



А.Н. ПЛАТОНОВ **Природа окраски
минералов**

А. Н. ПЛАТОНОВ

Природа окраски
минералов

Академия наук Украинской ССР
Институт геохимии и физики минералов

А. Н. ПЛАТОНОВ

Природа окраски минералов

6181
1849

Киев «Наукова думка» 1976



Книга посвящена всестороннему анализу одного из важнейших вопросов минералогии — природы окраски минералов. Решение этой проблемы основывается на выяснении взаимосвязи спектроскопических и кристаллохимических параметров минералов с учетом теорий и использованием методов оптической спектроскопии кристаллов. Приведен обширный экспериментальный материал по оптическим спектрам поглощения и отражения минералов различных классов, окраска которых связана с пятью основными типами оптического поглощения. Может служить справочным пособием по оптическому поглощению природных минералов. Рассчитана на минералогов, кристаллографов, геохимиков, петрографов, а также специалистов в области спектроскопии кристаллов.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

акад. АН УССР *А. С. Поваренных*

РЕЦЕНЗЕНТЫ

акад. АН УССР *Е. К. Лазаренко*,
д-р геол.-мин. наук *А. С. Марфунин*

Редакция наук о Земле

Предисловие

Окраска (цвет) минералов, несомненно, самое замечательное и, можно сказать, самое знаменитое их свойство, первые упоминания о котором, дошедшие до нас в форме поэтических легенд и преданий, восходят к доисторическим временам.

От первых шагов человечества к познанию минеральных богатств земных недр, от примитивного опыта рудокопов бронзового века до энциклопедических знаний геологов-астронавтов — во все времена цвет камня — минерала, руды, самоцвета — был и останется прежде всего важнейшим диагностическим или поисковым признаком.

Современный минералог воспринимает окраску и как чрезвычайно информативное свойство, отражающее в своем многообразии структурно-химическую и генетическую особенности минерала, его разновидностей и даже отдельно взятых его образцов. Ныне проблема окраски минералов тесно связана с важнейшими теоретическими и прикладными аспектами современной минералогии — проблемой изоморфных замещений, типоморфизмом и онтогенезом минералов, разработкой минералогических критериев поисков месторождений полезных ископаемых, изучением и синтезом самцветов и т. д.

Понятно, что окраска минерала может рассматриваться в качестве надежного диагностического свойства, кристаллохимического индикатора или типоморфного и поискового признака лишь в том случае, когда ее природа для каждого минерального вида или его разновидности однозначно установлена и строго физически обоснована. В известном труде «Цвета минералов» А. Е. Ферсман писал: «Только точный эксперимент и углубленное изучение самого явления современными физико-химическими методами смогут пролить свет на проблему цвета минеральных соединений».

Развитие современных теорий и методов оптической спектроскопии кристаллов создало объективные предпосылки для решения проблемы окраски минералов и установления физической природы этого свойства. Экспериментальные и теоретические исследования (А. С. Марфунин, С. В. Грум-Гржимайло Р. Дж. Бернс, Дж. Фей, П. Мэнинге, У. Уайт, С. Кларк и др.) позволили выработать единый методологический подход к решению этой проблемы.

Цель данной работы — рассмотрение и систематизация на основе современных представлений о природе цветности неорганических соединений обширного экспериментального материала — спектров оптического поглощения и отражения минералов, большая часть которого была получена автором в процессе многолетних исследований. Приведенные в книге экспериментальные данные, имеющие в известной степени справочный и диагностический характер, помогут оценить природу окраски тех минералов, которые по каким-либо причинам остались неизученными.

В задачу работы входило также установление основных кристаллохимических и генетических закономерностей, контролирующих окраску природных минералов. В заключительной части автор намеревался рассмотреть важнейшие прикладные аспекты проблемы окраски минералов, однако ограниченный объем книги не позволил осуществить этот замысел. Автор надеется восполнить такой пробел последующими публикациями, специально посвященными конкретным минералогическим вопросам, непосредственно связанным с оптико-спектроскопическими исследованиями.

Автор пользуется предоставившейся возможностью, чтобы с чувством особого удовлетворения и признательности отметить многолетнее и плодотворное сотрудничество со своими наставниками и коллегами акад. АН УССР А. С. Поваренных и докт. геол.-мин. наук А. С. Марфуниным, которые своим постоянным вниманием и активной поддержкой укрепляли автора в сознании целесообразности его труда.

За обсуждение многих сложных вопросов и неоценимую помощь в процессе экспериментальных исследований автор сердечно благодарит докторов геол.-мин. наук Л. В. Бершова, А. Н. Таращана, кандидатов геол.-мин. наук А. Д. Ракчеева, Я. М. Нюссика, Э. В. Польшина, Л. Н. Вьяльсова, В. П. Беличенко, Т. А. Рокачук, О. А. Красилицкову, ст. инженеров С. В. Геворкьян, В. В. Бондарь, Р. Б. Ракицкую, А. В. Сперанского.

Глубокую признательность автор выражает акад. Ф. В. Чухрову, акад. АН УССР Е. К. Лазаренко, чл.-кор. АН СССР Г. Б. Бокию, профессорам Г. П. Барсанову, Т. Н. Шадлун, В. В. Щербине, М. Н. Годлевскому, Д. П. Григорьеву, А. А. Кухаренко, Е. С. Макарову, И. Ф. Григорьеву, В. М. Винокурову, докт. хим. наук В. С. Урусову, докторам физ.-мат. наук М. И. Самойловичу и В. В. Илюхину, докторам геол.-мин. наук Ю. Л. Орлову, В. П. Петрову, И. Н. Пенькову, канд. физ.-мат. наук Р. М. Минеевой, кандидатам геол.-мин. наук М. Г. Добровольской, Н. Н. Мозговой, Н. Г. Демидовой и В. И. Павлишину, чьи ценные советы и критические замечания существенно помогли в работе над книгой.

Автор искренне признателен сотрудникам музеев М. А. Смирновой, М. Б. Чистяковой и Р. Ф. Король за содействие в отборе материала для исследований.

Методологические аспекты окраски минералов

§ 1. Краткий очерк истории экспериментальных исследований в области окраски минералов

Интерес к познанию окраски минералов возник еще на самых ранних стадиях развития минералогии, когда цвет минералов, руд и драгоценных камней служил основанием для первых научных систематик минералов (Теофраст, Ибн-Сина, Бируни).

С развитием физики и особенно химии окраску минералов стали связывать с тем или иным химическим элементом, входящим в их состав. Так возникло представление о «красильных веществах... кои, соединяясь как между собой, так и с кислородом, землями, щелочами и кислотами, производят в ископаемом царстве разные цвета» (А. А. Штурм, «Главные основания минералогии», 1835). Эти вещества, к которым относили отдельные элементы, группы атомов и радикалы, О. Витт назвал хромофорами.

Кульминационным выражением представления о хромофорных элементах как основе окрасок минерального мира явилась классическая работа А. Е. Ферсмана «Цвета минералов». К моменту написания этой работы (1936) были сделаны лишь первые шаги в изучении оптических спектров поглощения минералов [662, 663, 665, 518], ставшие возможными с развитием точных спектрофотометрических измерений.

Начиная с 1940 г. систематическое исследование спектров поглощения минералов связано с именами советских исследователей — С. В. Грум-Гржимайло [100—123] и Н. М. Меланхолина [201—205]. Ими были получены типичные кривые поглощения для наиболее распространенных хромофоров — титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и меди и впервые на точной экспериментальной основе показана их роль в окраске природных минералов. Исключительной заслугой этих исследователей является кристаллохимический подход к анализу окраски, позволивший значительно расширить представления о связи окрасок со структурными особенностями минералов. Минералогические итоги этих исследований обобщены в сводках В. С. Соболева [292, 293], Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой [16].

Современное понимание природы окраски минералов связано с изучением типов оптического поглощения (типов спектров),

детальным расчетом и интерпретацией спектров с позиций современных теорий и методов оптической спектроскопии. Поэтому новый этап экспериментальных исследований в области окраски минералов, начавшийся с конца 50-х годов, был предопределен значительными достижениями в развитии теоретических основ спектроскопии кристаллов [192—194].

В минералогии этот этап характеризуется интенсивными исследованиями спектров поглощения природных кристаллов, выполненными в широком спектральном диапазоне с применением криогенной и поляризационной техники. Особенно детально изучаются спектры кристаллического поля (А. С. Марфунин, Я. М. Нюссик, О. Н. Бокша, Д. Т. Свиридов, Г. К. Еременко, Р. Дж. Бернс, С. Кларк, П. Мэннинг, В. Уайт), а в последние годы — спектры переноса заряда (Дж. Фей, Э. Никел, Р. Ньонхем, Э. Фаррел). Эти ученые уже не ограничиваются констатацией «типичных кривых» или спектров для отдельных ионов, а, пытаясь понять причину окраски, объясняют появление каждой полосы поглощения определенным электронным переходом с учетом спектроскопических особенностей кристаллов — координации, локальной симметрии координационных полиэдров, наличия неэквивалентных положений ионов в структурах, межионного взаимодействия и т. д. Наиболее существенно то, что в результате новейших исследований был выработан общий методический подход к решению проблемы окраски минералов.

Со времени открытия явления радиоактивности и первых опытов К. Дельтера [436, 437] по радиационному окрашиванию минералов стало очевидным, что многие минералы из классов галоидов, карбонатов, сульфатов и силикатов обладают особым типом окраски, обесцвечивающейся при нагревании и восстанавливаемой облучением кристалла высокоэнергетичными частицами или квантами. Многочисленными наблюдениями над окрашиванием щелочно-галоидных кристаллов удалось констатировать, что такая окраска обусловлена наличием в кристаллах структурных дефектов, реализующихся под действием облучения в центры окраски, вследствие чего получила название «дефектной» или радиационной.

До 50-х годов все выводы о природе радиационной окраски минералов основывались на данных многочисленных, но несистематических наблюдений над обесцвечиванием и окрашиванием природных образцов, а также на единичных измерениях оптических спектров поглощения, кривых термовысвечивания и термообесцвечивания. Подробные сводки этих данных можно найти в работах К. Пшибрама [256], С. М. Стишова [298], Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой [16]. Качественно новый этап в исследовании радиационной окраски связан с развитием и применением в минералогии метода ЭПР (В. М. Винокуров, Л. В. Бершов, А. С. Марфунин, М. И. Самойлович), позволившего установить прямую связь радиационной окраски с электронно-дырочными центрами и идентифицировать центры окраски в каждом конкретном случае (см. главу VI)

§ 2. Основные теории твердого тела, применяемые при интерпретации оптических спектров поглощения

Рассматривая в самой общей форме основные положения теорий, на которых базируются современные представления о типах оптического поглощения твердых тел, автор не ставил перед собой цель изложить в доступной для читателя-минералога форме основные следствия квантовой теории, сложные физические модели и методы их расчета. Эта задача была бы оправдана и даже необходима, если бы в минералогической литературе не было таких специальных работ, как монография Р. Дж. Бернса [395] и, особенно, книга А. С. Марфунина «Введение в физику минералов» [194], посвященных теоретическим аспектам оптической спектроскопии в приложении к исследованию природных кристаллов.

Однако необходимость логического подхода к систематике оптических спектров потребовала от автора краткого экскурса в область теорий твердого тела, объясняющих существование различных типов взаимодействия света с веществом и служащих в следствии этого основой для обусловленной с позиций физики классификации окрасок минералов. А поскольку восприятие отдельных теоретических моделей или схем значительно облегчается при анализе конкретных спектров, автор счел целесообразным детализировать некоторые из рассмотренных ниже положений в соответствующих главах, где речь будет идти о тех или иных типах оптического поглощения.

Зонная теория кристаллов

Реальные успехи в познании электронного строения твердых тел стали возможны с развитием атомной теории, в частности квантовой механики, которая к 1930 г. привела к удовлетворительному пониманию строения атомов. Представления об орбитах электронов и природе сил связи между атомами в кристаллах способствовали созданию теории, которая является синтезом положений об общих физических свойствах твердого тела и называется зонной теорией кристаллов [43, 226, 224, 316, 631, 633].

В основу зонной теории положены представления о взаимодействии энергетических уровней электронов, происходящем в процессе образования кристалла при соединении атомов в кристаллическую постройку. В результате этого при достаточно сильном сближении симметрия электронных состояний, существовавших в изолированных атомах, нарушается и уровни расщепляются. Из каждого дискретного N -вырожденного атомного уровня образуются N отдельных состояний (подуровней), близко расположенных друг к другу и объединяющихся в полосы энергетических уровней — зоны. На каждом уровне в полосе может находиться пара электронов с противоположно направленными спинами, так что

всего в полосе $2N$ электронов. На этом основываются при объяснении различий между металлами и изоляторами (диэлектриками).

Среди твердых тел можно выделить определенные классы веществ, существование которых легко объяснить исходя из особенностей их зонной структуры.

Для металлов характерно перекрывание зон, образуемых s -, p - и d -электронными уровнями слагающих атомов. Наиболее важной особенностью металлов является то, что в них валентная зона не полностью заполнена электронами, т. е. содержит незанятые энергетические уровни. При взаимодействии с электромагнитным излучением электроны с заполненных уровней могут переходить на незанятые уровни, причем требуемая для этого энергия ничтожно мала.

Характер зонной структуры металлов обуславливает их оптические свойства: металлы непрозрачны для электромагнитных волн от самых низких частот до середины ультрафиолетовой области спектра и, кроме того, хорошо отражают излучение [295, 584]. Электронные переходы между энергетическими уровнями сопровождаются возникновением максимумов отражения в оптических спектрах металлов (спектрах отражения), характеризующих особенности зонных структур отдельных представителей этого класса твердых тел [312]. Попадая в видимую область спектра, максимумы отражения обуславливают цвет металлических соединений.

Все неметаллические вещества (диэлектрики и полупроводники) характеризуются наличием в зонном спектре запрещенного интервала энергий между полностью заполненной валентной зоной и свободной от электронов зоной проводимости [160, 339, 631]. Индуцируемые светом электронные переходы имеют место либо между различными зонами, либо в пределах одной и той же энергетической полосы. В первом случае в спектрах поглощения появляются края фундаментальных полос, соответствующих минимальной энергии перехода, или абсорбционные пики, если переходы ограничены узкими энергетическими областями [58, 187, 211, 287].

Для соединений с промежуточным (ионно-ковалентным) или ковалентным характером химической связи энергия, необходимая для перевода части электронов из валентной зоны в зону проводимости, сравнительно невелика и сопоставима с энергией квантов видимого света и инфракрасного излучения. Поэтому для таких соединений ширина запрещенной зоны является важнейшим параметром, обуславливающим характер оптического поглощения в видимой области спектра, т. е. окраску соединений. В ионных диэлектриках ширина запрещенной зоны относительно велика ($E_g > 5$ эв), поэтому эти соединения полностью прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра. Окраска таких соединений связана с другими типами оптического поглощения, интерпретируемыми с помощью иных физических моделей.

Исходными позициями при изучении энергетического спектра электронов в кристалле и интерпретации межзонных переходов яв-

ляются представления о зонах Бриллюэна — энергетических зонах в пространстве волновых чисел или k -пространстве [390, 498], форма которых определяется симметрией кристаллов. Расчеты зонных структур представляют собой весьма сложную и трудоемкую задачу и до сих пор, несмотря на применение ЭВМ, связаны со значительными трудностями. К настоящему времени получен небольшой количественный материал; чаще всего исследователи оперируют качественными моделями зон, которые дают информацию об общем виде зон, локализации экстремальных точек в пределах зоны Бриллюэна, характере оптических переходов (прямых и непрямых), а также о вырождении и анизотропии энергетических зон.

Особый интерес с точки зрения зонной теории представляет квантовая механика периодических решеток, правильность которых нарушена наличием в диэлектриках и полупроводниках примесных и структурных дефектов [61, 263, 627, 632].

Примесный атом, отличающийся от слагающих кристалл атомов числом валентных электронов, создает вокруг себя кулоновское поле, нарушающее периодичность потенциального поля решетки. В этом случае вокруг примесного атома возникает система водородоподобных энергетических состояний — дискретных уровней, создающих в запрещенной зоне кристалла локальные энергетические уровни, способные захватывать избыточные электроны или дырки. Подобный эффект могут вызывать и структурные дефекты — вакансии атомов, атомы в междузлиях, электронно-дырочные центры.

При оптическом возбуждении возможны электронные переходы между локальными уровнями и основными зонами кристалла, а также между основным и возбужденным состоянием центров захвата. Возникающие при этом полосы поглощения нередко располагаются в видимой области спектра, обуславливая окраску кристаллов.

В заключение укажем, что положения зонной теории начинают в последние годы привлекаться для объяснения оптических свойств и спектроскопических особенностей природных минералов [79, 80, 237, 289, 399, 468].

Теория кристаллического поля

Основы теории кристаллического поля и ее главные элементы заложены в фундаментальной работе Г. Бете [380], который, исходя из представлений о симметрии, рассмотрел влияние симметрии и напряженности электростатического поля кристаллов на электронные уровни газообразных (свободных) ионов металлов. Успешное применение теории кристаллического поля в химии координационных соединений связано с работами Дж. Ван-Флека [656] и его школы, убедительно продемонстрировавших эффективность теории

для объяснения некоторых свойств комплексов переходных металлов.

Новый этап в экспериментальном и теоретическом развитии метода кристаллического поля начался в 50-х годах в связи с развитием спектроскопии, когда работами Ф. Илзе и Г. Хартмана [504, 505], Л. Оргела [221, 599], К. Йоргенсена [501], Д. Макклера [568], К. Бальхаузена [15] и других исследователей было показано, что теория кристаллического поля успешно объясняет происхождение спектров поглощения координационных соединений в видимой и прилегающей к ней областях. Наивысшим достижением теории кристаллического поля являются энергетические диаграммы Танабе — Сугано [646], дающие максимальную информацию, которую можно получить для спектроскопии комплексов переходных металлов.

В последние годы в нашей стране и за рубежом появились многочисленные теоретические работы и экспериментальные обзоры по применению теории кристаллического поля для интерпретации оптических спектров поглощения координационных соединений [8, 27—29, 77, 423, 438], в том числе и оптических спектров минералов [77, 192, 193, 302, 392, 395, 397].

Сущность теории кристаллического поля заключается в предположении, что комплекс можно рассматривать как систему, состоящую из центрального атома (или иона) и возмущенного электростатического поля атомов (ионов) окружения, именуемых лигандами. Детали электронной структуры учитываются только для центрального иона, а сами лиганды рассматриваются лишь как неизменные источники электростатического поля (точечные заряды).

Главный вывод из теории кристаллического поля, определяющий все ее положения, — это расщепление термов центрального атома в поле лигандов. В ионах переходных элементов, лантанидах и актинидах d - и f -электроны практически не экранированы от лигандов, вследствие чего электрический потенциал кристаллического поля может искажать энергетический спектр d - или f -орбит: их термы расщепляются на ряд дискретных уровней энергии. Определение характера этого расщепления является центральной задачей теории кристаллического поля. Она решается качественно с помощью теории групп и количественно методами теории возмущений.

Однако влияние кристаллического поля на ионы с различной электронной конфигурацией ($3d^n$ — группа железа, $4d^n$ и $5d^n$ — группы палладия и платины, $4f^n$ и $5f^n$ — группы лантанидов и актинидов) резко различно. Для ионов редких земель и актинидов кристаллическое поле оказывается слабее остальных взаимодействий свободного иона (межэлектронного, спин-орбитального и т. д.) и расщепление мультиплетных уровней кристаллическим полем достигает всего лишь 50—400 см^{-1} . По этой причине спектры оптического поглощения редкоземельных ионов практически не зависят (если не учитывать тонких деталей спектров) от кристаллохими-

ческих параметров соединений, вследствие чего достаточно легко идентифицируются. Подобный характер влияния называется случаем слабого кристаллического поля.

Для ионов группы железа (случай среднего кристаллического поля) кристаллическое поле слабее кулоновского, но значительно сильнее спин-орбитального взаимодействия: величина расщепления термов достигает $10\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$.

Случай сильного кристаллического поля, приводящего к изменению электронной конфигурации ионов, реализуется для ионов с $4d$ - и $5d$ -электронами, а также для редко наблюдаемых в минералах низкоспиновых состояний ионов группы железа. В оптических спектрах природных минералов этот случай практически не встречается.

Расстояние между подуровнями расщепления, обозначаемое Δ или $10Dq$, является основным параметром кристаллического поля, характеризующим влияние лигандов — их количества (координации), химической природы и взаимного расположения (локальной симметрии поля) — на термы центрального атома. Для тетраэдрического комплекса расщепление качественно обратное октаэдрическому, а абсолютное значение параметра расщепления при прочих равных условиях намного меньше, $Dq_{\text{тетр}} = 4/9 Dq_{\text{окт}}$; для кубического поля $Dq_{\text{куб}} = 8/9 Dq_{\text{окт}}$. Сила кристаллического поля обратно пропорциональна расстоянию центральный ион — лиганды в пятой степени (приблизительно), т. е. уменьшение этого расстояния увеличивает силу кристаллического поля.

Искажения координационных полиэдров влекут за собой понижение локальной симметрии кристаллического поля и, как следствие, дополнительное расщепление энергетических уровней центрального иона.

Кроме того, положение энергетических уровней иона в кристаллическом поле зависит от параметров Ракá B и C , учитывающих электростатическое взаимодействие электронов и отражающих состояние химической связи. В частности, параметр B зависит от природы лигандов, оказывающих влияние на характер межэлектронного взаимодействия (нефелoaуксетический эффект). Поэтому при анализе энергетических диаграмм комплексов учитывают комбинированное действие различных параметров кристаллического поля.

Электронные переходы между расщепленными d - или f -уровнями сопровождаются появлением в оптическом спектре кристалла характерных полос поглощения, которые называются полосами кристаллического поля, а вся система полос каждого иона — спектром кристаллического поля. Число полос в спектре определяется числом уровней, а их спектральное положение — энергией соответствующих электронных переходов. Интенсивность полос поглощения зависит от спектроскопических характеристик уровней: полосы, связанные с переходами между уровнями одинаковой мультиплетности (разрешенными по спину), имеют интенсивность на порядок

или два выше, чем полосы, обусловленные переходами между уровнями различной мультиплетности (запрещенными по спину). Этим же обусловлен диохронизм полос поглощения, проявляющийся в оптических спектрах комплексов с пониженной локальной симметрией при различной взаимной ориентации вектора излучения и осей локального кристаллического поля.

Основные положения теории кристаллического поля в применении к разным комплексам переходных металлов, лантанидов и актинидов будут детально рассмотрены в специальной главе.

Теория молекулярных орбиталей

Приближение кристаллического поля позволяет получить качественно приемлемые результаты при анализе спектров комплексов переходных металлов преимущественно ионного типа. Оно не применимо, однако, в тех случаях, когда детали электронной структуры лигандов играют существенную роль и возникает необходимость рассмотрения электронной структуры комплекса в целом. Такая ситуация получается при существенном взаимодействии (перекрывании, гибридизации) орбиталей центрального атома с активными *s*- и *p*-орбиталями лигандов (например, при образовании π -связей металл — лиганд), что в известной степени отражает ковалентность связей в комплексах. Кроме того, в рассматриваемой области спектра координационных соединений нередко наблюдаются полосы переноса заряда, связанные с электронными переходами от металла к лигандам или наоборот, а также электронные переходы между уровнями ионов, имеющих общие лиганды.

Подобные ограничения теории кристаллического поля устраняются, если воспользоваться категориями теории молекулярных орбиталей, сохраняющей лучшие положения теории кристаллического поля, но учитывающей ковалентный характер связей в комплексах.

Развитие теории молекулярных орбиталей (МО) и ее расчетных методов (линейных комбинаций атомных орбиталей — МО ЛКАО) связано с классическими работами Р. Маликена [587], М. Вольфсберга и Л. Гельмгольца [672]. Существенный вклад в совершенствование теории МО внесли работы К. Бальхаузена и Г. Грея [15, 95, 364].

Основная идея метода МО состоит в том, что молекулярные орбитали образуются путем составления соответствующих линейных комбинаций атомных орбиталей центрального иона и координирующих его лигандов. Наибольшее распространение в применении к координационным соединениям в последние годы получил полуэмпирический вариант метода МО ЛКАО в форме МВГ (Маликена — Вольфсберга — Гельмгольца) с самосогласованием зарядов на атомах.

По теории МО предполагается, что структурной единицей для записи волновой функции является весь комплексный ион AB_n , в котором $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали центрального атома металла *A*

в различной степени гибридизированы с p -орбитами лигандов В. Согласно методу ЛКАО общие для комплекса орбиты имеют вид

$$\Psi = \psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i,$$

где $\psi(\Gamma)$ — волновая функция центрального атома, $\sum_i a_i \psi_i$ — линейная комбинация волновых функций лигандов.

Для решения вопроса о возможности эффективной комбинации центрального иона и лигандов необходимо выполнение следующих условий:

1) орбитали А и В должны обладать одинаковыми свойствами симметрии;

2) орбитали центрального атома и лигандов должны по возможности полнее перекрываться (гибридизоваться);

3) энергии орбиталей А и В должны быть равными.

Каждая пара атомных орбиталей образует две молекулярные орбитали — связывающую и антисвязывающую, — порождающие два энергетических уровня: нижний (связывающая орбиталь), обычно полностью заполненный электронами, и верхний (несвязывающая орбиталь) пустой или, в зависимости от электронной конфигурации центрального иона, частично заполненный d -электронами.

В общем же случае все возможные типы сочетаний пар s -, p - и d -орбиталей сводятся всего к двум типам молекулярных σ - и π -орбиталей, каждая из которых может быть связывающей (σ^{cb} , π^{cb}) или антисвязывающей (σ^* , π^*). К молекулярным σ -орбиталям приводит перекрывание АО: $s-s$, $s-p_z$, $s-d_{x^2-y^2}$, $s-d_{z^2}$, p_z-p_z , $p_z-d_{z^2}$, $p_z-d_{x^2-y^2}$; молекулярные π -орбитали образуются при перекрывании АО: p_x-p_x , p_y-p_y , p_x-d_{xz} , p_y-d_{xy} и т. п.

При анализе спектроскопических свойств комплексов, энергетические диаграммы которых построены с помощью МО, существенное значение имеет характер симметрии молекулярных σ - и π -орбиталей (четность — нечетность), определяющий правила отбора оптических переходов. В частности, согласно правилу Лапорта, переходы между состояниями одинаковой четности являются запрещенными ($g \neq g$, $u \neq u$), разрешены переходы между состояниями четное — нечетное ($g \rightarrow u$).

Расчеты по методу ЛКАО позволили построить схемы молекулярных орбиталей для самых различных комплексов переходных металлов — плоских, октаэдрических, тетраэдрических и т. д. — и качественно оценить энергию электронных переходов в зависимости от геометрической структуры комплекса, заряда центрального иона металла, числа валентных d -орбит и химической природы лигандов.

Несомненные достоинства теории молекулярных орбиталей были продемонстрированы при рассмотрении спектров переноса заряда.

Когда электрон под действием излучения переходит с орбитали, почти полностью сконцентрированной у одного атома, на орбиталь, которая полностью принадлежит другому атому, считается, что

совершается переход с переносом заряда; соответствующая полоса в спектре поглощения называется полосой или спектром переноса заряда [15, 95, 173, 193]. Действительно, спектры почти всех комплексов имеют помимо полос, обусловленных переходами между уровнями, расщепленными в кристаллическом поле (спектров кристаллического поля), еще и весьма интенсивные полосы, расположенные в большинстве случаев в ближней ультрафиолетовой области спектра, а иногда в видимой области, которые являются причиной окраски многих химических соединений.

Переходы с переносом заряда бывают нескольких типов [95, 173].

1. Переходы электронов с σ -орбитали на незанятые t_{2g} - и e_g -орбитали. Поскольку σ -орбитали в значительной мере локализованы у лигандов, а t_{2g} - и e_g -орбитали почти не отличаются от атомных орбиталей металла, при таком переходе происходит перенос заряда от лиганда к металлу (сокращенно лиганд \rightarrow металл, или $L \rightarrow M$).

2. Переходы электронов с заполненной π -орбитали, принадлежащей в основном лиганду, на e_g^* , a_{1g}^* или t_{1u} -орбитали. При этом заряд также переносится от лиганда к металлу.

Перенос заряда типа $L \rightarrow M$ наблюдается в основном у комплексов, содержащих такие лиганды, как O^{2-} , Cl^- , V^- , I^- . У комплексов ионов переходных элементов с конфигурацией d^0 (Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , Mn^{7+}) $d-d$ -переходов нет и оптические переходы осуществляются как переходы с переносом заряда типа $L \rightarrow M$.

3. Особый тип переноса заряда характеризует соединения, в которых ионы металла имеют различные валентности. Такие переходы с переносом заряда формально сопровождаются «временным» изменением валентности ионов в момент возбуждения электронов квантами определенной энергии. Возможность подобных процессов впервые предположил М. Робин [615] для объяснения спектров поглощения берлинской лазури.

4. Значительно реже наблюдается еще один тип переносов заряда, обусловленный электронным взаимодействием между ионами различных металлов. В спектрах некоторых соединений обнаружены полосы поглощения, связанные с переходами между электронными уровнями пар $Ni-Mn$, $Cu-Mn$, $Fe-Ti$ и др. [457—459].

Многие переходы с переносом заряда полностью разрешены, и возникающие полосы поглощения очень интенсивны, со значением силы осциллятора ϵ , обычно равным 500—1500 [95]. Поэтому отнесение полос поглощения к переносу заряда часто основывается на значениях ϵ для максимумов полос.

Метод молекулярных орбиталей был с успехом использован для расчетов электронных структур полиатомных молекул и неорганических радикалов [341, 656], что дало возможность рассмотреть спектроскопические особенности некоторых электронно-дырочных центров (свободных неорганических радикалов).

§ 3. Систематика окрасок минералов по типам оптического поглощения

Со времен А. Г. Вернера (1817) в минералогии сохранилось правильное деление окрасок минералов на металлические и неметаллические, что основывается на представлении, на первых порах чисто интуитивном, о различном характере взаимодействия света с веществом.

Это представление нашло наиболее полное выражение в монографии «Цвета минералов» А. Е. Ферсмана, предложившего известную схему классификации окрасок. Им были выделены идиохроматические (собственные), аллохроматические (вызванные наличием посторонних, примесных ионов и атомов, а также механических примесей) и псевдохроматические (связанные с интерференционными явлениями) окраски. В группу идиохроматических окрасок была включена окраска, обусловленная структурными дефектами, которая долгое время была известна как стереохроматическая [70], а позже получила название дефектной или радиационной.

В группе идиохроматических окрасок А. Е. Ферсманом были выделены ряды (или серии), отвечающие различному характеру спектрального поглощения — общему (сплошному) или избирательному.

Серия А включает окраски, возникающие при постепенном расширении полосы поглощения в длинноволновую область спектра до появления металловидных цветов.

Серия В включает окраски, вызванные избирательным поглощением, соответствующим спектральному положению полосы поглощения. Понижение окраски связано с постепенным перемещением полосы поглощения от фиолетового к красному концу спектра. Эта серия была также названа рядом чистых хромофоров, обуславливающих избирательный характер поглощения.

Выделение в пределах группы идиохроматических окрасок отдельных серий, отвечающих по существу различным типам оптического поглощения, явилось значительным вкладом в познание сложной природы окраски минералов.

Большое внимание систематике окрасок минералов уделили А. Г. Бетехтин [44] и В. С. Соболев [292]. Г. П. Барсанов и М. Е. Яковлева [16] выделяют идиохроматическую окраску, вызванную содержанием в минерале хромофоров и вызванную дефектами в структуре минералов. В отличие от классификации А. Е. Ферсмана, под термином *идиохроматическая* эти авторы объединяют окраску, не только вызванную видообразующими хромофорными ионами (в собственных минералах железа, хрома, меди, кобальта и т. д.), но и обусловленную наличием в минерале хромофорных элементов-примесей, т. е. примесную («чуждую», по А. Е. Ферсману) окраску отдельных разновидностей какого-либо минерала, не содержащего в «чистом» виде хромофорных компонентов (кобальтовый кальцит, хромовый корунд — рубин, ванади-

евый апофиллит и т. п.). Учитывая широкое развитие в природе процессов изоморфизма, охватывающих, казалось бы, самые невероятные сочетания элементов в природных кристаллах и являющихся характерной особенностью природных минералов, отнесение примесной окраски к идиохроматической совершенно оправдано.

Однако, как справедливо отметили Г. П. Барсанов и М. Е. Яковлева, выделенные ими типы окрасок, безусловно, полностью не охватывают физическую природу окрасок твердых тел вообще.

