

М. Д. КАПИТОНОВ, В. М. СЕРГЕЕВ

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ, ПРИРОДА ОКРАСКИ И ГЕНЕЗИС КАЛЬЦИТА ИЗ ТЕТЮХЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 16 XI 1973)

Исследован кристалл кальцита (рис. 1) из месторождения Верхнего в Тетюхинском рудном поле (хранится в Музее землеведения Московского университета). Размер его $33 \times 28 \times 33$ см. Окраска розовая.

Определению индексов всех граней кристалла препятствует его большая величина и шероховатость поверхностей некоторых из них (второстепенных по значению). При помощи прикладного гониометра и на основании хорошо выраженной спайности установлено, что габитусные грани кристалла представлены основным ромбоэдром ($10\bar{1}1$). Присутствуют грани тупого ромбоэдра ($\bar{1}012$) и незначительно развиты грани скаленоэдров.

Свободный рост кристалла подтверждается отсутствием характерных для метакристаллов включений незамещенных компонентов вмещающих руд и пород, блестящими поверхностями граней и искажением формы. Последняя выражается в недостаточном и несовершенном развитии двух смежных секторов граней ромбоэдра и соответствующих им ребер, формировавшихся позднее других в процессе регенерации скола. Поверхность кристалла здесь искривлена и образвана, помимо габитусных граней, серией второстепенных. Одно ребро сглажено. Этим, подвергшимся искажению, участком кристалл был прикреплен к стенке полости, когда развивался в составе друзового агрегата ромбоэдрического кальцита. В этот период росли преимущественно сектора граней, обращенных внутрь полости и омываемых раствором. Будучи уже достаточно большим, кристалл обломился, и рост его продолжается на дне камеры в положении, обеспечивающем регенерацию скола. Процесс регенерации протекал быстро, но, вероятно, в физико-химически неблагоприятных условиях и поэтому сопровождался расщеплением формировавшегося участка кристалла. Один отделившийся блок разросся в эффектный субиндивид; в связи с этим морфология кристалла значительно усложнилась. Шов на границе скола и регенерации кристалла, а также возникшие при его расщеплении и позднее регенери-

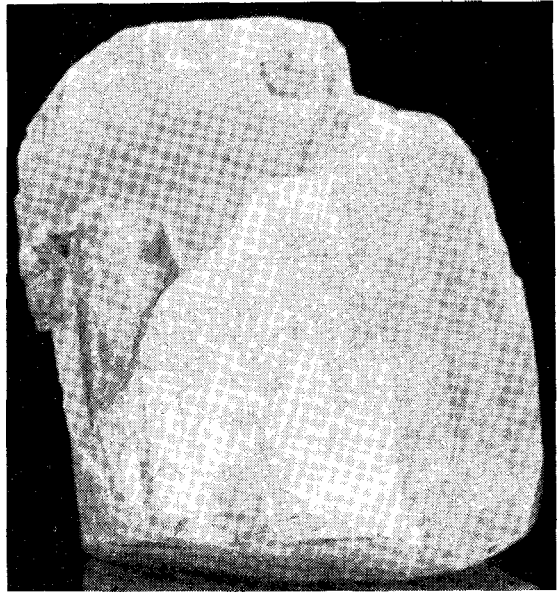


Рис. 1. Внешний вид изученного кристалла

Рис. 1. Внешний вид изученного кристалла

рованные трещины хорошо прослеживаются по отложению в них сопутствующих позднейших минералов, образованию ограненных щелей и другой формы заглаблений.

Интенсивность розовой окраски в кристалле слабее к поверхности, однако это изменение не контролируется зонами роста, а является «выцветанием» под многолетним воздействием солнечного света. Наиболее проявленные и выдержанные трещины спайности резко отграничивают бледноокрашенные внешние участки кристалла от интенсивнее окрашенных внутренних.

При возбуждении у.-ф. светом (300—370 нм) у кальцита появляется оранжево-розовая люминесценция, заметно более слабая в бледноокрашенных (выцветших) участках.

В природе существует два типа розовой окраски кальцита: 1) золотисто-розовая, переходящая к коричнево-красной, почти черной в более интенсивно окрашенных кристаллах; 2) чисто розовая. Первый тип окраски, проявляется в кристаллах с примесью Pb (⁶⁻⁸), второй наблюдается в кальцитах, богатых Mn (табл. 1).

Спектры поглощения розового кальцита Тетюхе характеризуются наличием широких полос с максимумом 530 и 560 нм и узких малоинтенсивных полос с максимумом 430; 399 и 397 нм (особо хорошо проявлены две последние). Нет сомнения в том, что узкие полосы поглощения связаны с ⁶A₁(S) → ⁴G(T_{1g}), → ⁴G(A_{1g}), ⁶A₁(S) → ⁴G(E_g)-переходами электронов на подуровнях двухвалентных ионов Mn. (В дальнейшем спектры поглощения, связанные с примесью Mn²⁺ в кальците, будут уточнены и опубликованы. Предварительно заметим, что указанные переходы электронов в кальците имеют большую энергию, чем в родохозите (⁴).

