

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

М. В. Ахманова, Л. Л. Леонова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМИКТНОГО РАСПАДА СИЛИКАТОВ
С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Метамиктное состояние минералов может быть исследовано с помощью ИК-спектроскопии. Величина метамиктного распада минерала в этом случае определяется изменениями в его ИК-спектре поглощения. Действительно, ИК-спектр, определяемый регулярностью строения кристаллической решетки, будет изменяться при ее нарушениях. Таким образом, в совокупности свойств метамиктного минерала (рентгеноаморфность, изотропность, пониженный коэффициент преломления, удельный вес и т. д.) важное место занимает характеристика его ИК-спектра. При учете быстрого получения экспериментальных данных (время порядка нескольких минут) и малого количества вещества, необходимого для анализа (несколько миллиграммов), инфракрасный метод исследования и определения минерала как метамиктного становится ценным.

Настоящая работа является продолжением начатого на цирконе (Ахманова, Леонова, 1961) исследования с помощью ИК-спектра метамиктного распада минералов класса силикатов. Проведенные в последние годы исследования ИК-спектров силикатных минералов (Лазарев, 1960; Лазарев, Тенишева, 1961; Saksena, 1961) позволили установить индивидуальность спектров как силикатных групп, так и отдельных силикатов. В обычно изучаемой области спектра ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) проявляются валентные и деформационные колебания групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$, изолированных или связанных между собой.

Следовательно, при изучении ИК-спектров минерала на различных стадиях его метамиктного распада мы прежде всего получаем сведения об изменениях, происходящих в SiO_4 -тетрадрах.

Присутствие радиоактивных элементов урана и тория является общим свойством всех метамиктных минералов. Большинство исследователей в настоящее время α -распад урана и тория считает основной причиной метамиктности (Барсанов, 1959; Поваренных, 1956; Orgel, 1956; Pellas, 1954, 1961). Поэтому представляется интересным связать содержание урана и тория с изменением полос поглощения SiO_4 -групп в различных силикатах.

Наряду с вхождением в минерал урана и тория, другим важным фактором метамиктного распада являются особенности строения кристаллической решетки. ИК-спектр в какой-то мере отражает характер связей в кристалле. В этом смысле изучение ИК-спектра силикатных минералов весьма интересно, так как силикатные минералы представляют собой наглядный пример изменения и усложнения структуры от соединений с изолированными SiO_4 -группами и типично ионно-радикальными струк-

турами до сложных структур каркасных силикатов с существенно ковалентным характером связей.

Инфракрасным методом, при условии избирательности поглощения, можно было определить фазу окисла в метамиктном образце, если бы таковая имелась¹. По ИК-спектрам предполагалось также установить форму вхождения воды в метамиктные минералы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были изучены почти все силикатные минералы, которые давно известны, как природно-метамиктные (циркон, торит, гадолинит и т. д.); те минералы, метамиктные разновидности которых были открыты недавно (например эпидот, везувиан), а также минералы (биотит, калиевый полевой шпат), не зафиксированные в метамиктном состоянии. Не изучались силикаты, в которые уран входит в виде ураниловой группы (UO_2)²⁺, где уран шестивалентен (например, склодовскит).

Экспериментальный материал излагается соответственно общепринятой для силикатов классификации: сначала обсуждаются силикаты с изолированными SiO_4 -группами, потом с группами Si_2O_7 , слоевые и каркасные. Минералы были изучены как в кристаллическом, так и в метамиктном состояниях.

Техника эксперимента и аппаратура. Образцы минералов в виде порошка с размером частиц ~ 3 мк суспензировались в изобутиловом спирте и затем наносились на пластинку из КВг. После высушивания образец минерала тонким равномерным слоем покрывал пластинку. Для контрольных измерений некоторых спектров образцы приготавливались в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектры регистрировались на двулучевом инфракрасном спектрометре фирмы Цейса UR-10 в области NaCl и КВг в интервале $400-4000$ см⁻¹. С целью исследования явления отжига снимались также спектры прокаленных минералов. Данные представлены в приложении, спектры воспроизведены на рис. 1-13.

Уран в полевых шпатах, биотитах, эпидоте определялся люминесцентным методом, описанным одним из авторов (Леонова, 1956). В аксессуарных минералах (циркон, торит, ортит и пр.) уран определялся путем сплавления микронавески (от 1 до 20 мг) минерала с NaF и измерением люминесценции перлов на приборе ЛЮФ-57. Точность метода $\pm 10\%$, чувствительность $5 \cdot 10^{-6}\%$. Торий в породообразующих минералах (полевые шпаты, биотит и др.) определялся с арсеназо-III по методу, описанному С. Б. Саввиным и др. (1960), в цирконах — по методу В. Ф. Лукьянова и др. (1959). В торитах, гадолинитах и других аксессуарных минералах с содержанием тория $> 0,5\%$ этот элемент определялся из микронавесок фотометрированием с арсеназо-III без предварительной химической очистки. Точность метода $\pm 10\%$, чувствительность $1 \cdot 10^{-4}\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Циркон

Из метамиктных силикатов с изолированными тетраэдрами в структуре более других изучен циркон. Инфракрасные спектры циркона исследовались нами подробно в предыдущей работе (Ахманова, Леонова, 1961), поэтому в данной статье мы ограничимся приведением ИК-спектров

¹ Фаза окислов в метамиктных цирконах после прокаливания была зафиксирована Е. Е. Костылевой (1951).

лишь нескольких образцов цирконов и одного циртолита. Цирконы, описываемые в настоящей работе, были выделены из гранитоидов (обр. 3, 4, 5) и сиенитов (обр. 9, 10) Центрального Тянь-Шаня, из пегматитовых жил Слюдянки (обр. 7, 8, 11, 12), россыпей Цейлона (обр. 2, 6) и алмазной трубки (обр. 1). Среди этих образцов имелись кристаллы с почти идеальной структурой (обр. 1), частично затронутые процессом метамиктного распада (обр. 2, 3, 4, 5, 9), и полностью метамиктные (обр. 6, 11, 7).

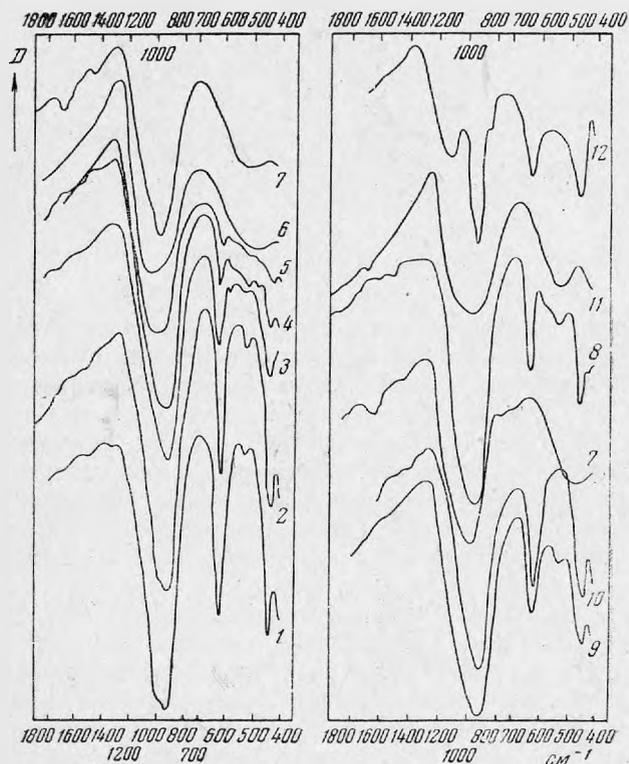


Рис. 1. ИК-спектры цирконов. По оси абсцисс — частоты в см^{-1} , по оси ординат — пропускаемость — D . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов приложения

Содержание урана в цирконах по нашему определению менялось от 0,001 до 0,8% и 2,1% в циртолите.

Экспериментальные данные, представленные в приложении и на рис. 1, подтверждают полученную ранее зависимость изменения полос поглощения в спектрах от концентрации урана в образцах (Th также был нами определен в некоторых образцах цирконов, причем найдено, что отношение Th/U во всех случаях равно или меньше 1, и U в последнем случае является главным α -излучателем в минерале).

Интерпретация полос поглощения в ИК-спектре циркона¹ приводится в таблице.

Как видно на рис. 1, наибольшему изменению при увеличении концентрации урана в минерале подвергаются полосы поглощения, соответст-

¹ Вопрос об интерпретации полос поглощения разбирается в монографиях П. Гердберга (1949) и М. В. Волькенштейна и др. (1949).

вующие деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдров. Интенсивность полос поглощения с частотами 440 и 625 см^{-1} уменьшается; полоса около 525 см^{-1} изменяется в меньшей степени. В спектре метамиктных цирконов в области деформационных колебаний вместо трех полос поглощения проявляется лишь одна широкая полоса с максимумом около 500 см^{-1} , либо поглощение отсутствует.

Т а б л и ц а
Частоты поглощения циркона

Полосы, см^{-1}	Отнесение полос к видам колебаний
440	} Деформационные
525	
620	
920	} Валентные
1000	

Полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию связи $\text{Si}-\text{O}$ (частота $900-1000 \text{ см}^{-1}$) при метамиктизации циркона расширяется, уменьшается в интенсивности, и ее максимум смещается к 1000 см^{-1} (обр. 6, 11).

В спектрах непрокаленных цирконов полосы поглощения окислов (ZrO_2 и SiO_2) не зафиксированы. Прокаливание метамиктных цирконов приводит к восстановлению их кристаллической структуры, что вызывает соответствующие изменения инфракрасных спектров: инфракрасный спектр прокаленного метамиктного циркона полностью соответствует спектру кристаллического образца (см. рис. 1).

Переход кристалла циркона в метамиктное состояние связан, по-видимому, с нарушением симметрии SiO_4 -групп, с изменением колебаний этих групп. Более чувствительными к этим изменениям оказываются полосы, соответствующие деформационным колебаниям SiO_4 -групп (изменения углов $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$), и в меньшей степени — полосы валентных колебаний (изменения расстояний $\text{Si}-\text{O}$). Экспериментальные данные показывают, что относительные изменения интенсивности соответствующих полос прямо пропорциональны содержанию U и Th в цирконах. Эти изменения в спектрах достигают насыщения при концентрациях радиоактивных элементов порядка 1%. Это находится в соответствии с данными Пеллэ (Pellas, 1954) по исследованию метамиктного состояния цирконов методом рентгеноструктурного анализа.

Если считать, что наблюдающиеся в наших опытах изменения в спектрах являются результатом «деформации» SiO_4 -тетраэдров, то, по-видимому, при содержании радиоактивных элементов в 1% все SiO_4 -тетраэдры подверглись изменениям — «деформации», т. е. процесс метамиктного распада решетки циркона достиг насыщения.