Действительно, при рассмотрении группы хромофорных окрасок трудности возникают уже в обосновании самого понятия *хромофор*. Если к классическим хромофорам отнести переходные элементы с незаполненными d - или f -оболочками, электронные переходы между которыми вызывают появление характерных для каждого иона спектров поглощения и соответствующей окраски, то остается непонятным красящее действие этих же элементов, но находящихся в высших состояниях окисления (Cr^{6+} , V^{5+} , Mo^{6+} и т. д.) и не имеющих вследствие этого электронов на d -орбитах.

С другой стороны, в рассмотренную выше классификацию не входят окраски, относящиеся к серии А, по А. Е. Ферсману, и характеризующие обширные классы минералов — самородные элементы, сульфиды и их аналоги, некоторые окислы и др.

Углубление знаний о природе окраски стало возможным с развитием и совершенствованием теорий и методов оптической спектроскопии кристаллов. Расширившиеся аппаратные возможности позволили получить достаточно полные спектры оптического поглощения минералов, пригодные для интерпретации в рамках новейших физических теорий.

Стало очевидным, что окраска минералов не имеет никаких особенностей, которых не могло бы быть в искусственных неорганических соединениях, и ее природа может рассматриваться на основе имеющихся представлений о различных типах оптического поглощения в твердых телах.

В 1967 г. А. С. Марфуни [193] впервые выделил типы собственной (идиохроматической) окраски на основе известных типов оптических спектров, попадающих в видимую область.

Позже в книге «Введение в физику минералов» он выделяет пять типов окраски минералов.

I. Окраска, связанная с собственным поглощением, когда спектр собственного поглощения перекрывает видимую область (окраска зеркального отражения).

II. Окраска, связанная с попаданием *края* (выделено нами. — А. П.) собственного поглощения в видимую область, т. е. окраска веществ с шириной запрещенной зоны, сопоставимой по энергии с оптическими переходами в видимой области.

III. Окраска, связанная с переходами между уровнями d -электронов, объединяющая: а) спектры переноса заряда; б) спектры кристаллического поля и в) интервалентные переходы между разнорядными ионами.

IV. Окраска, связанная с переходами между уровнями f -электронов, т. е. окраска редких земель и актинидов.

V. Окраска, связанная с электронно-дырочными центрами, молекулярными ионами, свободными неорганическими радикалами; внутри этого типа окраска разделяется по типам электронно-дырочных центров.

Границы между выделенными в этой систематике типами окраски несколько условны, что видно из следующих примеров. Многие минералы из группы сложных сульфидов (сульфосолей) — миаргирит, полибазит и др. — в кристаллах или штуфах, в тонких шлифах и особенно в порошках имеют различные окраски. В случае относительно крупных зерен в спектрах этих минералов преобладают зеркальная компонента и связанные с ней максимумы отражения в видимой области; в случае порошков — диффузная компонента, возникающая в результате поглощения света веществом и отражающая положение края фундаментальной полосы (на границе видимой и ближней инфракрасной областей спектра). Разумеется, что в данном случае мы имеем дело с одним типом оптического поглощения — межзонными переходами, обладающими, однако, разной энергией ($E > E_g$ и $E = E_g$), и выделение двух типов окраски в зависимости от энергии перехода (или преобладания той или иной компоненты) представляется в большой степени условным.

61881
Другой пример. Некоторые переходы с переносом заряда могут быть сопоставлены с межзонными переходами, и их разделение нередко основывается на различной роли элементов (видообразующих или примесных) в структуре кристалла. Действительно, как можно идентифицировать интенсивное коротковолновое ($E > 20\,000\text{ см}^{-1}$) поглощение в концентрированных окислах железа — как межзонные переходы $2pO \rightarrow 3dFe$ или как переходы с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$? Очевидно, что для соединений переходных металлов в зависимости от химического типа соединения, состояния химической связи и концентрации переходного металла осуществляется непрерывный ряд от межзонных переходов до переходов с переносом заряда типа $L \rightarrow M$, а их выделение в особые типы спектров будет определяться принадлежностью характеризующихся ими минералов к определенному классу соединений — сульфидам, окислам, силикатам и т. д.

Интересна окраска некоторых полупроводниковых соединений с относительно широкой запрещенной зоной ($E_g > 3\text{ эВ}$); такая окраска часто связана с оптическими переходами с участием локальных энергетических уровней, существование которых в запрещенной зоне соединения обусловлено вхождением примесных атомов. Формально такую окраску можно рассматривать как примесную, но вызывающие ее примеси не являются хромофорными в современном понимании этого термина, так как представлены ионами непереходных металлов. Нетрудно также обнаружить общие черты у донорных и акцепторных центров в полупроводниковых соедине-

ниях и центров окраски в ионных кристаллах, например F -центров или центров O^- .

С другой стороны, оптические переходы с участием донорных и акцепторных уровней близки по характеру и интенсивности к типичным межзонным переходам, поскольку и обусловлены усложнением зонного спектра соединения. В результате этого дополнительные полосы поглощения, вызывающие окраску или определяющие ее оттенок, как бы примыкают к фундаментальной полосе, усложняя конфигурацию ее длинноволнового края.

Из приведенных примеров следует, что некоторые типы оптического поглощения в твердых телах (или типы спектров) имеют в значительной степени условные границы, но могут быть систематизированы в соответствии с разделением твердых тел по типам химической связи — металлической, ковалентно-металлической, ковалентной, ионно-ковалентной и ионной. Такое разделение в общем случае соответствует существующим классификациям минеральных видов, что позволяет рассматривать окраску по типам оптического поглощения (типам спектров), преобладающим в данных классах минералов. Принцип соответствия типов оптического поглощения химическим типам соединений (минеральным классам) положен в основу предлагаемой классификации окрасок минералов.

1. Окраска металлических и ковалентных соединений, связанная с межзонными оптическими переходами, обуславливающими положение фундаментальной полосы поглощения или максимумов отражения в видимой области спектра.

2. Окраска ковалентных соединений (примесных полупроводников), обусловленная оптическими переходами с участием локальных донорных и акцепторных энергетических уровней.

3. Окраска, обусловленная процессами переноса заряда—электронными переходами между различными ионами, в том числе между металлом и лигандами и между разноразрядными ионами металлов (спектры переноса заряда).

4. Окраска, связанная с хромофорными свойствами ионов переходных металлов, лантанидов и актинидов и обусловленная электронными переходами между расщепленными кристаллическим полем d - и f -уровнями ионов металла (спектры кристаллического поля).

5. Радиационная окраска, связанная с образованием под действием ионизирующей радиации электронно-дырочных центров окраски, возникающих в реальных кристаллах с различными структурными и примесными дефектами.

При анализе экспериментального материала (спектров поглощения и отражения) всегда приходится иметь в виду, что природа окраски многих минералов сложная, т. е. в одном кристалле осуществляются различные типы оптических переходов. В первую очередь это относится к окраске железосодержащих минералов, в оптических спектрах которых наблюдаются, как правило, полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и полосы кристаллического поля ио-

нов Fe^{2+} , Fe^{3+} и других элементов-примесей (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.).

Реже в спектрах некоторых минералов, особенно содержащих TR, могут одновременно фиксироваться полосы кристаллического поля и полосы поглощения электронно-дырочных центров. В тех случаях, когда роли различных по своей природе полос поглощения в окраске данного кристалла равноценны (или хотя бы соизмеримы), следует, очевидно, говорить о комбинированном типе окраски, обусловленной суммарным действием различных типов оптического поглощения. А отнесение окраски какого-либо минерала или, точнее, конкретного образца минерала к определенному типу в соответствии с рассмотренной классификацией возможно лишь в случае явно доминирующей роли данного типа оптического поглощения, когда полосы поглощения другой природы имеют подчиненное значение, придавая основному цвету минерала дополнительные тона или оттенки.

Рассматривая возможные варианты классификаций окрасок минералов, мы намеренно ограничились обсуждением природы идиоохроматической группы окрасок, имеющих безусловно доминирующее значение в минеральном мире.

Если с изложенных выше позиций оценить природу аллохроматической окраски, обусловленной механическими включениями, чаще всего микровключениями самостоятельных минералов, то ее экспериментальное исследование сводится к установлению типа идиоохроматической окраски минералов-включений. Основная специфика изучения минералов с аллохроматической окраской состоит в надежной идентификации минералов-включений с помощью специальных методов (рентгеновского фазового анализа, электронной микроскопии, электронографии, рентгеноспектрального микроанализа и др.).

Совершенно особое место в цветовой гамме минерального мира занимает псевдохроматическая окраска (иризация, опалесценция, различного рода побежалости и т. п.), поскольку она обусловлена отличающимися от рассмотренных выше явлениями физической оптики. Псевдохроматическая окраска без учета довольно широко распространенных в природе радужных побежалостей (окисных пленок на поверхностях минеральных агрегатов или гранях кристаллов) имеет весьма ограниченное значение.

§ 4. Методы исследования окраски минералов

Поскольку окраска (цвет) как физическое явление есть результат селективного поглощения (или отражения) кристаллом определенного диапазона электромагнитного излучения в пределах видимой области спектра, основным предметом ее экспериментального исследования являются спектры оптического поглощения или отражения. Однако на современном этапе развития методического аппарата минералогии экспериментальное исследование природы

окраски уже не может ограничиваться получением и анализом только оптических спектров. Участие в окрашивании минералов различных типов оптического поглощения (см. выше) предполагает привлечение для их исследования комплекса спектроскопических методов и некоторых вспомогательных методик, позволяющих получить всеобъемлющее представление о природе и спектроскопических параметрах красящих центров в каждом конкретном образце.

К таким методам относятся оптическая, инфракрасная и ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, люминесценция и термолюминесценция. Основные положения и достоинства перечисленных выше методов детально рассмотрены в специальных работах [31, 82, 192—194, 196, 199, 395, 397, 399 и др.]; там же анализируется получаемая с их помощью информация. К сожалению, ограниченный объем книги не позволяет детально рассмотреть эти методы применительно к исследованию окраски. Ниже мы остановимся только на спектрах оптического поглощения и отражения.

Спектры оптического поглощения

Одним из важнейших условий правильной интерпретации оптического спектра поглощения каждого конкретного образца минерала (т. е. установление природы его окраски) является достаточная полнота спектра, включающего все или по крайней мере наиболее характерные полосы поглощения красящего центра. Это означает, что спектральный диапазон исследований должен включать наряду с видимой областью прилегающие к ней ближние ультрафиолетовую и инфракрасную области, в пределах которых осуществляются различные типы оптических переходов.

Не менее важной аналитической характеристикой спектра является его ориентационная зависимость, т. е. зависимость интенсивности отдельных полос поглощения от ориентировки кристалла и направления вектора поляризованного света. Визуально эта особенность оптических спектров отражается в изменении окраски (или ее интенсивности) по различным кристаллографическим направлениям, что составляет сущность плеохроизма — одного из важнейших диагностических свойств минералов.

Поляризованные спектры, полученные по различным кристаллографическим направлениям или осям оптической индикатрисы, являются экспериментальной основой для объяснения причин плеохроизма в каждом конкретном случае.

Дихроичными свойствами обладают, как правило, полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ и $M \rightarrow M$, поэтому исследование ориентационной зависимости оптических спектров — непременное условие идентификации окраски, связанной с переходами с переносом заряда. В спектрах кристаллического поля (переходы $d-d$, $f-f$ и $f-d$) дихроизм полос тесно связан с локальной симметрией координационных полиэдров, содержащих хромофорные ионы, и вследствие

этого широко используется при анализе спектроскопических параметров красящих центров.

Значительные трудности при интерпретации спектров возникают вследствие наложения близких по энергии полос поглощения, что фиксируется на диаграммах в виде сложных максимумов поглощения, которые в лучшем случае обладают структурой, но чаще представлены широкой огибающей кривой. Разрешение сложных спектров достигается с помощью криогенной техники: при температурах жидкого азота (77° К) или жидкого гелия (4,2° К) происходит сужение полос (снимается влияние тепловых колебаний решетки кристалла) и, как правило, увеличение их интенсивности, различное для переходов разного типа.

Качество оптических спектров повышается с совершенствованием экспериментальной базы оптико-спектрофотометрических измерений. Лучшие образцы серийных приборов — двухлучевые автоматические спектрофотометры СФ-8, СФ-9 (СССР); Cary-14, Beckman DK-2A (США); Hitachi EPS-2, Shimadzu (Япония); некоторые модели английских и французских фирм («Perkin-Elmer», «Spectromatic» и др.) — позволяют получать спектры оптического поглощения в широком диапазоне (обычно 180—2500 нм); снабжены поляризационными системами и криостатами для измерений в низкотемпературных условиях.

С помощью двухлучевых спектрофотометров непосредственно записывается диаграмма зависимости пропускания кристалла T ($T = I/I_0$, где I_0 — интенсивность потока света, входящего в кристалл, а I — интенсивность потока света, вышедшего из кристалла) от длины волны λ (в нм или мкм). Оптическая плотность ($D = \lg \frac{1}{T}$) или определяется непосредственно по диаграмме, имеющей соответствующую шкалу, или рассчитывается по значениям T с помощью специальных таблиц.

Для отдельных полос может быть вычислен коэффициент поглощения, учитывающий толщину кристалла (l) и концентрацию поглощающего иона (C):

$$\alpha = \ln \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{l} \text{ (см}^{-1}\text{)} — \text{линейный коэффициент поглощения};$$

$$K = \frac{D}{l} \text{ (см}^{-1}\text{)} — \text{линейный коэффициент экстинкции (погашения)};$$

$$\epsilon = \frac{\alpha}{C} \text{ (см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)} — \text{молярный коэффициент поглощения};$$

$$k = \frac{K}{C} \text{ (см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)} — \text{молярный коэффициент экстинкции}.$$

Чаще всего вследствие невозможности учета степени несовершенства исследуемого кристалла (характера поверхности или качества полировки, наличия мелких трещин, включений и других дефектов) оптическое поглощение минералов выражается в значениях оптической плотности D .

Кроме того, качественные оптические спектры с помощью указанных выше моделей спектрофотометров удается получить только для сравнительно крупных ($0,5 \times 0,5$ см) и достаточно прозрачных кристаллов, что значительно ограничивает возможности этих приборов применительно к исследованию природных образцов минералов, в основном представленных непрозрачными или темноокрашенными кристаллами и штуфами, мелкозернистыми агрегатами, натечными массами, корочками, налетами и т. п.

Существуют методы измерения спектров для мелких кристаллов или прозрачных шлифов, подобные описанному Р. Дж. Бернсом [395]. Но тем не менее для экспериментальной характеристики окраски минералов чаще приходится пользоваться спектрами диффузного отражения, т. е. спектрами отражения от поверхностей тонких порошков минералов или матированных поверхностей кристаллов и агрегатов. Отметим, что спектры диффузного отражения особенно удобны для исследования темноокрашенных и непрозрачных минералов, а также для расчетов значений ширины запрещенной зоны (E_g) многих сульфидов и окислов.

Некоторые серийные спектрофотометры снабжены специальными приставками для получения спектров диффузного отражения (ПДО), позволяющими непосредственно на диаграмме записывать значения $K' = I/I_0$, где I — отражение исследуемого образца, а I_0 — отражение эталона (обычно порошка окиси магния или баритовой пластинки), коэффициент отражения которого близок к единице. Оптическая плотность рассчитывается в этом случае из соотношения $D = \ln \frac{1}{K'}$.

Некоторые сложности возникают при изучении ориентационной зависимости спектров диффузного отражения, поскольку исследуемые образцы представлены различно ориентированными зернами (кристаллами). При анализе спектров диффузного отражения можно, вероятно, придерживаться следующего правила: в спектрах образцов, представленных разно ориентированными зернами, более интенсивные полосы поглощения соответствуют переходам, разрешенным при различной ориентации вектора поляризованного света.

Наиболее существенным недостатком спектров диффузного отражения является их плохая разрешаемость, усугубляемая эффектами рассеяния и, частично, зеркальной компонентой отражения. Разрешение спектров в условиях низких температур связано здесь с чисто техническими трудностями.

В таких случаях представляется весьма перспективным метод «разложенных спектров» (resolved spectra), применяемый в последние годы группой канадских исследователей (Дж. Фэй, П. Мэннинг и

др.) при анализе сложных спектров поглощения. Суть метода заключается в разложении с помощью ЭВМ и специальных программ сложной спектральной кривой на ряд гауссовых кривых, представляющих элементарные полосы поглощения. Аналогичный метод уже сравнительно давно и весьма успешно применяется при анализе мессбауэровских спектров, что позволяет надеяться в дальнейшем на широкое использование его в оптической спектроскопии минералов.

Несколько слов следует сказать о размерностях оптических спектров. В зависимости от того, какой тип оптического поглощения характеризуют приведенные ниже спектры, и в соответствии с принятыми для данного типа переходов обозначениями используются различные шкалы измерения энергии оптических переходов — в электронвольтах (E , эв), длинах волн (λ , нм) и частотах (ν , см⁻¹). Эти единицы связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$E \text{ (эв)} = 1234 : \lambda \text{ (нм)} = 1234 \cdot 10^{-7} \nu \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 10^7 : \lambda \text{ (нм)}.$$

В качестве величины поглощения для всех полученных нами спектров использовалась оптическая плотность D . Однако при сопоставлении спектров, снятых различными методами (для прозрачных кристаллов или порошков) и на разных установках, численные значения D не могли, естественно, отразить истинные количественные отличия этих спектров. Кроме того, с целью наиболее полного охвата материала мы использовали спектры поглощения, полученные разными авторами и часто построенные в различных единицах оптического поглощения (a , K или ϵ). Поэтому на многих рисунках — подборках спектров поглощения — значения величины оптического поглощения сознательно опущены. С другой стороны, принятый нами способ компоновки спектров продиктован стремлением к более наглядной подаче экспериментального материала. Учитывая, что речь в основном пойдет о природе полос поглощения, спектральное положение и относительная интенсивность которых характеризует цвет минералов, отсутствие в некоторых случаях численных значений D вряд ли окажется серьезным упущением.

Спектры отражения рудных минералов

Спектры зеркального отражения, характеризующие зависимость коэффициента отражения R от длины волны, могут быть получены различными методами. В минераграфии для количественной оценки R и его дисперсии используется система opak-иллюминатора, которая обеспечивает направление падающего монохроматического света под углом 90° к поверхности полированного аншлифа (или грани кристалла). Отраженная часть светового потока регистри-

руется фотометрической установкой и сопоставляется по значению с интенсивностью падающего светового потока, измеряемой с помощью высокоотражающих эталонов (металлической платины, например). К установкам такого типа относятся серийные приборы ПООС, ФЭС и др.

В последнее время разработаны методические приемы, позволяющие осуществлять определение абсолютных значений R прямым методом без использования эталонов. В регистрирующем микроспектрофотометре ПИОР конструкции Л. Н. Вьяльсова [80, 82], с помощью которого получены приведенные в работе спектры отражения, это достигается применением особой призмы ромбического сечения и двух светоделительных пластинок, наклоненных под углом 45° к оптической оси двух объективов установки. Для вычисления абсолютных значений R исследуемого минерала для каждой точки спектра измеряется интенсивность света, отраженного от образца, и интенсивность светового потока, эквивалентного падающему на образец.

Одним из достоинств установки является небольшой диаметр светового зонда (~ 20 мкм), что позволяет фотометрировать малые участки шлифов. Таким образом, в значительной степени устраняются погрешности измерений, связанные с качеством полировки, наличием включений, двойников, эмульсионной вкрапленности, тонких прорастаний и т. д., не говоря уже о возможности получения спектров отражения очень мелких зерен некоторых редких минералов.

Межзонные оптические переходы как основа идиохромотизма металлических и ковалентных соединений

§ 1. Окраска рудных минералов в отраженном свете

У подавляющего большинства рудных минералов (самородных элементов, интерметаллических соединений, арсенидов, антимонидов, висмутидов, селенидов, теллуридов, сульфидов переходных металлов) окраска обусловлена особым типом взаимодействия света с веществом, приводящего к появлению характерного металлического блеска. Соответственно окраски этих минералов определяются особой шкалой цветового восприятия — металлически-стальные, металлически-желтые (золотистые, латунные, бронзовые), металлически-красные (медно-красные), железно-черные и т. д.

Несмотря на попытки систематизации и эталонирования окраски рудных минералов в штучках [44, 307], диагностическое ее значение для этого случая практически невелико. Большинство рудных минералов в штучках может быть охарактеризовано только металло-видными оттенками серого и черного цветов (свинцово-серый, стально-серый, железно-черный и т. п.), а во многих случаях истинный цвет минерала маскируется тонкими окисными пленками, вызывающими интерференционные эффекты или так называемые побежалости. Радужная (в сине-фиолетовых и красновато-золотистых тонах) побежалость характерна для халькопирита, пирита, ковеллина, борнита, блеклых руд и некоторых других минералов.

Интерес исследователей к окраске рудных минералов резко возрос с изобретением в 1858 г. английским ученым Г. Сорби системы *опак-иллюминатора*, обеспечивающей наблюдение объектов под микроскопом в отраженном свете. Цвета рудных минералов в отраженном свете (под микроскопом) в общем случае соответствуют цветам минералов в штучках (табл. 1), однако отличаются большим разнообразием цветовых характеристик (яркостью и насыщенностью оттенков и т. д.). Поэтому цвет минералов в отраженном свете служит одним из наиболее существенных диагностических признаков.

Во многих определителях, руководствах и справочниках по минераграфии [76, 165, 346, 347, 465, 474] до сих пор для визуальной диагностики минералов широко используются эталоны различных

цветов. Но еще на заре минераграфических исследований стало очевидным, что представление о цвете минералов в отраженном свете нельзя получить оторванно от представления о характере спектров отражения. По определению С. А. Юшко [346], отражательная способность минерала, характеризующаяся большим значением для какой-нибудь определенной длины волны по сравнению с другими волнами, обуславливает его цвет в отраженном свете. Интенсивность отражения определяет яркость минералов в отраженном свете, а дисперсия R — их цвет или цветовой оттенок. При этом следует

Таблица 1

Сопоставление цвета рудных минералов в штуфе и аншлифе

Минерал	Формула	Цвет	
		в штуфе	в отраженном свете
Серебро самородное	Ag	Серебряно-белый (в свежем изломе)	Яркий серебряно-белый
Арсенопирит	FeAsS	Оловянно-белый	Белый
Галенит	PbS	Свинцово-серый	»
Молибденит	MoS	Стально-серый	Серовато-белый
Магнетит	Fe ₃ O ₄	Железно-черный	Светло-серый
Ковеллин	CuS	Индигово-синий	Ярко-голубой
Пирит	FeS ₂	Светло-желтый	Светло-желтый
Халькопирит	CuFeS ₂	Латунно-желтый	Желтый
Золото самородное	Au	Металлически-золотистый	Золотисто-желтый
Пирротин	Fe _{1-x} S	Бронзово-желтый	Коричневато-розовый, кремовый
Никелин	NiAs	Бледно-медно-красный	Розовый
Медь самородная	Cu	Медно-красный	»

иметь в виду, что насыщенность цвета определяется разностью значений R для разных участков видимой области спектра. При больших разностях цвет проявляется весьма отчетливо, при небольших — фиксируется только цветовой оттенок (кремовый, желтоватый, голубоватый, сиреневый и т. д.), при малых (кривая дисперсии выполаживается) — минералы имеют белый и серый цвета различной яркости.

И. С. Вольтинский [76] для количественной оценки насыщенности цвета предложил воспользоваться числом относительной разности показателей отражения R минерала для различных участков видимой области спектра (440 и 700 нм, например), которое может быть рассчитано по формуле

$$\Delta R_{\lambda_1, 2} = \frac{R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}}{R_{\lambda_1}} = 1 - \frac{R_{\lambda_2}}{R_{\lambda_1}}.$$

Ниже приведены примеры численных значений $\Delta R_{\lambda,2}$ и качественной характеристики желтого цвета некоторых минералов [76]:

Минерал	$\Delta R_{\lambda,2}$	Цвет
Золото	— 0,65 *	Насыщенный желтый
Халькопирит	— 0,40	Желтый, по сравнению с золотом бледный зеленовато-желтый
Пирит	— 0,22	Бледный соломенно-желтый

Значения $\Delta R_{\lambda,2}$ для бесцветных минералов (белых или серых) обычно ниже 0,15—0,10 (для самородного серебра $\Delta R_{\lambda,2} = 0,06$).

Л. Н. Вяльсов [80] предложил оценивать окраску рудных минералов в отраженном свете по параметру F , который характеризует крутизну спектра отражения и численно равен разности между значениями R для двух кратных участков спектра, т. е. $F = R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}$. Параметр выражается в абсолютных процентах. В качестве оптимальных были выбраны длины волн 480 и 680 нм. В одной из работ [81] для расчета F предложено уравнение $F = R_{680} - R_{480}$.

Дальнейшие исследования [82] показали, что целесообразно изменить знаки F , т. е. рассчитывать по формуле $F = R_{480} - R_{680}$.

В этом случае знак F в большей мере зависит от характера дисперсии показателя преломления минерала и для минералов с нормальной дисперсией F положителен.

На рис. 1 показано распределение некоторых рудных минералов в зависимости от R_{580} и F . Из диаграммы видно, что цветовой оттенок минерала определяется значением и знаком F . У минералов, имеющих насыщенные голубоватые оттенки, знак F положителен, амплитуда F достигает значений $>5\%$. По мере уменьшения значений F оттенок делается менее насыщенным и цвет таких минера-

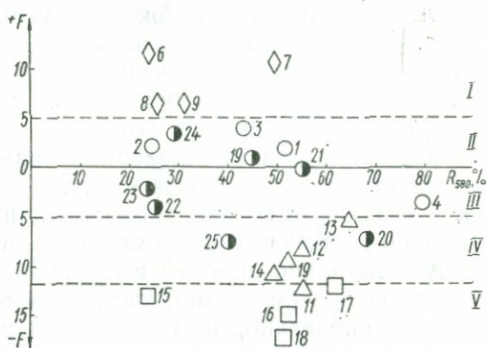


Рис. 1. Распределение рудных минералов по их окраске в отраженном свете в зависимости от параметров R_{580} и $F = R_{480} - R_{680}$:

I — голубые, II — белые с голубоватым оттенком, III — белые с желтоватым оттенком, IV — желтые, желтовато-розовые (кремневые), V — розовые; 1 — арсенопирит, 2 — алабандин, 3 — галенит, 4 — платина, 5 — сфалерит, 6 — берцелианит, 7 — клаусталит, 8 — прустит, 9 — халькозин, 10 — годлевскит, 11 — миллерит, 12 — пирит, 13 — фрудит, 14 — халькопирит, 15 — борнит, 16 — брейтгауптит, 17 — мелонит, 18 — никелин, 19 — айкнит, 20 — алтаит, 21 — вольтскит, 22 — германит, 23 — станнин, 24 — теннантит, 25 — кубанит.

* Знак минус определяет аномальную дисперсию минерала, при которой показатель (коэффициент) отражения увеличивается с увеличением длины волны [76].

лов кажется белым. Знак F у минералов, имеющих желтые и розовые цвета, отрицателен. Здесь также наблюдается аналогичная зависимость — по мере увеличения значения F цветовой оттенок становится все более насыщенным, меняясь от бледно-желтого и розового до насыщенного желтого и розового.

Необходимо отметить, что восприятие цветовых оттенков определяется в значительной мере физиологическими особенностями нашего зрения. Например, при наблюдении небольших зерен галенита цвет его кажется белым, однако мелкие его зерна, находящиеся в сростании с минералами, имеющими желтые и розовые оттенки, кажутся отчетливо голубоватыми. Несомненно, что сложный характер спектров отражения обуславливает появление смешанных (сложных) окрасок. Разумеется, что смешанные оттенки не могут быть выражены одной или двумя величинами F , однако и в этом случае знак и значение F определяют преобладание в смешанном типе окраски того или иного оттенка.

Существуют и другие, хотя и более сложные методы объективной оценки цвета минералов в отраженном свете, учитывающие как форму спектров отражения, так и спектральную чувствительность глаза. Эти методы (заимствованные из колориметрии) применительно к задачам рудной микроскопии были разработаны Г. Пиллером и детально описаны в его работе [605]. По нашему мнению, использование колориметрических методов в рудной микроскопии вряд ли оправдано, поскольку большинство спектров отражения рудных минералов в видимой области имеет простую структуру; в 130 минералах, по данным [82], значение F лежит в пределах $\pm 5\%$, т. е. цветовые оттенки улавливаются с трудом.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные по отражению и дисперсии отражения рудных минералов.

На рис. 2 приведены спектры отражения некоторых «бесцветных», по определению И. С. Волинского [76], минералов, т. е. белых и серых с неявно выраженными цветовыми оттенками.

Анализ этих данных позволяет заключить, что яркость минералов в отраженном свете определяется величиной R , в соответствии с числовыми значениями которой можно различать минералы по интенсивности белого цвета (яркости):

- $R > 90\%$ — ярко-серебристо-белый (самородное серебро);
- $R \approx 75-55\%$ — ярко-белый или серебристо-белый (самородные металлы группы платины, самородная сурьма);
- $R \approx 55-45\%$ — белый (галенит, арсеницит);
- $R \approx 40-20\%$ — серовато-белый (аурипигмент);
- $R \approx 20\%$ — светло-серый и серый (сфалерит, магнетит).

На рис. 3—7 приведены спектры отражения некоторых цветных минералов (с ярко выраженными цветовыми оттенками). У голубоватых минералов (рис. 3) область наибольших значений R расположена в коротковолновой части спектра (400—500 нм) с максимумом 440—480 нм. Значения $R_{\lambda_{1,2}}$ ($\lambda_1 = 460$ нм, $\lambda_2 = 700$ нм) составляют для ковеллина 0,50, для берцелианита 0,76 и для халькозина

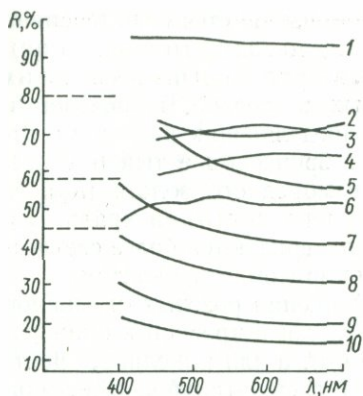


Рис. 2. Спектры отражения бесцветных рудных минералов:

1 — серебро, 2 — палладий, 3 — платина, 4 — иридий, 5 — сурьма, 6 — арсенопирит, 7 — галенит, 8 — молибденит, 9 — аурипигмент, 10 — сфалерит.

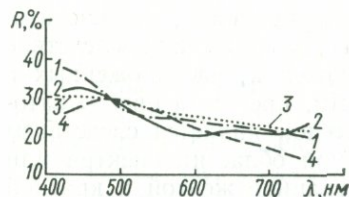


Рис. 3. Спектры отражения голубых рудных минералов:

1 — прустит, 2 — халькозин, 3 — ковеллин, 4 — берцелианит.

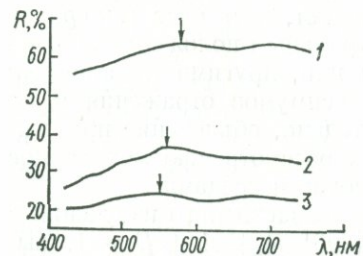


Рис. 4. Спектры отражения рудных минералов с зелеными тонами окраски:

1 — фрудит, 2 — арсенсульванит, 3 — станнын.

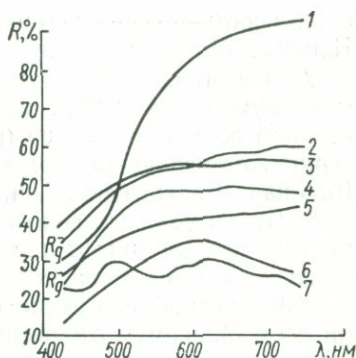


Рис. 5. Спектры отражения рудных минералов с желтой окраской:

1 — золото, 2 — миллерит, 3 — пирит, 4 — халькопирит, 5 — кубанит, 6 — реньерит, 7 — сульванит.

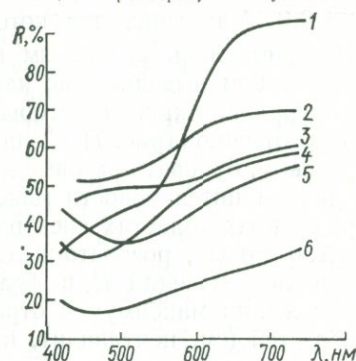


Рис. 6. Спектры отражения розовых рудных минералов:

1 — медь, 2 — мелонит, 3 — маурхерит, 4 — никелин, 5 — брейтгауптит, 6 — борнит.