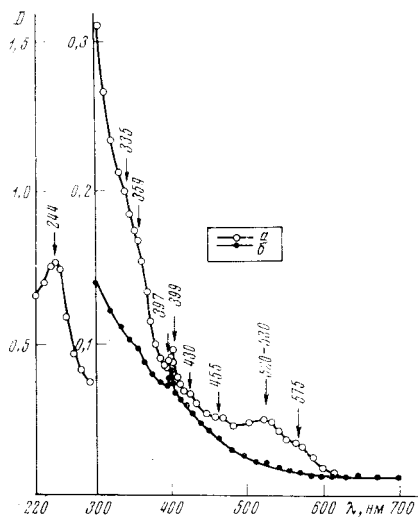


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла до (а) и после (б) прогрева при 500°

мом 530 и 560 нм и узких малоинтенсивных полос с максимумом 430; 399 и 397 нм (особо хорошо проявлены две последние). Нет сомнения в том, что узкие полосы поглощения связаны с ⁶A₁(S) → ⁴G(T_{1g}), → ⁴G(A_{1g}), ⁶A₁(S) → ⁴G(E_g)-переходами электронов на подуровнях двухвалентных ионов Mn. (В дальнейшем спектры поглощения, связанные с примесью Mn²⁺ в кальците, будут уточнены и опубликованы. Предварительно заметим, что указанные переходы электронов в кальците имеют большую энергию, чем в родохозите (⁴).

Таблица 1

Состав и концентрация примесей в кальцитах (данные спектрального анализа)

Месторождение	Окраска	Содержание примесей, вес. %			
		Mn ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺
Верхнее (Тетюхе)	Чисто-розовая	1,0	1,0	Нет	0,01
Майдантал (КазССР)	Золотисто-розовая	Нет	0,0001	0,5—0,7	0,3

Примечание. При отжиге оба типа кальцита обесцвечиваются.

Полосы поглощения 530 и 560 нм ответственны за розовую окраску исследованного кальцита Тетюхе. Его термообработка приводит к исчезновению широких полос поглощения (рис. 2, б) и показывает электронно-дырочную природу центров окраски, возникновение которых, вероятно, связано с естественным жестким излучением.

Аналогичная широкая полоса поглощения, в области 500—520 нм, была обнаружена и в золотисто-розовом кальците. Она связана (⁸) с осуществ-

лением электронных переходов в центре CO_3^{3-} , имеющем ромбическое искажение тригонального кристаллического поля. Это искажение вносит изоморфным замещением ионов Са ионами Рb с большим ионным радиусом. Облучение кристаллов ионизирующей радиацией приводит к процессу ионизации двухвалентного Рb, а освободившийся электрон захватывается CO_3^{2-} -группами, находящимися в элементе структуры с ромбическим искажением.

Вероятно, чисто розовая окраска и полосы поглощения 530 и 560 нм связаны с CO_3^{2-} -группами, находящимися в элементе структуры с симметрией, отличной от тригональной.

Можно предположить, что дефект замещения ионов Са ионами Mn и Fe приводит к появлению локальных внутренних напряжений, искажающих истинное кристаллическое поле, и образованию в таких местах уровней захвата.

Кроме CO_3^{2-} -групп, электронными уровнями захвата могут являться кислородные вакансии. В работе (7) показано, что кислородные вакансии, захватившие электроны CO_2^- , поглощают в у.-ф. области.

Смещение полосы поглощения CO_3^{2-} -центров от 485 нм в золотисто-розовом до 560 нм в чисто розовом кальците можно объяснить рассматривая молекулярные орбитали комплекса AB_3 с 25 валентными электронами. Как показал Уолш (11), свободными орбиталями в таком комплексе являются орбитали $a_{1s} - \bar{a}_2''$ или \bar{a}_1' , энергии которых сильно зависят от угла (В—А—В)-связи. Если предположить, что размеры и заряд замещающих катионы ионов влияют на угол (В—А—В)-связи (с различной силой оттягивая ионы кислорода на себя или поджимая к центру, тем самым изменяя угол (В—А—В)-связи), то становится понятным изменение энергии перехода или максимумов полосы поглощения в золотисто- и чисто-розовом кальците.

