

В. М. СЕРГЕЕВ, М. Д. ДОРФМАН

**О ЗЕЛЕНОВАТО-ЖЕЛТОЙ ОКРАСКЕ КАЛЬЦИТА
АПАТИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХИБИН**

Природа радиационной желтой окраски кальцита пока не совсем ясна (Kolbe, Smakula, 1961; Скронышев, 1960; Козловский и др., 1969; Сарсембаева, 1964), а наличие розового, коричневого и зеленоватого оттенков минерала лишь усложняет ее интерпретацию. В настоящей работе делается попытка объяснения зеленоватого оттенка желтой окраски кальцита Хибинского щелочного массива, основанная на изучении химического состава, оптических, термолюминесцентных и парамагнитных свойств кристаллов. В свалах горы Кукисвумчерр, близ карьера апатитового рудника им. Кирова был обнаружен обломок сростка кристаллов кальцита, размер которых колебался от 0,66 до 3 см в поперечнике.

Морфология кристаллов определяется комбинацией простых форм ромбоэдра (1011), призмы (1010) и пиканоида (0001), получивших более или менее одинаковое развитие. На поверхностях граней пиканоида и призмы наблюдаются треугольные фигуры растворения, параллельные направлению спаянности кристаллов.

Грани кристаллов часто покрыты тончайшей пленкой зернистого апатита, а на стыке сростков кальцита, на поверхности пленки, также и одиночными выделениями игольчатого натролита (размером до 0,5 мм). Эти минералы являются более поздними чем исследуемый кальцит. Землисто-подобный апатит, покрывающий кристаллы кальцита, делает их непрозрачными. Однако в сколах видны как полупрозрачные, так и прозрачные участки. Минерал имеет зеленовато-желтую окраску с преобладанием желтизны. Кристаллы кальцита с желтой окраской распространены на многих месторождениях (Июффе, 1960; Васильева, 1970; Андрусенко, 1971; Сергеев, 1973) и, как правило, имеют коричневый, розовый и лимонный оттенки. Зеленовато-желтая окраска встречается чрезвычайно редко и до сих пор в литературе не описана. Нужно заметить, что в Хибинах наиболее распространен молочно-белый кальцит, обычно завершающий этап цеолитизации — конечную стадию гидротермального процесса. Для него характерны уплощенные ромбоэдры или кристаллы призматического облика в комбинации с ромбоэдром. Таким образом, кальцит с зеленовато-желтой окраской является необычным, что вызвано кристаллизацией его из растворов, обогащенных, по-видимому, гадолинием (см. ниже).

Спектральный анализ зеленовато-желтого кальцита Хибинского щелочного массива

Mn	Cu	Na	Mg	Al	Si
$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$
Sr	Ca	Fe	Ba	Yb	Gd
$n \cdot 10^{-1}$	n^+	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}-n \cdot 10^{-3}$

Иные чем у позднего кальцита условия генезиса одновременно приводят не только к изменению морфологии его кристаллов, являющейся в настоящее время надежным типоморфным признаком, но и к окраске.

Для установления природы зеленовато-желтой окраски исследуемого минерала были изучены химический состав, спектры поглощения ЭПР и термолюминесценция. Минералы, покрывающие и цементирующие кальцит, установлены рентгеновскими и оптическими методами. Химический состав кристаллов определялся полуколичественным спектральным анализом и методом ЭПР. Спектры поглощения записаны на японском

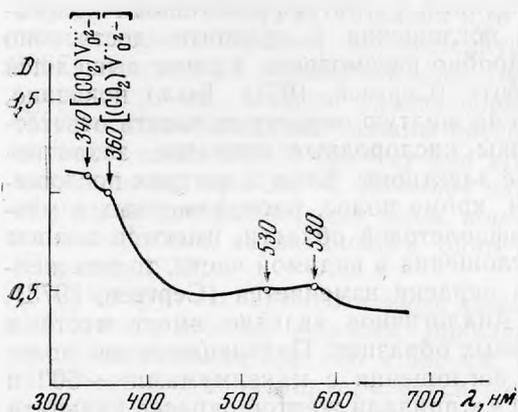


Рис. 1. Спектр поглощения зеленовато-желтого кальцита

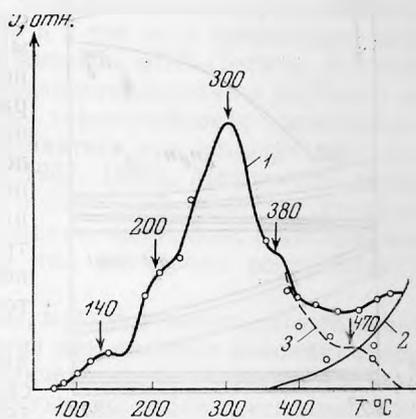


Рис. 2. Кривая термовысвечивания зеленовато-желтого кальцита

1 — кривая термовысвечивания образца и свечения нагревателя,
2 — кривая свечения нагревателя, 3 — разница между 1 и 2

спектрофотометре фирмы «Хитачи», а спектры термолюминесценции — на установке, собранной В. М. Сергеевым в МГУ.