В самом общем виде процесс метамиктного распада циркона может рассматриваться с точки зрения принятого и исследованного в ряде работ (Kinchin, 1955; Динс Винйард, 1960) механизма облучения твердого тела тяжелыми частицами; α -частицы, испускаемые атомами U и Th, находящимися в решетке, а также и, главным образом, ядра отдачи смещают атомы в решетке циркона из их равновесных положений. Возможно, что эти смещения непостоянны, обратимы для ионов Zr^{4+} , именно благодаря существенно ионному характеру их связей в решетке. По-видимому, смещения атомов Si и O постоянны и необратимы из-за определенной степени

ковалентности внутри связей SiO_4 -тетраэдра. Возможно, по этой причине (Ахманова, Леонова, 1961) метамиктное состояние решетки циркона в первую очередь может быть связано с нарушениями в SiO_4 -тетраэдрах. Далее, возможно, именно ионно-радикальный характер структуры циркона и предопределяет существование метамиктных кристаллов в течение геологического времени и малую вероятность распада таких кристаллов на окислы. Восстановление структуры метамиктных кристаллов при прокаливании связано с увеличением подвижности атомов и ионов в решетке в результате искусственного нагрева, занятием ими равновесных положений.

Поскольку большинство из известных и изученных нами метамиктных силикатов относятся также к островным изолированными SiO_4 или Si_2O_7 -группами, механизм метамиктного распада этих минералов, вероятно, имеет общий характер и связан с радиационными воздействиями α -частиц и ядер отдачи и свойствами решетки данного минерала.

Торит

Торит, так же как и циркон, кристаллизуется в тетрагональной сингонии и в природе, как правило, встречается в метамиктном состоянии. Изучение этого минерала представляет особый интерес, так как радиоактивный элемент (торий) входит в минерал в качестве основного катиона Th^{4+} .

Изучались акцессорные ториты и ураноториты из гранитоидов Северной Киргизии (обр. 13, 14), а также торит из щелочных пород Тувы и акцессорный оранжит с Кольского полуострова (обр. 15). Все ториты, за исключением обр. 13, рентгеноаморфны. Снимались также спектры прокаленных образцов (обр. 16—18).

ИК-спектр торита (см. приложение и рис. 2) характеризуется двумя широкими полосами поглощения в области валентных и деформационных колебаний SiO_4 -групп. Для обр. 13, 17 полоса поглощения в области $880, 950, 1020 \text{ см}^{-1}$ имеет нечетко выраженную структуру. В спектрах торитов проявляются черты, характерные для метамиктных образцов цирконов.

В спектрах прокаленных образцов торита (обр. 16, 18), наряду с полосами поглощения этого минерала ($450, 575, 850, 920 \text{ см}^{-1}$), появляются полосы поглощения кварца ($800, 1100 \text{ см}^{-1}$). Вода в торите — адсорбционного характера (полосы $1650, 3100\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$).

Известно также, что рентгеноаморфные ториты после прокаливании дают хорошие дебаеграммы.

Механизм облучения и «распатывания» решетки торита, вероятно, тот же, что и для циркона. Однако, в торите количество радиоактивного вещества в десятки раз выше, чем в цирконе, и, следовательно, вся решетка и SiO_4 -тетраэдры, в частности, подвергаются более интенсивному облучению.

Как было указано выше, для приведения кристалла циркона в метамиктное состояние достаточна концентрация урана порядка 1%. Дальнейшее увеличение концентрации радиоактивных элементов не вызывает принципиальных изменений в кристалле (характер ИК-спектров не меняется), но, очевидно, способствует внутреннему диспергированию кристалла — растрескиванию, увеличению количества микрообластей.

ИК-спектры большинства торитов и ураноторитов аналогичны ИК-спектрам начело разложенных цирконов и циртолитов, т. е. повышение концентрации U и Th в кристалле торита (сверх 1% U и Th) не приводит к каким-либо качественным изменениям в структуре.

Метамиктный распад торита связан, по-видимому, со смещением атомов Si и O из равновесных положений, с «деформацией» SiO_4 -тетраэдров. На это достаточно энергии, выделяемой при распаде 1—2% U. Избыточная энергия может способствовать диспергированию вещества или вызывать явление самоотжига.

Поскольку α -распад U и Th и воздействие α -частиц на атомы всегда связаны с повышением температуры, может возникнуть явление самоотжига (самопрокаливания) отдельных микрообластей.

Таким образом, кристаллы, содержащие U и Th в количестве от 1% до $n \cdot 10\%$ (где $n = 1, 2, 3, 4, 5$), можно представить как систему, находящуюся в метастабильном равновесии, — количество внутренних нарушений частично компенсируется возможным обратимым процессом самовосстановления структуры. Восстановление структуры торита при прокаливании подтверждается экспериментально (см. рис. 2).

При малых концентрациях радиоактивных элементов (до 1%) явления разрушения структуры, очевидно, преобладают над явлением самоотжига. Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

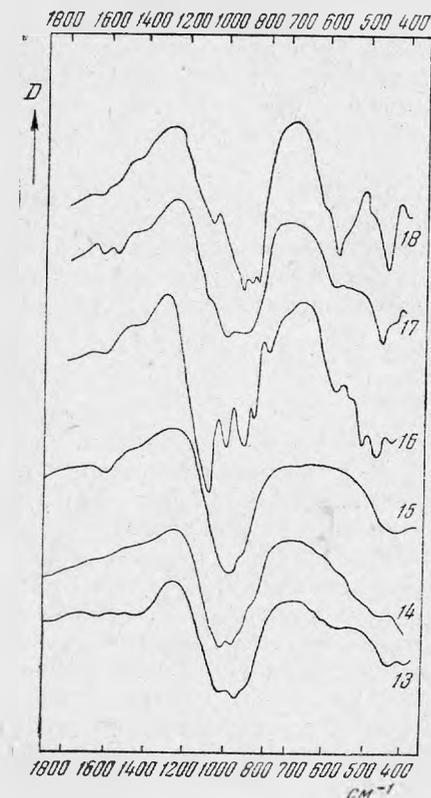


Рис. 2. ИК-спектр торитов

Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Гадолинит¹

Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Изучались образцы акцессорного минерала из пегматитов щелочных гранитов (Якутия, Колыма, Кольский п-ов) и из гранитных пегматитов Швеции, Китая, а также из альбититов (Якутия).

В соответствии с последними кристаллографическими исследованиями (Павлов, Белов, 1957) структура гадолинита островная, построенная на основе изолированных SiO_4 -тетраэдров. В отличие от описанных ранее циркона ZrSiO_4 и торита ThSiO_4 гадолинит — пример островного силиката со сложной катионной частью. Из радиоактивных элементов главную роль играет Th, который изоморфно замещает Y; содержание Th в гадолинитах колеблется от $n \cdot 10^{-1}\%$ до $n \cdot 1\%$ (где $n = 1 \dots 10$).

¹ Образцы гадолинитов (обр. 19, 20, 23, 24—30), чевкинитов (обр. 34—44), ортитов (обр. 57, 68), иттриалитов (обр. 74—78), тортвейтита (обр. 79), бритолита (обр. 80) были любезно предоставлены для исследования И. И. Александровой и И. В. Куприяновой (ВИМС)

В данной работе исследовались ИК-спектры как кристаллических, так и метамиктных разновидностей. Результаты представлены на рис. 3, а, б, в и в приложении.

В спектре кристаллического гадолинита (обр. 19, 20, 23) проявляются полосы поглощения в области деформационных колебаний SiO_4 -группы — 460 и 520 см^{-1} и в области валентных колебаний — полосы с максимумами 920 и 1020 см^{-1} . Полоса с максимумом в 710 см^{-1} может быть вызвана непосредственным участием атомов Be в колебании BeO_4 -группы.

Появление поглощения в области 700 см^{-1} не характерно для независимой SiO_4 -группы, что и позволяет отнести полосу 710 см^{-1} к установлению связи атомов Be с атомами кислорода в BeO_4 -группах.

В спектрах метамиктных гадолинитов (обр. 27, 28, 29; см. рис. 3, а) две полосы деформационных колебаний (460 и 520 см^{-1}) сливаются в одну (максимум около 500 см^{-1}), уменьшающуюся в интенсивности.

Полоса 710 см^{-1} также постепенно исчезает; максимум расширяющейся и уменьшающейся в интенсивности полосы валентного колебания смещается к 950 см^{-1} .

Интересен тот факт, что спектры метамиктных гадолинитов весьма подобны спектрам метамиктных цирконов и торитов: спектр метамиктного гадолинита содержит полосы около 1000 и 500 см^{-1} .

При прокаливании метамиктные гадолиниты восстанавливают кристаллическую структуру. На рис. 3, б приведены спектры прокаленных метамиктных образцов (обр. 30, 31). Характерно, что отжиг гадолинита происходит скачком при температуре около 1000°C ; при температурах же 500 и 700°C не происходит даже частичного восстановления структуры, т. е. отжиг структуры не является постепенным.

При прокаливании кристаллического образца гадолинита при 1000°C получается структура, близкая к идеальной (рис. 3, в).

Следует отметить, что ни в одном из метамиктных образцов гадолинита не зафиксировано полос поглощения кварца. Эти полосы не появляются и в спектрах прокаленных образцов; следовательно, при метамиктизации гадолинита не происходит распад на окислы.

В спектрах некоторых кристаллических (обр. 19, 30) и метамиктных (обр. 29) образцов проявляются полосы поглощения адсорбционной воды, присутствующей в минералах в весьма незначительных количествах (максимум 1650 , 3100 — 3600 см^{-1}).

Переход гадолинита в метамиктное состояние также связан с дезорганизацией решетки из-за смещения атомов под воздействием α -частиц и ядер отдачи. Смещения атомов Be будут постоянны, если связь их с другими атомами подобна связи Si и O. Таким образом, следует ожидать изменения полос поглощения, деформационных и в меньшей степени — валентных колебаний, характерных для SiO_4 -тетраэдра и полосы колебания BeO_4 -группы, связанной с атомами Be (710 см^{-1}). Именно такой характер носят изменения в ИК-спектрах при переходе от кристаллических гадолинитов к метамиктным. Причина, вызывающая метамиктный распад гадолинитов, как и в описанных выше случаях, — это присутствие в решетке минерала U и главным образом Th. Для гадолинита в общем сохраняется зависимость степени метамиктизации от содержания U и Th. Но ввиду более сложного состава катионной части гадолинита эта зависимость не столь четкая, как, например, для циркона, и концентрация U и Th, необходимая для перехода гадолинита в полностью метамиктную разность, может быть несколько выше, чем для циркона.

Несколько иной характер связей в гадолините, чем в цирконе, также может оказывать влияние на метамиктный распад.