При наличии ионов Mn, экранирующих область с g -фактором 1,990—2,030, трудно определить электронно-дырочные центры методом э.п.р. Экспериментальная трудность существует и для определения примеси ионов трехвалентного Mn, стабилизаторов CO_3^{3-} -центров в чисто розовом кальците, электронные переходы которого перекрывают область от нулевого до высоких полей. Однако в нашем кристалле этим методом была обнаружена примесь трехвалентного Fe.

Таким образом, возможность образования трехвалентного Mn не исключена. Трехвалентные ионы Mn и Fe будут стабилизировать заряд CO_3^{3-} -центров, ответственных за розовую окраску кристаллов кальцита из месторождений Тетюхе.

По Ермакову (1), изучавшему минералы Тетюхе, кристаллы с габитусными граями основного спайного ромбоэдра (1011) кристаллизовались в значительном интервале температур, 265—170°. Радкевич (2) показала, что подобные кристаллы росли в «позднюю сульфидную» стадию минерализации тех же месторождений, которую она ею ограничивает несколько более узким интервалом, 250—138°.

По нашим данным, формирование исследованного кристалла происходило в ту же стадию, но закончилось в следующую «позднегидротермальную», которая, по Радкевич и Ермакову, на месторождении протекала при температурах 125—50°. Анализ сопутствующей кристаллу минерализации говорит о длительном развитии кристалла, что согласуется с его морфологией.

В ассоциации с кальцитом представлены относящиеся к позднегидротермальной стадии мелкозернистый и короткопризматический дипирамидальный кварц, поздний мелкокристаллический ильваит, агрегаты апофиллита и марказита. По данным Ермакова, кристаллизация этих минералов заканчивалась примерно при следующих температурах: кварц 90°, ильваит 60°, апофиллит 50—40°. Корочки мелкокристаллического апофиллита и марказита отложены после формирования кристалла кальцита, так как

легко снимаются с поверхности его граней. Агрегаты кварца и ильванта развивались главным образом в трещинах расщепления кристалла кальцита и наблюдаются в зоне его граней. Всюду видно, что ранние ассоциации данных минералов кристаллизовались одновременно с кальцитом внешних зон кристалла. Об этом свидетельствует захват наиболее поздно кристаллизовавшимся кальцитом агрегатов кварца и ильванта как в трещинах расщепления в процессе их регенерации, так и во внешних зонах дораствовавших граней кристалла.

Появление на кристалле граней тупого ромбоэдра и скалепоздров, характерных для низкотемпературных кальцитов «позднегидротермальной» стадии косвенно также подтверждает продолжение его кристаллизации в эту стадию.

Весьма вероятно, что кристалл обломился в момент появления тех тектонических подвижек, с которыми связано окончание «поздней сульфидной» стадии и начало «позднегидротермальной».

На месторождениях Тетюхе известна серия генераций кальцита, как предшествовавших описанному нами кристаллу, так и более поздних — холодноводных (²). При некоторых, чисто местных особенностях наблюдаемая на месторождениях эволюция форм кальцита от высокотемпературных к холодноводным в основном имеет сходство с описанным для других районов и месторождений. Подобную смену форм кальцита объясняют исследователи изменениями температуры и соответственно концентрации растворов, что сопровождалось изменениями в скорости роста граней, отличающихся ретикулярной плотностью.

Химические анализы показывают значительные содержания в кальцитах Тетюхе марганца. Это объясняет распространение у них во всех генерациях (особенно в последних) розовой окраски, связанной с ионами марганца — донорами электронов для центров окраски CO_3^{3-} . На месторождениях Тетюхе существенные количества марганца фиксируются и в большинстве других минералов, в том числе и тех, из которых он выносятся растворами, обеспечившими минерализацию полостей и кристаллизацию в них кальцитов различных генераций.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Ермаков, Исследование минералообразующих растворов, Харьков, 1950.
² М. О. Клия, Вестник Моск. унив., И 3 (1951). ³ И. Костов, Минералогия, М., 1971.
⁴ У. Медлин, Сб. Физика минералов, ред. А. С. Марфунипа, М., 1971. ⁵ Е. А. Радкевич, Тр. ИГЕМ, в. 34, М., 1960. ⁶ Х. К. Сарсембаева, Исследование природы окраски и люминесцентных свойств кристаллов оптического кальцита. Канд. дисс., М.—Алма-Ата, 1964. ⁷ В. М. Сергеев, Г. П. Барсанов и др., ДАН, т. 201, № 4 (1971). ⁸ В. М. Сергеев, Г. П. Барсанов, О. В. Кононов, Вестн. Московск. унив., Геология, № 2 (1973).
⁹ М. Н. Шкабара, Зап. Инст. геол. при Харьк. унив., т. 8, 1940. ¹⁰ G. Kalb, Zbl. Mineral., Geol., Paleontol., Abt. A, № 10 (1928). ¹¹ A. D. Walsh, Chem. Soc., Part V, 2301 (1953).