Результаты экспериментального исследования зеленовато-желтой окраски кальцита. Отмеченная необычность морфологии и окраски изученных кристаллов сопровождается и необычным составом примесей. Если для большинства кристаллов кальцита различных месторождений наиболее распространенными примесями являются марганец и железо (Андрусенко, 1971; Васильева, 1970; Иоффе, 1966; Сергеев, 1973), то здесь марганец практически отсутствует, а железо и гадолиний находятся не в двухвалентном, а в трехвалентном состоянии, как обнаружено методом ЭПР. Кроме того, кальцит содержит в заметных концентрациях достаточно редкие в нем примеси натрия, стронция и бария. Специально проведенное изучение состава и свойств кальцита из многих месторождений (Велихова, 1973) показало, что последние примеси наиболее характерны для субщелочных и ультраосновных — щелочных пород. На рис. 1 дан спектр поглощения зеленовато-желтого кальцита из Хибин, в котором, кроме ранее изученных полос (Медлин, 1971; Сергеев, 1971, 1973), наблюдается новая, не обнаруженная до сих пор полоса поглощения с максимумом 50 нм. При нагревании зеленовато-желтых кристаллов они обесцвечиваются, в результате чего наблюдается их термолюминесценция (рис. 2). Спектр термолюминесценции состоит из пяти пиков, расположенных при T_{\max} 140, 240, 300, 380, 480°С соответственно. Нужно заметить, что последний пик термовысвечивания появляется не у всех из исследованных образцов, а лишь у тех, которые имеют наиболее интенсивную окраску. При нагрева-

нии в процессе термовысвечивания кристаллы растрескиваются, начиная с $T=220^\circ\text{C}$.

В образцах с интенсивной зеленовато-желтой окраской, кроме спектров ЭПР, принадлежащих трехвалентному гадолинию и железу, имеются интенсивные полосы поглощения, связанные с электронными центрами CO_2^- и CO_3^{3-} . При уменьшении интенсивности окраски поглощение этими центрами становится незначительным.

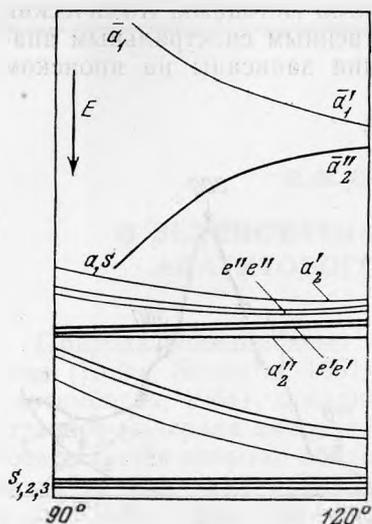


Рис. 3. Зависимость энергии молекулярных орбиталей комплексов AB_3 (по данным Уолша)

Обсуждение экспериментальных данных. Природа центров, связанных с ультрафиолетовыми полосами поглощения в кальците, достаточно подробно рассмотрена в ранее вышедшей работе (Сергеев, 1971). Было показано, что за желтую окраску кальцита ответственны кислородные вакансии, захватившие электроны. Если в центрах поглощения, кроме полос, расположенных в ультрафиолетовой области, имеются полосы поглощения в видимой части, то тон желтой окраски изменяется (Сергеев, 1973).

Аналогичное явление имеет место в данных образцах. Появившиеся две полосы поглощения с максимумами ~ 500 и 580 нм придали желтой окраске кальцита зеленый оттенок. Прежде всего необходимо указать на тот факт, что эти полосы поглощения существуют в кристалле всегда, когда наблюдается примесь трехвалентных ионов железа и гадолиния.

Однако их интенсивность не коррелирует с интенсивностью сигнала ЭПР Fe^{3+} и Gd^{3+} , а связана с интенсивностью сигнала CO_3^{3-} . Спектр ЭПР CO_3^{3-} -центров впервые наблюдали Сервей и Маршалл с Мак-Милланом (1967, 1968) в облученном кальците с примесью иттрия. Они показали, что в нем существуют два типа CO_3^{3-} -центров с аксиальной и ромбической симметрией ближайшего окружения. Для одного из них был определен максимум полосы поглощения, расположенный при 485 нм .

В зеленовато-желтом Хибинском кальците нами обнаружено две полосы поглощения, расположенные в области $500\text{--}530$ и 580 нм . Для рассмотрения природы полос поглощения воспользуемся богатым материалом, накопленным в результате спектроскопических исследований неорганических радикалов типа AB_3 (Walsh, 1953). Энергии молекулярных орбиталей комплексов AB_3 представлены на рис. 3. Наблюдаемый нами молекулярный ион CO_3^{3-} имеет двадцать пять валентных электронов. Как показал Уолш, такие комплексы занимают промежуточное положение среди молекулярных ионов с планарной симметрией D_{3h} (комплексы с числом электронов до 24) и пирамидальной симметрией C_3 (комплексы с числом валентных электронов выше 26). Двадцать пятый валентный электрон может занимать орбиталь $a_{1s}\text{--}\bar{a}_2$ или a^{-1} . Энергия первой орбитали растет с уменьшением угла O—C—O -связи, энергия второй — уменьшается. Изоморфное замещение ионов кальция другими ионами, вероятно, приводит к изменению угла O—C—O -связи. Причем, ионы с различными радиусами по-разному влияют на угол данной связи, в результате чего мы должны наблюдать столько полос поглощения, сколько видов искажения будет испытывать CO_3^{3-} центр. Кроме того, переход в возбужденное состояние может осуществляться с помощью участия в нем орбитали \bar{a}_2'' или \bar{a}_1' . В первом случае энергия перехода будет падать, во втором случае — расти при уменьшении угла O—C—O -связи. Таким