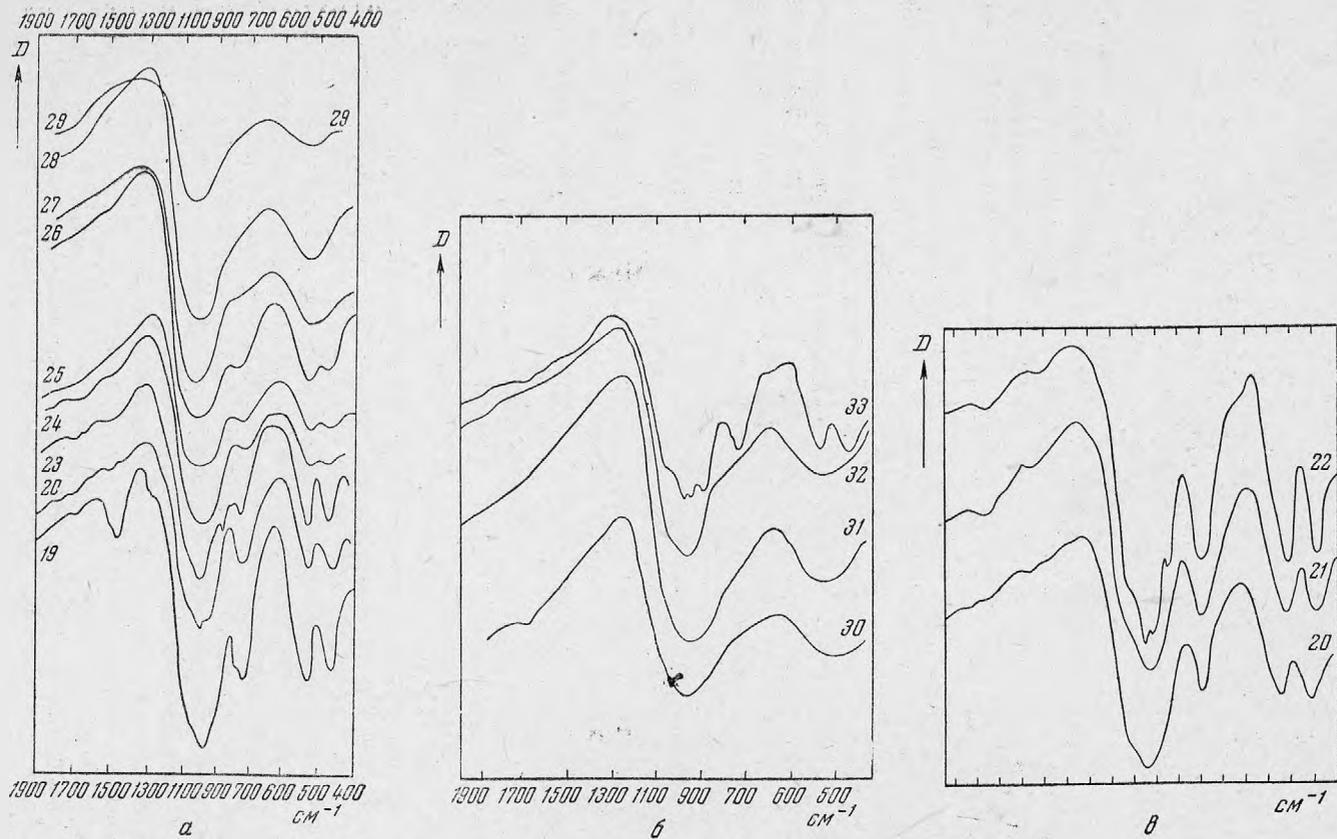


Рис. 3. ИК-спектр гадолинитов
 а — непрокаленные образцы; б, в, — прокаленные

Чевкинит

Согласно данным одних авторов (Бетехтин, 1950) относится к группе сфена, по другим данным — к силикатам с изолированными SiO_4 - и Si_2O_7 -группами в структуре.

Сопоставление сфена $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ и чевкинита $\text{YTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ при объединении их в одну группу представляло большой интерес, так как сфены, как правило, малоактивны и редко бывают метамиктными, а чевкиниты, напротив, обычно метамиктны. Однако спектры изученных нами сфенов и

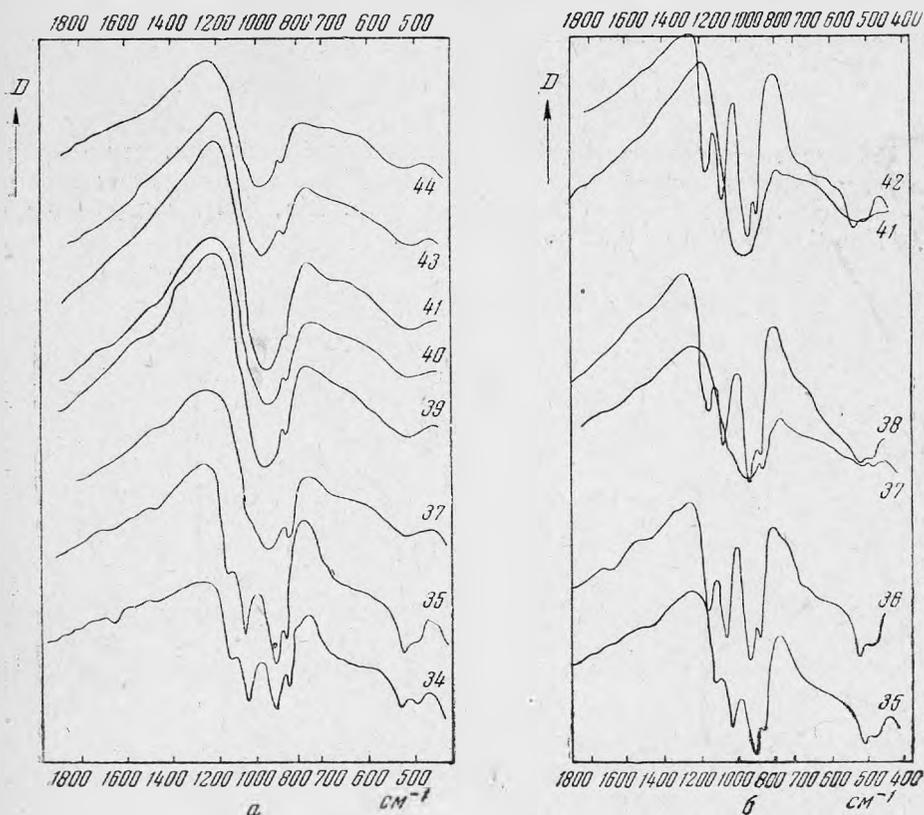


Рис. 4. ИК-спектр чевкинитов

a — непрокаленные образцы; *b* — прокаленные

кристаллического чевкинита, воспроизведенные на рис. 4, *a*, *b* настолько сильно различаются, что отнесение этих двух минералов к одной группе весьма затруднительно.

В данной работе изучались аксессуарные чевкиниты из гранитных пегматитов Урала (обр. 39, 40, 41) и пегматитов щелочных гранитов Якутии (обр. 34). Содержание Th в чевкинитах менялось в пределах от 0,25 до 1,1%. В спектре кристаллического чевкинита проявляются полосы поглощения деформационных (максимум 475 и 510 cm^{-1}) колебаний Si_2O_7 -группы. В области валентных колебаний Si_2O_7 -группы проявляются четыре резких максимума — 870, 910, 1040 и 1130 cm^{-1} .

Изменения в спектрах при переходе от кристаллических к метамиктным чевкинитам такие же, как и в случае ранее рассмотренных метамиктных минералов.

Метамиктизация минерала приводит к появлению в спектрах в области деформационных колебаний вместо двух одной полосы (500 см^{-1}), и в области валентных колебаний — вместо четырех одной полосы (950 см^{-1}). Спектр полностью метамиктного чевкинита сходен со спектрами ранее изученных метамиктных минералов (циркон, торит, гадолинит).

Метамиктный чевкинит восстанавливает свою структуру при температуре 1000°C , причем спектр прокаленного метамиктного чевкинита соответствует (см. рис. 4, б) спектру кристаллического.

Полос кварца ни в метамиктных, ни в прокаленных образцах не зафиксировано. В спектрах исследованных образцов полосы поглощения, соответствующие H_2O , отсутствуют.

Сфен

Минерал, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, как правило, мало активный и неметамиктный. Были изучены акцессорные сфены из гранитоидов Центрального Тянь-Шаня (обр. 44а, 44б), содержащие от 0,017 до 0,04% U и от 0,02 до 0,03% Th.

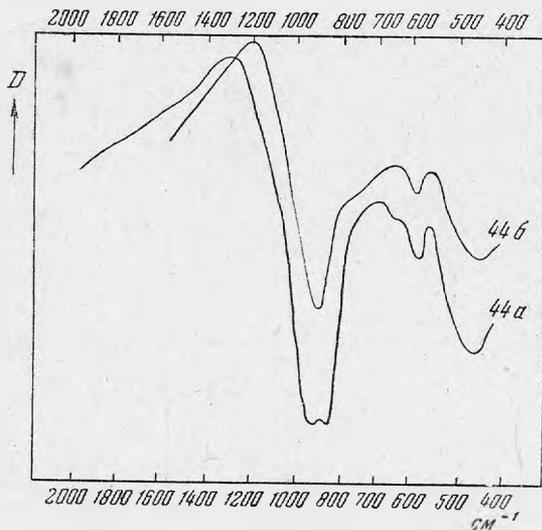


Рис. 5. ИК-спектр сфена

Спектр сфена характеризуется двумя полосами поглощения в области деформационных колебаний — 460 и 570 см^{-1} и одной полосой в области валентных колебаний — $890\text{--}910 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Как показал опыт, спектры обоих сфенов аналогичны, и, таким образом, не было отмечено влияния U и Th на структуру минерала. Вероятно, это можно объяснить очень малой концентрацией радиоактивных элементов (см. приложение).

Интересно, что в общем спектр сфена, скорее, напоминает спектры слюд (см. рис. 12 и 13), чем спектры минералов с независимыми SiO_4 -тетраэдрами.

Везувиан

О структуре везувиана нет единого мнения; одни авторы считают, что в структуре этого минерала присутствуют только SiO_4 -группы (Бетехтин, 1950), другие отмечают наличие как SiO_4 , так и Si_2O_7 -групп.