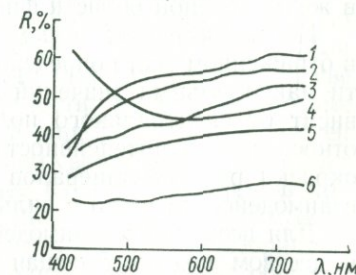


Рис. 7. Спектры отражения рудных минералов со сложными цветовыми оттенками:

1 — хизлеудит (розовато-кремовый), 2 — пентландит (светло-кремовый), 3 — станнопалладит (буровато-розовый), 4 — фробергит (розовато-сиреневый), 5 — пирротин (коричнево-розовый), 6 — германит (коричнево-розовый).

0,25, в соответствии с чем цвет минералов изменяется от интенсивно голубого (ковеллин, берцелианит) до бледно-голубого (халькозин).

Для желтых минералов обычно характерно наличие нескольких максимумов отражения, расположенных в желтой, оранжевой и красной областях спектра (рис. 5) и определяющих различные оттенки желтого цвета (латунно-желтый, бронзово-желтый и т. д.). Высокая отражательная способность самородного золота ($R_{600} = 85\%$) определяет золотисто-желтый цвет этого минерала. По этой же причине пирит и миллерит характеризуются более светлым желтым цветом по сравнению с халькопиритом и кубанитом.

Характерный вид имеют спектры отражения розовых минералов (рис. 6). Максимум отражения располагается в красной и ближней инфракрасной областях спектра (>600 нм), а для никелина, брейтгауптита и борнита характерно наличие в сине-голубой и зеленой областях отчетливо выраженных минимумов отражения. Разность значений R для красной ($\lambda_2 = 700$ нм) и зеленой ($\lambda_1 = 500$ нм) областей спектра достигает 20% и более: $\Delta R_{\lambda_{1,2}}$ самородной меди равно 0,9. Маухерит, для которого значение $\Delta R_{\lambda_{1,2}}$ составляет 0,2, обладает лишь розоватым (красноватым) оттенком.

Следует выделить, по нашему мнению, особую группу цветных минералов, окраска которых обусловлена спектральным наложением оттенков (рис. 7). Сюда можно отнести кремовые, коричневаторозовые, буровато-розовые и другие цвета, возникающие вследствие близкой интенсивности максимумов отражения, расположенных в различных областях спектра. В частности, кремовый цвет (желтовато-розовый, розовато-желтый) или оттенок является следствием близких значений R в желтой и красной областях спектра или положения максимумов отражения на границе желтой и красной областей (см. пентландит, пирротин, хизлевудит и др.). Дополнительная примесь зеленого оттенка ведет к появлению коричневатых и бурых тонов (германит). Розовато-сиреневый цвет фробергита обусловлен наличием двух областей максимального отражения, расположенных в синей и красной частях спектра; в этом случае в желто-зеленой области фиксируется четкий минимум отражения.

Из приведенных выше данных следует, что цвет минералов в отраженном свете определяется спектральным положением области максимальных значений отражения или, другими словами, зависит от спектрального положения максимумов отражения и их относительной интенсивности. Следовательно, объяснение природы окраски рудных минералов сводится к рассмотрению механизмов взаимодействия света с сильно отражающими средами.

Для всех типов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом подходит общая формула [295] $R + A + D = 1$, выражающая закон сохранения энергии: энергия падающей световой волны распадается на энергии отраженной (R), прошедшей (D) и поглощенной (A) частей излучения.

Отражение твердых тел, обозначаемое R (коэффициент отраже-

ния), количественно определяет часть света, отражающуюся от поверхности объекта: $R = 1 - (A + D)$ или $R = \frac{I_r}{I_i}$ [76], где I_r — интенсивность света, отраженного минералом; I_i — интенсивность света падающего на минерал.

Коэффициент отражения R связан с другими оптическими константами уравнением Френеля, которое для сильно поглощающих сред имеет вид

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2},$$

где n — относительный показатель преломления (или отношение скоростей света в двух граничащих средах), k — коэффициент поглощения. Уравнение Френеля показывает, что высокое отражение характерно для веществ с высокими значениями n и k . Исключения составляют самородные металлы, обладающие низкими значениями n , но наиболее высокими из всех веществ значениями коэффициента k .

Показатель преломления зависит от взаимодействия световых волн с электронами атомов, слагающих данную среду. Электроны ускоряются электрическим полем излучения, но при отсутствии соседних энергетических уровней, на которые при возбуждении они могут перейти, свет излучается с незначительным поглощением ($k_{\text{мал}}$), но существенно «замедляется» ($n_{\text{высок}}$). Подобная ситуация характерна для большинства прозрачных изоляторов, в том числе и для неокрашенных силикатов, в которых основная часть энергии излучения расходуется на взаимодействие с электронами атомных остовов (ионов) или электронами, участвующими в химической связи.

В том случае, когда в энергетическом спектре кристалла имеются близко расположенные энергетические уровни, на которые электроны могут перейти при возбуждении электромагнитным излучением, свет существенно поглощается ($k_{\text{высок}}$) и замедляется ($n_{\text{высок}}$). Отражение таких сред будет высоким, так как при возвращении электронов в основное состояние свет переизлучается в виде отраженных волн.

Здесь следует четко разграничивать понятия коэффициента поглощения k и поглощательной способности $A = 1 - R$. Эти величины отражают несколько различные стороны взаимодействия света с электронами твердого тела. В частности, то, что обычно именуется «поглощением» света в металле и определяется коэффициентом k , на самом деле является затуханием световых волн в металле вследствие скин-эффекта (экранирующее влияние электронов проводимости на электромагнитное излучение) с отбрасыванием большей части потока энергии во внешнюю среду в виде вторичных, **отраженных** волн [295]. Нельзя не вспомнить удивительно образные строки А. Е. Ферсмана: «Здесь, в этом хаосе отрицательно заряженных газовых туч, солнечному лучу нет места и нет пути!» [307].

В толще металла в джоулево тепло превращается лишь малая часть энергии света; это и есть истинное поглощение. Следовательно

но, коэффициент поглощения k в физическом смысле соответствует (с некоторой поправкой на рассеяние) количеству отраженного света.

Связь оптических констант твердых тел с различными типами взаимодействия электромагнитного излучения с электронами отражена в уравнении Мотта и Джонса [584]:

$$n^2 - k^2 = \underbrace{\frac{4\pi n_{\text{эф}} \cdot e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}}_a + \underbrace{(\varepsilon - 1)_{\text{атомн}}}_b + \underbrace{(\varepsilon - 1)_{\text{фото}}}_c,$$

где e , m и ω — заряд, масса и угловая частота электрона соответственно; ε — диэлектрическая постоянная среды; $n_{\text{эф}}$ — эффективное число свободных электронов на атом или молекулу.

Часть a в уравнении отражает участие свободных электронов, определяющих характер поглощения света металлами. Часть b выражает взаимодействие излучения с электронами атомов, окружающих ионы в ионных кристаллах или образующих ковалентные связи в молекулярных кристаллах. Часть c соответствует электронным переходам с поглощением световых квантов (типа переходов в кристаллическом поле). Во всех случаях взаимодействие света с электронами предполагает наличие энергетических уровней, описание которых возможно в рамках зонной теории твердых тел и теории молекулярных орбиталей.

Все вещества, обладающие высоким отражением, по характеру энергетических спектров (типам зонных схем) условно можно разделить на следующие группы:

1) вещества с чисто металлическим характером химической связи (самородные металлы и интерметаллические соединения);

2) соединения с частично металлическим (ковалентно-металлическим) характером связи и металлическим типом проводимости (арсениды, антимониды, висмутиды, некоторые халькогениды переходных металлов с решеткой типа NiAs);

3) соединения с преимущественно ковалентным характером связи (с некоторой примесью металличности) и с полупроводниковым типом проводимости, среди которых по типу зонных схем выделяются халькогениды переходных металлов и халькогениды некоторых «тяжелых» непроводящих металлов — свинца, олова, серебра, ртути и т. д.

Для металлов и соединений с металлическим типом связи характерно перекрытие зон, образуемых энергетическими уровнями атомов при их объединении в кристаллическую структуру соединения. Рассмотрим несколько примеров зонных спектров металлов.

Атомы натрия имеют один валентный электрон на атом (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), который занимает единственный энергетический уровень $3s$. В кристалле металлического натрия перекрытие орбиталей приводит к образованию s -зоны близко расположенных энергетических уровней. Поскольку на каждой орбитали могут находиться два электрона (с антипараллельными спинами), то s -зона окажется заполненной наполовину. Свобод-

ные и заполненные электронами уровни разделяются поверхностью Ферми (уровнем Ферми с энергией E_F). В пределах s -зоны электроны с заполненных уровней могут возбуждаться электромагнитным излучением и переходить на вакантные уровни; в этом случае они делокализуются по отношению к атому, т. е. ведут себя так, как если бы они были свободными. Этот процесс взаимодействия электронов с излучением вызывает поглощение (затухание) световых волн и реabsорбцию их в виде отраженного света. Поэтому металлический натрий обладает высоким отражением в пределах видимой и инфракрасной областей спектра.

Таким образом, отражение определяется степенью делокализации электронов по отношению к атому, т. е. приближением их со-

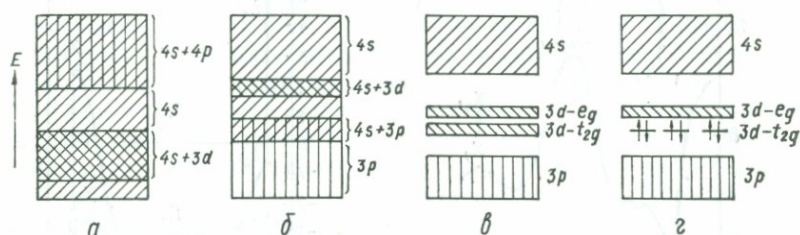


Рис. 8. Схемы взаимного положения энергетических зон:

a — самородных металлах, $б$ — в арсенидах, антимонидах и висмутидах переходных металлов, $в$ — в халькогенидах переходных металлов со структурой типа $NiAs$, $г$ — в халькогенидах переходных металлов со структурой типа пирита.

стояния в кристалле к состоянию идеального электронного газа в классической модели Друде. Эти представления легли в основу концепции эффективного числа свободных электронов ($n_{эф}$), выражающего способность электронов к эффективной делокализации под воздействием электромагнитного излучения. Рассмотренный на примере металлического натрия тип взаимодействия излучения с электронами описывается частью a в уравнении Мотта и Джонса.

В случае металлической меди (электронная конфигурация $3d^{10}4s^1$) имеются три типа уровней, объединяющихся в $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -зоны. Эти зоны перекрываются, как показано на рис. 8, a ; поверхность Ферми лежит в $4s$ -зоне выше верхнего края $3d$ -зоны [295, 312]. $3d$ -полоса в меди полностью заполнена десятью электронами на атом, поэтому плотность уровней в d -зоне высока: в $4sp$ -зоне находится один электрон.

Красноватый цвет металлической меди обусловлен полосой интенсивного поглощения, которая начинается при 570 нм (2,1 эв) и кончается уже в ультрафиолетовой области — 320 нм (рис. 9). В указанной области увеличиваются поглощательная способность $A = 1 - R$ и световая проводимость D : известно, что металлическая медь в очень тонких пластинках просвечивает зеленым цветом [44]. В то же время значения коэффициента k и отражательной способности R в интервале длин волн 320—570 нм понижаются. Следовательно, все цвета от фиолетового до желтого сильно погло-

щаются медью, и в отражательном луче остаются лишь оранжевый и красный цвета (см. рис. 6).

Н. Мотт и Г. Джонс [584] предположили, что поглощение меди в области 320—570 нм обусловлено переходами между $3d$ -зоной и незаполненной частью $4sp$ -зоны вблизи поверхности Ферми. Если предположить, что переходы прямые (вертикальные), то поглощение возникает благодаря переходу d -электронов из точки L_3 в зону проводимости в точку $L_{2'}$ (рис. 10). Точка L_3 расположена примерно на 2 эв ниже E_F , что определяет интервал между потолком $3d$ -зоны

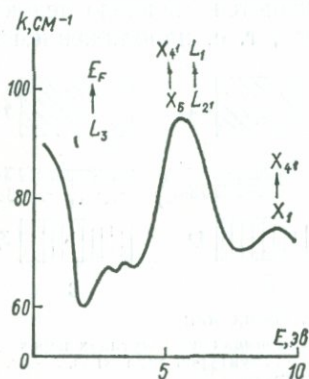


Рис. 9. Спектры k меди, по Дж. Филиппу [312].

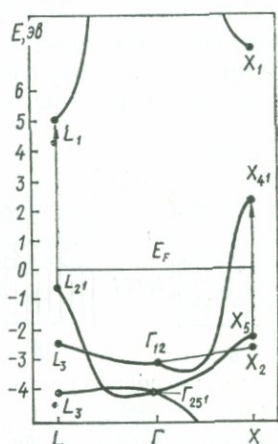


Рис. 10. Энергетические зоны меди вблизи поверхности Ферми (E_F) [312].

и поверхностью Ферми [312]. Квантовое поглощение в меди отвечает части $[\epsilon - 1]_{\text{фото}}$ в уравнении Мотта и Джонса [584].

Интенсивное отражение в оранжево-красной области может быть связано с затуханием световых волн при взаимодействии с электронами проводимости, $N_{\text{эф}}$ (на атом) для которых достаточно высоко и колеблется, по данным разных авторов [295], в пределах 3,5—5,2. Более далекая структура спектра отражения меди (см. рис. 9) может быть связана с переходами внутри $4sp$ -зоны $X_5 \rightarrow X_{4'}$, $L_{2'} \rightarrow L_1$ (см. рис. 10).

Максимум квантового поглощения A (около 370 нм), наблюдающийся в спектре золота, имеет то же самое происхождение, что и максимум в видимой области спектра меди, так как электронные конфигурации $\text{Cu} (d^{10}s^1)$ и $\text{Au} (d^9s^2)$ очень близки [295]. Интенсивное отражение в золоте начинается с 500 нм и захватывает желтую и красную области, обуславливая яркий золотисто-желтый цвет этого металла.

В серебре узкий максимум квантового поглощения расположен в области $\lambda \approx 250$ нм (≈ 4 эв), а интенсивное отражение начинается уже с 300 нм, чем объясняется «нормальный» (белый) металлический цвет серебра. По данным [295], $N_{\text{эф}}$ составляет 5,4—

7,2, что хорошо согласуется с высокой отражательной способностью серебра.

Более сложными зонными спектрами характеризуются металлы переходных групп, в том числе металлы группы железа, палладия и платины, встречающиеся в природе в самородном виде. В строении зон этих металлов принимают участие уровни d -электронов и валентных s -электронов, которые, образуя единую квантово-механическую систему, сильно взаимодействуют между собой. В переходных металлах d -зоны заполнены электронами частично и, кроме того, расщеплены вследствие обменного взаимодействия. Положение поверхности Ферми определяется характером заполнения электронами d -уровней.

Переходные металлы характеризуются особыми оптическими свойствами, что связано с эффектами магнитного взаимодействия d -электронов (ферромагнитными свойствами). В общем случае можно полагать, что высокий коэффициент отражения металлов групп палладия и платины, а также их природных «сплавов» (невьянскита, сиссерскита и др.) связан с s -электронами проводимости, связь которых с ядром существенно ослабляется по мере увеличения атомного номера элемента, т. е. увеличивается $M_{\text{эф}}$. Отсутствие максимумов квантового поглощения в видимой области спектров этих металлов обуславливает их белый цвет в отраженном свете.

В зонных структурах арсенидов, антимонидов и висмутидов переходных элементов (никелин, брейтгауптит, гудмундит, леллингит, скуттерудит и др.) валентная зона образована p -состояниями аниона, а зона проводимости — s -состояниями переходного металла; зона проводимости вследствие значительной ковалентности соединений перекрывается с валентной зоной. На s -зону накладывается узкая зона, образованная d -уровнями металла, которая в общем случае расщеплена на две подзоны, соответствующие t_{2g} - и e_g -орбиталям металлического атома [181].

Поверхность Ферми расположена в области перекрывания d - и s -зон, так что проводимость осуществляется по обеим этим зонам (металлический тип проводимости) (см. рис. 8, б).

Характер взаимодействия излучения с энергетическим спектром электронов в соединениях этого типа близок к таковому для сульфидов переходных металлов с полупроводниковым типом проводимости, так как граница между соединениями обоих типов в значительной мере условна.

Общей особенностью зонных структур сульфидов переходных металлов является то, что d -подзоны не перекрываются с валентной зоной или зоной проводимости, вследствие чего характерные для некоторых представителей этой группы минералов металлические свойства (металлическая проводимость, высокое отражение и т. д.) проявляются по схеме, отличающейся от схемы для металлов, интерметаллических соединений, арсенидов, антимонидов и висмутидов.

В соответствии с характером взаимодействия металлических атомов (катионным) в сульфидах переходных металлов осуществ-

ляются два разных механизма делокализации d -электронов, приводящих к несколько различным типам зонных схем [194].

1. В ряду соединений FeS—CoS—NiS , кристаллизующихся в структурном типе NiAs , вследствие сочленения ребрами октаэдров MS_6 осуществляется прямое взаимодействие металл—металл (M—M) путем перекрывания t_{2g} -орбиталей соседних катионов. Это приводит к расщеплению t_{2g} -орбиталей и уширению их в зону. Орбитали e_g вследствие ковалентности сульфидов всегда представлены зонами (см. рис. 8, б).

2. В ряду соединений $\text{FeS}_2\text{—CoS}_2\text{—NiS}_2$ со структурой типа пирита, в которой октаэдры MS_6 соединяются только вершинами, прямого взаимодействия M—M не происходит. Наблюдается косвенное взаимодействие катионов M—S—M путем перекрывания e_g -орбиталей соседних ионов металла с sp -орбиталями серы. В этом случае (вследствие ковалентного смещения орбиталей M—S—M) e_g -орбитали уширяются в зоны, а t_{2g} -орбиталям соответствуют дискретные уровни (см. рис. 8, в).

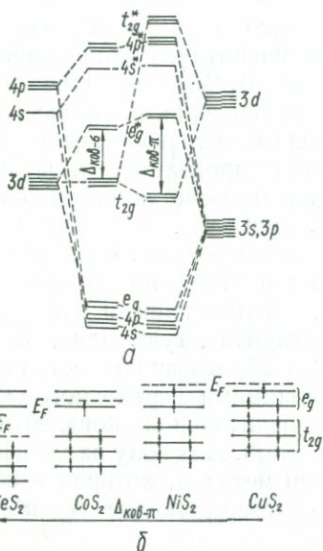
Особый интерес с позиций делокализации d -электронов представляет зонная структура соединений типа пирита, на основе анализа которой строится современная интерпретация отражательной способности рудных минералов [399].

Диаграмма энергетических уровней для FeS_2 (схема молекулярных орбиталей, легко сопоставляемая с зонной структурой на рис. 15 и 36) представлена на рис. 11. Одна гибридная орбиталь

Рис. 11. Схема молекулярных орбиталей (а) и электронные конфигурации катионов (б) в дисульфидах типа пирита [339].

каждого из шести атомов серы в октаэдрической координации образует σ -связь с центральным атомом переходного металла. Шесть σ -молекулярных орбиталей металла образованы d^2sp^3 -гибридными связями, включающими две e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), одну $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Согласно [399], три t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{yz} и d_{xz}) переходного металла не участвуют в связи. Энергетический зазор между несвязывающими t_{2g} -орбиталями и антисвязывающими e_g^* -орбиталями определяется величиной $\Delta_{\text{ков-}\sigma}$ и аналогичен энергии расщепления d -уровней в октаэдрическом кристаллическом поле ($\Delta = 10 Dq$).

Р. Дж. Бернс и Д. Воген [399] полагают, что спаренные электроны несвязывающих t_{2g} -орбиталей способны к образованию



π -связей с вакантными $3d$ -орбиталями (типа t_{2g}) атомов серы. В результате образования π -связей энергетический зазор между t_{2g} - и e_g^* -орбиталями увеличивается: $\Delta_{\text{ков-}\pi} > \Delta_{\text{ков-}\sigma}$.

Электронные конфигурации катионов в дисульфидах переходных металлов следующие: Fe (II): $(t_{2g})^6$, Co (II): $(t_{2g})^6(e_g^*)^1$, Ni (II): $(t_{2g})^6(e_g^*)^2$, Cu (II): $(t_{2g})^6(e_g^*)^3$; ионы Fe (II) и Ni (II) обладают низкоспиновой конфигурацией. Это, в частности, означает, что в пирите несвязывающие t_{2g} -орбитали полностью заполнены электронами, а антисвязывающие e_g^* -орбитали свободны (сравни с высокоспиновой конфигурацией Fe (II): $(t_{2g})^4(e_g^*)^2$). Это обстоятельство имеет два важных следствия:

1. Поскольку Fe (II) не имеет электронов на e_g^* -орбиталях, π -связывание орбиталей M и S наиболее эффективно в FeS_2 . Отсюда следует, что, в соответствии с числом электронов на e_g^* -орбиталях, $\Delta_{\text{ков-}\pi}$ будет уменьшаться в последовательности $\text{FeS}_2 > \text{CoS}_2 > \text{NiS}_2 > \text{CuS}_2$ [399].

2. Эффективность ковалентных π -связей между переходным металлом и атомом серы обуславливает степень делокализации электронов на антисвязывающих e_g^* -орбиталях. Возбужденные электроны, перешедшие на e_g^* -орбитали, вовлекаются в π -связи и делокализуются по отношению к катиону, т. е. ведут себя как эффективно свободные электроны в металле.

Выше отмечалось, что эффективное число свободных электронов $n_{\text{эф}}$ зависит от количества незанятых энергетических уровней, расположенных выше поверхности Ферми (E_F), ниже которой плотность электронных состояний достаточно высока. Из приведенных данных (см. рис. 11) легко заключить, что наибольшим значением $n_{\text{эф}}$ обладает пирит. Согласно расчетам Т. А. Битера и др. [385], в ряду $\text{FeS}_2 : \text{CoS}_2 : \text{NiS}_2 : \text{CuS}_2$ $n_{\text{эф}}$ убывает в пропорции 4,0 : 3,0 : 1,7 : 1,0. В той же последовательности уменьшается коэффициент отражения R_{496} (в %) — $\text{FeS}_2 : \text{CoS}_2 : \text{NiS}_2 : \text{CuS}_2 = 51,6 : 34 : 27 : 27$. Отсюда следует, что высокое отражение пирита связано с относительно высоким эффективным числом свободных электронов, эффективная делокализация которых по отношению к катиону обусловлена увеличением ковалентности соединения за счет реализации π -связей.

Исходя из приведенной модели, рассмотрим некоторые вопросы четности соединений переходных металлов.

Т. А. Битер и др. [385] рассчитали дисперсию коэффициента поглощения k для дисульфидов типа пирита и установили закономерное изменение спектров k в ряду пирит (FeS_2) — каттерит (CoS_2) — ваэсит (NiS_2), что показано на рис. 12. Здесь же приведен спектр отражения (R) пирита.

Сопоставление спектров k и R пирита показывает, что максимумы отражения $\sim 2,3$ эв (~ 600 нм) и $1,7$ эв (~ 720 нм) соответствуют по энергии максимумам E_3 и E_2 в спектре k ; желтый цвет пирита связан, в основном, с максимумом E_3 ($\sim 2,3$ эв).

В спектрах k катъерита и ваэсита максимумы E_2 и E_3 значительно смещены, по сравнению со спектрами пирита, в красную — ближнюю инфракрасную область, что обуславливает положение максимумов отражения R и соответственно розоватые тона окраски этих минералов. У ваэсита возможен сиреневый оттенок, связанный с максимумом спектра $k \sim 2,7$ эв (460—470 нм). Весьма показателен в этом отношении цвет зональных кристаллов бравоита (Fe, Co, Ni)S₂: в зависимости от содержания никеля цвет зон меняется от латунино-желтого до розовато-фиолетового [207].

Максимумы E_1 , E_2 и E_3 в спектрах k связаны, по мнению Т. А. Битера и др. [385], с межзонными переходами $t_{2g} \rightarrow e_g^*$. Закономерное уменьшение энергии переходов в ряду пирит — катъерит — ваэсит, т. е. смещение максимумов отражения в область

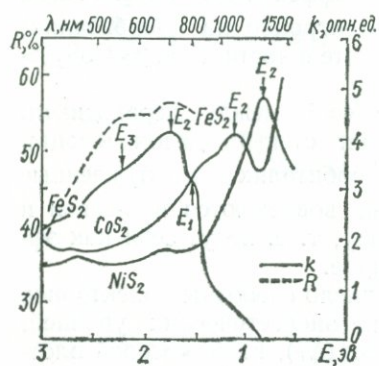


Рис. 12. Спектры k и R пирита, катъерита и ваэсита.

больших длин волн, обусловлено уменьшением значений $\Delta_{\text{ков-л}}$ в последовательности $\text{FeS}_2 > \text{CoS}_2 > \text{NiS}_2$.

Иная ситуация возникает в случае высокоспиновых конфигураций переходных металлов. В частности, в моносulfиде железа — троилите (FeS) ионы Fe (II), по данным магнитных измерений [399], имеют конфигурацию $(t_{2g})^4(e_g^*)^2$. Очевидно, что эффективность ковалентных π -связей в троилите будет меньше, чем в пирите т. е.

$$\Delta_{\text{ков-л}}(\text{FeS}) < \Delta_{\text{ков-л}}(\text{FeS}_2).$$

Соответственно, энергия переходов $t_{2g} \rightarrow e_g^*$, вызывающих максимумы отражения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра ($E_1 - E_3$), в троилите будет меньше, чем в пирите. Действительно, троилит характеризуется в отраженном свете розовым цветом, т. е. максимум в его спектре отражения сдвинут, по сравнению с аналогичным максимумом в пирите, в область меньших энергий.

В то же время моносulfид никеля — миллерит (NiS) — имеет желтый цвет, т. е. максимуму отражения соответствует большее значение энергии перехода, чем в троилите. Электронная конфигурация Ni (II) в миллерите $(t_{2g})^6(e_g^*)^2$; плотность электронов на t_{2g} -уровнях будет выше, чем у высокоспиновых комплексов Fe (II) (троилит). Это обстоятельство обуславливает большие по сравнению с FeS значения $\Delta_{\text{ков-л}}$ и $n_{\text{эф}}$ и соответственно более высокие значения энергии (желтая область спектра) и интенсивности максимумов отражения в спектре миллерита.

В случае джайпурита (CoS), в котором ионы Co (II) имеют низкоспиновую конфигурацию $(t_{2g})^6(e_g^*)$, значения $\Delta_{\text{ков-л}}$ и $n_{\text{эф}}$ должны быть большими, чем для FeS и NiS.

Особого рассмотрения заслуживают халькогениды меди, отличающиеся от халькогенидов железа, кобальта и никеля характерными голубыми и синими тонами окраски, т. е. обладающие, согласно И. С. Волынскому [76], нормальной дисперсией отражательной способности (см. рис. 3).

По данным Т. А. Битера и др. [385], максимумы в спектре k CuS_2 , соответствующие максимумам E_1 — E_3 дисульфидов Fe, Co и Ni, располагаются, вследствие низких значений $\Delta_{\text{ков-}\pi}$, в инфракрасной области спектра (~ 2000 нм) и практически не оказывают влияния на цвет соединения. Поэтому голубые тона халькогенидов меди обусловлены максимумами отражения E_4 , E_5 и т. д., связанными с иными переходами, чем максимумы E_1 — E_3 . Такие максимумы могут быть связаны с переходами из sp -валентной зоны в

Таблица 2

Значения энергии и интенсивности пика отражения в спектрах халькогенидов свинца

Минерал	E_2		
	λ , нм	E , эв	R , %
Галенит	340	3,67	50
Клаусталит	390	3,12	75
Алтаит	500	2,45	70

e_g^* -подзону: слабая интенсивность их ($R \approx 30\%$) обусловлена относительно низкими значениями $n_{\text{эф}}$ сульфидов Cu (II) с электронной конфигурацией $(t_{2g})^6(e_g)^3$, т. е. имеется один свободный уровень, на который электроны могут переходить при возбуждении излучением.

В общем же случае цвет халькогенидов меди имеет более сложную природу вследствие дефектности структур некоторых минералов (дигенита, берцелианита, ковеллина и др.); кроме того, в халькогенидах одновалентной меди d -зона полностью заполнена и поэтому электронные переходы между d -уровнями, а также между валентной зоной и d -зоной невозможны.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющих окраску сульфидов переходных металлов в отраженном свете, является величина $\Delta_{\text{ков-}\pi}$ (разность энергий между t_{2g} - и e_g^* -подзонами), характеризующая эффективность π -связей, или, согласно положениям теории молекулярных орбиталей, степень ковалентности связи металл — сера. Фактор ковалентности является одним из ведущих кристаллохимических факторов, контролирующих цвет многих сульфидных минералов в отраженном свете.

В изоструктурных рядах халькогенидов цвет зависит также от индивидуальных свойств видообразующих атомов (атомного номера, электроотрицательности и т. д.). Например, в ряду марказит (FeS_2) — ферроселит (FeSe_2) — фробергит (FeTe_2) цвет меняется от желтовато-белого до розовато-кремового и розовато-сиреневого.

Изменение цвета связано, очевидно, со смещением максимума в спектрах отражения минералов, обусловленным различиями в анионной части.

Подобную зависимость можно более детально проследить на примере изоструктурного ряда галенит (PbS) — клаусталит (PbSe) — алтаит (PbTe).

Спектры отражения галенита, клаусталита и алтаита приведены на рис. 13. В диапазоне 200—800 нм в каждом из спектров наблюдается группа из двух пиков отражения различной интенсивности — сильный пик E_2 и слабый пик E_3 . Эта группа соответствует перехо-

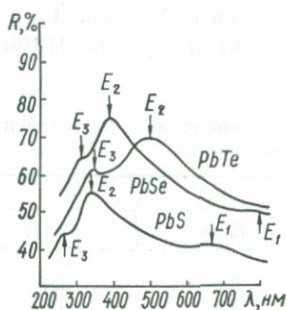


Рис. 13. Спектры отражения халькогенидов свинца.

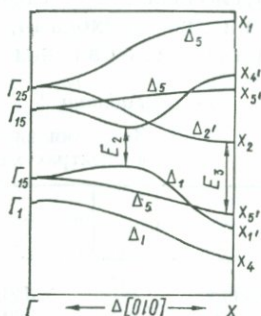


Рис. 14. Энергетические зоны халькогенидов свинца в направлении $\Gamma \leftrightarrow X$ зоны Бриллюэна.

дам p -состояния аниона (валентная p -зона) \rightarrow зона проводимости [312]. В работе [405] предложена следующая интерпретация спектров отражения PbS, PbSe и PbTe: пики отражения E_2 и E_3 обусловлены прямыми переходами $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ на прямой $\Gamma - X$; $\Delta [010]$ и $\Delta_5 \rightarrow \Delta_2'$ на той же прямой зоны Бриллюэна (рис. 14).

Из рис. 13 и табл. 2 видно, что энергия межзонных переходов уменьшается от галенита к алтаиту и максимумы отражения смещаются из ультрафиолетовой в видимую область спектра. Соответственно меняется характер дисперсионной кривой и величина $\Delta R_{\lambda_{1,2}}$, обуславливая повышение отражательной способности и появление цветовых оттенков в клаусталите и алтаите. В частности, клаусталит по сравнению с галенитом имеет отчетливый голубой оттенок, а алтаит — зеленоватый.

Касаясь причин смещения пиков отражения в ряду галенит — клаусталит — алтаит, укажем на несомненное увеличение степени ковалентности связи свинец — халькоген в указанной последовательности. Уменьшение разности энергий между связывающими p -состояниями халькогена и разрыхляющими p -состояниями свинца (уменьшение энергии переходов $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ и т. д., см. рис. 13) свидетельствует об эффективном перекрывании p -функций ионов свинца и халькогена (ковалентность), а возрастание коэффициента

отражения, приближающегося по абсолютным значениям R к самородным металлам, указывает на существенную металлизацию связей. Мы рассмотрели несколько наиболее простых примеров связи спектров отражения рудных минералов с кристаллохимическими особенностями последних. Более детальная интерпретация спектров отражения неотъемлемо связана с будущими достижениями зонной теории твердых тел, и прежде всего соединений с промежуточным (ковалентно-металлическим) характером химической связи. Эти достижения в свою очередь предопределяются новыми экспериментальными данными, полученными в широком спектральном диапазоне с привлечением криогенной техники и поляризационных измерений.