образом, наблюдаемые две полосы поглощения, вероятно, соответствуют CO_3^{3-} -центрам, стабилизированным зарядом Gd^{3+} и Fe^{3+} .

При исследованиях термообесцвечивания кальцита с фиолетовой окраской (Sterzel, Choginsky, 1968) было замечено, что интенсивность полосы поглощения с максимумом 510 нм сильно уменьшается при нагревании до 150° С. Имеются данные, что аксиальные CO_3^{3-} -центры при комнатной температуре имеют период полураспада 10 часов (Marshall and all., 1968). Пик термолюминесценции в области 140° С может быть связан с процессом освобождения электронов с уровня захвата CO_3^{2-} аксиальной симметрии. Глубина данного уровня захвата, определенная по формуле РаО (1961), 21 кТ равна 0,39 эв и в три раза превосходит энергию активации (0,12 эв), определенную методом ЭПР (Serway, Marshall, 1967). Последний (четвертый) пик термолюминесценции с глубиной ловушки 1,1 эв, может удовлетворять термостойкости ромбических CO_3^{3-} -центров, которые должны обеспечиваться при температурах значительно выше 500° К (Serway and all., 1967, 1968). Максимумы термообесцвечивания при 300° С ($E=0,84$ эв) и 220° С ($E=0,67$ эв) являются обычными для выцветания полос поглощения, связанных с кислородными вакансиями, захватившими один и два электрона соответственно (Сергеев, 1973).

Суммируя экспериментальные данные, можно отметить, что зеленоватый оттенок желтой окраски появляется при наличии дополнительных полос поглощения при 530 и 580 нм, причем последняя является более интенсивной и коррелирует с интенсивностью термолюминесценции в пике 380° С (рис. 1, 2). Поглощение обязано возбуждению электронных переходов в CO_3^{3-} -центрах, имеющих различное локальное искажение тригонального кристаллического поля. Стабилизаторами заряда данных центров являются трехвалентные ионы железа и гадолиния, которые могли появиться в растворах, имеющих повышенный окислительный потенциал (Eh), что в свою очередь сказалось на необычных морфологии и окраске кальцита Хибинского щелочного массива.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрусенко Н. И. Минералогия и генезис исландского шпата в траппах Сибирской платформы. «Наука», 1971.
- Васильева М. С. Минералогия и генезис исландского шпата в базальтовых покровах Сибирской платформы. Автореф. канд. дисс. М., 1970.
- Велихова Н. А. Связь состава и некоторых физических свойств кальцита с условиями его образования. Автореф. канд. дисс. М., 1973.
- Иоффе Л. И. Геология и петрология докембрия Алданского щита. «Наука», 1966.
- Козловский В. Х., и др. Исследование природы желтой окраски кристаллов исландского шпата и механизма их обесцвечивания. Труды ВНИИСИМС, т. 10, 1969.
- Медлин У. Природа ловушек и эмиссионных центров в термолюминесцирующих горных породах.— В сб. «Физика минералов». «Мир», 1971.
- Сарсембаева Х. К. Исследование природы окраски и люминесцентных свойств кристаллов оптического кальцита. Канд. дисс., Алма-Ата, 1964.
- Сергеев В. М., Барсанов Г. П., Кононов О. В., Погодин Ю. В.— Докл. АН СССР, серия физ.-химия, 201, № 4, 1971.
- Сергеев В. М. Природа и типоморфность дефектной окраски кальцита. Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- Скрябин А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы.— Труды ВНИИГ, т. 4, вып. I, 1960.
- Marshall S. A., McMillan I. A., Serway R. A. EPR Absorption Spectra of Y^{3+} -stabilized CO_3^{3-} molecule-ions in single-crystal calcite.— J. Chem. Phys., 48, N 11, 1968.
- Rac K. V. On the dielectric loss and thermal bleaching of calcite irradiated by X-rays.— J. Phys. Chem. Solids, 20, N 193, 1961.
- Serway R. A., Marshall S. A. EPR Absorption Spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiation single-crystal calcite.— J. Chem. Phys., 46, N 5, 1967.
- Sterzel W., Chorinsky E. Farbzentrumbildung in plastische verformten Calcit.— Z. Naturforsch., 23a, 1968.
- Walsh A. D. Spectra of polyatomic molecule. Part. V.— J. Chem. Soc., 1953.
- Kolbe W. F., Smakula A. Anisotropy of colour centers in calcite.— Phys. Rev., 124, N 6, 1961.