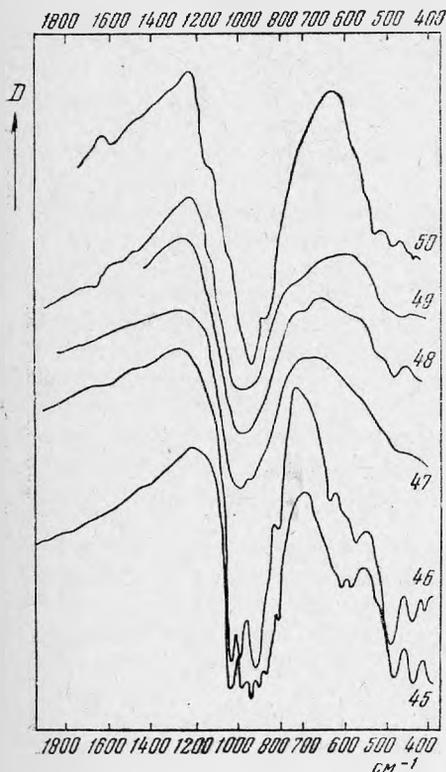


Рис. 6. ИК-спектр везувианов

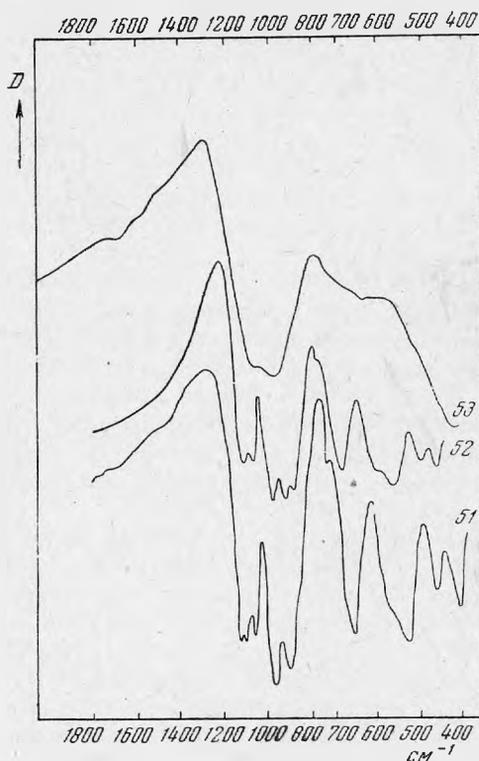


Рис. 7. ИК-спектр эпидотов

Здесь изучались как кристаллические везувианы (обр. 45, 46), так и метамиктные везувианы из Сибири (обр. 47, 48) и Тувы (обр. 49, 50). Метамиктный везувиан содержит 1,00% U и 0,53% Th. Таким образом, в данном случае совершенно однозначно устанавливается зависимость между содержанием радиоактивных элементов и метамиктным состоянием кристалла.

В спектре кристаллического везувиана (рис. 6) в области деформационных полос имеется пять максимумов поглощения, в области валентных колебаний — одна полоса, также с пятью максимумами. Очевидно, усложнение спектра везувиана связано с вхождением в его структуру групп, более сложных, чем SiO_4 (возможно Si_2O_7), а также гидроксильных групп.

Спектр метамиктной разности везувиана характеризуется двумя полосами поглощения (480 и 980 см^{-1}) и аналогичен спектрам метамиктных цирконов, торитов, гадолинитов и чевкинитов.

Прокаливание двух метамиктных везувианов (обр. 48, 50) привело к появлению структуры лишь у одного из них (обр. 49), причем положение полос поглощения в спектре этого образца близко к положению их у граната. О близости структур везувиана и граната упоминалось ранее в ли-

температуре (Коновалова, 1960). В спектре везувиана (обр. 49) проявляются полосы поглощения воды. В общем причина и механизм метамиктизации везувиана такие же, как и для описанных выше силикатов.

Эпидот

Минералы группы эпидота (эпидот и ортит) характеризуются наличием в их структуре групп SiO_4 и Si_2O_7 .

Из минералов этой группы метамиктное состояние отмечалось (Pelias, 1955; Tadeo, 1957) только для ортита. Метамиктная разность эпидота была описана совсем недавно (Минеев, 1959). Интересно отметить, что из двух описанных в литературе редкоземельных эпидотов один не содержал радиоактивных примесей и дал нормальную кристаллическую структуру при рентгеноструктурном анализе (Баженов, 1958); второй же, содержащий, кроме редких земель, U 0,14% и Th 0,006%, оказался рентгеноаморфным.

Этот пример еще раз подчеркивает, что причиной, вызывающей метамиктный распад минералов из класса силикатов, являются радиоактивные элементы, присутствующие в решетке этих минералов в повышенных количествах, а не TR, которые сами по себе не могут вызвать метамиктность.

Были сняты спектры двух нормальных, кристаллических эпидотов с Урала и Тянь-Шаня (обр. 51, 52) и метамиктного редкоземельного эпидота из Слюдянки (обр. 53). ИК-спектр эпидота (рис. 7 и приложение) весьма сложен, что отражает наличие в структуре как групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, так и $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

В области деформационных колебаний проявляются полосы с частотами 460, 520, 570 см^{-1} , относящиеся к колебаниям SiO_4 -группы и полосы 650 и 720 см^{-1} , вероятно, относящиеся к колебаниям Si_2O_7 -группы. Раздвоение полос валентных колебаний (одна группа полос с частотами 850, 890, 960 см^{-1} и другая — 1040, 1080, 1100 см^{-1}) также вызвано наличием в структуре эпидота групп Si_2O_7 .

Спектр редкоземельного эпидота (обр. 53), содержащего 0,14% урана, похож на спектры изученных ранее метамиктных минералов: проявляются одна полоса в области валентных колебаний (950 см^{-1}) и сплошное размытое поглощение ниже 550 см^{-1} .

Ортит

Ортит — минерал сложного состава из группы эпидота, в структуре которого участвуют SiO_4 и Si_2O_7 -группы.

подавляющая часть природных ортитов метамиктна, так как этот минерал содержит обычно от 0,3 до 4% Th. В данной работе изучались аксессуарные ортиты из гранитоидов Центрального Тянь-Шаня (обр. 55, 58—62) и из пегматитов Норвегии и Слюдянки (обр. 64—68).

Спектр кристаллической разности ортита довольно сложен (рис. 8, а). В области деформационных колебаний проявляются полосы с частотами 460, 505, 575, 630 см^{-1} ; в области валентных колебаний полоса поглощения раздваивается (одна полоса — 900—930 см^{-1} , другая — 1060 см^{-1}), что связано с присутствием в структуре ортита группы Si_2O_7 .

подавляющая часть изученных ортитов оказалась метамиктной. Переход ортита в метамиктное состояние вызывает размытие полос деформационных колебаний и появление вместо четырех максимумов одного (470 см^{-1}). Вместо раздвоенной полосы в области валентных колебаний остается одна широкая с максимумом при 960 см^{-1} . В спектре многих образцов проявляются полосы поглощения воды (1660, 3300—3600 см^{-1} ; см. приложение). Вода эта имеет адсорбированный молекулярный характер.

Более сложный характер вхождения воды отмечен для обр. 57; так, в спектре этого образца ортита имеется полоса с 1460 см^{-1} и широкая — с максимумом 3200 см^{-1} . Возможно, полоса 1460 см^{-1} отражает более тесную связь гидроксила с ионами Si^{4+} . Однако переход в метамиктное состояние как водных, так и безводных образцов одинаков (об этом свидетельствуют их ИК-спектры поглощения).

Причина перехода ортитов в метамиктное состояние заключается в присутствии значительного количества Th (от 0,3 до 4%),

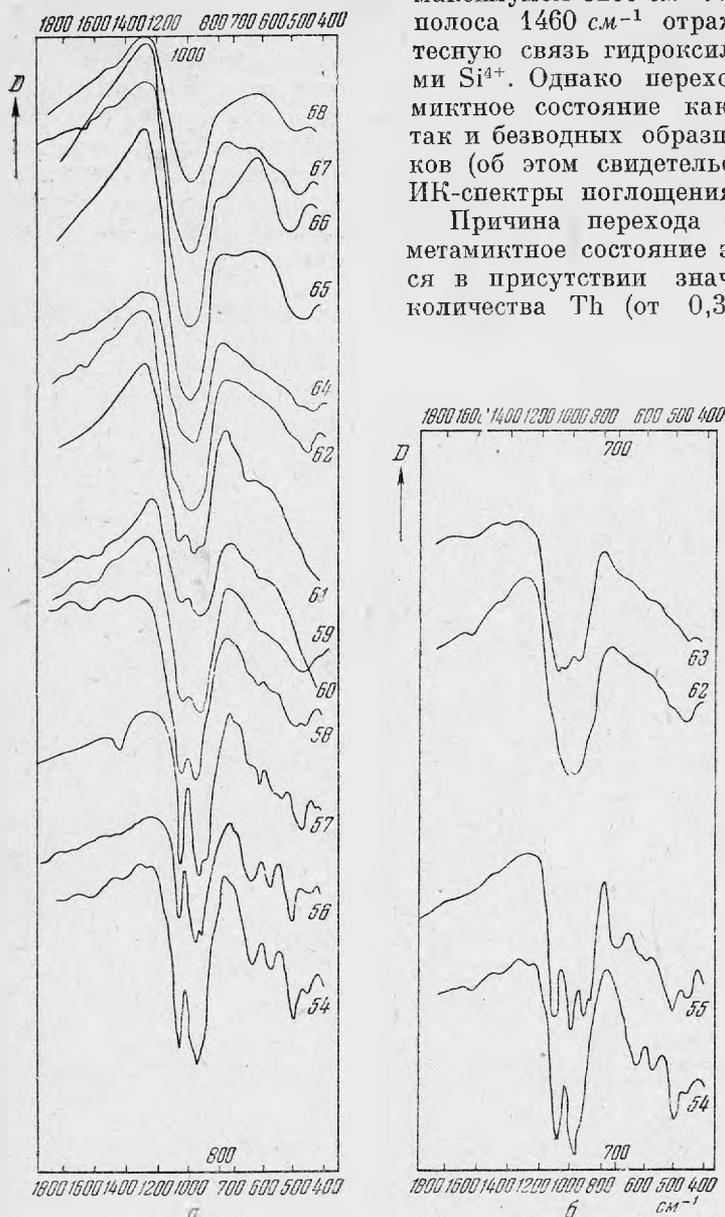


Рис. 8. ИК-спектр ортитов

а — непрокаленные; б — прокаленные образцы

изоморфно замещающего TR (главным образом Ce), а механизм такой же, как и в ранее рассмотренных силикатах.

Прокаливание ортитов приводит к восстановлению кристаллической структуры, причем только в одном прокаленном ортите (обр. 63) проявляются полосы поглощения кварца.

В спектре метамиктных ортитов не зафиксировано полос поглощения кварца или других окислов, т. е. распада на окислы при метамиктизации не происходит (рис. 8, б).