§ 2. Спектры оптического поглощения простых сульфидов переходных металлов

Для сульфидов с неметаллической проводимостью (полупроводников) одним из важнейших параметров является ширина запрещенной зоны (E_g), определяемая непосредственно из спектров оптического поглощения (или диффузного отражения). Как и всякий экспериментально определяемый параметр, величина E_g может быть использована наряду с другими оптическими константами при диагностике сульфидных минералов [79]. Кроме того, оперируя количественно выраженной характеристикой, можно с большей достоверностью судить о связи свойств сульфидных минералов, в том числе окраски, с их кристаллохимическими особенностями.

В настоящем параграфе приводятся результаты исследования оптических спектров поглощения некоторых простых сульфидов.

Для получения спектров были отобраны образцы сульфидных минералов из отечественных и зарубежных месторождений, предварительно диагностированные с помощью минераграфического и рентгенографического методов.

Спектры поглощения изученных образцов представлены на рис. 16—18. В табл. 3 приведены некоторые кристаллохимические и оптические параметры простых сульфидов. Значения E_g для галенита, герценбергита, метациннабарита взяты из литературных источников [176, 258, 536, 626, 636].

Зонные структуры и характер оптического поглощения сульфидов

Строение валентных зон и зон проводимости, а также их взаимное положение в энергетическом спектре кристалла, обуславливающее характер межзонных переходов и величину E_g , определяются многими кристаллохимическими факторами, из которых отметим лишь основные: симметрию кристаллической решетки, состояние химической связи, индивидуальные свойства видообразующих атомов (атомный номер, электронная конфигурация, электроотрицательность и т. д.).

Таблица 3

Кристаллохимические особенности и оптические свойства простых

Группа	Минерал	Формула	Сингония	Пространственная группа
A_2B^6	Халькозин	Cu_2S	Ромб.	$C_{2v}^{15} - Abm2$
	Акантит	Ag_2S	Мон.	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
A^2B^6	Сфалерит	ZnS	Куб.	$T_d^2 - \overline{F43m}$
	Гринокит	CdS	Гекс.	$C_{6v}^4 - P6_3mc$
	Киноварь	$\alpha-HgS$	Триг.	$D_3^4 - P3_121$
	Метациннабарит	$\beta-HgS$	Куб.	$T_d^2 - F43m$
A^4B^6	Галенит	PbS	Куб.	$O_h^5 - Fm3m$
	Герценбербит	SnS	Ромб.	$D_{2h}^{16} - Pnna$
$A_2B_3^6$	Аурипигмент	As_2S_3	Мон.	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
	Гетчелит	$AsSbS_3$	»	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
	Реальгар	AsS	»	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
	Антимонит	Sb_2S_3	Ромб.	$D_{2h}^{16} - Pbnm$
	Пиростибит	Sb_2S_2O	Трикл.	$C_i^1 - P\bar{1}$
	Висмутин	Bi_2S_3	Ромб.	$D_{2h}^{16} - Pbnm$

Рассмотрим зонные структуры некоторых сульфидных минералов, синтетические аналоги которых представляют собой полупроводниковые материалы.

Минералы группы A^2B^6 (сфалерит, гринокит, метациннабарит, киноварь) образуются элементами подгруппы IIб таблицы Менделеева — Zn, Cd, Hg, имеющими электронную конфигурацию $3d^{10}4s^2, 4d^{10}5s^2, 5d^{10}6s^2$, соответственно, и атомами серы ($3s^2p^4$). В соединениях A^2B^6 атомы металлов и серы имеют полностью завершенные электронные оболочки — стабильные конфигурации; именно это обстоятельство обуславливает существование разрывов (запрещенных зон) в энергетическом спектре кристалла (рис. 15).

В решетках этих соединений координационные полиэдры представлены тетраэдрами, химическая связь в которых описывается с помощью sp^3 -гибридных волновых функций и по своей природе является промежуточной между ионной и ковалентной; в частности, для сфалерита (ZnS) степень ковалентности f_c составляет 0,27. Таким образом, s-орбитали цинка частично гибридизированы с

сульфидов непереходных элементов

Тип и мотив структуры	КЧД	$\lambda_{гр}$, нм	E_g , эв	Цвет
Цепной	3	980	1,28	Свинцово-серый
»	2,3	1060	1,16	Железно-черный
Тип сфалерита	4	330	3,64	Бесцветный
Тип вюрцита	4	515	2,37	Желтовато-оранжевый
Цепной	2	610	2,00	Красный
Тип сфалерита	4	—	0,55—0,7	Черный
Тип галита	6	—	0,4	Свинцово-серый
Искаженный	6 (3 + 3)	—	1,1—1,3	Свинцово-серый
Слоистый	3	480	2,53	Желтый
»	3	555	2,22	Красно-оранжевый
Кольцевой	3 (2S + 1As)	540	2,29	Оранжево-красный
Цепной	7	725	1,7	Свинцово-серый
»	(3+4)	640	1,90	Вишнево-красный
»	7 (3+4)	950	1,3	Свинцово-серый

p- и s-орбиталями серы. Однако формально, учитывая относительно высокую ионность соединений, можно считать, что валентная зона образована p-состояниями атомов серы, а зона проводимости — s-состояниями атомов металла. Теоретико-групповыми методами установлено, что экстремумы зон в соединениях A^2B^6 лежат в наиболее важных точках (Γ, L, X) и на осях (Δ, Λ) зоны Бриллюэна, которая в решетках типа сфалерита представляет собой усеченный октаэдр.

Валентная зона имеет сложную структуру и состоит из нескольких подзон (состояний), которые при $k = 0$ вырождены (тип симметрии $\Gamma_{25'}$). Зона проводимости также состоит из некоторого числа подзон; при $k = 0$ абсолютным является Γ -минимум (тип симметрии Γ_{15} или $\Gamma_{2'}$). Оптические переходы, для которых значение пороговой энергии равно E_g (переход $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15} (\Gamma_{2'})$), представляют собой прямые переходы из валентной зоны в наиболее низкий минимум зоны проводимости (рис. 15, б). Значения E_g для сульфидов с решеткой типа сфалерита (сфалерит, метациннабарит) приведены в

табл. 3. Спектры поглощения сульфидов A^2B^6 приведены на рис. 16.

Понижение симметрии кристаллов группы A^2B^6 приводит к существенному усложнению зонного спектра. В частности, гекса-

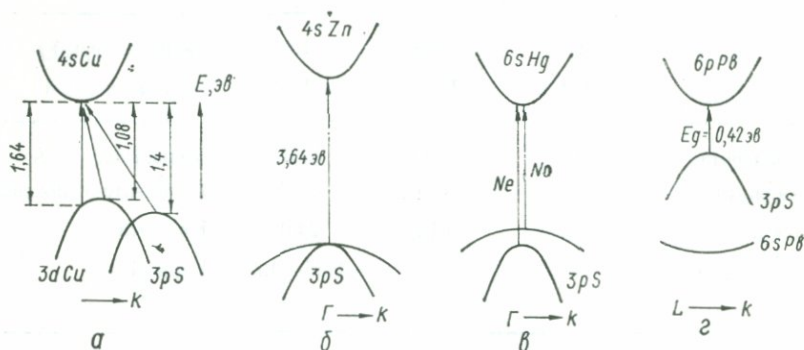


Рис. 15. Схема энергетических зон сульфидных минералов:

a — халькозин [74], *б* — сфалерит [187], *в* — киноварь [129], *г* — галенит [290].

гональное поле вызывает дополнительное расщепление верхней валентной зоны [618]; оптические переходы подчиняются правилам отбора для симметрии C_{6v} или C_{3v} . Для киновари, обладающей симметрией D_3^4 ($KЧ_{Hg} = 2$), предполагается [129, 614], что прямые переходы в точке Γ зоны Бриллюэна ($k = 0$) осуществляется с двух валентных подзон, возникающих при снятии вырождения (см. рис. 15, *a*). Такое предположение подтверждается наличием у киновари плеохроизма (по *Ne* — оранжево-красный, по *No* — темно-красный) и анизотропным характером проводимости.

Минералы группы A^4B^6 (галенит, герценбергит). Электронные конфигурации атомов Pb и Sn, относящихся к подгруппе IVб таблицы Менделеева, имеют вид $5d^{10}6s^26p^2$ и $4d^{10}5s^25p^2$.

Галенит кристаллизуется в решетке типа NaCl ($KЧ_{Pb} = 6$), герценбергит имеет более сложную псевдотетрагональную слоистую структуру, которую можно считать искаженной структурой типа

NaCl. Основные различия между структурами типа NaCl и SnS заключаются в том, что в SnS три атома серы из шести находятся на более близких расстояниях от атома Sn, чем остальные ($KЧ_{Sn} = 3 + 3$).

Связь атомов M и S осуществляется следующим образом [291]:

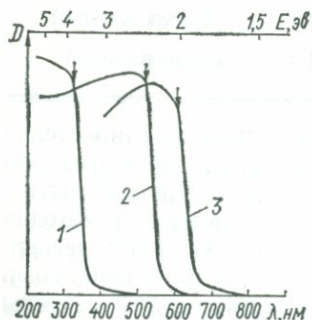


Рис. 16. Спектры поглощения сульфидов A^2B^6 :

1 — сфалерит, 2 — гринокит, 3 — киноварь.

три $6p$ -состояния ионов M свободны, а $3p$ -состояния ионов S заняты; три p -функции ориентированы по осям прямоугольной системы координат, поэтому собственные p -функции обоих ионов могут хорошо перекрываться, что приводит к образованию ковалентной составляющей связи.

Известно, что атомы тяжелых металлов с конфигурацией s^2p^n часто имеют валентность n (а не $n + 2$); это значит, что s^2 -подоболочка обладает столь малой энергией, что валентные свойства проявляют только p -электроны. В этом и заключается химическое объяснение того факта, что кристаллы соединений A^4B^6 , имеющие до десяти электронов на элементарную ячейку, обладают структурой типа $NaCl$.

По сравнению с кристаллами типа сфалерита зонный спектр сульфидов с решеткой типа $NaCl$ характеризуется следующими особенностями [312]: 1) s -зона, которая была наиболее низкой z -зоной проводимости в кристаллах со структурой типа сфалерита, теперь упадет в валентную зону, ниже валентных p -зон; 2) края валентной зоны и зоны проводимости являются соответственно связывающими и разрыхляющими p -состояниями.

Энергетическая структура зон кристаллов PbS теоретически рассмотрена в [258, 191, 536, 626], где показано, что прямой межзонный переход, определяющий величину E_g , осуществляется в точке L зоны Бриллюэна (см. рис. 15, z). В PbS обнаружены также не прямые переходы в области $\Delta E = 0,03 - 0,05$ эв от E_g прямых переходов; малая величина ΔE свидетельствует о том, что экстремумы зон, обуславливающих E_g , расположены в одной точке или весьма близко к ней (точка L).

В SnS не прямые переходы проявляются в широкой области спектра, поэтому экстремумы зон, определяющих величину E_g , расположены в различных точках зоны Бриллюэна [291].

Минералы группы A_2B^6 (халькозин, акантит). Видообразующие атомы Cu и Ag относятся к подгруппе 16 таблицы Менделеева и имеют электронные конфигурации $3d^{10}4s^1$ и $4d^{10}5s^1$. Цепные структуры этих сульфидов характеризуются низкосимметричными решетками с низкими координационными числами металлических атомов (2 и 3).

Зонная структура сульфидов меди и серебра весьма сложна и существенно отличается от структур соединений A^2B^6 и A^4B^6 . Вершина валентной зоны здесь образована не из p -состояний S , а из d -состояний Cu или Ag , т. е. валентная $3d$ -зона лежит выше валентной $3p$ -зоны S (см. рис. 15, a). В работе [74] на основании исследования оптических и электрических свойств Cu_2S предполагается, что валентная зона состоит из двух подзон, имеющих экстремумы в различных точках зоны Бриллюэна ($\Delta E = 0,3$ эв). В спектре оптического поглощения халькозина наблюдались два участка резкого поглощения с $E \approx 1,0 - 1,3$ эв и $\approx 1,8 - 2,6$ эв (рис. 17). Первый участок отвечает, вероятно, переходам между валентной $3d$ -зоной Cu и зоной проводимости, образованной $4s$ -состояниями Cu .

Участок поглощения с $E \approx 2$ эв связан, по данным [74], либо с прямыми запрещенными переходами $3d(\text{Cu}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$, либо с непрямыми разрешенными переходами $3p(\text{S}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$.

Оптический спектр акантита (см. рис. 16) аналогичен по характеру поглощения спектру халькозина, что позволяет, учитывая близость кристаллических структур этих минералов и изoeлектронность атомов Cu и Ag, связать переходы, отвечающие $E_g = 2,16$ эв, с переходами $4d(\text{Ag}) \rightarrow 5s(\text{Ag})$.

Участием не прямых переходов в межзонном поглощении Cu_2S и Ag_2S можно, очевидно, объяснить значительный разброс значений E_g , полученных различными методами: 1,8—1,21 эв для Cu_2S [296, 562, 633] и 1,1—0,87 эв для Ag_2S [277, 470, 545].

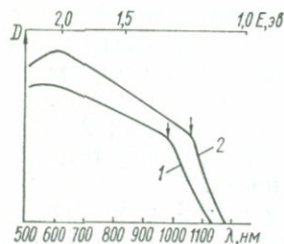


Рис. 17. Оптические спектры поглощения сульфидов A_2B^6 :

1 — халькозин, 2 — акантит.

Минералы группы A_2B^6 (аурипигмент, реальгар, гетчелит, антимонит, пиростибит, висмутин) образованы элементами подгруппы Vб таблицы Менделеева, имеющими электронную конфигурацию s^2p^3 . Характер гибридизации σ -связей в сульфидах этих элементов (p^3) благоприятствует образованию цепных и слоистых мотивов кристаллических структур. Реальгар (AsS) характеризуется кольцевой структурой, аурипигмент (As_2S_3) — типичной слоистой структурой, состоящей из трехслойных гофрированных сеток [248]. Гетчелит очень

близок по строению к аурипигменту и обладает слегка искаженной (удвоенной по оси c) ячейкой этого минерала [186]. Структуры антимонита Sb_2S_3 и висмутина Bi_2S_3 относятся к ярко выраженным цепным конструкциям, цепочки в которых составлены счетверенными SbS_3 (BiS_3) группами; общее координационное число атомов $\text{Sb}(\text{Bi})$ равно 7 ($3 + 4$).

В аурипигменте и гетчелите связь в слоях существенно ковалентная, между слоями — остаточная. В антимоните и висмутине наряду с ионной и ковалентной составляющими химической связи существует еще третья составляющая — некоторая доля металлической связи, обычно проявляющаяся в полупроводниковых соединениях с большими координационными числами при небольших валентностях элементов соединения [12, 166]. Металлическая (резонансно-ковалентная) связь возникает в Sb_2S_3 вследствие гибридизации spd -орбиталей некоторых атомов Sb и S. Такой вывод был подтвержден результатами ЯКР-исследования антимонита [280]. В висмутине доля металлической связи должна увеличиваться за счет ослабления связи d -электронов Bi с ядром из-за экранирования ядра большим числом электронов.

Строение зон соединений A^5B^6 в деталях не изучено. Значительная степень ковалентности связи предполагает гибридизацию орбиталей металла и серы. Согласно последним расчетам методом

ЛКАО зонной структуры Sb_2S_3 [317], в валентной зоне преобладают электроны серы (~70%).

Анализ теоретических и опытных данных [290] позволил заключить, что экстремумы зон в энергетических спектрах соединений A^5B^6 , определяющие величину E_g , практически расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна; если имеется несколько минимумов зоны проводимости, то они расположены друг от друга на расстоянии 0,02—0,05 эв. По данным [12], в Sb_2S_3 экстремумы валентной зоны и зоны проводимости не совпадают, так как имеется широкая область не прямых переходов ($\Delta E \approx 0,6$ эв).

Значения E_g для соединений A^5B^6 , определенные различными методами (в эв): AsS 2,40—2,29 [640, наши данные], As_2S_3 2,57—2,49 [87, 93, 261], $AsSbS_3$ 2,22 [87], Sb_2S_3 2,2—1,7 [87, 166, 285, 317, 521], Sb_2S_2O 1,9 [наши данные], Bi_2S_3 1,3 [48, 79, 290] (рис. 18).

Зависимость E_g сульфидных минералов от их кристаллохимических особенностей. Детальное исследование энергетических спектров полупроводниковых соединений позволило констатировать, что физико-химические, оптические, электрические и другие свойства полупроводников связаны с положением составляющих их элементов в Периодической системе [94]. Главным объектом многочисленных корреляций между различными параметрами полупроводниковых веществ является ширина запрещенной зоны. Приведем несколько примеров.

Б. Ф. Ормонт [222] считает, что для некоторых соединений, в том числе группы A^2B^6 , ширина запрещенной зоны связана с энергией атомизации и удельной поверхностной энергией:

$$E_g = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^n [C - M + P] \sum hkl,$$

$$E_g = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^n [c + p - m] \Omega,$$

где $\frac{V_B}{V_A}$ — отношение эффективных зарядов атомов, входящих в соединения, M и m — функции суммарного атомного номера, P и p — функции разности электроотрицательности, $\sum hkl$ — удельная поверхностная энергия, Ω — энергия атомизации, C и c — постоянные. Условно принимается, что соотношения членов C , M и

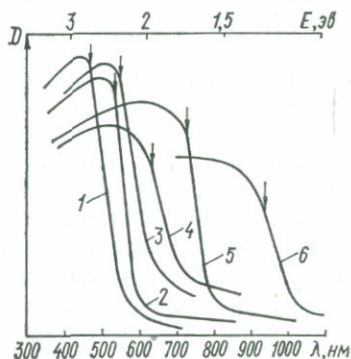


Рис. 18. Спектры поглощения сульфидов A^5B^6 :

1 — аурипигмент, 2 — гетчелит, 3 — реальгар, 4 — пирротит, 5 — антимонит, 6 — висмутин.

P и их знаки отражают влияния ковалентной, металлической и ионной составляющих химической связи.

Р. Бьюб [58] для расчета ширины запрещенной зоны предлагает формулу:

$$E_g = C \frac{N_x - N_m}{A_x + A_m},$$

где C — константа, N_x и N_m — числа валентных электронов соответственно электроотрицательного и электроположительного атомов, A_x и A_m — атомные номера электроотрицательного и электроположительного атомов. Ч. Гудмен [124] установил для некоторых соединений линейную зависимость между E_g и $1/d^2$, где d — межатомное расстояние. Для бинарных соединений со структурой сфалерита степень отклонения от этой зависимости определяет степень влияния ионной составляющей связи на ширину запрещенной зоны. Корреляция В. Б. Пирсона [94] базируется на разности электроотрицательностей и ионных радиусов, а также на местоположении компонентов соединения в таблице Менделеева.

Из приведенных примеров можно заключить, что ширина запрещенной зоны полупроводниковых соединений, в том числе и сульфидных минералов, связана со многими кристаллохимическими факторами, из которых важнейшими являются электронное строение атомов и атомный номер, состояние химической связи и такие структурные параметры, как межатомные расстояния, координационное число и др. Рассмотрим влияние указанных факторов на величину E_g в сульфидных минералах.

Атомный номер видообразующих элементов. В группе соединений A^2B^6 наблюдается закономерное уменьшение E_g от сфалерита (3,64 эВ) до метациннабарита (0,7 эВ) в соответствии с увеличением атомного номера катиона (Zn — 30, Cd — 48, Hg — 80). Подобная закономерность наблюдается и в других группах сульфидов, в частности в рядах (в эВ): аурипигмент (2,53) — антимонит (1,7) — висмутин (1,3); герценбергит (1,1 — 1,3) — галенит (0,4); халькозин (1,28) — акантит (1,16). Однако такая зависимость далеко не линейна, что связано с влиянием других факторов, являющихся функцией атомного номера.

Состояние химической связи — один из таких факторов. По мере увеличения атомного веса устойчивость гибридных конфигураций, определяющих характер и степень гибридизации орбиталей металлических атомов и серы, меняется. Так, с увеличением атомного веса падает энергетическая устойчивость sp^3 -конфигурации. В то же время устойчивость других электронных конфигураций может увеличиваться: известно, например, что p -характер собственных функций связи выражен тем сильнее, чем тяжелее атомы.

С увеличением атомного веса видообразующих элементов сульфидов возникает существенная металлизация взаимодействия (металлическая составляющая связи), вызванная ослаблением связи

внешних электронов с ядром. Это наблюдается в сульфидах тяжелых металлов — метациннабарите, галените, висмутине, ширина запрещенной зоны которых весьма мала по сравнению с изоэлектронными аналогами этих же групп.

Достаточно показательны в этом отношении аурипигмент и реальгар. Координационное число As в них равно трем: но в аурипигменте вокруг каждого атома As расположены три атома серы, а в реальгаре — $2S + 1As$ [248]. Участие As как элемента с большим атомным номером в координационном «полиэдре» структуры реальгара вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны последнего (2,29 эв) по сравнению с аурипигментом (2,53 эв). Очевидно также, что связь As — As более ковалентная, чем связь As — S; этим обстоятельством вызывается уменьшение E_g реальгара.

Координационное число катионов оказывает весьма существенное влияние на ширину запрещенной зоны сульфидных минералов. В частности, такие изохимические соединения, как киноварь (α -HgS) и метациннабарит (β -HgS), характеризуются различными координационными числами атомов ртути (2 и 4 соответственно), резко отличаются по значениям E_g (2,0 эв у киновари и 0,7 эв у метациннабарита). Разница в значениях E_g у аурипигмента (2,53) и антимонита (1,7) также в большой степени связана со структурными отличиями этих минералов: в аурипигменте $KЧ_{As} = 3$, в антимоните $KЧ_{Sb} = 7$ (3 + 4).

Следует отметить, что ширина запрещенной зоны зависит от симметрии решетки кристалла, что в общем случае отражает влияние координационного числа (см. пространственные группы симметрии киновари и метациннабарита). Однако даже при одинаковом КЧ в изохимических рядах (сфалерит — вюртцит, хоулит — гринокит) понижение симметрии решетки ведет к увеличению значений E_g : от 3,64 эв у сфалерита (T_{d^2}) до 3,70 эв у вюртцита (C_{6v}^4) [177] и от 2,1 эв у хоулита (T_{d^2}) до 2,4 эв у гринокита (C_{6v}^4) [537, 544].

Окраска сульфидных минералов

Окраска сульфидов относится к типу собственной (идиохроматической) окраски, свойственной самому соединению. В отличие от окраски, обусловленной хромофорными свойствами элементов переходных групп с незаполненными d - и f -оболочками, такая окраска, по словам К. Фаянса [303], «... не является специфическим свойством катиона, а зависит от его сочетания с анионом». Окраска сульфидов может быть сведена к серии дополнительных цветов, получаемых путем постепенного расширения полос поглощения от фиолетового конца спектра по направлению к красному (серия А, по А. Е. Ферсману) [307].

Согласно современным представлениям о природе цветности кристаллических веществ (см. гл. I), окраска полупроводниковых соединений определяется спектральным положением длинноволно-

вого края области фундаментального (собственного) поглощения и в общем случае связана с шириной запрещенной зоны.

При $E_g < 1,5$ эв фундаментальная полоса поглощения захватывает всю видимую область спектра и минералы имеют черный цвет или приобретают металлические цвета и блеск. В последнем случае их окраска определяется спектральным положением и относительной интенсивностью максимумов отражения в области $E > E_g$; этот тип окраски рассмотрен в предыдущем параграфе.

В настоящем разделе мы остановимся на окраске тех сульфидных минералов, ширина запрещенной зоны которых сопоставима по энергии с излучением видимого диапазона спектра ($E_g \approx 3,5 - 1,5$ эв). Анализ приведенных выше данных о зависимости ширины запрещенной зоны сульфидных минералов от их кристаллохимических особенностей позволяет оценить влияние этих факторов на окраску сульфидов.

Понижение окраски — изменение цвета минералов от бесцветного до темно-красного и черного — происходит:

1) с увеличением атомного номера видообразующих элементов (см. бесцветный сфалерит — оранжевый гринокит — красная киноварь; или желтый аурипигмент — оранжево-красный гетчелит — темно-красный в тонких осколках антимонит — свинцово-серый висмутин; промежуточные члены изоморфной серии вюртцит — гринокит из месторождения Цумеб, описанные К. Харлботом [487], меняют окраску от бесцветной до зеленой, желтой и оранжевой по мере увеличения содержания гринокитовой молекулы);

2) с увеличением доли ковалентной и металлической составляющих химической связи (см. оранжевый гринокит — черный метациннабарит; желтый аурипигмент — оранжево-красный реальгар — темно-красный антимонит);

3) с увеличением координационного числа видообразующих элементов и повышением симметрии решетки (см. красная киноварь — черный метациннабарит).

Очевидно, что для количественного выражения окраски сульфидных минералов с относительно широкой запрещенной зоной (3,5—1,5 эв) целесообразно использовать экспериментально определенные значения E_g . Этот фундаментальный параметр является единственно достоверной характеристикой цвета таких сульфидов и позволяет избежать произвольных оценок, обычных при описании образцов с различными размерами минеральных индивидов. Весьма существенно также, что величина E_g количественно отражает такие используемые в минералогической литературе характеристики цвета сульфидных минералов, как цвет черты, цвет внутренних рефлексов и т. д.

§ 3. Кристаллохимическая корреляция ширины запрещенной зоны и окраски сложных сульфидов (сульфосолей)

Обширная группа сложных сульфидов, называемых сульфосолями, привлекает в последние годы пристальное внимание специалистов разного профиля — минералогов, физиков, химиков.

Важным аспектом, вызывающим интерес к исследованию этой группы минералов, являются уникальные оптические свойства некоторых ее представителей. В частности, сульфосоли серебра — прустит и пираргирит — благодаря своей исключительной прозрачности в инфракрасной области (0,75—13,5 мкм) и нелинейности оптических характеристик нашли применение в лазерной технике как кристаллы для частотных преобразователей излучения ОКГ [126, 352, 455, 485, 486]. Такие сульфосоли, как энаргит, люцит, фаматинит, сульванит, а также упомянутые выше прустит и пираргирит весьма перспективны в качестве полупроводниковых материалов [94, 57, 378].

Оптические свойства природных сульфосолей в настоящее время интенсивно изучаются [79, 88, 281, 585]. Однако вопрос о связи оптических свойств этих минералов с их кристаллохимическими особенностями освещен далеко не полно, прежде всего из-за отсутствия достаточно однозначных и объективно коррелируемых оптических параметров таких, как оптическая ширина запрещенной зоны (E_g).

Спектры оптического поглощения изученных минералов представлены в исследованном спектральном диапазоне широкими полосами поглощения с пологими максимумами и крутым длинноволновым краем (рис. 19—22). По своей конфигурации спектры аналогичны длинноволновым участкам области фундаментального поглощения типичных полупроводниковых соединений; крутой рост коэффициента поглощения в направлении коротковолновой части спектра обусловлен оптическими переходами между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости, разделенных зоной запрещенных энергий ($h\nu = E_g$).

В табл. 4 приведены некоторые кристаллохимические параметры сульфосолей, а также значения $\lambda_{гр}$ и E_g .

Переходя к рассмотрению взаимосвязи оптических свойств сульфосолей и их кристаллохимических параметров, кратко остановимся на общей химической и структурной характеристике этой группы минералов.

Согласно Л. Берри [379], И. Такеучи и Р. Саданага [645], общая формула сульфосолей $A_m T_n X_v$, где А — металлы (обычно элементы Ib и IVb, реже IIb подгрупп и железо), Т — полуметаллы Vb подгруппы (As, Sb, Bi), X — сера. В более принятом для полупроводниковых соединений виде общая формула сульфосолей, являющихся тройными двухкатионными фазами (иногда более сложными), будет следующей: $A_m^{1,2} B_n^5 C_p^6$, что означает принадлежность

Таблица 4

Некоторые кристаллохимические и оптические параметры сульфоселей

Минерал	Формула	Сингония	Пространственная группа
Пиростильпнит	Ag_3SbS_3	Мон.	$C_{2h}^5 - P2_1/c$
Прустит	Ag_3AsS_3	Триг.	$C_{3v}^6 - R3c$
Пираргирит	Ag_3SbS_3	»	$C_{3v}^6 - R3c$
Миаргирит	$AgSbS_2$	Мон.	$C_{2h}^3 - C2/c$
Полибазит	$Ag_{16}(Sb, As)_2S_{11}$	»	$C_{2h}^3 - C2/m$
Стефанит	Ag_5SbS_4	Ромб.	$C_{2v}^{12} - Cmc2_1$
Теннантит	$Cu_{12}As_4S_{13}$	Куб.	$T_d^3 - \bar{I}43m$
Тетраэдрит	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	»	$T_d^3 - \bar{I}43m$
Халькостибит	$CuSbS_2$	Ромб.	$D_{2h}^{16} - Pnma$
Энарцит	Cu_3AsS_4	»	$C_{2v}^7 - Pnm2_1$
Люционит	Cu_3AsS_4	Тетр.	$D_{2d}^{11} - \bar{I}42m$
Фаматинит	Cu_3SbS_4	»	$D_{2d}^{11} - \bar{I}42m$
Сульванит	Cu_3VS_4	Куб.	$T_d^1 - P\bar{4}3m$
Цинкениит	$Pb_6Sb_{14}S_{27}$	Гекс.	$C_6^6 - P6_3$
Гетероморфит	$Pb_7Sb_8S_{19}$	Мон.	$C_{2h}^6 - C2/c$
Плагионит	$Pb_8Sb_8S_{17}$	»	$C_{2h}^6 - C2/c$
Иорданит	$Pb_5As_2S_8$	»	$C_{2h}^6 - C2/c$
Геокронит	$Pb_5(Sb, As)_2S_5$	»	$C_{2h}^6 - C2/c$
Буланжерит	$Pb_5Sb_4S_{11}$	»	$C_{2h}^5 - P2_1/a$
Козалит	$Pb_2Bi_2S_5$	Ромб.	$D_{2h}^{16} - Pbnm$
Лорандит	$TlAsS_2$	Мон.	$C_{2h}^6 - A2/a$
Ливингстонит	$HgSb_4S_7$	»	$C_{2h}^6 - A2/a$
Бурнонит	$PbCuSbS_3$	Ромб.	$C_{2v}^7 - Pmn2_1$
Менегинит	$CuPb_{13}Sb_7S_{24}$	»	$C_{2v}^7 - Pmn2_1$

* Рассчитана по фотогоку [94]. ** Данные Н. А. Горюновой [94]. *** Данные Л. Н. Вяльсова [79].

Тип или мотив структуры	КЧ		$\lambda_{гр}$, нм	E_g , эВ
	А	В		
Не изучена	—	—	530	2,33
Субкоординационный (слоистый и цепной мотивы)	2	3	580	2,13
То же	2	3	615	2,01
» »	2 и 3	3	700	1,76
Не изучена	—	—	710	1,73
Субкоординационный (слоистый и цепной мотивы)	4	3	720	1,70
Каркасный (тип блеклых руд)	3	3	580	2,13
То же	3	3	695	1,77
Цепной	4	3	760	1,62
Тип вюртцита	4	4	860	1,43
Тип халькопирита	4	4	—	1,24 *
» »	4	4	—	0,74 *
Тип сфалерита	4	4	—	1,0 **
Не изучена	—	—	680	1,81
» »	—	—	690	1,79
» »	—	—	725	1,70
Субслоистый	6 (октаэдр)	6 (призма)	750	1,65
»	То же	То же	770	1,60
Цепной	7 и 8	3	800	1,54
»	6	6	1000	1,23
»	8 и 7	3	560	2,20
Слоистый	6	3	610	2,02
Субслоистый	4 (Cu) 8 (Pb)	3	930	1,33
Цепной	7 (Pb)	6	—	1,60 ***

видообразующих атомов соответствующим группам Периодической системы. С химической точки зрения эти минералы рассматривают как соли сульфокислот (или тиокислот) мышьяка, сурьмы и висмута.

Видообразующие элементы сульфосолей могут в соединениях обладать различной валентностью, что обуславливает их структур-

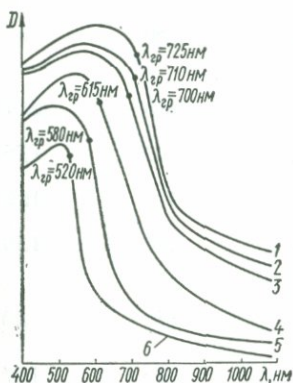


Рис. 19. Спектры поглощения сульфосолей серебра:

1 — стефанит, 2 — полибазит, 3 — мнаргирит, 4 — пираргирит, 5 — прустит, 6 — пиротистипнит.

