{2-}}]'$. 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 CO_3^{2-} -централ с локальным ромбическимискажением тригонального кристаллического поля ⁽⁷⁾. Можно полагать, что и в нашем случае анизотропные центры имеют ромбическоеискажение, 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 $\lambda_{max}=600$ нм, обусловленной поглощением в F-центрах, возникающих под нагрузкой и последующим облучением. Основанием для такой интерпретации является приложение эмпирического соотношения, выведенного Айви ⁽¹⁰⁾, определения максимума полосы поглощения λ_{max} F-центров в щелочно-галоидных кристаллах, в частности, в каменной соли:

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

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 ⁽¹¹⁾. Если подставить в соотношение (1) величину ребра спайного ромбоэдра a , равную в кальците 6,37 Å, то получим $\lambda_{max}=602,5$ 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 $[CO_3^{2-}]'$ (или CO_3^{2-}) с локальным ромбическимискажением, за вторую — заряженные анионные вакансии $[V_{CO_3}^{2-}]'$ — F-центры. Образование анионных вакансий связано с возбуждением анионных групп $(CO_3)^{2-}$ вдоль двойниковых швов в условиях динамической нагрузки и их делокализации к границам зерен при термической активации, связанной, в частности, с внедрением гранитоидныхмагм. Возможно, именно с таким способом вывода групп $(CO_3)^{2-}$ из кристаллической решетки кальцита в межзерновое пространство связано известное ⁽¹⁾ увеличение давления CO_2 в мраморах с глубиной.

Предлагаемый механизм образования вакансий $(CO_3)^{2-}$ -групп (F-центров) для данных конкретных условий (карбонатная среда, большая нагрузка, термическая активация) является наиболее вероятным, но он, по-видимому, не является, естественно, единственным возможным.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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