

В. М. СЕРГЕЕВ, М. Е. РАМЕНСКАЯ

О ЖЕЛТЫХ КРИСТАЛЛАХ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА, ЧЕРНЕЮЩИХ ПРИ ОТЖИГЕ

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

Известно два типа желтых кристаллов исландского шпата Сибирской платформы: при отжиге одни окрашенные кристаллы выцветают, другие чернеют (¹⁻⁶). Чернеющая при отжиге окраска характерна для кристаллов из месторождений лавового поля траппов. Окрашенные зоны располагаются в пирамидах роста всех простых форм этих месторождений, кроме основного ромбоэдра $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, причем наиболее развиты такие зоны в пирамидах роста отрицательных ромбоэдров $\langle 01\bar{1}1 \rangle$. Под люминоскопом ($\lambda_{\max} = 365$ нм) в окрашенных участках наблюдаются густо расположенные зоны роста, ярко люминесцирующие желтым цветом различных оттенков (⁵). Люминесцирующие и нелюминесцирующие зоны роста имеют различные показатели преломления и поэтому окрашенные участки также свилеваты. Распределение почернения, вызванного отжигом, в точности совпадает с распределением желтой люминесценции. Под электронным микроскопом (рис. 1) участки почернения распадаются на вытянутые в цепочки вдоль направления спайности неправильные тела, напоминающие жидкие включения или капли росы. Их размеры не превышают $4 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ см. Следов растрескивания не наблюдается. Последнее, по-видимому, свидетельствует о твердом состоянии посторонней фазы в условиях опыта.

Для выявления природы окраски и почернения были сняты спектры поглощения и люминесценции чернеющей части кристалла до и после отжига, а для сравнения получены аналогичные спектры и для бесцветной части. Помимо этого сделан спектральный анализ соответствующих образцов, а также изучена температурная зависимость электропроводности для темнеющей и бесцветной частей кристалла. Кривая поглощения чернеющего кристалла до отжига (рис. 2) имеет равномерный подъем в ультрафиолетовой области и создается впечатление, что окраска появилась в результате смещения фундаментальной полосы поглощения в область больших длин волн. В отдельных случаях на кривой оптической плотности наблюдаются ступеньки, свидетельствующие о наличии в данной области спектра полос поглощения.

Спектры люминесценции (рис. 3) окрашенной и бесцветной областей кристалла, записаны на спектрофотометре ДФС-12 с фотоприставкой Фэп-1. Облучение образцов производилось с помощью лампы ПРК-2, снабженной светофильтром, пропускающим излучение в ультрафиолетовой области с максимумом 313 нм. В спектре люминесценции отчетливо видна разница в свечении разноокрашенных образцов кристалла, заключающаяся в смещении максимума свечения неокрашенной зоны в красную часть спектра и появления полосы испускания в ближнем ультрафиолете. Результаты спектрального анализа образцов приводятся в табл. 1.

Зависимость электропроводности от температуры для темнеющего и бесцветного кристаллов приводится на рис. 4.

Под действием электрического поля, приложенного к образцу, ионы, слагающие кристалл, и ионы примесей перемещаются к электродам (^{7, 8}),

в результате чего возникает ионная электропроводимость кристаллов. В кальците ионная электропроводимость описывается формулой Смекала (7)

$$\sigma = A_1 e^{-E_1/kT} + A_2 e^{-E_2/kT},$$

где E_1 и E_2 — энергия активации высоко- и низкотемпературной проводимостей соответственно, A_1 и A_2 — постоянные.

Изгиб на графике зависимости $\lg(1/\sigma)$ от обратной температуры наблюдается при 350–440° С в зависимости от образца. При этом как бесцветные, так и окрашенные кристаллы в

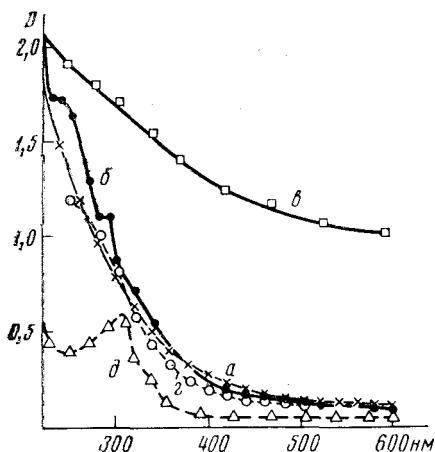


Рис. 2. Спектры поглощения желтых кристаллов кальцита: *a, в, г* — чернеющий кристалл, *б, д* — выцветающий кристалл; до отжига (*a, б*), отожженный при 350° (*в, д*)

области температур, меньших 350°, ведут себя одинаково и имеют E_1 , равную 34 ккал/(г·моль). В высокотемпературной области их поведение различно. Энергии активации высокотемпературной электропроводности равны 51 и 10,5 ккал/(г·моль) соответственно для бесцветного и окрашенного кристаллов. Такое поведение электропроводности чернеющего кальцита можно объяснить лишь тем, что его разложение начинается при значительно меньших температурах, чем разложение совершенного кристалла (рис. 4). Для совершенного кристалла (рис. 4) такое разложение начинается в области 640°. Неизменность характера электропроводности обоих кристаллов в области ниже 400° свидетельствует о том, что посторонняя фаза, обнаруженная методом электро

онной микроскопии, не является при этой температуре газовой-жидкой, так как в противном случае мы наблюдали бы такое же резкое различие в низкотемпературной электропроводности окрашенной и бесцветной зон.