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ СИЛИКАТЫ С ГРУППОЙ Si_2O_7

Из редкоземельных силикатов с группой Si_2O_7 в структуре исследованы акцессорный таленит $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, церит $(\text{Ce}.. \text{Y}.. \text{Pr})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, иттриалит $(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и тортвейтит $(\text{Sc}, \text{Y})\text{Si}_2\text{O}_7$. Спектры этих минералов воспроизведены на рис. 9 и 10, частоты полос поглощения — в приложении. Из всей этой группы минералов изученные нами тортвейтит и талениты представляют собой кристаллические разновидности, цериты — полукристаллические и иттриалиты — полностью метамиктные. Такое изменение структуры объясняется в первую очередь содержанием радиоактивных элементов. В тортвейтите, талените и церите уран и главным образом торий входят в качестве изоморфной примеси, в количестве $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^1\%$, а в иттриалите Th — один из основных катионов.

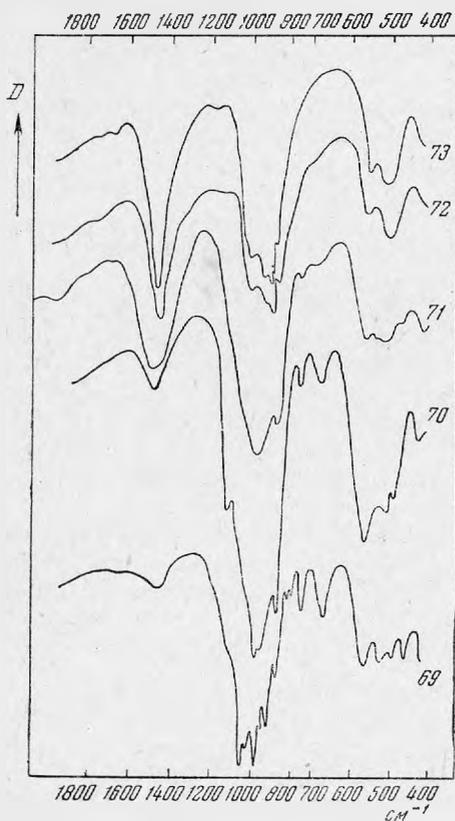


Рис. 9. ИК-спектры таленитов и церитов

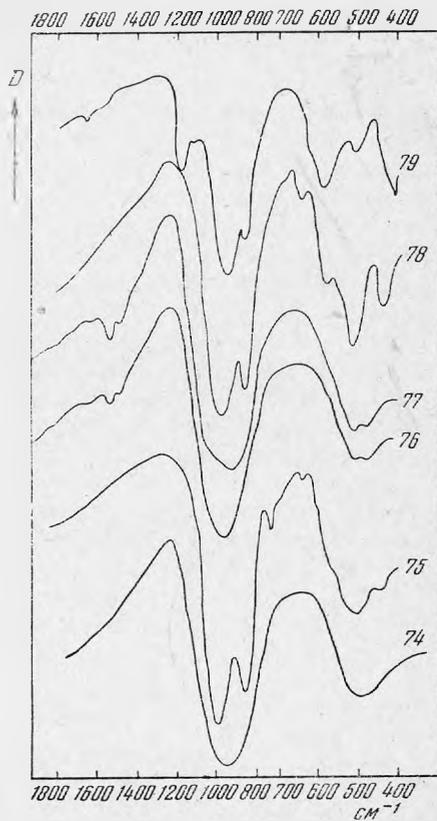


Рис. 10. ИК-спектры иттриалитов и тортвейтита

В зависимости от содержания U и Th талениты, тортвейтиты и цериты также подвергаются метамиктизации в разной степени.

Переход таленита в метамиктное состояние иллюстрируется спектром обр. 71 (рис. 9); при этом количество полос уменьшается, а сами полосы расширяются.

В спектрах церита (см. рис. 9, обр. 72, 73) в области деформационных колебаний имеется одна полоса с двумя максимумами при 500 и 540 см^{-1} , в области валентных колебаний — одна полоса с нечетко выраженными пиками ($860, 880, 900, 970 \text{ см}^{-1}$). Присутствие полосы 1440 см^{-1} , как и в

случае ортита, вероятно, связано с присутствием ОН-групп в структуре церита. Иттриалит представлен спектрами полностью метамиктных обр. 74, 76. Частоты полос поглощения в этих спектрах близки к частотам полос для других метамиктных минералов (циркон, торит и др.).

Спектры прокаленных иттриалитов имеют полосы поглощения, близкие по положению к полосам поглощения церита, что еще раз подчеркивает близость структур этих двух минералов.

В спектре поглощения иттриалита (рис. 10) отмечаются полосы поглощения воды, причем расширение полос деформационного колебания воды указывает на более активную роль молекул воды в структуре минерала, чем при простой адсорбции.

Бритолит

Бритолит — минерал сложного состава, в структуре которого, кроме SiO_4 -тетраэдров участвуют также PO_4 и AlO_4 -тетраэдры, изоморфно замещающие кремнекислые группы; Th входит в количестве $n \cdot 10^{-1}\%$. Интересно отметить, что бритолиты в природе, как правило, встречаются в метамиктном состоянии, т. е. аналогичны соответствующим ортосиликатам TR и Th.

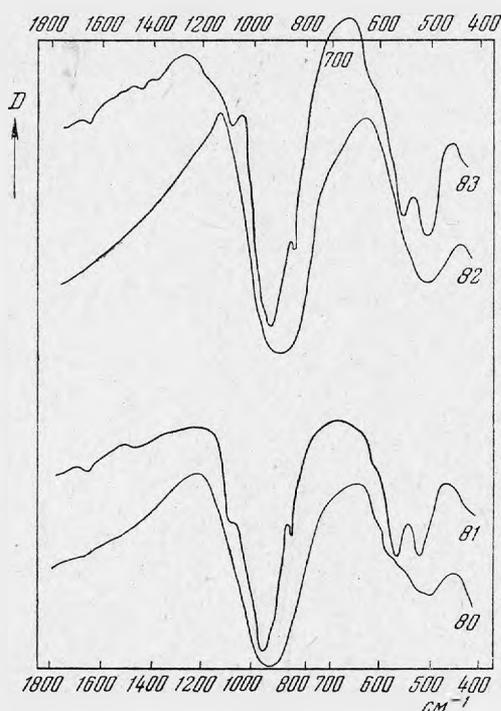


Рис. 11. ИК-спектры бритолитов, непрокаленных (обр. 80 и 82) и прокаленных при 1000°C (обр. 81 и 83)

Представленные здесь спектры акцессорного кристаллического и метамиктного образцов бритолитов (обр. 80, 82; рис. 11) показывают, что метамиктное состояние затрагивает как SiO_4 , так и PO_4 -группы. Действительно, в спектре кристаллического бритолита проявляются полосы поглощения деформационных колебаний SiO_4 и PO_4 -тетраэдров (частоты $470, 510, 605 \text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний SiO_4 -групп (частота 980 см^{-1}).

и PO_4 (частота 1050 см^{-1}). Спектр метамиктного бритолита характеризуется, как и спектры всех метамиктных силикатов, двумя полосами поглощения (950 и 510 см^{-1}). Спектр прокаленного бритолита соответствует спектру кристаллического.

В спектре кристаллического бритолита имеются полосы поглощения воды (1660 см^{-1}) и гидроксила (1470 см^{-1}), значительно слабее выраженные в спектре метамиктного образца.

Как указывалось ранее, подавляющая часть метамиктных силикатов относится к островным с группами SiO_4 и Si_2O_7 в структуре. В данной работе была сделана попытка выяснить влияние α -распада U и Th на связь $\text{Si}-\text{O}$ в структурах слоевых и каркасных силикатов. Изучение этого явления в природных минералах представляет большие трудности, так как минералы из этих групп мало активны и очень редко содержат повышенные концентрации U и Th .

Кроме того, для большинства минералов этой группы неизвестна форма вхождения U и Th : располагаются ли они в узлах кристаллической решетки, или адсорбированы на плоскостях разрывов и других нарушениях в кристаллах.

Биотит

Типичный слоевой силикат, метамиктные разности неизвестны. Нами исследовались два биотита из гранитов, которые отличались по содержанию урана и тория в 20 раз, причем наиболее радиоактивный биотит содержал $1 \cdot 10^{-2}\%$ U и $9 \cdot 10^{-2}\%$ Th .



Рис. 12. ИК-спектры биотитов

В спектре биотита (рис. 12) проявляются две полосы поглощения (465 см^{-1} и 1030 см^{-1}) — полосы, соответствующие частотам колебания слоя

SiO_4 -тетраэдров. Упрощение спектра биотита по сравнению со спектрами ортосиликатов находится в соответствии с теорией колебаний бесконечно и периодически повторяющихся, связанных между собой однотипных группировок атомов (Волькенштейн и др., т. 2, стр. 471). Для обоих биотитов ИК-спектры поглощения оказались совершенно идентичными, т. е. не обнаружено влияние α -распада U и Th на SiO_4 -тетраэдры, соединенные в слои. Этот факт можно объяснить следующим образом:

- 1) содержание U и Th в изученных биотитах слишком мало для перевода этого минерала в метамиктное состояние;
- 2) SiO_4 -тетраэдры в слоевых силикатах гораздо более устойчивы к воздействию α -частиц, чем изолированные группировки SiO_4 ;
- 3) U и Th находятся не в кристаллической решетке биотита, а, возможно, в адсорбированной форме. В таком случае влияние α -частиц на атомы Si и O будет резко ослаблено.

Калиевый полевой шпат

Калиевый полевой шпат — пример минерала из группы каркасных силикатов. Как и все главные породообразующие минералы изверженных пород, он обычно имеет очень низкую α -активность и никогда не встречается в метамиктном состоянии. Однако имевшийся в нашем распоряжении калиевый полевой шпат из гранитов Дальнего Востока, любезно предоставленный нам Д. Ф. Королевым, содержал 0,15% U и показал такие изменения в ИК-спектре поглощения, которые соответствуют начальной стадии процесса метамиктного распада.

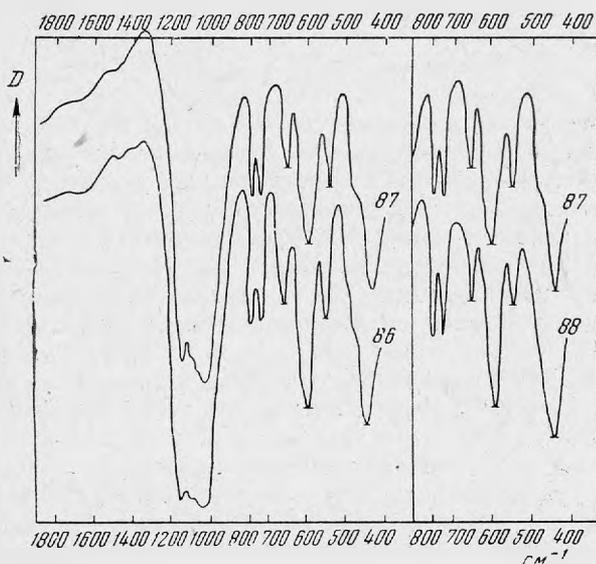


Рис. 13. ИК-спектр калиевых полевых шпатов

Спектр калиевого полевого шпата сложный (рис. 13 и приложение) — пять полос в области деформированных колебаний SiO_4 -тетраэдров (430, 465 — плечо, 540, 590, 645 cm^{-1}) и одна полоса с тремя максимумами в области валентных колебаний (1030, 1100, 1150 cm^{-1}).