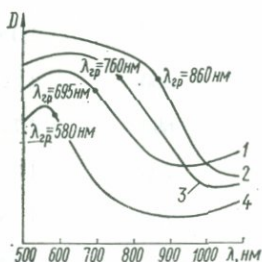


Рис. 20. Спектры поглощения сульфосолей меди:

1 — энаргит, 2 — халькоствит, 3 — тетраэдрит, 4 — теннантит.

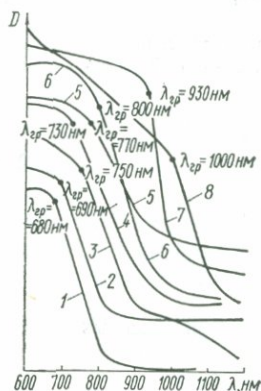


Рис. 21. Спектры поглощения свинцовых сульфосолей:

1 — цинкениит, 2 — гетероморфит, 3 — иорданит, 4 — плагионит, 5 — геокронит, 6 — буланжерит, 7 — бурнонит, 8 — козалиит.

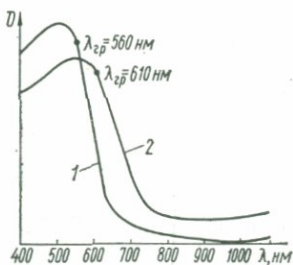


Рис. 22. Спектры поглощения сульфосолей теллурия и ртути:

1 — лорандит, 2 — ливингстонит.

ные особенности. Так, в кристаллических структурах большинства сульфосолей атомы As, Sb и Bi выступают в трехвалентной форме, а в энаргите, фаматините и люцитоне — в пятивалентной. Трехвалентные атомы полуметаллов окружены тремя атомами серы, образуя низкие As (Sb, Bi) S₃-пирамиды, которые обычно собраны в сложные группы — цепочки и слои, определяющие цепные и слоистые мотивы структур большинства сульфосолей. Пятивалентные

мышьяк и сурьма (а также ванадий в сульваните) имеют тенденцию к тетраэдрической координации, вследствие чего образуемые ими сульфосоли обладают высокосимметричными структурами. В частности, структура энаргита близка к структуре вюртцита, в которой 1/4 позиций Zп занята атомами As, а 3/4 позиций Zп — атомами Cu. Люционит и фаматинит изоструктурны со станнином (структура типа халькопирита), а сульванит близок по структуре к сфалериту [248].

Медь обычно входит в решетки сульфосолей в виде одновалентных ионов, которым свойственна четверная и реже, при совместном нахождении Cu^+ и Cu^{2+} , тройная координация. Но в некоторых минералах (теннантит, тетраэдрит) часть меди находится в двухвалентной форме, для которой в сульфидных соединениях характерна плоская тройная координация [248]. Одновалентные атомы серебра чаще всего координируются двумя или тремя атомами серы, образуя винтообразные цепочки ($KЧ = 2$) или плоские пирамиды с атомами в вершине ($KЧ = 3$). Четверная координация атомов Ag установлена недавно в стефаните [228].

Двухвалентные атомы свинца и одновалентные атомы таллия ввиду своей тенденции к образованию сильных p -связей характеризуются в структурах сульфосолей высокими координационными числами (6, 7, 8 и 9). Менее обычные для сульфосолей атомы Fe и Hg обладают искаженной октаэдрической координацией.

Химическая связь в сульфосолях носит преимущественно ковалентный характер, но с некоторой долей металличности, обусловленной как индивидуальными свойствами атомов, так и характером их сочетания в структурах. В частности, известная доля металличности связи возникает в сульфосолях свинца, как элемента с высоким атомным номером. Можно также предполагать некоторую металлизацию связей в цепочках и слоях, образованных атомами Sb и Bi; в простых сульфидах этих элементов (Sb_2S_3 и Bi_2S_3) часть связей Sb (Bi) — S имеет металлический характер [12, 166].

Зонные структуры сульфосолей, обуславливающие характер и энергетические параметры межзонных оптических переходов (в том числе и переход $h\nu = E_g$), весьма сложны вследствие низкой симметрии кристаллических решеток этих соединений. Более или менее достоверные качественные модели могут быть предложены только для тройных тетраэдрических фаз — электронных аналогов полупроводниковых соединений A^2B^6 со структурой типа сфалерита, т. е. для энаргита, фаматинита, люционита и сульванита [94], а также для таких детально исследованных минералов, как прустит и пираргирит [131, 133].

Общий анализ зонной структуры сульфосолей возможен, очевидно, с учетом катион-анионного взаимодействия в двойных системах A_mC_p и B_nC_p , участвующих в образовании данного минерального вида. Говоря, например, о зонной структуре прустита, следует иметь в виду особенности зонных структур Ag_2S и As_2S_3 , структурные фрагменты которых проявляются в сложных струк-

турах сульфосолей (спиральные цепочки ... — Ag—S—Ag—S—... и связывающие их пирамидальные группы AsS_3). В энергетическом спектре прустита зона проводимости (или отдельные ее подзоны) сложена в определенной степени гибридными орбитами Ag и $4p$ -орбитами As. Валентная зона имеет весьма сложное строение вследствие участия в различной степени гибридных $4d$ -орбит Ag, $3p$ -орбит S и $4s$ -орбит As. Еще более сложным

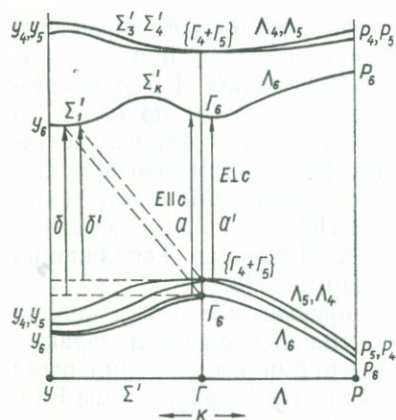


Рис. 23. Зонная схема прустита Ag_3AsS_3 .

строением характеризуются зоны в трехкатионных системах — бурноните $CuPbSbS_3$, манегините $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$, джемсоните $Pb_4FeSb_6S_4$ и других сульфосолях. Рассмотрим характер оптических переходов, определяющих оптическую ширину запрещенной зоны прустита Ag_3AsS_3 . Исследование поляризованных спектров поглощения прустита показало [130, 133, 134], что положение края собственного поглощения зависит от ориентации вектора поляризованного света и соответствует прямым и непрямым межзонным переходам. Теоретико-групповой анализ совместно с данными о форме и поляризационном смещении

края собственного поглощения позволили определить возможный вариант зонной схемы прустита (рис. 23). Зона проводимости имеет два минимума энергии, расположенных в точке Γ и на линии Σ зоны Бриллюэна; валентная зона характеризуется экстремумом в точке Γ . Таким образом, оптические (электронные) переходы из валентной зоны в зону проводимости могут быть как прямыми (экстремумы зон приходятся на одну и ту же точку), так и непрямыми (экстремумам зон соответствуют различные значения k).

Для точки Γ были найдены правила отбора, объясняющие поляризационные свойства края основного поглощения [133, 134]:

Переходы	E_g , эв	Поляризация
прямые $\{\Gamma_4 + \Gamma_5\}_v \rightarrow \Gamma_{6c}$	2,125	$E \perp c$
$\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{6c}$	2,156	$E \parallel c$
непрямые $\{\Gamma_4 + \Gamma_5\}_v \rightarrow \Sigma'_{1c}$	2,004	$E \perp c$
$\Gamma_{6v} \rightarrow \Sigma'_{1c}$	2,012	$E \parallel c$

Большая крутизна края собственного поглощения в спектре прустита (см. рис. 19) свидетельствует о том, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g определяется в основном прямыми межзонными переходами в точке Γ зоны Бриллюэна. Для неполяризованного света величина E_g прустита (переход $\{\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6\}_v \rightarrow$

→ Γ_{6c}) при комнатной температуре составляет, по нашим данным, 2,13 эв*.

Характер края поглощения других исследованных минералов также позволяет предположить наличие прямых оптических переходов. Это обстоятельство весьма существенно, поскольку, при корреляции между величиной E_g и другими параметрами (в том числе и кристаллохимическими) речь может идти только о прямых разрешенных переходах в точке $k = 0$ зоны Бриллюэна [94].

Попытки предсказания полупроводниковых свойств соединений и рассмотренные в этой связи многочисленные корреляции (см. § 2 гл. II) позволяют считать, что ширина запрещенной зоны сульфосолей зависит от многих кристаллохимических факторов, наиболее существенные из которых будут рассмотрены ниже. Имеющиеся в нашем распоряжении данные (см. табл. 4) позволяют проследить такие зависимости, которые вследствие сложности зонных структур сульфосолей носят пока чисто эмпирический характер.

Электронное строение и атомный номер (N) видообразующих элементов. В изоструктурных соединениях гомологических рядов ширина запрещенной зоны связана с различиями в электронном строении и атомном номере видообразующих элементов. Вхождение в решетку минерала элемента с большим атомным номером при прочих равных условиях вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны. К такому выводу приводит анализ следующих изоструктурных пар сульфосолей:

A	Минерал		N_B	E_g , эв
Ag	{ Прустит Пираргирит	Ag_3AsS_3	33	2,13
		Ag_3SbS_3	51	2,01
Cu	{ Теннантит Тетраэдрит Люционит Фаматинит	$Cu_{12}As_4S_{14}$	33	2,13
		$Cu_{12}Sb_4S_{14}$	51	1,77
		Cu_3AsS_4	33	1,24
		Cu_3SbS_4	51	0,74
Pb	{ Иорданит Геокронит	$Pb_5As_2S_8$	33	1,65
		$Pb_5Sb_2S_8$	51	1,60

Наиболее узкой запрещенной зоной обладают, очевидно, висмутовые сульфосоли ($N_{B1} = 83$) (см. козалит, $E_g = 1,23$ эв).

Очевидно также, что в изоморфных рядах с неограниченной смесимостью компонентов B (теннантит — тетраэдрит, люционит — фаматинит) ширина запрещенной зоны находится в прямой зависимости от фазового состояния образца. В дальнейшем представляет интерес нахождение количественной зависимости между соотношением As : Sb и значением E_g в таких минералах.

Закономерное уменьшение ширины запрещенной зоны наблюдается с увеличением роли тяжелых атомов в составе минералов.

* Разброс значений E_g для прустита (2,11 — 2,14 эв), отмечающийся даже в работах одних авторов [130, 133, 134], объясняется некоторыми различиями в экспериментальных методах определения исходных параметров.

Такая закономерность четко прослеживается при рассмотрении значений E_g ряда сурьмяных сульфосолей свинца:

Минерал	PbS : Sb ₂ S ₃	E_g , эв	
Цинкениит	Pb ₆ Sb ₁₄ S ₂₇	0,9	1,81
Гетероморфит	Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉	1,7	1,79
Буланжерит	Pb ₆ Sb ₄ S ₁₁	2,5	1,42

Уменьшение E_g от цинкениита к буланжериту связывается с увеличением количественного соотношения PbS : Sb₂S₃ в решетках минералов. При рассмотрении зонной структуры тройных соединений мы отмечаем, что характер зонного спектра кристалла в общем случае определяется энергетическими особенностями двойных систем A_mC_p и B_nC_p . Известно, что сульфид свинца обладает весьма малой шириной запрещенной зоны (0,4 эв) по сравнению с трехсернистой сурьмой (1,7 эв); естественно, что увеличение роли компонента PbS повлечет уменьшение ширины запрещенной зоны соединения $mPbS \cdot nSb_2S_3$.

Наблюдаемая зависимость $E_g \sim \frac{1}{N}$ нередко нарушается вследствие влияния других кристаллохимических факторов. В частности, несмотря на меньший, чем у серебра, атомный номер меди ($N_{Cu} = 29$), ширина запрещенной зоны медных сульфосолей в среднем меньше (2,13 — 1,45 эв), чем у сульфосолей серебра (2,33 — 1,71 эв). Это обстоятельство объясняется некоторыми кристаллохимическими особенностями медных сульфосолей.

Одной из таких особенностей является различная валентность видообразующих атомов. Участие двухвалентной меди как элемента первой переходной группы с незаполненными d -оболочками (электронная конфигурация $3d^9$) вносит существенные изменения в зонные спектры кристаллов. Это связано прежде всего с вовлечением в связь d -орбит и соответственно с образованием иных гибридных конфигураций связей (dsp); $3d$ -орбиты атомов Cu^{2+} не перекрываются с p -состояниями атомов серы, а образуют самостоятельные валентные d -зоны, лежащие несколько выше валентных p -зон. Ширина запрещенной зоны определяется энергетическим зазором между s -зоной проводимости и верхней валентной d -зоной, т. е. в общем случае будет меньшей, чем в соединениях одновалентной меди.

Пятивалентный ванадий, входящий в состав сульванита, также относится к переходным элементам (электронная конфигурация d^0), что обуславливает, несмотря на меньший, чем у мышьяка и сурьмы, атомный номер ($N_V = 23$), относительно узкую запрещенную зону в сульваните ($E_g = 1,0$ эв).

Как уже отмечалось, в некоторых медных сульфосолях (энаргит, фаматинит, люционит) мышьяк и сурьма находятся в пятивалентной форме, что также обуславливает иной тип гибридизации связей As (Sb) — S, большую их прочность [248] и соответственно меньшую, чем в соединениях As^{3+} и Sb^{3+} величину E_g .

Состояние химической связи. Говоря об электронных конфигурациях атомов и типах гибридизации связей, мы фактически оперируем понятиями, характеризующими состояние химической связи в соединениях. В частности, в последнем примере высшая положительная валентность В-элементов (As^{5+} и Sb^{5+}) предполагает и большую ковалентность связи.

В изоэлектронном ряду $As-Sb-Bi$ индивидуальные свойства атомов не ограничиваются различиями в их массе. Ослабление связи валентных электронов с ядром по мере увеличения атомного номера элемента приводит к появлению свойств, выражающихся в способности к образованию различных типов связи. Если мышьяк обладает более выраженными металлоидными свойствами, то сурьма и, особенно, висмут более тяготеют к металлам. На «языке» химической связи эти свойства можно описать способностью к образованию резонансно-ковалентных (металлических) связей вследствие участия d -орбит Bi и, меньше, Sb в spd -гибридизации молекулярных орбиталей катиона и серы.

Определенная металлизация связей характерна для сульфосолей свинца как элемента с высоким атомным номером ($N_{Pb} = 82$). Тем не менее у сульфосолей таллия (лорандит), близкого по значению N ($N_{Tl} = 81$) к свинцу, ширина запрещенной зоны значительно больше, чем у свинцовых сульфосолей. В данном случае решающее значение имеет большая ионность связи в соединениях одновалентного таллия.

Для металлической составляющей связи возникает также в случае видообразующих атомов с незаполненными d -оболочками (Cu^{2+} , например).

Таким образом, увеличение степени ковалентности и металличности химической связи в структурах сульфосолей приводит к уменьшению значений E_g .

Координационное число атомов и симметрия решетки. Влияние координационного числа видообразующих атомов на величину E_g можно оценить из таких данных:

Минерал		КЧ _{Ag}	E_g , эв
Пираргирит	Ag_3SbS_3	2	2,01
Миаргирит	$AgSbS_2$	2 и 3	1,76
Стефанит	$AgSbS_4$	4	1,71

Следовательно, уменьшение ширины запрещенной зоны от пираргирита к стефаниту происходит с увеличением координационного числа атомов Ag .

Одной из причин, обуславливающих более узкую по сравнению с сульфосолями серебра запрещенную зону у медных сульфосолей, является четверная координация атомов одновалентной меди. Весьма нагляден в этом отношении такой пример:

Минерал		N_{Ag}	КЧ	E_g , эв
Миаргирит	$AgSbS_2$	47	2 и 3	1,7
Халькостибит	$CuSbS_2$	29	4	1,62

Существенное различие в ширине запрещенной зоны этих минералов (0,14 эв) связано с более высоким координационным числом атомов Си. Некоторое влияние на уменьшение значений E_g у сульфосолей свинца оказывают высокие координационные числа атомов Рb (см. табл. 4).

Не менее существенное влияние на ширину запрещенной зоны сульфосолей оказывает с и м м е т р и я к р и с т а л л и ч е с к о й

Таблица 5
Окраска сульфосолей серебра

Минерал	Формула	E_g , эв	Цвет		Внутренние рефлексы
			в образце	черты	
Ксантоконит	Ag_3AsS_3	$>2,33$	Красный до оранжево-красного	Оранжево-желтый	Просвечивающие до прозрачных, оранжево-желтые
Пиростильпнит	Ag_3SbS_3	2,33	Гиацинтово-красный	Оранжево-желтый	Просвечивающие до прозрачных, оранжево-красные
Смитит	$AgAsS_2$	$<2,33$	Светло-красный	Алый	Светло-оранжевые
Трех маннит	$AgAsS_2$	$>2,13$	Ярко-красный	Ярко-красный	Пурпурно-красные
Прустит	Ag_3AsS_3	2,13	То же	То же	Кроваво-красные до кирпично-красных
Пираргирит	Ag_3SbS_3	2,01	Темно-вишневый до черного	Пурпурно-красный	Темно-карминово-красные
Миаргирит	$AgSbS_2$	1,76	Стально-серый до черного	Вишнево-красный	Малиново-красные
Полибазит	$Ag_{16}(Sb, As)_2S_{11}$	1,73	Железнодорожный	Черный	Темно-красные
Стефанит	Ag_3SbS_4	1,70	То же	Железнодорожный	Нет
Матильдит	$AgBiS_2$	$<1,70$	Серый	Светло-серый	»
Павонит	$AgBi_3S_5$	$<1,70$	Черный	Черный	»

р е ш е т к и этих минералов. Сравнение значений E_g изохимических пар сульфосолей позволяет заключить, что ширина запрещенной зоны связана обратной зависимостью с симметрией решетки.

Минерал		Пространственная группа	E_g , эв
Пиростильпнит	Ag_3SbS_3	$C_{2h}^5 - P2_1/c$	2,33
Пираргирит	Ag_3SbS_3	$C_{2v}^6 - R3c$	2,01
Энардит	Cu_3AsS_4	$C_{2v}^7 - Pnm2_1$	1,43
Люционит	Cu_3AsS_4	$D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$	1,24

Таким образом, с повышением симметрии решетки ширина запрещенной зоны уменьшается. Именно фактором симметрии можно

объяснить, казалось бы, неоправданно высокие значения E_g у некоторых сульфосолей свинца, характеризующихся высокими координационными числами и определенной металличностью связей. Низкая симметрия кристаллических решеток этих сульфосолей, кристаллизующихся в основном в моноклинной сингонии, обуславливает некоторое увеличение ширины запрещенной зоны.

Степень влияния каждого из указанных факторов на ширину запрещенной зоны сульфосолей учесть практически невозможно, и наблюдаемые корреляционные зависимости отражают суммарный эффект такого влияния. Тем не менее рассмотренные зависимости позволяют с определенной вероятностью предсказывать величину E_g для сульфосолей различной структуры и состава.

Следует подчеркнуть, что, поскольку ширина запрещенной зоны определяет окраску сульфосолей (цвет в проходящем свете, цвет черты, цвет и интенсивность внутренних рефлексов), знание корреляционных зависимостей E_g может иметь существенное значение при диагностике минералов.

Зависимость окраски сульфосолей от ширины запрещенной зоны наиболее показательно иллюстрируется на примере сульфосолей серебра (табл. 5). С уменьшением E_g окраска минералов понижается, становится более темной по тону, переходя в серую и черную металловидную; гаснут внутренние рефлексy, возрастает отражение, появляется металлический блеск.

Характер влияния различных кристаллохимических факторов на окраску сульфосолей легко установить из рассмотренных выше корреляционных зависимостей ширины запрещенной зоны этих минералов.

§ 4. Окраска простых окислов непереходных элементов

Оптическое поглощение окислов непереходных элементов (б-подгрупп Периодической системы) по своему характеру не отличается от поглощения сульфидов тех же элементов, поскольку зонные структуры этих групп соединений в принципе аналогичны.

В окислах валентную зону слагают заполненные $2p$ -орбитали атомов кислорода, а зона проводимости состоит из свободных s -орбиталей атомов непереходных элементов (Zn, Cd, Hg, Pb и т. д.). Оптическое возбуждение электронов и переход их из валентной зоны в зону проводимости вызывает появление в оптических спектрах интенсивной полосы фундаментального поглощения со всеми присущими ей особенностями (крутым длинноволновым краем, температурной зависимостью и т. д.).

Оптические свойства окислов непереходных металлов в настоящее время детально изучаются в связи с использованием этих соединений в полупроводниковой технике. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по синтетическим кристаллам [54, 94, 157, 158, 206, 255, 389, 391, 427, 464, 637, 647] находятся в соответ-

Таблица 6

Кристаллохимические особенности и оптические свойства минералов

Минерал	Формула	Сингония	Тип и мотив структуры
Цинкит	ZnO	Гекс.	Тип вюрцита
Монтепонит	CdO	Куб.	Координационный
Монтродит	HgO	Ромб.	Цепной
Массижот	PbO	»	Слоистый
Глет	PbO	Тетр.	»
Платнерит	PbO ₂	»	Тип рутила
Куприт	Cu ₂ O	Куб.	Каркасный
Тенорит	CuO	Мон.	Тип куперита
Арсенолит	As ₂ O ₃	Куб.	Тип флюорита
Бисмит	Bi ₂ O ₃	»	Координационный

ствии с результатами, полученными нами при исследовании природных минералов класса окислов.

Оптические спектры поглощения изученных минералов представлены на рис. 24—26. В табл. 6 приведены некоторые их кристаллохимические особенности и оптические свойства, в том числе зна-

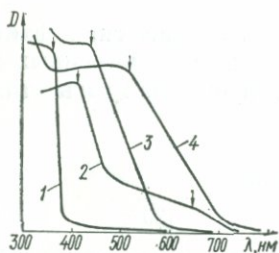


Рис. 24. Спектры поглощения окислов непереходных металлов:

1 — цинкит, 2 — бисмит, 3 — монтродит, 4 — монтепонит.

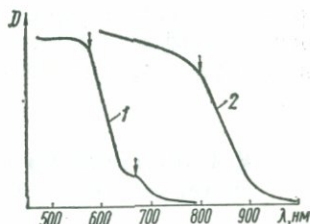


Рис. 25. Спектры поглощения простых окислов меди:

1 — куприт, 2 — тенорит.

чения ширины запрещенной зоны, рассчитанные по стандартной методике (см. гл. I).

Общей особенностью окислов, в отличие от сульфидов, является большая ширина запрещенной зоны, что связано с большей ионностью связей в этих соединениях. Следовательно, в целом окислы обладают более «высокой» (по определению А. Е. Ферсмана) окраской, чем сульфиды соответствующих элементов. Для сравнения можно привести: бесцветные арсенолит и клаудетит (As₂O₃) и ярко-желтый аурипигмент (As₂S₃); бесцветные сенармонтит и валентинит (Sb₂O₃) и металловидный просвечивающий в тонких осколках темно-красным цветом антимонит (Sb₂S₃); оранжевый монтродит

(простых окислов непереходных элементов)

КЧ _д	$\lambda_{гр}$, нм	E_g , эВ	Цвет
4	360	3,43	Бесцветный
6	520	2,37	Красно-коричневый
2	440	2,80	Оранжевый
4	430	2,87	Желтый
4	610	2,00	Оранжево-красный
6	515	2,40	Темно-коричневый
2	580	2,13	Темно-красный
4	800	1,70	Черный
3	—	~5	Бесцветный
6	415	2,97	Желтый

(HgO), ярко-красную киноварь (HgS), желтый и оранжевый масикот и глет (PbO) и непрозрачный с сильным металлическим блеском галенит (PbS).

При сопоставлении кристаллохимических и оптических особенностей окислов (табл. 6) можно проследить определенные зависимости, рассмотренные ранее на примере простых и сложных сульфидов (§ 2 и 3, гл. II).

В частности, увеличение атомного номера катиона ведет к понижению окраски (бесцветный цинкит и оранжевый монтроидит, бесцветный арсенолит и желтый бисмит, темно-красный куприт и черный синтетический окисел серебра Ag₂O [464] и т. д.).

С увеличением координационного числа катионов ширина запрещенной зоны окислов закономерно уменьшается, что вызывает понижение окраски минералов. Например, монтепонит (CdO), несмотря на меньший, чем у ртути, атомный номер кадмия, обладает более темной окраской, чем монтроидит (HgO): КЧ_{Cd} в монтепоните равно шести, а КЧ_{Hg} в монтроидите — только двум.

На примере окислов меди — темно-красного куприта (Cu₂O) и черного тенорита (CuO) хорошо иллюстрируется влияние валентности видообразующего катиона и соответственно характера химической связи на окраску минералов.

Как и в случае сульфидов, одним из ведущих кристаллохимических факторов, контролирующих окраску минералов, является симметрия кристаллической структуры. В этом можно убедиться при сопоставлении окраски ромбического окисла свинца масикота и тетрагонального окисла — глета. Повышение симметрии решетки, что отвечает наблюдаемому в природных

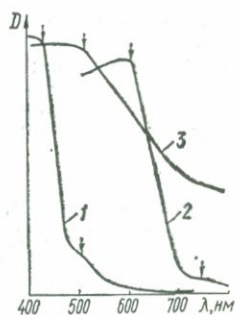


Рис. 26. Спектры поглощения окислов свинца:

1 — масикот, 2 — глет, 3 — платнерит.

условиях фазовому переходу $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$, вызывает изменение окраски от желтой до оранжево-красной.

Заканчивая рассмотрение окраски, связанной с межзонными оптическими переходами, отметим еще один частный ее случай, иллюстрирующий упомянутую выше «генетическую» взаимосвязь некоторых типов оптического поглощения и связанную с этим обстоятельством определенную условность границ между типами оптических спектров. Речь здесь пойдет о природе окраски простых окислов переходных металлов с конфигурацией d^0 , которые представлены в этих соединениях ионами с высшей положительной валентностью, т. е. не имеют электронов на d -орбитах (Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}).

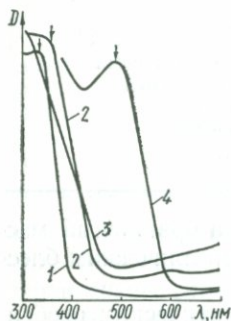


Рис. 27. Оптические спектры поглощения окислов титана, молибдена, вольфрама и ванадия:

1 — анатаз, 2 — рутил, 3 — молибдит, 4 — ванадиоксит.

переходы можно, очевидно, классифицировать как межзональные и окраску рассматриваемой группы соединений следует отнести к соответствующему типу оптического поглощения.

Природные минералы, относящиеся к простым окислам d^0 -элементов, представлены тремя модификациями двуокиси титана — рутилом, брукитом и анатазом, а также довольно редко встречающимися в природном состоянии ванадиокситом (V_2O_5), молибдитом (MoO_3) и тунгститом (WO_3). Обращает на себя внимание сходство оптических спектров этих минералов (рис. 27) со спектрами окислов непереходных элементов (см. рис. 24—26): в исследуемом диапазоне спектра наблюдается интенсивная полоса фундаментального поглощения (переход $h\nu = E_g$), положение и конфигурация длинноволнового края которой определяет окраску минералов. Так, в рутиле и анатазе эта полоса расположена в ультрафиолетовой области ($\lambda_{\text{гр}} \approx 330$ нм, $E_g \approx 3,7$ эв), поэтому в чистом виде они бесцветны. Обычно же природные рутил, анатаз и брукит содержат различные изоморфные примеси, чаще всего Fe^{2+} и Fe^{3+} ; кроме того, в нестехиометрическом TiO_2 часть ионов Ti^{4+} восстанавливается до трехвалентного состояния. Поэтому природные кристаллы TiO_2 окрашены, как правило, в коричневые, красноватые, желтые, зеленые, голубые

и другие цвета, обусловленные иными типами оптического поглощения.

Оптический спектр ванадия характеризуется интенсивной ($K \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$) полосой поглощения в области энергий фотонов $\sim 2,1\text{--}2,4 \text{ эв}$ ($\lambda_{\text{гр}} \approx 510 \text{ нм}$), что обуславливает яркий оранжево-красный цвет этого минерала.

Спектры поглощения молибдита и тунгстита по конфигурации близки, но полоса поглощения в спектре молибдита несколько сдвинута в длинноволновую область ($\lambda_{\text{гр}} \approx 360 \text{ нм}$, $E_g \approx 3,45 \text{ эв}$), в результате чего эти минералы отличаются, хотя и не столь значительно, по своей окраске — желтой у молибдита и зеленовато-желтой у тунгстита.

Оптические переходы с участием локальных (донорных и акцепторных) энергетических уровней

Нередко окраска полупроводниковых соединений имеет примесную природу: вхождение примесных атомов в кристаллическую структуру таких минералов вызывает дополнительное оптическое поглощение, которое для веществ с достаточно широкой запрещенной зоной (> 2 эв) может стать основной причиной их окраски.

Примесное поглощение может быть обусловлено переходными элементами группы железа (классическими хромофорами); в этом случае оптическое поглощение связано с *d-d*-переходами (спектры кристаллического поля) или переходами с переносом заряда, что отмечается в некоторых природных сфалеритах [200, 236, 237] и цинкитах [371, 425, 430, 463]. Эти типы окраски будут описаны в специальных главах.

§ 1. Красная окраска сфалеритов

Красная и оранжевые окраски сфалеритов постоянно вызывали интерес исследователей: описания кристаллов «рубинового цинка» или «рубиновой обманки», не уступающих по красоте и густоте цвета, блеску и прозрачности драгоценным камням, можно найти в работах известных минералогов и кристаллографов П. Грота [477], К. Задебека [619], А. Лакруа [522], К. Хинце [480] и др.

Первое детальное аналитическое исследование разноокрашенных сфалеритов, проведенное испанскими учеными П. Рубиесом и Л. Азконой [604], позволило заключить, что красная окраска сфалеритов обусловлена наличием примесей олова, индия, серебра и молибдена, желтая — германия, галлия, меди, ртути и железа. Ч. Пэлач, Г. Берман и К. Фрондел [141] указывают, что красная окраска сфалерита связана с железом, содержащимся в строго определенном количестве. Е. Г. Прощенко, М. М. Сливко [254] и Е. К. Лазаренко [178], получившие спектры поглощения красного сфалерита из Мангазейского месторождения (Якутская АССР), считают основной причиной его красной окраски примесь кадмия. Кроме того, предполагается влияние таких элементов, как серебро, мышьяк и сурьма.

Нами были изучены оптические спектры поглощения некоторых образцов красных и оранжевых сфалеритов, список которых с указанием месторождений и содержаний элементов-примесей в образцах приведен в табл. 7. Спектры поглощения красных и оранжевых сфалеритов (рис. 28, 29) представлены широкой полосой поглощения, примыкающей к фундаментальной полосе беспримесного ZnS. В спектрах поглощения некоторых красных и оранжевых сфалеритов (рис. 29) заслуживает внимания следующая деталь: начальной точке линейного спада кривой поглощения предшествует

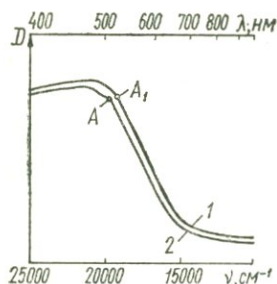


Рис. 28. Спектры поглощения оранжевых сфалеритов:

1 — Мангазейское месторождение (Якутская АССР), 2 — Андреасберг (ФРГ).

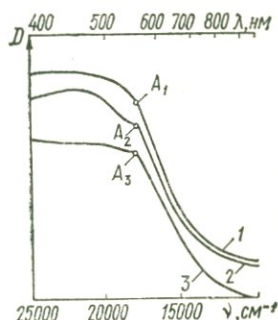


Рис. 29. Спектры поглощения красных сфалеритов:

1 — Мангазейское месторождение (Якутская АССР), 2 — Пришибрам (ЧССР), 3 — Карамазар (Уз. ССР).

короткий (10—15 нм) интервал, ступенька, где поглощение остается постоянным. Такие ступеньки, несомненно, являются дополнительными максимумами поглощения и свидетельствуют о сложной структуре полосы поглощения.

Большая интенсивность и крутой наклон полосы поглощения, как было показано в предыдущей главе, характерны для соединений, оптическое поглощение которых связано с межзонными переходами. Поскольку ширина запрещенной зоны сфалерита составляет 3,64 эв, край фундаментальной полосы определяется $\lambda_{гр} = 340$ нм (потому чистый ZnS бесцветен). В связи с наблюдаемыми фактами предполагается наличие в запрещенной зоне ZnS локальных уровней или примесных зон, электронное взаимодействие которых приводит к появлению дополнительных полос поглощения, усложняющих длинноволновый край фундаментальной полосы ZnS.