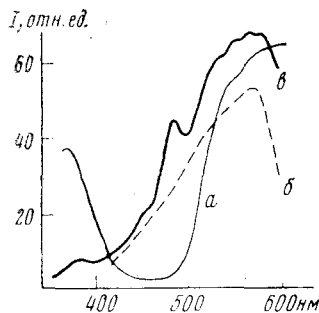


Рис. 3

Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов исландского шпата: бесцветных (*a*), чернеющих при отжиге (*б*) и желтых (*в*)

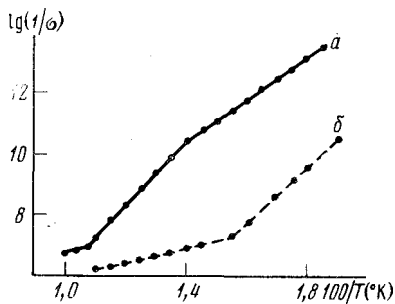


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления кристаллов исландского шпата от обратной температуры: *a* — бесцветный кристалл, *б* — желтый, чернеющий при отжиге кристалл

Изложенные выше данные позволяют считать, что посторонняя фаза в чернеющих кристаллах является высокомолекулярным органическим соединением, закрепленным при росте кристалла на дефектах структуры. Характер поглощения и люминесценции кристаллов объясняется наличием углеводородных цепочек с различным числом сопряжений (9).

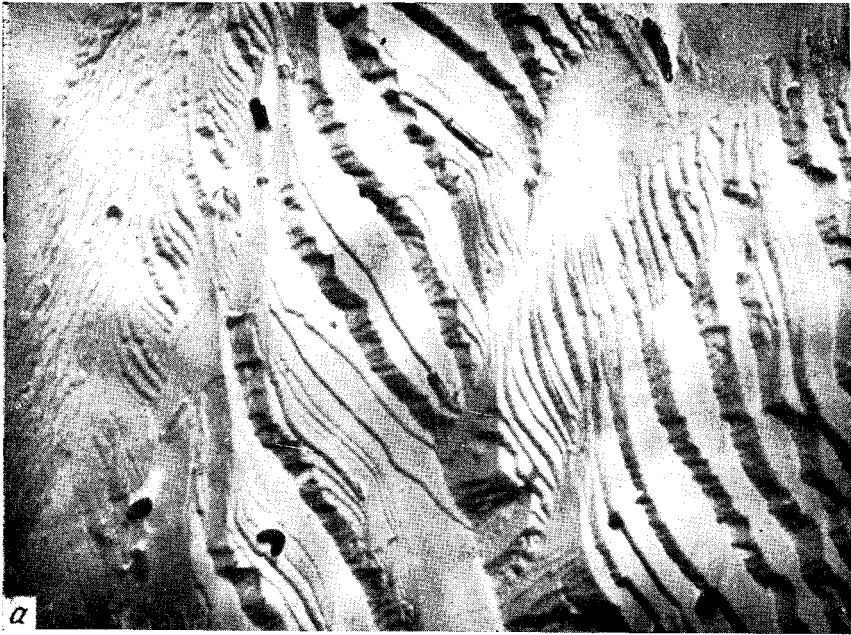


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки бесцветной (а) и почерневшей при нагревании (б) частей одного кристалла; поверхность скола по спайности (1011). 11 400×

Химический состав примесей бесцветной и окрашенной частей кристалла кальцита, вес. %

Кристалл	Mn	Fe	Mg	Al	Cu	Sr	Ba
Бесцветный	0,1	0,06	0,03	0,007	0,0003	0,004	—
Окрашенный	0,03	0,004	0,01	0,006	0,0004	0,003	0,002

Проведенные расчеты объема посторонней фазы и последующий пересчет на объем молекул и молекулярных ионов типа CN^{3-} , CO , OH^- или O_2 показал, что примесная фаза может содержать в среднем 10^{19} молекул в 1 см^3 . Такая концентрация примесей посторонней фазы при наличии CN-групп может привести к образованию конденсированных углеводородов или элементарного углерода и водорода, что явится причиной восстановительной атмосферы в объеме кристалла, способствующей переходу ионов железа и марганца в металлическое состояние (6)*. Ионы железа и марганца в концентрации 10^{-5} — 10^{-4} вес. % обнаружены нами в черном осадке после растворения почерневшего при прокаливании кальцита. Однако основная часть черного осадка улетучивается при сжигании, что также свидетельствует о его углеводородной природе. Трудность извлечения углеводородных примесей при битуминологических анализах и появление так называемого связанного битума (4) являются результатами субмолекулярных размеров включений и их закрепления дефектами структуры.

В качестве возможного способа обесцвечивания данной разновидности окрашенного исландского шпата можно предложить только метод перекристаллизации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Афанасьев, Н. Г. Морозова, Обесцвечивание исландского шпата, 1938.
² А. Г. Штандель, Оптико-механич. пром., № 9 (1940). ³ А. М. Кузьмин, Тр. научн. конфер. по изучению производительных сил Сибири, т. 2, Новосибирск, 1940. ⁴ А. В. Скропышев, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. пьезооптич. мин. сырья, в. 2, № 3 (1960).
⁵ М. Е. Раменская, Там же. ⁶ В. Х. Козловский, Н. Н. Кузнецова, Я. П. Снопко, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. синтеза мин. сырья, т. 10 (1969). ⁷ Л. Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, М., 1961. ⁸ А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов, Л., 1929.
⁹ П. П. Киселица, Синтез и исследование полимеров на основе арил- и акриладетиленов. Кандидатская диссертация, М., 1967.

* Опыты по восстановлению трехвалентного железа до металлического состояния проведены в Институте кристаллографии АН СССР В. Ф. Корягиным при отжиге кальцита в атмосфере водорода и светильного газа (устное сообщение).