Частоты 730 и 740 см^{-1} , возможно, относятся к колебанию связи Al—O или, что вероятнее, узкий дублет с частотами 730—740 см^{-1} связан с каркасной структурой K-полевых шпатов: аналогичный узкий дублет с частотами 790—810 см^{-1} имеется в структуре кварца.

Характерно, что спектр калиевого полевого шпата изменяется в области деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров при переходе от образца с малой активностью (обр. 86, содержащий 0,00002% U и 0,003% Th) к образцу с большой активностью (обр. 87, 0,145% U). Изменение заключается в том, что полоса 645 см^{-1} заметно уменьшается в интенсивности, и меняется соотношение величин пропускания трех полос поглощения в области деформационных колебаний (540, 590 и 645 см^{-1}).

Прокаливание «дефектного» калиевого полевого шпата возвращает «идеальность» структуре: спектры образцов «идеального» (обр. 86) и «дефектного» (обр. 87) калиевого полевого шпата становятся тождественными.

Данный пример, по-видимому, подтверждает факт воздействия α -распада урана на решетку каркасного силиката. Очевидно, механизм воздействия α -частиц и ядер отдачи на SiO_4 -тетраэдры такой же, как и описанных нами выше для островных силикатов. Но каркасные силикаты (в частности, калиевый полевой шпат) оказываются более устойчивыми по отношению к α -распаду U и Th, чем островные. Так, в островных силикатах (цирконе, например,) при содержании урана примерно 0,15% около половины всех SiO_4 -тетраэдров подвергалось изменению (Ахманова, Леонова, 1961). В то же время в калиевом полевоом шпате с таким содержанием урана изменение в структуре гораздо меньше. Скорее всего, это объясняется именно прочностью структуры, а также возможно, и различной формой нахождения урана в этих минералах.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При изучении явления метамиктного распада минералов обсуждаются, главным образом, два вопроса, тесно связанных между собой: 1) причина метамиктного превращения минералов и 2) механизм этого явления.

В работах последних десяти-пятнадцати лет обычно радиоактивность считается основной причиной метамиктного превращения; однако высказываются и другие предположения.

Все изученные нами метамиктные островные силикаты с SiO_4 и Si_2O_7 -группами в анионной части по составу катионов можно разбить на три группы:

- 1) собственно U, Th-силикаты — торит, иттриалит;
- 2) силикаты TR и Zr — циркон, чевкинит, ортит, таленит, церит, тортейтит, бритолит;
- 3) силикаты Ca и Ti — эпидот, везувиан, сфен.

Содержание урана и тория в минералах первой группы измеряется десятками процентов, в минералах второй группы в общем колеблется в очень широких пределах (от $n \cdot 10^{-3}$ % до целых процентов), причем вхождение U и Th объясняется изоморфным замещением ими ионов Zr^{4+} и TR^{3+} .

В минералах третьей группы, — особенно это относится к эпидоту и везувиану, — повышенные концентрации урана и тория известны только в тех случаях, когда эти минералы обогащены TR. Для минералов этой группы предполагается вхождение урана и тория в результате двойного изоморфизма: Ca замещается TR, а TR замещаются U и Th.

Таким образом, во всех изученных нами силикатах обязательно присутствуют уран и торий, причем в общем случае степень метамиктизации

минералов прямо пропорциональна количеству этих элементов. Так, минералы первой группы, как правило, метамиктные; во второй группе степень метамиктности различна для разных минералов (циркон, чаще всего слабо метамиктный, тогда как ортит, напротив, почти всегда метамиктный); в третьей группе описаны минералы, которые обычно в природе не встречаются в метамиктном состоянии, и в литературе описаны лишь редкие случаи метамиктных разновидностей. Интересно отметить тот факт, что из описанных в литературе двух редкоземельных эпидотов только один оказался метамиктным, а именно тот, в котором отмечалось повышенное содержание урана. Аналогичная картина наблюдается и для везувиана.

Таким образом, очевидно, что наличие редкоземельных элементов в минерале без U и Th не приводит к метамиктному состоянию последних. В связи с этим следует отметить также факт существования высокогафниевого (до 20% Hf и 4% TR) и неметамиктного циркона (Levinson, 1959), так как ранее указывалось на Hf, как на возможную причину перехода цирконов в метамиктное состояние.

Таким образом, очевидно, что способность к метамиктному превращению наблюдается в островных силикатах, в катионной части которых присутствуют U, Th, Zr, TR, Ca.

Более четко зависимость степени метамиктизации от количества урана и тория можно проследить на примере одного минерала с широким диапазоном содержания U и Th. Наиболее подходящими для подобного изучения является циркон, так как, в отличие от других, склонных к метамиктному преобразованию, островных силикатов, содержание урана в нем варьирует от $1 \cdot 10^{-3}$ до 3%, и в природных условиях встречаются как кристаллические разновидности, так и частично или полностью метамиктные.

Ранее (Ахманова, Леопова, 1961) нами было показано, что для цирконов существует прямо пропорциональная зависимость между содержанием урана и изменением полос деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров, что было принято за меру метамиктизации циркона. Все остальные метамиктные островные силикаты показывают аналогичную картину; особенно отчетливо это видно на графике (рис. 14), где по оси абсцисс отложена суммарная активность U и Th, а по оси ординат — степень метамиктизации, выраженная через относительную интенсивность полос поглощения деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров.

Из рассмотрения рис. 14 видно, что только для цирконов можно проследить постепенное изменение структуры с увеличением содержания урана от кристаллической до полностью метамиктной.

Другие силикаты имеют аналогичный характер изменения структуры в зависимости от количества радиоактивности. Однако, как видно из рис. 14, подавляющая их часть располагается в нижней части кривой (что отвечает нахождению соответствующих минералов в природе, главным образом в виде частично или полностью метамиктных разновидностей); другие (эпидот, везувиан) встречаются либо в кристаллическом, либо в полностью метамиктном состоянии.

Таким образом, изложенный выше материал подтверждает высказанное ранее предположение о том, что необходимым условием метамиктного превращения минералов является присутствие в них радиоактивных элементов U и Th.

До сих пор мы рассматривали катионную часть метамиктных минералов, теперь обратимся к анионной.

Несомненно, что способность минералов переходить в метамиктное

состояние зависит от их структуры; в случае силикатных минералов, например, необходимо учитывать различные способы сочленения SiO_4 -тетраэдров. Из рассмотрения изученных минералов видно, что подавляющая часть природных силикатов, склонных к метамиктному преобразованию, относится к орто- и диортосиликатам, т. е. анионная часть у них одинакова по своей структуре. Естественно поэтому предположить и единый механизм метамиктизации для всех этих минералов.

Действительно, ИК-спектры поглощения показывают аналогичные для всех этих минералов изменения спектров, причем в полностью метамиктных силикатах спектры эти подобны между собой. Следовательно, можно предположить, что при метамиктном превращении силикатов изменения претерпевают именно SiO_4 - и Si_2O_7 -группы, что и показывают ИК-спектры.

Если предположить, что механизм метамиктного распада, по-видимому, состоит во взаимодействии α -частиц и ядер отдачи распадающих атомов U и Th с атомами Si и O, составляющими SiO_4 -тетраэдры, то аналогичное явление можно ожидать и для других групп силикатов. Естественно, что оно будет усложняться в связи с положением групп SiO_4 (цепочные, ленточные, каркасные силикаты и т. д.) и формой нахождения U и Th в них.



Рис. 14. Зависимость изменения интенсивности (J) полос поглощения минералов в области $400-700 \text{ см}^{-1}$ от содержания урана и тория

1 — циркон; 2 — торит; 3 — ортит; 4 — эпидот; 5 — везувиан; 6 — гадолинит; 7 — иттриалит; 8 — церит; 9 — таленит, тортвейтит; 10 — калиевый полевой шпат

Известно, что слоевые и каркасные силикаты в природе не встречаются в метамиктном состоянии, однако при помощи искусственного облучения тяжелыми частицами высокой энергии можно и их перевести в метамиктное состояние (например, кварц; Primak, 1954).

Исследованные в нашей работе спектры биотитов не являются избирательными для метамиктного определения: в них отсутствует тонкая структура, максимумы полос поглощения совпадают с таковыми для спектров метамиктных образцов других минералов (частоты около 1000 и 500 см^{-1}). Возможно, именно этим объясняется отсутствие изменений в спектрах при переходе от нерадиоактивного к радиоактивному образцу биотита. Однако следует отметить возможную устойчивость к облучению слоевых

силикатных структур вообще именно вследствие их слоистости. Форма нахождения U и Th в биотите точно не известна. По-видимому атомы U и Th не входят непосредственно в силикатный слой, а располагаются между слоями; поэтому действие α -частиц и ядер отдачи может быть экранированным.

В одном из изученных нами калиевом полевом шпате, с содержанием урана 0,15%, было зафиксировано изменение ИК-спектра поглощения. По-видимому, аналогичное метамиктному распаду. Если учесть, что с помощью облучения частицами с высокой энергией был получен метамиктный кварц, то можно предположить, что механизм превращения каркасных силикатов тот же, что и для островных. Однако, видимо, структура каркасных силикатов более устойчива к воздействию радиоактивности, чем, например, островных. Вероятно с помощью облучения тяжелыми частицами высокой энергии можно перевести в метамиктное состояние любой силикат.

Механизм метамиктного распада силикатов — единый для всех минералов и связан со смещением атомов и, в частности, с деформацией SiO_4 -тетраэдров под воздействием α -частиц и ядер отдачи, источником которых являются U и Th. Стабильность смещений (а следовательно, стабильность метамиктного состояния), по-видимому, зависит от характера связей атомов или ионов в решетке. Большое постоянство смещений, вероятно, отличает структуры и структурные элементы с ковалентным характером связей.