Поглощение, связанное с примесными уровнями, по своему характеру аналогично фундаментальному поглощению, отличаясь от последнего лишь меньшей интенсивностью. Поэтому для расчета энергии полос поглощения в спектрах красных и оранжевых сфалеритов были использованы методы для определения ширины запрещенной зоны. Рассчитанные энергии переходов приведены в табл. 8.

Таблица 7

Содержание элементов-примесей в оранжевых и красных сфалеритах, %

Месторождение	Цвет	Fe	Mn	Cu
Восточный Канташ (Средняя Азия)	Желто-оранжевый	0,2	0,03	0,004
Пикос-де-Эуропа (Испания)	Оранжевый	0,1	0,04	0,005
Мангазейское месторождение (Якутия)	»	0,13	0,03	0,01
Фрейберг (ГДР)	»	0,2	0,005	0,04
Хорхаузен, Рейнланд (ФРГ)	»	0,17	0,01	0,02
Оклахома (США)	Красно-оранжевый	0,2	0,006	0,02
Андреасберг (ФРГ)	То же	0,2	0,09	0,02
Восточный Канташ, (Средняя Азия)	Красный	0,15	0,02	0,02
Мангазейское месторождение (Якутия)	»	0,17	0,18	0,04
Пршибрам (ЧССР)	»	0,2	0,004	0,05

Примечательно, что по спектральному положению дополнительные максимумы совпадают с краем полос поглощения. Это свидетельствует в пользу сложной структуры полос поглощения красных и оранжевых сфалеритов. По числу максимумов можно выделить по крайней мере три полосы поглощения с энергиями оптических переходов 2,18; 2,35 и 2,42 эв. Проявление и интенсивность каждой из этих полос определяют окраску образцов.

Как отмечалось, красная и оранжевая окраски природных сфалеритов коррелируются с содержанием характерного для этих раз-

Таблица 8

Энергия оптических переходов в красных и оранжевых сфалеритах

Цвет	$\lambda_{гр}$, нм	Положение дополнительных максимумов, нм	Энергия переходов, эв
Красный	565	560	2,18
Оранжевый	525	—	2,35
Оранжевый	510	505	2,42

ностей набора элементов-примесей. Некоторое представление о микрохимизме красных и оранжевых сфалеритов дает табл. 7, из которой следует, что наиболее характерными элементами-примесями являются Sn, In и Sb, наблюдается также повышенное содержание Cu, Ag и As. Содержание перечисленных примесей возрастает от оранжевых к красным разностям, из чего предварительно можно заключить, что окраска обусловлена этими примесями.

Рассмотрим влияние примесей на оптическое поглощение сфалерита с позиций зонной теории кристаллов.

Cd	Ag	Pb	As	Sb	Ga	In	Sn
0,6	—	—	—	—	0,003	0,001	—
0,2	0,005	0,001	0,05	—	0,003	0,002	0,003
0,15	0,003	—	—	—	0,0002	0,002	0,01
0,3	0,002	—	—	0,03	0,005	0,003	0,01
0,1	0,0002	0,002	0,05	0,03	0,0003	0,008	0,01
0,12	0,005	—	—	0,01	0,005	0,02	0,02
0,22	0,004	0,01	0,04	0,01	0,001	0,001	0,04
0,4	0,001	0,008	—	—	—	0,005	0,04
0,17	0,003	—	—	0,05	0,0002	0,001	0,05
0,25	0,004	0,03	—	0,02	0,0002	0,004	0,04

В предыдущей главе подробно рассматривалась зонная структура сульфида цинка, валентная зона которого сложена полностью заполненными электронами *s*- и *p*-орбит серы, а зона проводимости состоит из «пустых» *s*-орбит цинка.

Внедрение атома примеси, отличающегося от слагающих кристаллы атомов зарядом ядра или валентностью, приводит к нарушению периодичности решетки и, соответственно, энергетического спектра кристалла. Этот процесс ведет к возникновению локальных уровней энергии, положение которых в запрещенной зоне определяется природой примесного атома.

Если рассматривать это явление с точки зрения чисто ковалентной модели ZnS [125], то замена иона Zn^{2+} ионом Cu^+ или Ag^+ позволяет заполнить лишь три из четырех тетраэдрических sp^3 -связей, которые могут существовать вокруг атомов меди или серебра. Вследствие этого возникают акцепторные уровни, локализованные вблизи верхней границы (потолка) валентной зоны (или вблизи дна запрещенной зоны). Трех- или четырехвалентные примеси (Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} и т. д.), замещая атомы цинка, создают донорные уровни, располагающиеся под зоной проводимости. Такие же уровни возникают при замещении ионов S^{2-} ионами As^{3-} , Sb^{3-} , P^{3-} (акцепторные) и Cl^- , Br^- , I^- (донорные).

Электронные переходы, приводящие к оптическому поглощению, могут происходить (рис. 30): а) с основного состояния акцепторного уровня в зону проводимости (переход 1); б) из валентной зоны на основной уровень донора (переход 2); в) с основного уровня акцептора на основной уровень донора (переход 3).

Переходы 1 наблюдались в оптических спектрах фосфоров ZnS-Cu [590]. Основной уровень «зеленого» медного центра расположен на расстоянии 0,95 эв над потолком валентной зоны: переход

возбужденного электрона с этого уровня в зону проводимости вызывает появление в оптическом спектре дополнительной полосы поглощения $\lambda_{\max} = 420$ нм (2,95 эв).

Аддитивная окраска фосфоров ZnS-In, по данным Ю. Мита [576], связана с переходом 2. Полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 390$ нм (3,1 эв) в оптическом спектре ZnS-In вызвана электронными переходами из валентной зоны на донорный уровень индия, находящийся на расстоянии $\sim 0,4$ эв под дном зоны проводимости.

Аналогичную модель поглощения можно, вероятно, предположить для фосфора ZnS-Sn. Хотя оптическое поглощение ZnS-Sn

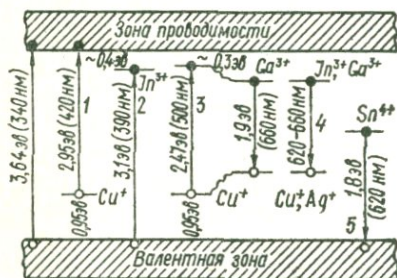


Рис. 30. Схемы переходов с участием донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне ZnS, по данным: 1 — [590], 2 — [576], 3 — [443], 4 — [354], 5 — [577].

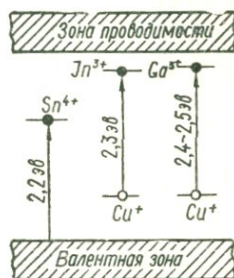


Рис. 31. Схемы переходов с участием донорных и акцепторных уровней, с которыми связаны оранжевая и красная окраски природных сфалеритов.

не исследовано, некоторое представление о положении донорных уровней Sn-центров в запрещенной зоне ZnS можно получить из спектров люминесценции [577]. Излучение с $\lambda_{\max} = 680$ нм (1,8 эв) свидетельствует о наличии глубоких донорных уровней Sn-центров, основное состояние которых должно располагаться несколько выше середины запрещенной зоны — в пределах 2—2,5 эв над валентной зоной.

Существование электронных переходов с основного уровня акцептора на основной уровень донора доказано исследованиями Х. Феера с сотрудниками [443], А. Раубера и Дж. Шнейдера [612]. При оптической подсветке фосфоров ZnS-Cu, Ga наблюдался спектр ЭПР, приписанный парамагнитному центру Ga^{2+} . Максимальная интенсивность спектра ЭПР зафиксирована при $\lambda_{\max} = 500$ нм (2,47 эв), что равно энергетическому интервалу между уровнями ионов меди и галлия. Отсюда несложными расчетами можно определить положение донорного уровня галлия, находящегося на расстоянии $\sim 0,3$ эв под дном зоны проводимости.

Подобная ассоциация уровней в теории люминесценции известна под названием донорно-акцепторной пары [609, 655]. По спектрам излучения ZnS-фосфоров с активаторами (Ag^+ и Cu^+) и (Ga^{3+} и In^{3+}) установлена возможность образования пар $Cu^+ - Ga^{3+}$,

$\text{Ag}^+ - \text{Ga}^{3+}$, $\text{Cu}^+ - \text{In}^{3+}$, $\text{Ag}^+ - \text{In}^{3+}$ [363], [655]. Естественно предположить, что механизм оптических переходов для этих пар аналогичен рассмотренному выше для фосфора ZnS-Cu , Ga .

Следовательно, в спектрах поглощения фосфоров ZnS-Cu , In и ZnS-Cu , Ga можно ожидать появление дополнительных полос поглощения с энергиями $\sim 2,3$ и $2,5$ эв соответственно. Так как акцепторный уровень серебра находится на расстоянии $\sim 0,3$ эв над валентной зоной, дополнительные полосы поглощения фосфоров ZnS-Ag, In и ZnS-Ag , Ga должны лежать в области энергий ~ 3 эв.

Отметим, что существование донорно-акцепторных пар в природных сфалеритах и особенно в красных и оранжевых разностях подтверждается проведенным ранее исследованием спектров их люминесценции [241].

Из приведенных данных по оптическому поглощению искусственных ZnS -фосфоров следует, что Ag , Cu , In и Ga в отдельности и в концентрациях, обычных для природных сфалеритов, не могут быть связаны с наблюдаемыми в оптических спектрах красных и оранжевых сфалеритов полосами поглощения с энергиями $2,18$, $2,35$ и $2,52$ эв. Из известных ZnS -фосфоров только ZnS-Sn и ZnS-Cu , In сопоставимы по энергии полос поглощения с красными сфалеритами, а ZnS-Cu , Ga с оранжевыми (рис. 31).

Таким образом, можно заключить, что красная окраска сфалеритов (полосы поглощения с энергией $2,18$ и $2,35$ эв) связана с переходами из валентной зоны на донорные уровни Sn и переходами $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{In}^{3+}$, а оранжевая (полоса $2,42$ эв) — с переходами $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. Этот вывод хорошо согласуется со спектро-аналитическими данными [604].

Роль мышьяка и сурьмы в окраске природных сфалеритов, отмечаемую Е. Г. Проценко и М. М. Сливко [254], можно оценить из принципиальной возможности образования ассоциативных центров (донорно-акцепторных пар) $\text{Cu}^+ (\text{Ag}^+) - \text{As}^{3+} (\text{Sb}^{3+})$ [353]. Взаимосвязь сурьмы с медью и серебром в природных сфалеритах подтверждается наблюдениями Л. Лоуренса [523], обнаружившего в сфалерите в качестве продуктов распада пираргирит (Ag_3SbS_3) и тетраэдрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). В случае существования ограниченного твердого раствора $\text{ZnS} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3$ следует ожидать появление дополнительной полосы поглощения и сдвиг ее (по мере развития предраспадных явлений) вплоть до $2,01$ эв — значения энергии ширины запрещенной зоны пираргирита. Учитывая незначительную смесимость ZnS с сульфидами сурьмы и мышьяка, можно полагать, что стадия предраспадных явлений наступает уже при наблюдаемом в природных образцах сфалерита содержании Ag , Sb и As .

§ 2. Окраска природной киновари

Киноварь представляет собой весьма доступный объект для минералогического изучения: она встречается в различных парагенетических сульфидных ассоциациях, в разных по составу и генезису

Таблица 9

Характеристика исследованных образцов киновари

Номер образца	Месторождение	Морфология выделений	Цвет	Люминесценция при 77° К	Содержание элементов-примесей, %												
					Mn	Fe	Cu	Pb	Ag	Sb	Ni	Co	Ti	Zn	Ga	Sn	As
1	Останцевое (Якутия)	Мелкие кристаллы из штокверка в известняках	Ярко-красный	Ярко-красная	0,0002	0,008	0,002	—	0,0002	—	—	—	0,002	—	—	—	—
2	Сымапское (Киргизия)	Крупные кристаллы из кальцитового прожилка в доломитах	»	То же	0,0002	0,008	0,002	—	0,002	0,02	—	—	0,002	—	—	—	—
3	Никитовское (Украина)	Мелкие зерна из трещин в песчанике	»	Яркая карминово-красная	0,005	0,005	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	Хайдарканское (Киргизия)	Сливная масса из углисто-глинистых сланцев	Красный	Средняя красная	—	0,003	—	—	0,001	0,05	—	—	—	—	—	—	—
5	Акташское (Горный Алтай)	Крупные кристаллы из кварц-карбонатного прожилка в известняках	Густой красный	Нет	—	0,001	6,008	—	0,0008	—	—	—	—	—	—	—	—
6	Ольховское (Якутия)	Мелкие зерна из кварц-карбонатного цемента минерализованной зоны дробления	Красно-коричн., вишневый	»	0,002	0,5	0,5	0,005	0,002	0,05	0,02	0,005	0,02	0,5	—	—	0,005
7	Гол-Хол (Якутия)	Мелкие зерна из линз кальцита в минерализованной зоне дробления	Темно-вишнев. до красно-черного	»	0,005	0,5	0,005	0,002	0,002	0,08	—	—	0,002	0,2	0,0002	0,002	0,02

Содержание элементов-примесей, %												
Mn	Fe	Cu	Pb	Ag	Sb	Ni	Co	Ti	Zn	Ga	Sn	As
0,0002	0,008	0,002	—	0,0002	—	—	—	0,002	—	—	—	—
0,0002	0,008	0,002	—	0,002	0,02	—	—	0,002	—	—	—	—
0,005	0,005	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,003	—	—	0,001	0,05	—	—	—	—	—	—	—
—	0,001	6,008	—	0,0008	—	—	—	—	—	—	—	—
0,002	0,5	0,5	0,005	0,002	0,05	0,02	0,005	0,02	0,5	—	—	0,005
0,005	0,5	0,005	0,002	0,002	0,08	—	—	0,002	0,2	0,0002	0,002	0,02

породах и подобно другим сульфидам обладает типоморфными свойствами, обусловленными химическим и термодинамическим характером минералогенеза. К таким свойствам относится, например, детально изученная кристалломорфология природной киновари: облик ее кристаллов отражает специфику условий рудообразования [155, 208].

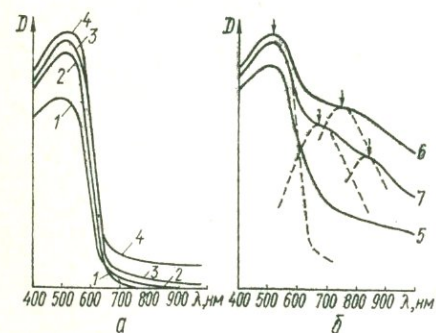


Рис. 32. Спектры поглощения природной киновари яркоокрашенных (а) и темноокрашенных (б) образцов. Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 9.

Несмотря на широкое распространение киновари в природе, многие свойства ее, в том числе и окраска, изучены недостаточно.

В последнее время благодаря успехам в синтезе и исследовании полупроводниковых свойств α -HgS и особенно примесной ее проводимости созданы предпосылки для более глубокого исследования окраски киновари. Данные изучения проводимости, рентгеновских и оптических

спектров образцов α -HgS [47, 56, 164, 180, 225, 262], синтезированных сухим путем с примесными добавками, свидетельствуют о возможности изоморфного замещения ртути рядом элементов (Cu, Ag, I, Cd, Tl, In, As, Sb, Cl). Можно ожидать, что и в природных образцах α -HgS гидротермального происхождения многие из этих элементов ведут себя аналогичным образом.

В настоящем параграфе приведены результаты исследований типичных образцов природной киновари в сопоставлении с данными для синтетической α -HgS. Всего было изучено семь образцов разноокрашенной киновари из различных месторождений (табл. 9 рис. 32). Четко выделяются две группы спектров, отражающие, как видно из табл. 9, разницу в окраске минерала. Для спектров поглощения ярко-красных образцов (рис. 32, а) характерна одна интенсивная асимметричная полоса с широким максимумом 520—530 нм (2,35 эв). Длинноволновой край полосы характеризуется крутым падением в красную область спектра. Во второй группе спектров (рис. 32, б) кроме указанной полосы на длинноволновом ее крае четко фиксируются дополнительные максимумы меньшей интенсивности ~ 680 нм (1,81 эв), 750 нм (1,64 эв) и 830 нм (1,48 эв). Дополнительные максимумы в красной и близкой инфракрасной областях спектра обуславливают темную красно-

коричневую, вишневую до красновато-черной окраски образцов киновари.

Учитывая литературные данные [46, 47, 99, 128, 129] о зависимости оптических параметров синтетических образцов α -HgS от содержания и типа элементов примесей, можно предположить, что различия в окраске исследованных образцов природной киновари вызваны различиями в химическом составе.

Как установлено многочисленными исследованиями [46, 99, 129, 225, 405], киноварь является типичным полупроводниковым соединением, в котором оптические переходы осуществляются как межзональные электронные. Интенсивная полоса поглощения с максимумом 2,35 эв представляет собой длинноволновый максимум фундаментального поглощения α -HgS, обусловленный переходом электронов из заполненной валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости.

Край основной полосы поглощения в беспримесных образцах α -HgS наблюдается при $\lambda_{гд} = 610$ нм (температура 20° С), что отвечает $E_g \sim 2,0$ эв (см. гл. II). Максимум фотопроводимости, сосредоточенной в узком спектральном диапазоне, для чистой киновари находится около 620 нм [99, 225].

При введении примесей оптические параметры киновари меняются. Как показали исследования оптического поглощения синтетических образцов α -HgS [47], при этом резко увеличивается поглощение в красной и ближней инфракрасной областях; параллельно в зависимости от вида и концентрации примесей меняется окраска от ярко-красной до почти черной. На рис. 33 показано изменение оптического поглощения образцов α -HgS, содержащих от 0,01 до 0,1% Cu. Изоморфное вхождение таких количеств меди доказано методом рентгеновской спектроскопии; верхний же предел растворимости Cu в α -HgS, за которым наступает образование самостоятельной фазы Cu_2S , составляет 1—2% [164].

Еще больший эффект достигается при введении донорных примесей (Ge^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , I^- и др.). При этом выявляется совпадение полос поглощения примесных центров с максимумами примесной фотопроводимости. На рис. 34 отчетливо видно такое совпадение (область 870—900 нм).

Последнее обстоятельство существенно для интерпретации поглощения примесных центров. Дополнительные максимумы поглощения в оптическом спектре α -HgS легко объяснить, если предположить наличие в запрещенной зоне минерала локальных энергетических уровней, связанных с внедрением примесных атомов [237]. Близость спектрального положения дополнительных полос поглощения и максимумов фототока дает основание рассматривать эти уровни как донорные, локализуемые в невозбужденном состоянии электроны. Выше упоминалось, что донорные уровни возникают при замещении Hg^{2+} ионами с избыточной положительной валентностью (As^{3+} , Sb^{3+} , Ge^{4+} и т. д.) Избыточные не участвуют

щие в связи s-электроны этих атомов локализируются на донорных уровнях и при оптическом возбуждении могут подниматься в зону проводимости, вызывая появление дополнительных полос поглощения и соответственно примесные максимумы фотопроводимости.

Отсюда следует, что для выяснения природы дополнительных полос поглощения в оптическом спектре природной киновари можно воспользоваться имеющимися данными по примесной фотопроводимости синтетических образцов α -HgS.

Изучение влияния донорных примесей на спектральное распределение фотопроводимости в α -HgS показало [56], что примеси мышья-

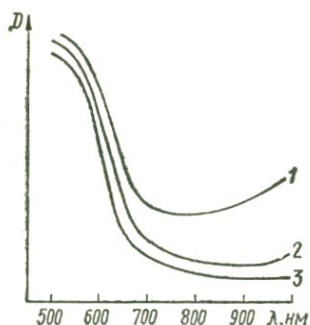


Рис. 33. Спектры поглощения синтетических кристаллов α -HgS с примесью меди [47]:
1 — 0,1% Cu, 2 — 0,01% Cu,
3 — чистая α -HgS.

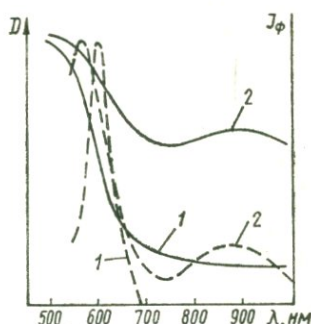


Рис. 34. Спектры поглощения (сплошные линии) и фотопроводимости (штриховые линии) синтетической α -HgS [47]:
1 — чистая α -HgS, 2 — с примесью 0,1% I.

яка, сурьмы и германия вызывают появление дополнительных максимумов фототока в близкой инфракрасной области спектра. Положение каждого максимума и его интенсивность зависят от вида примеси и ее концентрации. В частности, установлено, что примесь сурьмы вызывает появление дополнительного максимума фототока в области 780—820 нм, примесь мышьяка — в области 660—710 нм. При этом было показано, что сурьма даже в количестве 0,01% сильно меняет фотоэлектрические свойства кристаллов α -HgS.

Сопоставляя эти данные с полученными нами результатами оптического исследования природных образцов киновари, можно заключить, что дополнительные полосы поглощения ~ 680 и 830 нм в спектре обр. 7 (см. рис. 32) связаны с примесными донорными центрами As^{3+} и Sb^{3+} соответственно. Это предположение хорошо согласуется с данными химического изучения: в обр. 7 отмечаются наибольшие из всех изученных образцов содержания мышьяка (0,02%) и сурьмы (0,08%).

Связать максимум поглощения ~ 750 нм в оптическом спектре обр. 6 с наличием определенного элемента-примеси пока не пред-

ставляется возможным, поскольку данных о спектральном положении максимумов фототока для других примесей (за исключением йода) в литературе нет. Этот максимум может представлять собой усредненные по наложенной интенсивности полосы поглощения центров As^{3+} и Sb^{3+} . С другой стороны, наиболее высокое содержание меди в данном образце (0,5%) позволяет предположительно связать максимум ~ 750 нм с акцепторными уровнями Cu^+ . По крайней мере можно утверждать, что такое количество меди способно вызвать значительное увеличение поглощения в ближней инфракрасной области и резко понизить окраску киновари до темно-красной и красновато-черной. Примесью меди (0,008%) можно, вероятно, объяснить увеличение длинноволнового поглощения в оптическом спектре обр. 5.

Таким образом, результаты спектроскопического изучения природной киновари в совокупности с данными по фотопроводимости синтетических образцов α -HgS являются веским доказательством изоморфного вхождения многих элементов-примесей в кристаллическую решетку киновари. Понятно, что пределы изоморфных замещений в киновари весьма ограничены, что справедливо связывается с индивидуальными свойствами и уникальной среди сульфидов кристаллической структурой ее [248]. Тем не менее отмеченные количества элементов-примесей ($n \cdot 0,001$ — $n \cdot 0,1\%$) оказывают существенное влияние на оптические свойства киновари, в частности на ее окраску, определяя типоморфные особенности природных образцов.

Спектры переноса заряда

§ 1. Спектры поглощения окислов переходных металлов. Полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ как частный случай межзонных переходов

В главе II было показано, что оптические переходы в простых окислах непременных металлов осуществляются как межзонные переходы между валентной зоной, сложенной p -орбитами кислорода и зоной проводимости, состоящей из s - или p -орбит металла.

Зонная структура окислов переходных металлов имеет более сложный характер, что связано с участием частично заполненных электронами d -зон, располагающихся над валентной зоной. Оптические переходы в таких соединениях могут осуществляться как между самими d -зонами, так между ними и первой валентной зоной (p -орбитами кислорода) [399, 385].

Анализ оптических спектров поглощения простых окислов железа (рис. 35) показывает наличие двух относительно слабых полос поглощения в красной и ближней инфракрасной областях спектра, а также сильного поглощения, возникающего в области длин волн короче $20\ 000\ \text{см}^{-1}$.

В данном случае особый интерес представляет интенсивное коротковолновое поглощение в спектрах окислов железа, обуславливающее характерные красные, красно-коричневые, бурые и желтые окраски этих соединений. По мнению многих исследователей [230, 417, 669], большое значение коэффициента поглощения в этой области, зависимость положения края поглощения от температуры, а также наличие максимума в спектре отражения концентрированных окислов железа свидетельствуют о том, что это поглощение связано с интенсивными дипольными переходами, которые могут осуществляться между четными и нечетными состояниями. Такими свойствами будет, в частности, обладать дипольный переход из $2p$ -зоны кислорода в $3d$ -зону Fe^{3+} .

Однако, если в концентрированных окислах железа подобные переходы можно рассматривать как межзонные, для силикатов и других соединений с преимущественно ионным характером химической связи необходимы иные модели для интерпретации этих переходов. Кроме того, в большинстве железосодержащих минералов железо далеко не единственный видообразующий элемент: оно

как бы «разбавлено» в различной степени другими элементами входящими в состав минерала, прежде всего кальцием, магнием и алюминием. Нередко железо содержится лишь в качестве элемента-примеси, что полностью исключает привлечение зонной модели для интерпретации оптических переходов.

Поэтому при описании спектроскопических особенностей железосодержащих соединений и минералов сложного состава принято рассматривать изолированные комплексы железа — октаэдрические, тетраэдрические, плоские и др. — с присущими им свойствами симметрии, типом лигандов, характером взаимодействия с аналогичными комплексами в структурах минералов.

Основой при рассмотрении спектроскопических свойств комплексов переходных металлов является теория молекулярных орбиталей (см. гл. I). Ниже мы остановимся на схеме молекулярных орбиталей октаэдрических комплексов Fe^{3+} [15, 95].

Молекулярные орбитали октаэдрических комплексов Fe^{3+} образуются из $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -валентных орбит иона Fe^{3+} и σ - и π -орбит шести атомов кислорода. При симметрии O_h s -орбиты центрального атома преобразуются

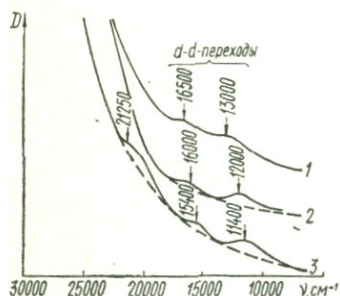


Рис. 35. Спектры поглощения окислов трехвалентного железа: 1 — гематит, 2 — гематит, 3 — лепидокрокит.

ся как a_{1g} , p -орбиты — как t_{1u} и d -орбиты — как e_g и t_{2g} . Соответственно σ -орбиты кислорода имеют симметричные представления a_{1g} , e_g и t_{1u} , а π -орбиты — t_{1g} , t_{1u} , t_{2g} и t_{2u} .

Оценка возможных линейных комбинаций орбит атома металла и атомов кислорода, а также энергии каждой молекулярной орбитали позволяет построить схемы молекулярных орбиталей комплекса (рис. 36).

Если не рассматривать «пустых» разрыхляющих t_{1u}^* - и a_{1g}^* -орбиталей, связанных в основном с $4s$ - и $4p$ -уровнями иона металла, самой высокой энергией обладают разрыхляющие e_g^* -орбитали, в образовании которых принимают участие $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиты иона Fe^{3+} ; у высокоспиновых комплексов $Fe^{3+} ((t_{2g})^3 (e_g)^2)$ на e_g^* -орбиталях располагаются два электрона; t_{2g} -орбитали, состоящие из d_{xz} -, d_{yz} -, d_{xy} -орбит иона Fe^{3+} , обладают более низкой энергией и содержат три электрона. Ниже следуют несвязывающие π -орбитали кислорода t_{2u} и t_{1g} , которые не принимают участия в связях L—M, поскольку у последнего нет соответствующих им орбит. Остальные лежащие ниже орбитали (t_{1u}^b , t_{2g}^b , a_{1g}^b , e_g^b и т. д.) полностью заняты электронами и локализованы главным образом на ионах кислорода.

Оптический переход с переносом заряда может осуществляться с π -связывающих орбиталей на разрыхляющие t_{2g}^* - или e_g^* -орбита-

ли, принадлежащие в основном ионам Fe^{3+} . Как упоминалось, высокая интенсивность полос переноса заряда обусловлена переходами между четными и нечетными состояниями. Обратившись теперь к схеме молекулярных орбиталей, мы видим, что переход $t_{1u}^b \rightarrow e_g^*$ или $t_{1u}^b \rightarrow t_{2g}$ относится к разрешенным переходам. Переходы с переносом заряда могут осуществляться также с орбиталей $t_{2u}(\pi^b)$ и $t_{1u}(\sigma^b)$. Действительно, в оптическом спектре корунда, содержащего трехвалентное железо, были обнаружены три полосы переноса заряда с энергиями 4,78, 6,38 и 7,2 эВ [649].

Детальное исследование различных кислородных комплексов показало наличие в их спектрах интенсивных полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [439, 528, 649]. С увеличением ковалентности связей в комплексах полосы переноса заряда смещаются в сторону меньших энергий, что находится в соответствии с предполагаемой природой этих полос.

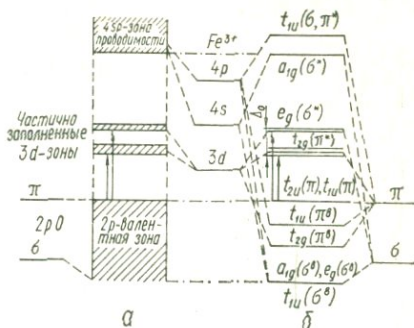


Рис. 36. Корреляция зонной схемы Fe_2O_3 и схемы молекулярных орбиталей октаэдрических комплексов Fe^{3+} .

§ 2. Полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ в оптических спектрах поглощения природных минералов

Практически во всех спектрах поглощения железосодержащих минералов наблюдается интенсивное поглощение в коротковолновой области. Наибольшей интенсивности оно достигает у минералов, содержащих ионы Fe^{3+} , обуславливая типичный вид кривой поглощения, служившей в свое время [101, 202] эталоном — «типичной кривой» для заключения о красящих свойствах иона Fe^{3+} . Такое интенсивное поглощение приписывается полосе переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, длинноволновой край которой захватывает видимую область спектра.

Полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в зависимости от концентрации трехвалентного железа обуславливает характерные желтую, бурую, красную и коричневую окраски минералов. Смело можно говорить и о том, что полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ вызывает появление зеленых оттенков минералов, содержащих преимущественно двухвалентное железо. Полосы поглощения иона Fe^{2+} , как будет показано в следующей главе, располагаются в основном в

ближней инфракрасной области спектра, а в видимую область попадает лишь коротковолновой край этих полос, поглощая красные лучи. Запрещенные переходы иона Fe^{2+} имеют столь незначительную интенсивность, что практически не оказывают существенного влияния на цвет соединений. Однако постоянное наличие в Fe^{2+} -содержащих минералах даже незначительной примеси ионов Fe^{3+} оказывает решающее влияние на их окраску. Появление полосы переноса $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ сдвигает максимум пропускания в длинноволновую область, ограниченную полосами разрешенных переходов иона Fe^{2+} ; поскольку полоса заряда захватывает коротковолновую (фиолетово-синюю) область, максимум пропускания падает на зеленую часть спектра. Здесь возникают сложные комбинации тонов и оттенков зеленого цвета, столь характерные для пироксенов, амфиболов, слюд, турмалинов, бериллов, хлоритов и многих других минералов.

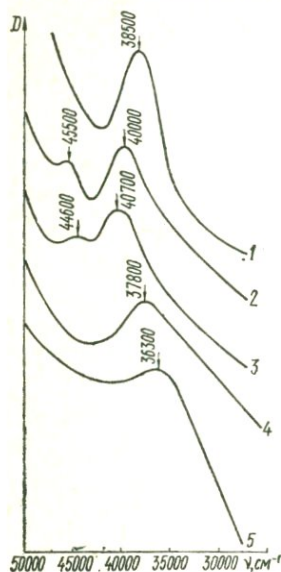


Рис. 37. Положение полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в спектрах поглощения:

1 — корунд, 2 — берилл, 3 — мусковит, 4 — тетраферрифлогопит, 5 — вивианит.

До настоящего времени не удавалось точно установить положение максимумов полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в спектрах железосодержащих минералов. Это объясняется прежде всего сильной концентрационной зависимостью полос переноса заряда, которые при высоких содержаниях Fe^{3+} (выше 1%) просто фиксируются как сплошное поглощение. Достаточно сказать, что в стеклах значение коэффициента экстинкции полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ составляет 5000 моль/см⁻¹, в то время как для *d-d*-переходов иона Fe^{3+} оно едва достигает единицы [440].