Распад урана и тория является внутренним мощным источником энергии. С учетом времени воздействия (обычно сотни миллионов лет) эта энергия имеет порядок нескольких MэВ . Поэтому механизм метамиктного распада минералов должен рассматриваться с точки зрения радиационных эффектов в твердых телах. В настоящее время по этому вопросу имеется большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ (Kinchin, 1955; Динс, 1960). Ввиду сложности состава и ионно-ковалентного характера связей в минералах и возможных факторов внешнего воздействия количественный теоретический расчет явления метамиктности в настоящее время затруднителен. Качественно явление метамиктности следует рассматривать как результат взаимодействия корпускулярного излучения и ядер отдачи (энергия порядка нескольких MэВ) с типичными кристаллами-изоляторами с ионно-ковалентной связью. Это взаимодействие сводится к смещению атомов при соударении с α -частицами из узлов в междоузлия и появлению «дырок» в решетке (вакансий). Наличие внедренных атомов и вакансий приводит к искажению, нарушению целостности решетки. Эти «точечные» дефекты совмещаются с групповыми, получившимися за счет вторичных столкновений и смещений атомов.

Интенсивность смещения атомов зависит, главным образом, от их атомных весов. Так, в случае циркона, например, наибольшая величина и постоянство смещений будут у атомов кислорода и кремния, что и приводит к нарушению симметрии SiO_4 -тетраэдров, а эти нарушения фиксируются ИК-спектрами поглощения.

Появление вакансии (положительно заряженной) при удалении иона кислорода вызывает смещение иона Zr в сторону, противоположную вакансии. Это влечет за собой увеличение расстояния Zr — O, отмечаемое рентгеноструктурным анализом (Динс, Виньярд, 1960).

Появление групп «дырок» и внедренных атомов вызывает местные сжатия и растяжения — деформацию решетки. Энергия отдачи при вылете α -частиц может оказаться достаточной для смещения дочернего ядра U

и Th в междоузлии (отсюда — выщелачиваемость продуктов распада U и Th).

Во всех случаях избыток энергии смещенных атомов, недостаточный для передвижения атома в узел и междоузлие, переходит в тепловые колебания решетки, вызывая появление областей местного разогрева и расплавления. В конечном итоге метамиктный кристалл представляет собой систему, в которой микрообласти с нарушенной кристаллической решеткой (стеклоподобные микрообразования) чередуются с ненарушенными микрообластями.

Сохранение кристаллических участков (реликты) возможно также из-за неравномерного распределения радиоактивных примесей в решетке.

В минералах с высоким содержанием U и Th практически не остается кристаллических участков, не подвергшихся разрушению (полное перекрытие действия α -частиц); все атомы Si и O подверглись смещениям, и кристалл становится стеклоподобным.

Как показывают экспериментальные данные, ИК-спектры всех метамиктных силикатных минералов существенно сходны друг с другом. В них проявляются две полосы поглощения (см. рис. 1—13): одна — в области валентных ($900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), другая — в области деформационных колебаний (около 500 см^{-1}). Эти данные говорят о сохранении связи Si—O в метамиктных островных силикатах, о сохранении равновесного расстояния между атомами кислорода и кремния. Можно предположить также закономерное равновесное расположение микрообластей в метамиктном кристалле. В этом смысле метамиктные минералы могут рассматриваться как соответствующие минералогические стекла: цирконовое стекло, ортитовое стекло и т. д.

Восстановление структуры при прокаливании (явление отжига), столь характерное для метамиктных минералов, является типичным для веществ, подвергавшихся облучению частицами высоких энергий (Динс, Виньярд, 1960; Primak, 1954).

Дефекты, возникшие в результате облучения в кристалле при соответствующей температуре, могут перемещаться. Нарушение может измениться и полностью исчезнуть — происходит отжиг нарушения. В ионных кристаллах возможно перемещение как вакансий, так и внедренных атомов. Это перемещение осуществляется до встречи вакансий с внедренным атомом. Восстановление структуры наступает при занятии внедренным атомом своего равновесного положения.

Отжиг структуры возможен лишь с определенной температуры (для силикатов $700\text{--}1000^\circ\text{C}$). При этой температуре происходят занятия атомами Si и O своих равновесных положений, восстановление симметрии SiO_4 -тетраэдра, снятие деформации. Частичный «самоотжиг» возможен и в процессе облучения. Таким образом, **стационарное количество** дефектов в кристалле зависит от величины энергии облучения, самоотжига и температуры.

Самораскалывание метамиктных минералов при восстановлении их структуры («вспышка» при нагревании) является не чем иным, как выделением энергии, запасенной кристаллом в результате облучения.

ВЫВОДЫ

1. ИК-спектроскопия успешно может применяться для изучения метамиктного состояния минералов класса силикатов.

2. Исследование ИК-спектров большого числа силикатов показало, что изменения в спектрах, имеющие место при метамиктном переходе минералов этого класса, являются результатом структурных изменений, связанных с α -распадом содержащихся в них U и Th.

3. Метамиктное превращение силикатных минералов существенно зависит от накопления в них U и Th и от свойств их силикатного острова. Эти два факта, вероятно, определяют нахождение в природе метамиктных разностей в основном островных силикатов U, Th, TR, Zr и Ca с группами SiO_4 и Si_2O_7 .

4. Метамиктное превращение минерала в общем случае, по-видимому, должно рассматриваться как результат взаимодействия (протяженного во времени) корпускулярного излучения с твердым телом. Для силикатов это взаимодействие наиболее четко проявляется, при исследовании с помощью ИК-спектров, в нарушении симметрии SiO_4 -тетраэдра, его деформации, происходящей в результате смещения атомов кислорода и кремния при соударении их с α -частицами.

Образованные α -частицами и ядрами отдачи вакансии в узлах решетки и атомы, внедренные в междоузлия, представляют собой начальные центры нарушений решетки.

5. Метамиктный переход минерала не является резким, а осуществляется постепенно, по мере накопления центров нарушения в решетке. ИК-спектроскопия позволяет фиксировать как самые начальные (например, в случае калиевых полевых шпатов), так и самые конечные (в случае цирколитов) стадии метамиктного распада.

6. Подобие ИК-спектров глубокометамиктных образцов различных силикатов говорит об общности физического состояния всех претерпевших метамиктный распад минералов — состояния, по-видимому, зависящего от состояния SiO_4 -группы.

7. ИК-спектр фиксирует восстановление индивидуальной структуры метамиктного минерала при прокаливании. Рекристаллизация (отжиг) минерала является важнейшим признаком метамиктного состояния.

8. Как правило, распада на окислы силикатных минералов не происходит.

9. Присутствующая в отдельных метамиктных силикатах вода имеет чаще всего молекулярный, адсорбированный характер и захвачена минералом в результате процесса метамиктизации, т. е. нарушения решетки.

10. Явление метамиктного распада возможно в принципе для любого силикатного минерала при условии достаточно сильного для данной кристаллической решетки корпускулярного облучения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. В. Карякину за ценные советы и постоянную помощь в работе.

Частоты поглощения минералов

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹				
		U	Th	силикатных структур			H ₂ O	
Ц и р к о н ы								
1	Алмазная трубка Мира, Сибирь	0,001	—	440	525	615	920	—
2	Цейлонский циркон, красный	0,015	—	440	525 сл	615	920—1000	—
3	Граниты, Северная Киргизия, 58/56	0,15	0,15	440	525 сл, 575 сл	615	920	—
4	7 т » »	0,25	0,1	440, 475	525 сл, 575 сл	620	920—980	—
5	877 » »	0,50	—	440	525 сл	615	950	—
6	Цейлонский циркон, зеленый	0,8	—	—	500 ш	—	1000—1050	—
7	Циртолит № 5. Северная Карелия	2,1	—	—	500	—	980	1590—1640 3200— 3600 ш, с
8	Циртолит № 5, прокаленный при 900°C	2,1	—	440	525	615	920—980	—
9	269 ^B —сипениты. Северная Киргизия	0,15	0,15	440	525	615	920—980 пл	—
10	269 ^B , прокаленный при 900°C	0,15	0,15	440	—	615	920	—
11	Слюдянка	0,6	0,475	—	520 ш	—	980—1000—1100	—
12	Слюдянка, прокаленная при 900°C	0,6	—	440	—	615	900 1050—1100	—
Т о р и т ы								
13	7 т—граниты, Северная Киргизия	7,0	42,0	450	575 сл	—	880 950 1020	—
14	Ураноторит » »	10,0	47,5	—	500 ш, сл	—	1000—1030	—
15	Ораджит, Минералогический музей АН СССР	—	40,0	460 рзм	—	—	1000 1650	3300—3600 ш, сл
16	Ораджит, прокаленный при 1000°C	—	40,0	440, 475	520 пл, 575	—	800 880 920 1010 1100	—
17	Fe-торит, Тува	—	43,0	460	580 сл	—	900—1020 1100 пл	1590—1660 сл 3300— 3600
18	Fe-торит, прокаленный при 1000°C	—	43,0	450с	575 с	—	850 920 1100	—

Г а д о л и т т ы

19	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	0,70	460
20	Нормальные гранитные пегматиты Кольма	—	0,42	450
21	№ 20, прокаленный при 500° С	—	—	460
22	№ 20, прокаленный при 900° С	—	—	465
23	Альбититы	—	0,80	460
24	Обр. 5136. Минералогический музей АН СССР	—	1,457	460—510
25	Гранитные пегматиты, Хиμένο	—	0,66	460—515
26	» » Китай	—	0,34	470 515 ш
27	Пегматиты щелочных гранитов, Кольский п-ов	—	—	520
28	Гранитные пегматиты, Иттерби, Швеция	—	0,31	520
29	Пегматиты щелочных гранитов, Кольский п-ов	—	0,42	500 ш
30	То же	—	0,54	—
31	№ 30, прокаленный при 500° С	—	—	—
32	То же 700° С	—	—	—
33	» » 900° С	—	—	460

Ч е в к и н и т ы

34	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	0,25	475
35	То же	—	0,30	—
36	№ 35, прокаленный при 1000° С	—	—	—
37	Пегматиты, Алдан	—	0,97	—
38	№ 37, прокаленный при 500° С	—	—	—
39	Гранитные пегматиты, Урал, Впшневые горы	—	—	—

520	710 с	950 1020 ПЛ	1660 сл, 3300—3600
520	710	920 950 1010 ПЛ	1650 сл, 3400—3600
520	700 с	920 950 1020 ПЛ	1660 сл, 3400—3600
520	700	920, 950, 1030 СЛ	1600 сл, 3400— 3600 о. сл,
520	720 ср	830 ПЛ, 920, 960, 1030 СЛ	1600 сл, 3400—3600 сл
700 ПЛ	—	980	1600 сл, 3400—3600 сл
700 ПЛ	—	950 Ш	—
710 СЛ	—	930	—
700 ПЛ	—	950	—
700 ПЛ	—	980	—
700 сл, ПЛ	—	950	1650 оч. сл. Ш, 3400—3600 о. сл.
500	700 ПЛ	950	—
500	700 ПЛ	950	—
520	700 ПЛ	950	—
520	700 с	850, 920, 960, 1010	1640 сл, 3400—3600 сл
515	—	870, 910, 1040, 1130	1640, 3400—3600 сл
450—510	—	860, 910, 1040, 1130	1660 сл, 3400—3600 сл
475—510	—	860, 950	—
565 ПЛ	—		—
500 СЛ. Ш	—	860, 920, 1060, 1150	—
485—515	—	860 ПЛ, 960	—
500 СЛ, ПЛ	—	860 ПЛ. 950	—