Поэтому для определения максимумов полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ были выбраны образцы различных минералов с малым (менее 1%) содержанием железа. Съемка спектров поглощения осуществлялась с тонких полированных с обеих сторон пластинок или спайных выколок (слюды, вивианит). В результате исследования было установлено, что в спектрах изученных минералов (берилла, корунда, мусковита, тетраферрифлогопита и частично окисленного вивианита) наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумом в области 40 000—37 000 см⁻¹, которые можно уверенно интерпретировать как полосы переноса заряда (рис. 37). Следует отметить, что полоса $\sim 38 000$ см⁻¹ была обнаружена в оптических

спектрах железосодержащих корундов [52], но не была идентифицирована. Интересно, что ее интенсивность использовалась для определения концентрации железа в корунде оптическим методом [21]. Этот факт лишний раз свидетельствует о сильной концентрационной зависимости полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$.

Полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ дихроична, и ее дихроизм является одним из главных факторов, определяющих плеохроизм железосодержащих минералов. На рис. 38 показаны поляризованные спектры поглощения двух фло-

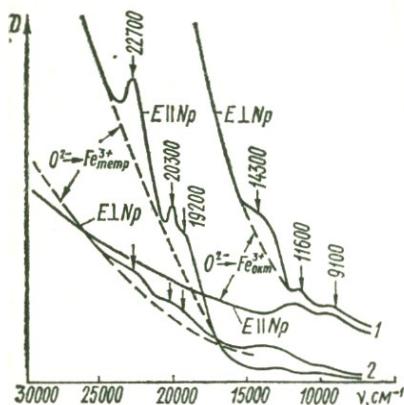


Рис. 38. Поляризация полос переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_{окт}^{3+}$ в феррифлогопите (1) и $O^{2-} \rightarrow Fe_{тетр}^{3+}$ в тетраферрифлогопите (2), по данным [448].

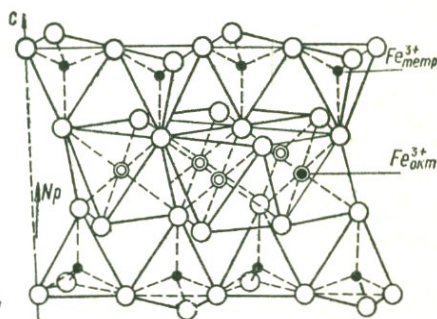


Рис. 39. Фрагмент структуры флогопита.

гопитов с прямой и обратной схемами абсорбции. В «нормальном» флогопите ионы Fe^{3+} располагаются в октаэдрическом слое, где направления кратчайших связей $O-Fe$ лежат в плоскости этого же слоя. Поэтому наибольшей интенсивности полоса переноса заряда достигает в спектрах, снятых при направлении вектора поляризации параллельно плоскости спайности ($\epsilon \perp c$). В этом случае флогопит обладает прямой схемой абсорбции.

В тетраферрифлогопите ионы Fe^{3+} замещают ионы Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах [120, 448], что обуславливает специфические свойства этой слюды, в частности обратную схему абсорбции. Полоса переноса заряда, определяющая характерный коричнево-красный цвет тетраферрифлогопита, обладает наибольшей интенсивностью в спектрах, поляризованных в направлении $\epsilon \parallel c$ (рис. 39). Анализ структуры флогопита позволяет заключить, что единственным направлением, отвечающим максимальному взаимодействию $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, являются связи $Fe^{3+}-O$ — «немостиковый» кислород, ориентированные приблизительно параллельно оси c (или перпендикулярно к плоскости спайности). Перенос заряда в этом направлении определяет обратную схему абсорбции тетраферрифлогопитов. Следует добавить, что прямая и обратная схемы абсорбции

связаны также с полосами переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, о чем подробнее будет сказано ниже.

При исследовании поляризованных спектров других силикатов было установлено, что интенсивность полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ связана с межатомным расстоянием кислород — железо. Например, в щелочных амфиболах максимальная интенсивность указанной полосы наблюдается при направлении вектора поляризации под углом 40° к оси c [452]. В этом направлении располагаются связи M_2-O_4 с кратчайшим из всех возможных в данной структуре расстоянием $Fe^{3+}-O^{2-}$, равным $1,85 \text{ \AA}$ [600].

В заключение отметим, что полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ имеет значительно меньшую интенсивность и в основном не оказывает существенного влияния на окраску минералов, содержащих двухвалентное железо. Исключения составляют ковалентные соединения, такие, как сфалерит, бурая, коричневая и черная окраски которого обусловлены полосой переноса заряда двухвалентного железа. Однако, как было показано нами ранее [237], в полупроводниковых соединениях типа сфалерита возможен иной механизм переноса заряда.

В работе [454] отмечается существенное влияние полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ на окраску турмалинов, однако этот вывод требует дополнительного экспериментального подтверждения.

§ 3. Спектры поглощения комплексов переходных элементов с конфигурацией d^0 (ванадаты, хроматы и молибдаты)

Переходные элементы с высшей положительной валентностью встречаются в составе природных ванадатов (V^{5+}), хроматов (Cr^{6+}) и молибдатов (Mo^{6+}), являясь главными видообразующими элементами этих классов. Все указанные ионы имеют электронную конфигурацию d^0 , т. е. характеризуются отсутствием электронов на d -орбитах. Поэтому в оптических спектрах таких комплексов нет полос $d-d$ -переходов, а наблюдаются только полосы переноса заряда типа лиганд — металл [15, 95, 173]. Полосы переноса заряда этого типа, как отмечалось выше, в основном располагаются в ультрафиолетовой области спектра, однако их длинноволновые края (особенно при большой интенсивности полос) захватывают видимую область спектра и оказывают существенное влияние на окраску минералов. Характерная оранжевая (до красно-оранжевой) окраска хроматов, желтая (до красной) окраска ванадатов и молибдатов обусловлены именно полосами переноса заряда.

Ванадаты (островные ванадаты, или ортованадаты)

В ортованадатах основным видообразующим элементом является пятивалентный ванадий, входящий в структуры этих минералов в виде тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} . К ортованадатам относится 13 минеральных видов, однако только для немногих из них есть достоверные структурные данные, позволяющие оценить их спектроскопические особенности. Это обстоятельство в известной мере ограничивает выбор объектов для исследования.

Наиболее детально среди ортованадатов изучен ванадинит ($Pb_5 [VO_4]_3 Cl$), изоструктурный с апатитом, пироморфитом и миметизитом, вследствие чего иногда рассматривается как крайний ванадиевый член изоморфной серии так называемых свинцовых апатитов. В структуре ванадинита ($C_{6h}^2 - Pb_3/m$) атомы Pb образуют два типа полиэдров: $Pb_I - 9 O$ (тригональная призма с центрированными гранями) и $Pb_{II} - 6 O + Cl$ (тригональные призмы, соединенные в колонки вдоль оси c). Колонки из Pb-полиэдров связаны с несколько искаженными VO_4 -тетраэдрами — $V - O_4 = 1,72$ (2) и $V - O_4 = 1,76$ (2); атомы Cl находятся внутри правильных октаэдров из атомов Pb_{II} . Довольно широкий изоморфизм в анионной части системы $Pb_5 [P, As, V] O_4] Cl$ послужил в свое время основанием для выделения многих разновидностей, вошедших в минералогическую литературу в качестве самостоятельных минеральных видов [141]. Среди природных ванадинитов отмечены разновидности, содержащие до 13,5% мышьяка (эндлихит) и до 3% фосфора. Свинец в весьма ограниченном количестве замещается кальцием, медью, цинком, марганцем и серебром.

В деклуазите $Pb (Zn, Cu) [VO_4] OH$ составляющие атомы образуют искаженные тетраэдры VO_4 (среднее расстояние $V - O_4 = 1,72$), тетрагональные бипирамиды $(Zn, Cu) O_4 (OH)_2$ и квадратные антипризмы $PbO_7 (OH)$. В деклуазите проявляется совершенный изоморфизм между Zn и Cu.

Из водных ванадатов детально изучен только бракебушит $Pb (Mn, Fe) [VO_4]_2 \cdot 2H_2O$. В его структуре радикалы VO_4 связываются с (Mn, Fe) -полиэдрами, которые имеют искаженную тетрагонально-бипирамидальную координацию. В вершинах дипирамиды помещаются молекулы H_2O . Атомы Pb двух типов: с $KЧ = 8$ и $KЧ = 10$. Между Mn и Fe существует совершенный изоморфизм, а сами они замещаются Zn (до 1,3%) и Cu (0,4%).

Для исследования были отобраны образцы некоторых наиболее распространенных природных ортованадатов (табл. 10).

В оптических спектрах ортованадатов фиксируется несколько полос поглощения, наиболее интенсивные из которых расположены в ультрафиолетовой области спектра. Сложный состав изученных минералов, в частности наличие элементов первой переходной группы ($Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$), обуславливает сложный характер их оптических спектров (рис. 40).

Таблица 10

Состав ортованадатов
(по данным спектрального анализа), %

Минерал	Месторождение	Цвет	Fe	Mn
Ванадинит	Нью-Мехико (США)	Светло-желтый	0,001	0,002
»	Грутфонтен (Юж. Африка)	Буровато-оранжевый	0,003	0,006
»	Марокко	Оранжево-красный	0,002	0,005
Деклуазит	Грутфонтен (Юж. Африка)	Оранжевый	0,002	0,02
Купродеклуазит	Цумб (Юго-Зап. Африка)	Зеленовато-бурый	0,005	0,06
Бракебушит	Аргентина	Коричневый	>3	>1

Общими для всех спектров являются две широкие интенсивные полосы поглощения $\sim 38\ 000$ — $39\ 000$ и $\sim 27\ 000$ — $29\ 000$ см^{-1} в ультрафиолетовой области. Все остальные полосы в этой области имеют явно унаследованную интенсивность. Последнее позво-

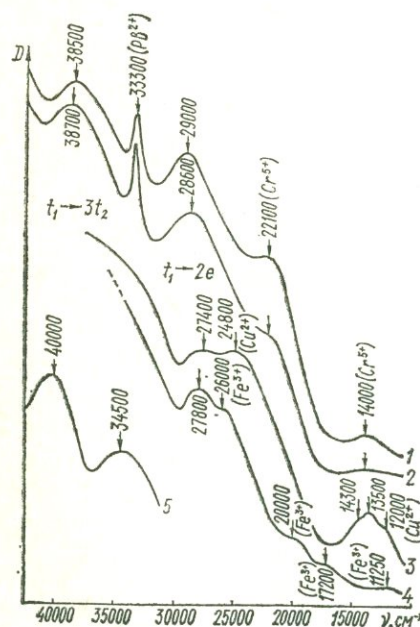


Рис. 40. Спектры поглощения природных ортованадатов.

1 — ванадинит, 2 — деклуазит, 3 — купродеклуазит, 4 — бракебушит, 5 — синтетический $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ [475].

ляет предположить, что полосы $\sim 38\ 000$ — $39\ 000$ и $27\ 000$ — $29\ 000$ см^{-1} характеризуют химическую общность рассмотренных минералов, т. е. связаны с поглощением тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} . Аналогичные, но несколько различные по энергиям полосы поглощения были установлены в спектре синтетического ванадата бария, имеющего структуру типа апатита [475], а также в спектрах некоторых щелочных стекол [603].

Интерпретация полос поглощения комплексов VO_4^{3-} будет рассмотрена ниже (вместе с изоэлектронными комплексами хрома и молибдена). Следует отметить наличие в спектрах ортованадатов полос кристаллического поля, обуславливающих индивидуальные окраски: зеленую (буро-зеленую) купродеклуазита, светло-коричневую бракебушита (см. гл. V).

Ti	V	Cr	Cu	Pb	Ag	Zn	Bi	As
—	≥ 10	0,002	0,001	≥ 10	0,002	0,05	—	0,8
0,006	≥ 10	0,02	0,002	≥ 10	0,002	0,6	—	0,1
0,001	≥ 10	0,02	0,0005	≥ 10	0,003	—	—	0,1
0,008	≥ 10	0,04	0,06	≥ 10	0,001	≥ 3	0,001	0,6
0,01	≥ 10	0,02	3,00	≥ 10	0,0005	≥ 1	0,001	0,2
$\geq 0,03$	≥ 10	—	0,05	≥ 10	0,006	≥ 1	0,002	0,1

Полосы кристаллического поля иона Cu^{2+} фиксируются в оптическом спектре купродеклуазита, содержащего, по данным спектрального анализа, $> 3\%$ меди. В оптическом спектре бракебушита, содержащего в качестве видообразующего элемента окисное железо, наблюдаются полосы поглощения, обусловленные переходами в ионе Fe^{3+} . В спектрах ванадинитов наблюдаются полосы поглощения тетраэдрических комплексов пятивалентного хрома (CrO_4^{3-}) изоморфно замещающих в структуре ванадинита ортованадатные группы VO_4^{3-} . Комплексы Cr^{5+} обуславливают красные тона окраски ванадинитов, о чем подробнее будет сказано в следующей главе. Отметим весьма характерные узкие полосы поглощения $33\ 000$ см^{-1} , связанные с ионами Pb^{2+} [300, 403].

Хроматы и молибдаты

Хром и молибден образуют сравнительно мало собственных минералов. Основное количество минеральных видов хрома и молибдена относится к экзогенным минералам, в которых оба элемента выступают в наивысшей своей валентности, образуя тетраэдрические комплексы CrO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , связанные в соответствующих структурах низковалентными катионами [248]. Данные соединения — хроматы и молибдаты — обладают характерными и специфическими свойствами. Некоторые синтетические соединения, относящиеся к этим классам, широко применяются в оптической технике. В частности, кристаллы искусственного вульфенита, активизированные Nd^{3+} , используются в качестве лазеров, работающих в импульсном режиме [90]; многие молибдаты являются также хорошо известными кристаллофосфорами [210, 253]. Поэтому интерес к исследованию их оптических свойств вполне закономерен.

Однако свойства природных минералов этих классов практически не изучены. В минералогической литературе известны только три работы [16, 100, 101], посвященные исследованию природы окраски крокоита. Спектры оптического поглощения, приведенные в них, сняты в узком диапазоне, что не позволяет интерпретировать их с позиций современных теорий оптической спектроскопии.

Для детального изучения нами были выбраны образцы минералов из класса хроматов: ярко-оранжево-красный крокоит ($\text{Pb} [\text{CrO}_4]$) из Казахстана, оранжево-красный меланохроит ($\text{Pb}_2 [\text{CrO}_4] \text{O}$) из Березовского месторождения на Урале, буровато-зеленый вокеленит ($\text{Pb}_2\text{Cu} [\text{PO}_4] [\text{CrO}_4] \text{OH}$) с Урала, ярко-зеленый фурнесит ($\text{Pb}_2\text{Cu} [\text{AsO}_4] [\text{CrO}_4] \text{OH}$) из Франции, а также синтетический ярко-желтый тарапакаит ($\text{K}_2 [\text{CrO}_4]$). Исследованные молибдаты были представлены желтым и оранжевым образцами вульфенита ($\text{Pb} [\text{MoO}_4]$) из месторождений Австрии и Узбекистана, ярко-желтым ферримолибдитом ($\text{Fe}_2 [\text{MoO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) из Джидинского месторождения (Бурятская АССР) и желтовато-зеленым линдгренином ($\text{Cu}_3 [\text{MoO}_4]_2 (\text{OH})_2$) из США.

Во всех изученных минералах хром и молибден, согласно структурным данным [248, 525, 610], образуют тетраэдрические комплексы CrO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , обуславливающие спектроскопические особенности минералов этих классов.

Менее изучен в кристаллохимическом отношении ферримолибдит ($\text{Fe}_2 [\text{MoO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), установленный еще в 1907 г. Г. Шаллером [620] как самостоятельный минеральный вид. Характер его выделений — землистые и порошковатые массы, тончайшие чешуйки и иголки — препятствует не только прецизионному рентгеноструктурному исследованию, но и более или менее приближенному кристалломорфологическому его изучению. Достаточно сказать, что точно не определена даже сингония ферримолибдита. Отсутствие же кристаллоструктурных данных делает в значительной мере условным отнесение ферримолибдита * к той или иной группе минералов класса молибдатов. Однако наличие в нем тетраэдрических комплексов молибдена подтверждается результатами изучения инфракрасных спектров поглощения. В ИК-спектре ферримолибдита (см. рис. 42) в области $\nu = 800 \text{ см}^{-1}$ находится интенсивная слабо-расщепленная полоса, которую по аналогии с вульфенитом можно связать с трижды вырожденными антисимметричными колебаниями связей $\text{Mo} - \text{O}$ в тетраэдрах.

В оптических спектрах хроматов (рис. 41) наблюдаются две наиболее интенсивные полосы поглощения $\sim 38\,000$ и $27\,000 \text{ см}^{-1}$. Последняя полоса со стороны длинноволнового края осложнена в спектрах крокоита и меланохроита дополнительным максимумом ($20\,000 \text{ см}^{-1}$), обуславливающим красные тона хроматов. В воке-

* Предварительное рентгенографическое изучение образцов ферримолибдита из Джидинского месторождения показало полное совпадение их дебаграмм с эталонной дебаграммой водного молибдата железа, приведенной в [359].

дените этот максимум несколько сдвинут в ультрафиолетовую область спектра ($\sim 24\ 000\ \text{см}^{-1}$), а в тарапакаите его нет вообще. Для свинецсодержащих хроматов характерна узкая полоса поглощения Pb^{2+} ($33\ 000\ \text{см}^{-1}$). В спектре вокеленита, кроме того, фиксируются полосы поглощения иона Cu^{2+} (см. гл. V). Наблюдаемые полосы находятся в хорошем соответствии со спектрами синтетических хроматов, детально рассмотренными в работах [403, 602].

В оптических спектрах молибдатов (рис. 42) также наблюдаются две интенсивные полосы поглощения $\sim 39\ 000$ и $27\ 000\ \text{см}^{-1}$. Высокая интенсивность этих полос позволяет связать их с разрешенными дипольными переходами, осуществляющимися в тетраэдрических комплексах MoO_4^{2-} . Электронная структура тетраэдрического комплекса MoO_4^{2-} не изучена, однако изоэлектронность Cr^{6+} и $\text{Mo}^{6+} - [\text{Ar}] (3d)$ и $[\text{Kr}] (4d)$ соответственно позволяет заключить, что ионы MoO_4^{2-} и CrO_4^{2-} обладают одинаковыми электронными свойствами и структурой. Это подтверждается близким характером оптических спектров хроматов и молибдатов, а именно наличием в ультрафиолетовой области двух интенсивных полос поглощения.

В водном растворе $(\text{NH}_4)_2\ \text{MoO}_4$ первый максимум поглощения наблюдался в области $\sim 44\ 000\ \text{см}^{-1}$ [408]. Однако в кристаллах эти полосы могут быть значительно смещены в длинноволновую область в результате межйонного взаимодействия. В частности, в вульфените первый оптический переход наблюдается при $E = 27\ 000\ \text{см}^{-1}$, связь этой полосы с тетраэдрическими комплексами MoO_4^{2-} подтверждается возбуждением в ней характерной для молибдатов люминесценции [191]. Полосы поглощения в спектрах молибдатов несколько сдвинуты в коротковолновую область по сравнению с полосами хроматов, в связи с чем они обладают более светлой (желтой до оранжевой) окраской. Это объясняется меньшей энергией связи в тетраэдрах, обусловленной большим межатомным расстоянием Mo—O. Подобную закономерность можно перенести и на изоэлектронные с описанными выше комплексы WO_4^{2-} . Полосы поглощения вольфрамат-иона сдвинуты еще дальше в ультрафиолетовую область [253], поэтому чистые вольфраматы бесцветны.

Заметим, что в некоторых случаях (ферримолибдит, линдгрениит) коротковолновая полоса поглощения замаскирована полосами переноса заряда типа $L \rightarrow M$ комплексов переходных металлов группы железа (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Кроме полос тетраэдрических комплексов MoO_4^{2-} в оптических спектрах поглощения молибдатов наблюдаются дополнительные полосы, обусловленные различиями в катионной части изученных минералов. Так, в спектре линдгрениита полоса $13\ 000\ \text{см}^{-1}$ связана с вхождением в его структуру ионов Cu^{2+} , а в спектре ферримолибдита наблюдаются полосы поглощения иона Fe^{3+} (см. гл. V). Кроме того, в спектре оранжевого вульфенита из Средней Азии

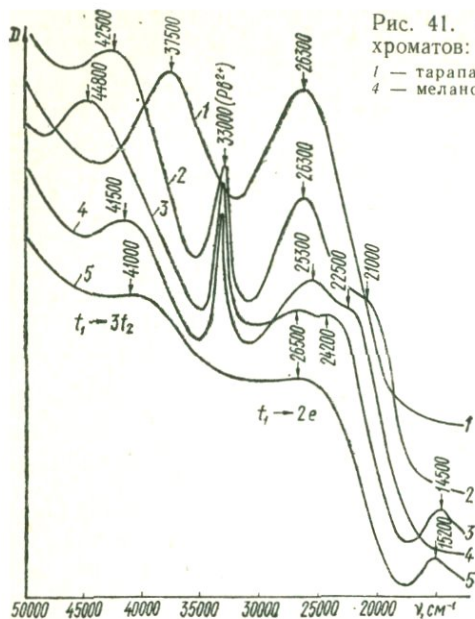


Рис. 41. Спектры поглощения природных хроматов:

1 — тарапакант, 2 — крокит, 3 — вокеленит, 4 — меланохроит, 5 — фурнисит.

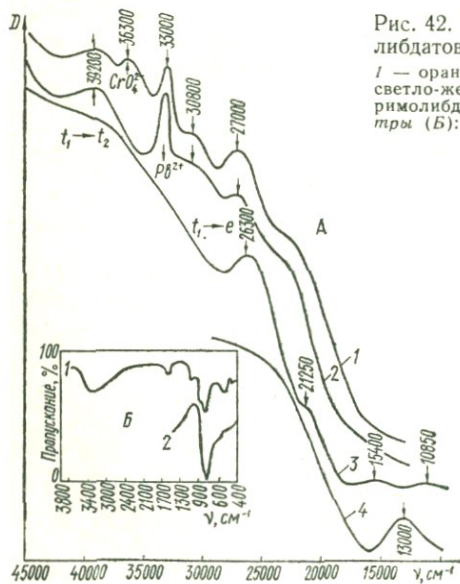


Рис. 42. Спектры поглощения природных молибдатов (А):

1 — оранжевый вульфенит из Средней Азии, 2 — светло-желтый вульфенит из Австрии, 3 — ферримолибдит, 4 — линдгрениит; инфракрасные спектры (Б): 1 — ферримолибдит, 2 — вульфенит.

наблюдаются полосы поглощения хромат-ионов ($36\ 300\text{ см}^{-1}$), изоморфно замещающих молибдат-ионы. С примесью Cr^{6+} связана, очевидно, яркая оранжевая окраска этого образца.

Для интерпретации оптических спектров поглощения тетраэдрических комплексов переходных металлов обратимся к методам теории молекулярных орбиталей. Рассмотрим комбинации молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе XO_4 , рассчитанные методом ЛКАО [672]. На рис. 43 показана ориентация кислородных орбит относительно координатных осей центрального атома тетраэдра. Симметрично относительно линии, соединяющей лиганд с центральным атомом, расположены σ -связи ($\sigma_1 - \sigma_4$), представляющие орбиты s , p_z , p_x , p_y . Таких связей в тетраэдре четыре, следовательно, из этих волновых функций можно построить четыре линейно независимые орбитали. π -Связи, образованные $2p$ -орбиталями кислородных лигандов, осуществляются четырьмя парами π -орбиталей (π_x и π_y), перпендикулярных к σ -связям. Соответственно для тетраэдрического комплекса можно составить восемь π -орбиталей.

С помощью метода теории групп было показано [408—410], что молекулярные орбитали для тетраэдрического комплекса XO_4 могут быть преобразованы как неприводимые представления a_1 , e , t_1 и t_2 . В табл. 11 приведены возможные молекулярные орбитали (линейные комбинации атомных орбит) в комплексе XO_4 с указанием их симметрии. Исходя из линейных комбинаций орбиталей центрального иона металла и лигандов, соответственно преобразующихся в точечной группе симметрии комплекса XO_4 , рассчитываются энергии молекулярных орбит E . Для каждого неприводимого представления рассматривается вековое уравнение

$$|H_{ij} - S_{ij} E| = 0,$$

где H — энергия электрона на i -й орбите в поле ядерного остова — оценивается как полуэмпирический параметр, связанный с энергией ионизации сходных неорганических комплексов; S_{ij} — групповой интеграл перекрытия типа

$$\int 4s(x) \cdot 1/2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) dt = Sa_1(s, \sigma),$$

определяющий в приведенном примере взаимное перекрытие s -орбиталей центрального иона с σ -орбиталями кислорода, имеющими одинаковую симметрию a_1 (см. табл. 11).

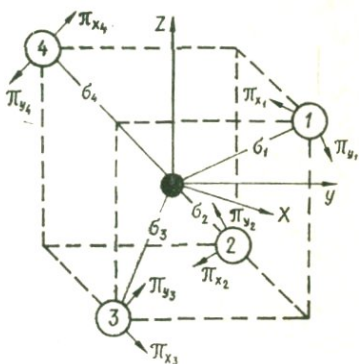


Рис. 43. Ориентация орбит в тетраэдрическом комплексе XO_4 .

Молекулярная орбиталь, соответствующая уровню a_1 при симметрии T_d , имеет вид $\Psi = N (\psi_1 + \lambda \psi_2)$, где $\psi_1 = S$, $\psi_2 = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$; нормировочный множитель N определяет долю электронного заряда на атоме металла для каждой занятой орбитали: $N^2 = 1 + 2\lambda S + \lambda^2$.

Молекулярную орбиталь с $\lambda \ll 1$ можно рассматривать как почти чистую орбиту металла (центрального атома), тогда как значение $\lambda \gg 1$ отвечает почти чистой орбите лигандов.

Значения S и λ , рассчитанные М. Вольфсбергом и Л. Гельмгольцем [672] для изовалентных комплексов MnO_4^- и CrO_4^{2-} , позволили

Таблица 11

Комбинации молекулярных орбиталей тетраэдрического комплекса XO_4

Орбитали металла	Орбитали кислорода		Симметрия
	σ	π	
s	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4]$		a_1
d_{z^2}		$(1/4) [\pi_{x_1} + \pi_{x_2} + \pi_{x_3} + \pi_{x_4} - 3^{1/2} (\pi_{y_1} + \pi_{y_2} + \pi_{y_3} + \pi_{y_4})]$	e
$d_{x^2-y^2}$		$(1/4) [\pi_{y_1} + \pi_{y_2} + \pi_{y_3} + \pi_{y_4} + 3^{1/2} (\pi_{x_1} + \pi_{x_2} + \pi_{x_3} + \pi_{x_4})]$	
p_x, d_{yz}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4]$	$(1/4) [\pi_{x_4} + \pi_{x_2} - \pi_{x_1} - \pi_{x_3} + 3^{1/2} (\pi_{y_4} + \pi_{y_2} - \pi_{y_1} - \pi_{y_3})]$	t_2
p_y, d_{xz}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4]$	$(1/2) [\pi_{x_1} + \pi_{x_2} - \pi_{x_3} - \pi_{x_4}]$	
p_z, d_{xy}	$(1/2) [\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3]$	$(1/4) [\pi_{x_3} + \pi_{x_2} - \pi_{x_1} - \pi_{x_4} + 3^{1/2} (\pi_{y_4} + \pi_{y_1} - \pi_{y_2} - \pi_{y_3})]$	
		$(1/4) [\pi_{y_2} + \pi_{y_4} - \pi_{y_3} - \pi_{y_1} + 3^{1/2} (\pi_{x_1} + \pi_{x_3} - \pi_{x_2} - \pi_{x_4})]$	t_1
		$(1/2) [\pi_{y_1} + \pi_{y_2} - \pi_{y_3} - \pi_{y_4}]$	
		$(1/4) [\pi_{y_3} + \pi_{y_1} - \pi_{y_2} - \pi_{y_4} + 3^{1/2} (\pi_{x_2} + \pi_{x_3} - \pi_{x_1} - \pi_{x_4})]$	

построить общую схему электронных уровней для тетраэдрических комплексов XO_4 . Эта схема с существенными дополнениями К. Бальхаузена и А. Лира [365] приведена на рис. 44.

Основное состояние комплекса XO_4 имеет конфигурацию $1A_1$

Рис. 44. Диаграмма энергетических уровней тетраэдрического комплекса CrO_4^{2-} :

a — по К. Бальхаузену и А. Лиру [365],
б — по М. Вольфсбергу и Л. Гельмгольцу [672].

со следующим расположением 24 электронов по орбиталям 1A_1 : $(a)^2 (t_2)^6 (e)^4 (t_2)^6 (t_1)^6$. Верхним заполненным уровнем является трижды вырожденная π -несвязывающая орбиталь t_1 ; первыми возбужденными уровнями энергии — дважды вырожденная π -разрыхляющая орбиталь e^* и трижды вырожденная σ -разрыхляющая орбиталь t_2

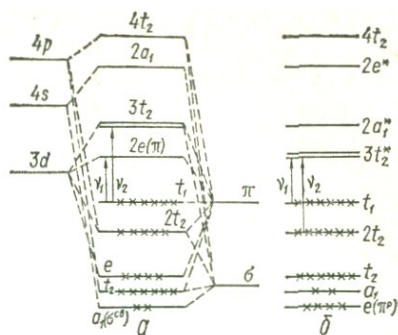


Таблица 12

Оптические поглощения тетраэдрических комплексов XO_4
 в ванадатах, хроматах и молибдатах

Минерал	Формула	Цвет	Полосы поглощения, см^{-1}		Другие хромофорные ионы и комплексы
			$t_1 \rightarrow e$	$t_1 \rightarrow t_2$	
Ванадинит	$\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$	Оранжево-красный	29 000	38 500	CrO_4^{3-}
Деклуазит	$\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{VO}_4](\text{OH})$	Оранжевый	28 600	38 700	—
Купродеклуазит	$\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{VO}_4](\text{OH})$	Зеленовато-бурый	27 400	—	Cu^{2+}
Бракебушит	$\text{Pb}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{H}_2\text{O})[\text{VO}_4]_2$	Коричневый	28 800	—	Fe^{3+}
Тарапакаит	$\text{K}_2[\text{CrO}_4]$	Ярко-желтый	26 300	37 500	—
Крокоит	$\text{Pb}[\text{CrO}_4]$	Ярко-оранжево-красный	26 330	42 500	—
Вокеленит	$\text{Pb}_2\text{Cu}[\text{PO}_4][\text{CrO}_4](\text{OH})$	Буровато-зеленый	26 500	44 800	Cu^{2+}
Меланохроит	$\text{Pb}_2[\text{CrO}_4]_2\text{O}$	Оранжево-красный	25 300	41 500	—
Фурнесит	$\text{Pb}_2\text{Cu}[\text{AsO}_4][\text{CrO}_4](\text{OH})$	Зеленый	26 500	41 000	Cu^{2+}
Вульфенит	$\text{Pb}[\text{MoO}_4]$	Оранжевый	27 000	39 200	CrO_4^{2-}
Ферримолибдит	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{MoO}_4]_3$	Ярко-желтый	26 300	40 000	Fe^{3+}
Линдгрениит	$\text{Cu}_3[\text{MoO}_4]_2(\text{OH})_2$	Желтовато-зеленый	26 000	—	Cu^{2+}

с общей симметричной конфигурацией 1T_2 . Такое положение уровней было подтверждено результатами исследования ЭПР тетраэдрических комплексов MnO_4^{2-} [407] и CrO_4^{3-} [366]. Расчеты показывают [408—410], что при данной схеме уровней возможны два электронных перехода с переносом заряда от кислорода на атом металла, а именно $t_1 \rightarrow e$ и $t_1 \rightarrow t_2$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$). Рассмотрение опти-

ческих спектров поглощения тетраэдрических комплексов в исследованных нами минералах классов ванадатов, хроматов и молибдатов позволяет связать интенсивные полосы поглощения в видимой и близкой ультрафиолетовой областях с переходами ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ (табл. 12).

Таким образом, характерная окраска исследованных минералов обусловлена в первую очередь интенсивными полосами поглощения тетраэдрических комплексов XO_4 (полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$). В качестве дополнительных примеров назовем яркую лимонно-желтую окраску недавно открытых молибдатов — бетпакдалита [147] и мелковита [144], а также карминово-красный цвет нового природного хромата шайбеита [588]. Следует также отметить, что окраска минералов рассмотренных классов во многих случаях имеет сложную природу вследствие хромофорного действия других (видообразующих и примесных) ионов (Cu^{2+} , Fe^{3+}) или комплексов (CrO_4^{3-} , UO_2^{2+}), характеризующихся иными типами оптических спектров.