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹				
		U	Th	силикатных структур			Н.О	
40	Гранитные пегматиты, Урал, Ильменские горы	—	0,60	—	500 сл, ш	—	860 пл, 950	—
41	Гранитные пегматиты, Вишневые горы, Урал	—	—	—	500 сл, ш	—	950	—
42	№ 41, прокаленный при 1000° С	—	—	—	475, 515	—	870, 910, 1060, 1140	—
43	Гранитные пегматиты, Вишневые горы, Урал	—	—	—	500 сл	—	860 пл, 960	—
44	То же	—	1,1	—	500 разм	—	860 пл, 960, 1029	—
	С ф е н							
44а	1265, гранит, Северная Киргизия	0,017	0,022	460	570	—	890	—
44б	211, » » »	0,04	0,03	460	570	—	890—910	—
	Везувианы							
45	2615, Урал	—	—	440, 490	525 пл, 575	610 сл, 640 пл	820 сл, 900, 920, 980—1030	—
46	Финские	—	—	415, 445, 495	580	610 пл, 640 сл	820 сл, 890 пл, 920, 990, 1030	—
47	Енисейские	—	—	490 ш, разм	—	—	980	—
48	№ 47, прокаленный при 900° С	—	—	480	—	—	980	—
49	Щелочный пегматит, Тува	1,00	0,53	475	—	—	970	1660 сл, 3400—3600 сл
50	№ 49, прокаленный при 900° С	—	—	440, 480	525	—	850, 910—950, 1150 пл	1630 сл, 3400—3600 сл
	Эпидоты							
51	33070, Урал	—	—	460	520, 570	650, 720 сл	850 пл, 890, 960, 1040, 1080, 1100	—
52	Спелиты, Северная Киргизия	0,0020	0,0008	460	520, 560	650, 720 сл	850, 890, 960, 1050, 1080	—
53	Редкоземельный эпидот, Слюдянка	0,14	0,006		Сплошное поглощение до 550		950, 1030 пл	—

О р т и т ы					
54	5079, гранит, Северная Киргизия	—	0,17	460	505, 575
55	№ 54, прокаленный при 700° С	—	0,18	460	510, 590
56	То же, 960° С	—	—	450	505, 580
57	Альбиты с редкоземельной минерализацией в известняках	—	—	440 475	500
58	1101, гранит, Северная Киргизия	0,015	0,68	—	460, 500, 575 пд
59	56а/54, » »	0,015	—	470	—
60	XXIII » »	0,012	0,8	Сплошное поглощение	До 600
61	1103 гранит, Северная Киргизия	0,15	1,54	Сплошное поглощение до 600	650 сл
62	788 » » »	0,02	1,8	470	515
63	№ 62, прокаленный при 800° С	—	—	470	520 пд
64	59088, Норвегия	—	0,7	460	510
65	Слодянка	0,15	1,32	460	510
66	Забайкалье	—	—	—	500
37	Графодюриты	—	—	470	—
68	Щелочные пегматиты, Кольский п-ов	—	—	470	—
Т а л ц и т ы ¹					
69	Альбититы	—	—	465 495	525 560
70	Пегматиты, Швеция	—	—	480	510 560
71	» »	—	—	—	510—560
Ц е р и т ы					
72	Пегматиты, Швеция	—	—	—	500—540
73	» »	—	—	—	500 540
П т р и а л и т ы ²					
74	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	—	500
75	№ 74, прокаленный при 1000° С	—	—	450	500

630	900 пл, 940, 1060	1650 сл, 3400—3900 сл
620 пл, 690	850, 890, 980, 1080	—
640	900, 930, 1050	—
620, 650 пл	880 пл, 930, 1040	1460 ср, 3200
	970—1040	1660 сл, 3300—3600
	930—1040	1580—1660, 3500—3600
650 сл	950—1040	1600—1660, 3500—3600
650 сл	960, 1040	—
—	1000	1660 сл, 3300—3600 сл
—	800, 970, 1050, 1100	—
—	960—1020	1660 сл, 3300—3600 сл
—	960—1020 пл	—
700 пл	980	—
—	970	1660 сл, 3300—3600 сл
—	960	—
750	790—810, 880, 910, 980, 1010, 1040	1400
750	1470, 800 пл, 870, 970, 1100	—
670 пл, 750	870, 980	1490
700 пл	860 пл, 880, 900, 970	1440
—	850, 880, 900, 970	1440
—	970	—
730	860, 980	—

Приложение (окончание)

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹				
		U	Th	силикатных структур			Π ₂ O	
76	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	470—510	—	—	870, 960	1590, 1640, 3200—3600
77	№ 76, прокаленный при 300° С	—	—	440	500	—	930	1590, 1640, 3200—3600
78	То же, 1000° С	—	—	—	515—575	640	870, 990	—
	Тортвейтит ³							1650, 3400—3600
79	Пегматиты, Швеция	—	—	—	510 590	—	870, 940, 1120 пл, 1180	—
	Бритолиты ⁴							—
80	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	—	510	—	940	—
81	№ 80, прокаленный при 1000° С	—	—	—	530, 570	—	870, 950, 1080	1660 сл, 3400—3600
82	Пегматиты, Дальний Восток	—	—	—	500	—	900 ш.	—
83	№ 82, прокаленный при 900° С	—	—	—	500, 550	—	940, 1100	1660 сл, 3400—3600
	Блотиты							—
84	211, гранит, Северная Киргизия	0,0005	0,005	465	—	—	1030	1660, 3400—3600
85	5079, гранит, Северная Киргизия	0,01	0,09	465	—	—	1030	1660, 3400—3600
	Калиевый полевой шпат							—
86	1265, гранит, Северная Киргизия	0,00002	0,0003	430, 465 пл	540, 590	645, 730, 740	1030, 1150	—
87	696, Дальний Восток	0,145	—	430, 465 пл	540, 590	645, 730, 770	1020, 1100, 1150	—
88	№ 85 прокаленный при 1000° С	0,145	—	430, 465 пл	540, 590	650, 730, 770	1030, 1100, 1150	—

^{1, 2, 3, 4} Радиоактивность определялась качественно.

Объяснение обозначений интенсивности полос в приложении: с—сильная полоса; сл—слабая полоса; ш—широкая полоса; пл—плечо; рзм—размытая полоса; о. сл—очень слабая полоса.

ЛИТЕРАТУРА

- А х м а н о в а М. В., Л е о н о в а Л. Л. Исследование метамиктного распада цирконов с помощью ИК-спектров поглощения. — Геохимия, № 5, 1961.
- Б а ж е н о в А. И. Редкоземельный эпидот из Юго-Восточного Алтая. — Изв. Томского политехн. ин-та, вып. 90, 1958.
- Б а р с а н о в Г. П. О принципах систематики и классификации метамиктных танталониобатов. — Труды Минерал. музея, вып. 10, 1950.
- Б е т е х т и н А. Г. Минералогия. Гостеолиздат, 1950.
- В о л ь к е н ш т е й н М. В., Е л ь я ш е в и ч М. А., С т е п а н о в Б. И. Колебания молекул, т. 1 и 2. Гос. изд. техн.-теор. лит., 1949.
- Г е р ц б е р г Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.
- Г и н з б у р г А. И., Г о р ж е в с к а я С. А. и др. В сб. «Геология месторождений редких элементов». Титано-тантало-ниобаты, вып. 10. Гостеолиздат, 1960.
- Д и н с Дж., В и н й а р д Дж. Радиационные эффекты в твердых телах, 1960.
- К о н о в а л о в а В. А. О метамиктной разновидности везувиана из щелочного пегматита Юго-Восточной Тувы. — Докл. АН СССР, 130, № 2, 1960.
- К о с т ы л е в а Е. Е. Метамиктный распад в группе циркона. В сб. «Проблемы минералогии, геохимии и петрохимии». Изд-во АН СССР, 1951.
- Л а з а р е в А. И. Колебательные спектры силикатов. Оптика и спектр, 9, № 2, 1960.
- Л а з а р е в А. И., Т е н и ш е в а Т. Ф. Колебательные спектры силикатов. — Оптика и спектр, 9, 1960.
- Л е о н о в а Л. Л. Люминесцентный метод определения малых количеств урана в изверженных горных породах. — Геохимия, № 8, 1956.
- Л у к ь я н о в В. Ф., С а в в и ц С. Б. и Н и к о л ь с к а я И. В. Фотометрическое определение тория в цирконах с новым реагентом арсеназо-III — Заводская лаборатория, № 10, 1959.
- М и н н е е в Д. А. Редкоземельный эпидот из пегматитов Среднего Урала. — Докл. АН СССР, 127, № 4, 1959.
- П а в л о в П. В., Б е л о в Н. В. О структуре датолита и гадолинита. — Докл. АН СССР, 114, № 4, 1957.
- П о в а р е н ы х А. С. К вопросу о сущности метамиктного распада минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- С а в в и ц С. Б., В о л ы н е ц М. П., Б а л а ш о в Ю. А., Б а г р е е в В. В. Фотометрическое определение кларковых количеств тория в горных породах с арсеназо-II. — ЖАХ, № 4, 1960.
- B e r m a n R. Simulation of metamictication in nuclear reactors. — Bull. Geol. Soc. America, 71, N 12, 1960.
- K i n c h i n G. H., P e a s e R. S. The displacement of atoms in solids by radiation. — Reports on progress in physics, 18, 1955. Русский перевод в журнале: Успехи физических наук, 60, № 4, 1956.
- L e v i n s o n A. A., B o r u p R. A. High hafnium zircon from Norway. — Bull. Geol. Soc. Amer., 70, № 12, 1959.
- O r s e l J. L'état metamictique. Le desordre structural dans les mineraux radioactifs. — Bull. Soc. Belge. Geol., 65, 1956.
- P a b s t A. The metamict state. — Amer. Min., 37, № 3-4, 1952.
- P e l l a s P. Sur la formation de l'état metamictique dans le zircon. — Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristallogr., 77, N 1-3, 1954.
- P e l l a s P. Metamictisation des allanites. Possibilite de determiner des ages géologiques. — C. r. Acad. Sci., 252, N 21 1955.
- P r i m a k W. The metamict state. — Phys. Rev., 95, № 3, 1954.
- S a k s e n a. Infra-red absorption studies of some silicate minerals. — Trans. Far. Soc., 57, N 2, 1961.
- T a d e o U e d a. The metamictization of radioactive minerals. — Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B, N 24, 1957.