Ванадаты со сложными радикалами

В отличие от ортованадатов, кристаллохимическая индивидуальность и спектроскопические свойства которых определяются изолированными тетраэдрическими комплексами VO_4^{3-} , в подавляющем большинстве природных минералов из класса ванадатов пятивалентный ванадий образует низкосимметричные полиэдры с КЧ = 5 или КЧ = 6: тетрагональные пирамиды VO_5 , тригональные дипирамиды VO_5 и искаженные октаэдры VO_6 . Ванадиевые полиэдры объединены в сложные радикальные группировки, определяющие мотивы ванадатов. По имеющимся данным [248, 361, 462, 648], в структурах природных ванадатов установлены следующие типы ванадиевых радикалов: ортоцепочки из V-октаэдров состава $[\text{VO}_4]_3^{3n}$, цепочки из дипирамидальных звеньев $[\text{VO}_3]_n$ и сочетание метацепочек состава $[\text{V}_6\text{O}_{16}]_n^{2n}$ радикалов $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ и $[\text{V}_2\text{O}_8]$. Таким образом, спектроскопические свойства большинства природных ванадатов определяются в общем случае существованием сложных ассоциаций V-полиэдров, которые в спектроскопическом отношении не могут быть сопоставлены с изолированными V-полиэдрами в кристаллах [245], стеклах [71] и растворах [123].

Как указывалось выше, V-полиэдры значительно искажены: в координационных полиэдрах VO_5 и VO_6 одно из расстояний V—O заметно короче других. При группировке таких полиэдров в радикалы этот прочно связанный атом кислорода часто остается свободным, образуя группировку VO (VO^{2+}), называемую ванадилем, т. е. часть V^{5+} может переходить в четырехвалентную форму, что оказывает определенное влияние на спектроскопические свойства ванадатов.

ческие расчеты [406, 506] показали, что спектроскопические свойства октаэдрических комплексов переходных элементов с высшей положительной валентностью (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} и т. д.) определяются межзонными электронными взаимодействиями. Согласно положениям зонной теории, заполненные p -орбитали кислорода составляют валентную (заполненную) зону; зона проводимости сложена в различной степени гибридизированными d -орбиталями металла. Оптические переходы осуществляются как межзонные переходы $2p \rightarrow 3d$.

В соединениях сложного состава (многокомпонентных системах) зонные структуры отличаются сложным строением и состоят в общем случае из более или менее гибридизированных зонных уровней (зон), характеризующих отдельные компоненты системы. В качестве такого примера можно рассмотреть титанат стронция (SrTiO_3), зонная структура которого неоднократно обсуждалась [406].

На рис. 46 показано взаимодействие орбиталей атома Ti^{4+} ($4s$) с орбиталями кислорода ($3p^6$) вдоль вектора $\Gamma - X$ Бриллюэновской зоны с симметрией O_h (SrTiO_3) [506]. В центральной точке зоны Бриллюэна Γ ($k = 0$) d -орбитали титана и p -орбитали кислорода не смешиваются и только слабо расщеплены кристаллическим полем. При $k \neq 0$ d -орбитали Ti^{4+} и p -орбитали O^{2-} образуют гибридные орбитали ($pd\sigma$) с небольшой примесью ($pd\pi$)-состояний, т. е. в основном являются разрыхляющими σ -орбиталями. Орбитали кислорода при $k \neq 0$ в свою очередь расщеплены аксиальным кристаллическим полем на гибридные состояния ($pp\sigma$) и ($pp\pi$), образующие связывающие π -орбитали.

Оптический переход осуществляется со связывающих π -орбиталей на разрыхляющие σ -орбитали и соответствует по энергии ширине запрещенной зоны.

Зонная структура титанатов была впоследствии распространена на сегнетоэлектрики, в которых титан замещается другим переходным металлом [466, 467]. Это послужило основанием для аналогичной интерпретации зонной структуры пятиокси ванадия (V_2O_5), как и TiO_2 , являющейся изолятором.

В кристаллической структуре V_2O_5 атомы V окружены пятью атомами кислорода в виде сильно искаженной пирамиды. Такие пирамиды через общие ребра связаны в цепочки по оси c , которые в свою очередь образуют слои — гофрированные сетки [401]. Таким образом, структурный мотив пятиокси ванадия (по типу координации V^{5+} и способу сочленения V -полиэдров) близок к ассоциации V -полиэдров в ванадатах, что позволяет предположить схожесть их зонных структур и соответственно спектроскопических свойств.

В более общем случае, когда зонная структура соединения вследствие его сложного состава или низкой симметрии решетки не может быть рассчитана, оптическое поглощение связывается с электронным переходом от кислорода к иону металла [421] или как переход с переносом заряда типа $L \rightarrow M$. Такая интерпретация представляет

ся единственно возможной в случае примесных V-полиэдров, когда V^{5+} изоморфно входит в решетки других соединений. В частности, полоса поглощения $\sim 19\,000\text{ см}^{-1}$ в оптическом спектре ZrO_2-V была интерпретирована как переход с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ [572].

На основании изложенного можно заключить, что интенсивная полоса поглощения с максимумом $\sim 19\,000\text{—}20\,000\text{ см}^{-1}$ в оптических спектрах пухерита, хаммерита, паскоита, хьюэттита и метахьюэттита связана с поглощением ванадиевых радикалов и обусловлена электронными переходами с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$. Такие переходы, как было рассмотрено выше, осуществляются со π -связывающих орбиталей кислорода на σ (π)-гибридизированные орбитали ванадия.

§ 4. Полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ как причина окраски и плеохроизма железосодержащих минералов

Характерные синие (зеленовато-синие) тона окраски и плеохроизма многих минералов, содержащих одновременно двух- и трехвалентное железо, вызывали постоянный интерес исследователей и даже были выделены в особую группу [16]. Своеобразную природу такой окраски отмечал А. Е. Ферсман [307], приводя в качестве примера «болотные руды» (частично окисленный вивинанит).

На основании первых исследований оптических спектров поглощения синих железосодержащих минералов [115, 205, 259, 331, 332, 518] было высказано предположение, что плеохроизм в них связан с избирательным поглощением различных ионов (Fe^{2+} или Fe^{3+}), обусловленным их положением в структуре и ориентацией вектора поляризованного света. Однако уже в 1949 г. В. С. Соболев [292], обобщив имеющиеся к тому времени экспериментальные данные, пришел к выводу, что синий цвет не является результатом механического наложения полос поглощения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а возникает в случае особого положения этих ионов в структуре минерала. Он же подчеркнул важную роль гидроксильных групп как катализаторов синей окраски.

Дальнейшие наблюдения над окраской неорганических комплексов железа, содержащих ионы с переменной валентностью, позволили понять и теоретически обосновать процесс оптического поглощения, связанный с электронным взаимодействием (переносом заряда) между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} [561, 615, 657, 664].

Понадобилось целое десятилетие (если не учитывать работу Ж. Мартине и А. Мартине [561] об окраске кордиерита), чтобы взгляды на связь синей окраски железосодержащих минералов с процессами переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ стали общепризнанными. Только с середины 60-х годов появилась серия работ в основном

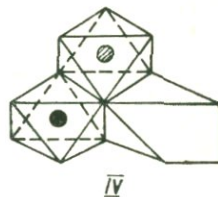
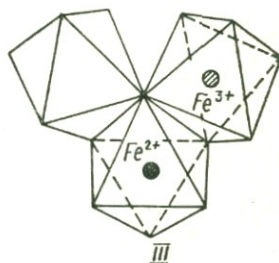
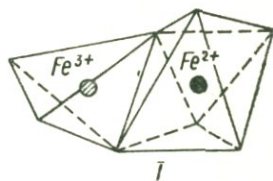
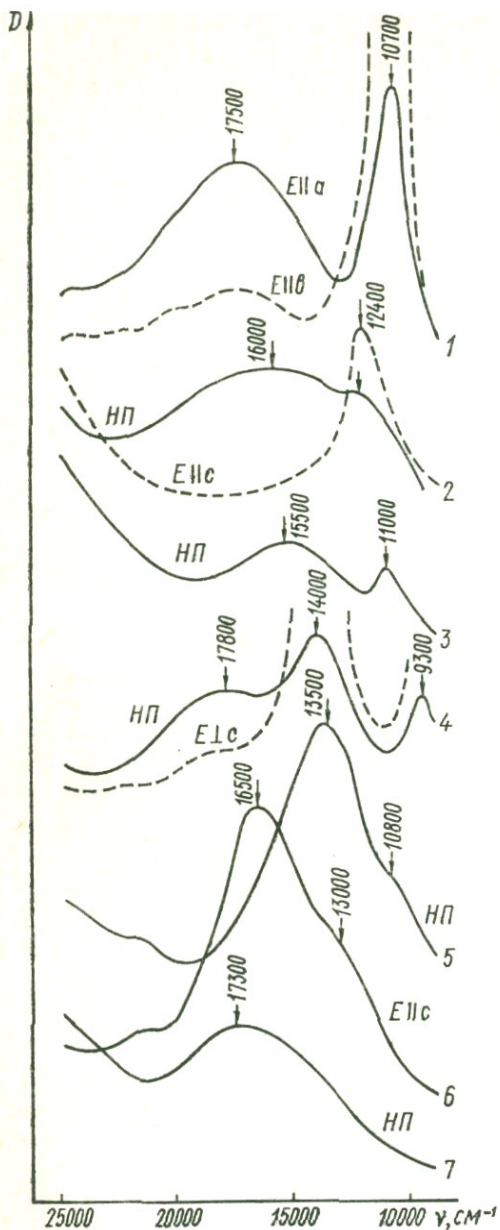


Рис. 47. Спектры поглощения «синих» железосодержащих минералов: I — фиолетовый кордиерит, 2 — синий берилл (аквамарин), 3 — сапфирин, 4 — индиголит (синий турмалин), 5 — зеленовато-голубой грандидьерит, 6 — синий кианит, 7 — голубой диопсид; мотивы сочленения Fe-полиэдров в структурах: I — кордиерита, II — сапфирина, III — турмалина, IV — диопсида.

исследователей канадской школы физики минералов, где убедительно обоснована связь синей окраски и характерных тонов плеохроизма некоторых железосодержащих минералов с возникновением полос переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ [148, 198, 240, 442, 449, 451, 452, 457, 458, 530, 538, 558, 653].

Нами также были получены оптические спектры поглощения синих, голубых и голубовато-зеленых железосодержащих минералов, которые с некоторыми дополнениями из литературных источников приведены на рис. 47—50.

Для всех рассмотренных спектров характерна интенсивная дихроичная полоса поглощения в области $17\ 000\text{—}13\ 000\text{ см}^{-1}$, обуславливающая максимум пропускания в синей или сине-зеленой области спектра и соответственно окраску минералов. Именно дихроизм этой полосы позволяет уверенно связывать ее с процессами электронного взаимодействия между разнозарядными ионами железа, проявляющегося при определенном их положении в структуре минералов.

Рассмотрим прежде всего структурное положение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в кристаллических решетках синих железосодержащих минералов. На рис. 47—50 показаны мотивы сочленения Fe-полиэдров в структурах некоторых минералов, обладающих синей окраской. Как было установлено многочисленными исследованиями, полоса переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ возникает лишь в том случае, если полиэдры Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют не менее двух общих лигандов (атомов кислорода), т. е. сочленяются ребрами или гранями. В кордиерите, например, Fe^{2+} -октаэдры сочленяются ребрами с Fe^{3+} -тетраэдрами; в сапфирине, турмалине, диопсиде, щелочных амфиболах, слоистых силикатах и некоторых фосфатах Fe^{2+} - и Fe^{3+} -октаэдры соединены по ребру, а в лазулите имеют общие грани.

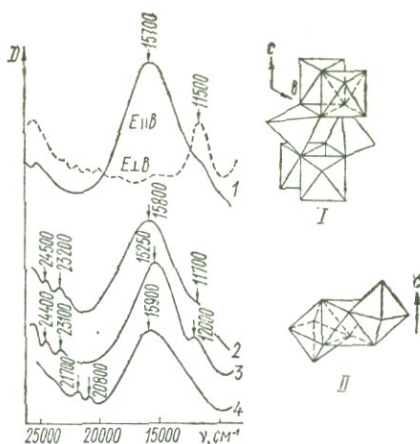
При таком сочленении полиэдров становится возможным перекрывание d -орбиталей соседних ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В случае октаэдрической координации обоих ионов перекрываются t_{2g} -орбитали (d_{xy}), при сочленении октаэдров и тетраэдров перекрываются соответственно орбитали t_{2g} и e_g [рис. 51, а, б].

При совпадении вектора поляризованного света, падающего на кристалл, с направлением перекрывания d -орбиталей разнозарядных ионов Fe происходит оптическое возбуждение электронов и переход их на разрыхляющие орбитали акцепторного иона Fe^{3+} , что сопровождается возникновением в оптическом спектре интенсивной полосы поглощения (см. рис. 47—50).

Теория процесса переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ детально рассмотрена в работах Дж. Аллена и Н. Хаша [351, 489], М. Робина [615], Д. Робинса и Р. Стренса [616], М. Таунсенда [652]. На рис. 51 приведена энергетическая схема молекулярных орбиталей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (орбитали десяти ионов O^{2-} не показаны). В качестве донор-

Рис. 50. Спектры поглощения синих фосфатов железа:

1 — вивианит, 2 — керчинит, 3 — лазулит (скорцалит), 4 — симплезит; мотивы сочленения F -поллюэдров в структурах: I — вивианит, II — лазулит.



ного иона выступает ион Fe^{2+} , основное состояние которого отвечает симметрии $3d_{xy}$. Орбитали A_1^* ($t_{2g}d_{xy}$ -орбитали, относящиеся к типу σ) симметричны относительно оси второго порядка, совпадающей с направлением $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. В результате этого переход (1) разрешен для направления $\epsilon \parallel (M_1 - M_2)$.

С ним можно связать наблюдаемую в оптических спектрах «синих» минералов интенсивную полосу поглощения в области 17 000—13 000 cm^{-1} .

Запрещенный переход $t_{2g} \rightarrow e_g$ (2) не наблюдался в силикатах, но в одной из последних работ [351] слабая полоса поглощения

($\nu = 24\,000\,cm^{-1}$) в частично окисленном вивианите была объяснена этим переходом. Возможно, с ним связаны слабые полосы поглощения в кордиерите ($\nu = 19\,250\,cm^{-1}$) и в родусите ($\nu = 20\,750\,cm^{-1}$). М. Робин [615] вычислил степень делокализации между донорным $Fe^{2+}(t_{2g})^6\,^1A$ основным состоянием и акцепторным $Fe^{3+}(t_{2g}^3e_g^2)\,^6A$ возбужденным состоянием из экспериментально определяемой величины силы осциллятора в кристалле берлинской лазури (кубическая симметрия). Он связывает сильную полосу при $\nu = 14\,000\,cm^{-1}$ с переходом $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$, а более слабую полосу при $\nu = 24\,000\,cm^{-1}$ — с переходом $t_{2g} \rightarrow e_g$. Остальные переходы характеризуются более высокими энергиями, и соответствующие им полосы располагаются в ультрафиолетовой области

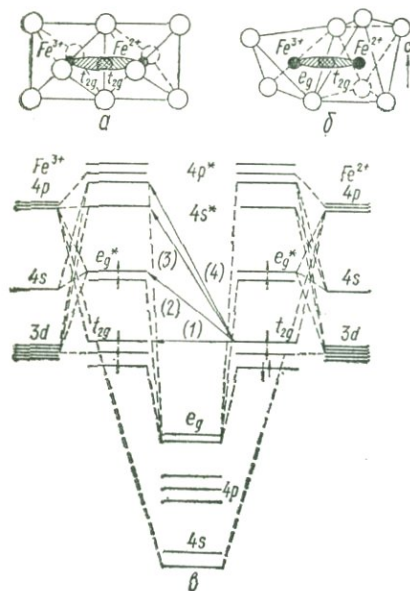
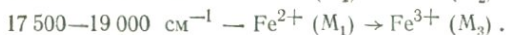


Рис. 51. Схемы перекрывания орбиталей Fe^{2+} и Fe^{3+} :

а — в вивианите, б — в кордиерите [449]; в — схема молекулярных орбиталей для спаренных по ребру октаэдрических комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} [652].

спектра, не оказывая заметного влияния на окраску железосодержащих минералов.

В оптических спектрах минералов, в структурах которых ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут занимать несколько неэквивалентных положений, иногда фиксируются полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (рис. 48). В частности, в структурах щелочных амфиболов (например, глаукофана) имеются четыре октаэдрические позиции, из которых M_1 и M_3 заняты преимущественно ионами Fe^{2+} ; M_2 — ионами Fe^{3+} ; M_4 — ионами щелочных металлов [600]. Две полосы переноса заряда различной интенсивности связываются с электронным взаимодействием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся в разных структурных позициях [452], а именно:



Различия в энергии полос переноса заряда обусловлены различиями в координационных сферах позиций M_1 , M_2 и M_3 , которые не эквивалентны химически и геометрически, и зависят в основном от межатомных расстояний $M_1 - M_2$ и $M_1 - M_3$. Две полосы переноса заряда наблюдаются в оптических спектрах холмквистита, рибекита, гастингсита, арфведсонита и других «синих» щелочных амфиболов (см. рис. 48). В некоторой степени дискуссионным остается вопрос о причинах возникновения полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в оптических спектрах голубых разновидностей берилла — аквамаринов: в структуре берилла Al-октаэдры, в которые могут изоморфно входить ионы железа, изолированы друг от друга. Д. Вуд и К. Нассау [674] на основании изучения ИК-спектров разноокрашенных бериллов пришли к выводу о наличии в структурных каналах гидратных комплексов железа, ионы которых при энергетических воздействиях могут менять свою валентность. Следует, очевидно, полагать, что электронное взаимодействие $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в бериллах, вызывающее появление полосы переноса заряда $\sim 16\,000 \text{ см}^{-1}$ и голубую окраску аквамаринов, происходит между ионами Fe^{2+} в Al-октаэдрах и комплексами Fe^{3+} , располагающимися в структурных каналах. Подобное предположение хорошо объясняет изменение окраски бериллов при нагревании от желтой и зеленой до голубой.

Как отмечалось выше, дихроизм полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ вызывает характерный (в зеленовато-синих тонах) плеохроизм многих железосодержащих силикатов. В этой связи мы провели дополнительные исследования причин, обуславливающих прямую или обратную схему абсорбции слоистых силикатов.

В § 2 настоящей главы было показано, что обратная схема абсорбции феррифлогопитов связана с дихроизмом полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Следует, однако, подчеркнуть, что не меньшую роль в осуществлении той или иной схемы абсорбции играет

полоса переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В частности, в оптическом спектре феррифлогопита полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ нет, что обуславливает положение максимума пропускания в красной области спектра.

Сравнительное изучение мессбауэровских спектров флогопитов с прямой и обратной схемами абсорбции позволило установить, что в первых ионы Fe^{2+} находятся в цис- и транс-октаэдрах, а во вторых — только в цис-октаэдрах. Поэтому можно полагать, что перенос заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ возникает в слоистых силикатах только в том случае, когда ионы Fe^{2+} входят в транс-октаэдрические позиции; и что он обусловлен характерным симметричным расположением ОН-групп в этих позициях.

Рассмотрим участие ОН-групп в процессе переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ минералов железа. Роль ОН-групп в решетке вивианита сводится прежде всего к компенсации валентностей при частичном окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} . Слабые связи $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, которыми удерживаются слои в структуре вивианита, довольно легко разрываются даже при незначительных деформациях кристалла вдоль плоскости (010), способствуя окислению ионов железа, непосредственно примыкающих к плоскости разрыва связей. Заметим, что в ненарушенных кристаллах вивианита плеохроизм вообще не наблюдается. С другой стороны, участие ОН-групп в составе лигандов несомненно должно оказывать влияние на локальную симметрию Fe-полиэдров и соответственно положение (поляризацию) орбиталей ионов железа, способствуя, очевидно, их взаимодействию и гибридизации.

В структуре вивианита ОН-группы могут располагаться в плоскости (010), т. е. на противоположных вершинах спаренных по ребру $\text{O}-\text{O}$ Fe-октаэдров. Обладая отрицательным зарядом, ОН-группы как бы отталкивают d -электроны, находящиеся на d_{xy} -орбиталях иона Fe^{3+} , в результате чего эти орбитали поляризуются в направлении ребра $\text{O}-\text{O}$ и могут эффективно перекрываться с аналогичными орбиталями иона Fe^{2+} . Подобная ситуация возникает и при окислении изоструктурного арсената железа — симплезита.

Необходимо подчеркнуть, что синяя окраска вивианита и керченита связана с начальной стадией окисления этих минералов, когда только незначительная часть молекул воды замещается гидроксильными группами [85, 251, 330, 348]. Дальнейшее окисление (полный переход $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}$ или $\text{OH} \rightarrow \text{O}$) приводит к существенному изменению спектроскопических параметров комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре вивианита, при которых процесс переноса заряда невозможен. В этом случае окраска в различной степени окисленных вивианитов (керченитов) определяется хромоформными свойствами Fe^{2+} (зеленая — γ -керченит) или Fe^{3+} (бурая и коричневая — оксикерченит).

В лазулите ОН-группы наряду с ионами кислорода составляют координационное окружение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Изоморфизм $\text{Fe}^{2+} \rightarrow$

$\rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ является изовалентным, т. е. происходит без нарушения электронной нейтральности соединения, в связи с чем роль ОН-групп как компенсаторов исключается. Поэтому в данном случае участие ОН-групп в возникновении полосы переноса заряда сводится к определенному их влиянию на симметрию Fe-комплексов, определяющую характер и степень взаимодействия орбиталей

ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся соответственно в Mg- и Al-октаэдрах.

Было бы ошибочным считать, что процессы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ описываются какими-то строго определенными схемами, равно как и невозможно отрицать широкое распространение этих процессов в природных минералах. Как показывает история изучения окраски, ее связь с процессами переноса заряда зачастую улавливалась чисто интуитивно, исходя только из общего анализа оптических свойств (например, плеохроизма) и кристаллохимических особенностей минералов. В дальнейшем такие выводы находили, как правило, экспериментальное подтверждение.

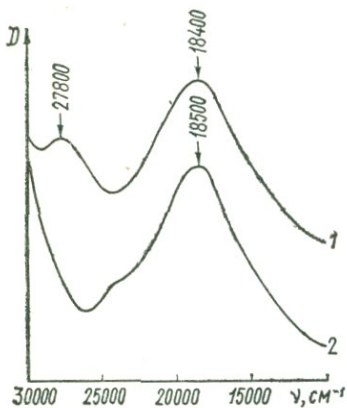


Рис. 52. Спектры поглощения аметиста (1) и фиолетового сапфира (2).

В этой связи уместно было бы рассмотреть и некоторые «сомнительные» случаи, которые, однако, хорошо согласуются с общими представлениями о причинах, вызывающих перенос заряда.

Одним из таких случаев является окраска аметиста, которая, несмотря на ее казалось бы безусловно радиационную природу, до сих пор однозначно не интерпретирована [297, 324, 367, 429, 490] (рис. 52).

Все эмпирические данные, полученные в разное время, разными исследователями и самыми разнообразными, в том числе и новейшими, методами однозначно указывают на связь окраски аметиста с ионами железа. Это и есть парадокс, приводящий к замкнутому кругу идей и логических подходов к решению задачи. Действительно, с одной стороны, ионы Fe^{2+} или Fe^{3+} сами по себе и в любой возможной для кварца структурной позиции такой окраски вызвать не могут. С другой стороны, центры окраски в аметисте все же разрушаются при нагревании до 400—500° С и частично восстанавливаются при облучении, т. е. образуются электронно-дырочные центры окраски, каким-то образом связанные с примесными ионами железа (или даже обусловленные ими). Уже одно то обстоятельство, что окраска аметиста имеет в сущности радиационную природу, не позволяло в силу традиции сопоставить ее с другими типами оптического поглощения.

И только в 1974 г. А. Қоэн и Ф. Хессен [420] впервые сделали по-

пытку рассмотреть все возможные варианты валентных состояний (и превращений) ионов железа в структуре кварца и объяснить особенности окраски аметиста. Не останавливаясь на многочисленных наблюдениях, приведенных этими авторами, подчеркнем основной вывод работы: окраска аметиста обусловлена процессами электронного взаимодействия между разнозарядными ионами железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), занимающими различные позиции в структуре кварца (тетраэдрические и междуузельные). Представляется вполне вероятным, что междуузельные ионы Fe_i^{3+} , обуславливающие, в частности, окраску некоторых цитринов, при радиационном воздействии могут служить эффективными центрами захвата ($\text{Fe}_i^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}_i^{2+}$). Наличие же ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях структуры кварца однозначно доказывается методом ЭПР. Таким образом, в аметисте возникают условия для образования разнозарядных ионов (пар) — Fe^{2+} и Fe^{3+} , перенос заряда между которыми обуславливает характерную окраску аметиста (полосу поглощения ~ 540 нм, $\sim 18\,200$ см^{-1}).

Не лишним будет вспомнить, что фиолетовая окраска кордиерита (полоса поглощения $\sim 17\,500$ см^{-1}) также обусловлена электронным взаимодействием октаэдрических ионов Fe^{2+} и тетраэдрических ионов Fe^{3+} (рис. 47). Подобная ситуация, возможно, имеет место и в некоторых редких фиолетовых и синих разновидностях сфалерита (см. рис. 52). Автор на своем опыте убедился в силе традиционных представлений и кажущейся универсальности однажды разработанных схем, связав эту окраску с ассоциативными центрами Cu^+ — Ga^{3+} [84]. Тем не менее, фиолетовая и синяя окраски сфалерита (полосы поглощения $\sim 18\,500$ см^{-1}) находят убедительное объяснение и с позиций переноса заряда типа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($\text{Fe}_i^{2+} \rightarrow \text{Fe}_i^{3+}$). Свообразные условия образования фиолетовых и синих сфалеритов (низкотемпературные, что характерно и для аметистов), могли способствовать валентным превращениям и определенной ассоциации разнозарядных ионов железа в структуре ZnS . В связи со сказанным выше, автору хотелось бы вновь привлечь внимание минералогов к роли железа в окраске амазонитов, которая, скорее всего, имеет сложную природу (см. гл. VI). Наряду с ионами Pb^+ определенное участие в ее возникновении принимают, вероятно, и разнозарядные ионы железа, корреляция окраски с которыми уже давно отмечалась некоторыми исследователями [145].

§ 5. Полосы переноса заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$

Исследование оптических спектров многих титансодержащих минералов, особенно титано-силикатов, позволило установить, что их окраска (от бурой до коричневатой-красной) обусловлена интенсивным

поглощением в коротковолновой области. Такое поглощение характерно для полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, вследствие чего окраска многих титансодержащих минералов — ловчоррита, батисита, щербаковита, нептунита, куплетскита, астрофиллита и др. — объяснялась совместным влиянием ионов Ti^{3+} и Fe^{3+} при ведущей роли последнего [217].

С применением поляризационной техники и при детальном рассмотрении структурно-химических особенностей титансодержащих минералов [447, 549, 552] стало очевидным, что окраска и плеохроизм многих их представителей обусловлены совершенно определенной дихроичной полосой поглощения в области $20\ 000$ — $24\ 000\text{ см}^{-1}$, сила осциллятора и поляризационные свойства которой соответствуют полосам переноса заряда. Относительно низкое содержание железа (особенно Fe^{2+}) в изученных минералах, большая энергия оптического перехода позволили предположить, что процессы переноса заряда возникают между разнозарядными ионами титана — Ti^{3+} и Ti^{4+} , занимающими определенные позиции в структурах. Перенос заряда $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ был ранее установлен для некоторых хлоридных комплексов титана, содержащих разнозарядные ионы [499].

На рис. 53 приведены оптические спектры поглощения титансодержащих минералов, окраска и плеохроизм которых обусловлены полосой переноса заряда $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$. Рассмотрим в качестве примера оптический спектр плеохроирующего образца андалузита из Бразилии, детально описанный в работе Дж. Фей и Д. Харриса

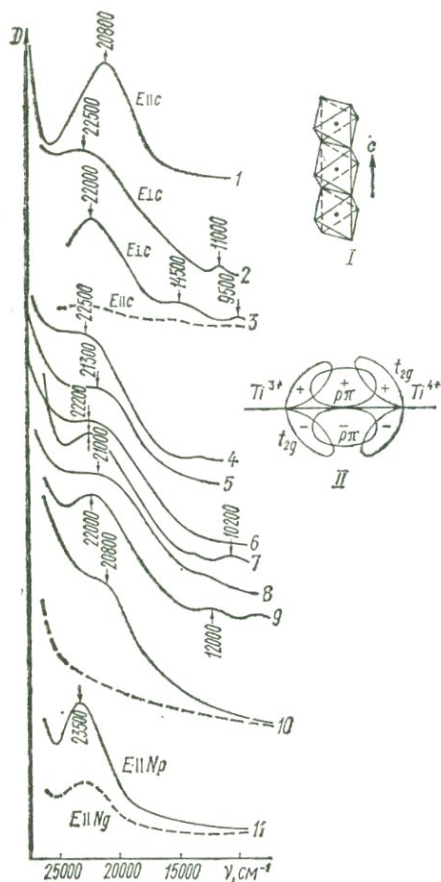


Рис. 53. Спектры поглощения минералов, окраска которых обусловлена полосой переноса заряда $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$:

1 — андалузит [447], 2 — астрофиллит, 3 — дравит, 4 — тинаксит, 5 — рамзаит, 6 — лампрофиллит, 7 — лабунцовит, 8 — эвоклит, 9 — клинтоит [549], 10 — титанит, 11 — клиногумит; I — мотив сочленения Al (Ti) — октаэдров в структуре андалузита; II — характер перекрытия t_{2g} -орбиталей ионов Ti^{3+} и Ti^{4+} с рл-орбиталями кислорода в комплексах $Ti - O - Ti$ [549].

титансодержащих минералов, окраска и плеохроизм которых обусловлены полосой переноса заряда $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$. Рассмотрим в качестве примера оптический спектр плеохроирующего образца андалузита из Бразилии, детально описанный в работе Дж. Фей и Д. Харриса

[447]. В спектре, поляризованном параллельно оси c , наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения $\sim 20\,800\text{ см}^{-1}$, обуславливающая красновато-коричневую окраску кристалла в этой ориентировке. В структуре андалузита $\text{Al}[\text{SiO}_4]\text{O}$ в направлении оси c расположены колонки сочлененных ребрами Al-октаэдров, в которые могут изоморфно входить ионы титана. Характер сочленения октаэдров способствует частичному перекрыванию t_{2g} -орбиталей ионов Ti и возможности электронного обмена между ними. В качестве донора выступает ион Ti^{3+} , имеющий один d -электрон, который при оптическом возбуждении (при $\varepsilon \parallel c$) может переходить на полностью свободные d -орбитали иона Ti^{4+} , вызывая появление в оптическом спектре полосы переноса заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Аналогичный процесс имеет место в оранжево-коричневых титаносодержащих турмалинах — дравихах — с той лишь разницей, что полоса переноса заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ($\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$) проявляется при ориентации вектора поляризованного света ($\varepsilon \perp c$) в соответствии с положением спаренных октаэдров относительно оси c кристалла.

В титансодержащем коричневом клиногумите, структура которого описана В. Кокманом и Дж. Раклиджем [517], ионы титана концентрируются в октаэдрических позициях M_3 ($M-\text{O}_4[\text{OH}]_2$) сочленяющихся по ребру $(\text{OH}-\text{O})_2$. Подобная ситуация благоприятствует переносу заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, что и наблюдается в оптическом спектре изученного нами клиногумита с Памира (рис. 53, 4).

В некоторых случаях перенос электронов от Ti^{3+} к Ti^{4+} может происходить через орбитали связывающего их кислорода, что имеет место в черных высокотитанистых андрадитах [580], астрофиллите [549] и, вероятно, в других титано-силикатах. Подобный процесс можно рассматривать как перенос заряда в комплексах $\text{Ti}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+}$.

В заключение следует упомянуть образцы красновато-коричневых плеохроизирующих титанитов (сфенов), окраска и плеохроизм которых обусловлены, скорее всего, также полосой переноса заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Вполне возможно, что часть ионов Ti^{4+} , являющегося видообразующим элементом титанитов, в определенных генетических условиях восстанавливается до трехвалентного состояния, способствуя возникновению процессов переноса заряда.

§ 6. Другие полосы переноса заряда в оптических спектрах минералов

Переносы заряда между ионами переменной валентности

Кроме рассмотренных переносов заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ в природных минералах осуществляются менее распространенные переносы между другими ионами — $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$, $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$, $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$.

Перенос заряда $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ известен из химии соединений свинца со смешанной валентностью катионов. Полосу поглощения $\sim 21\,000\text{ см}^{-1}$, наблюдаемую в оптических спектрах таких соединений, Дж. Аллен [426] объяснил «смешанно-валентными переходами».

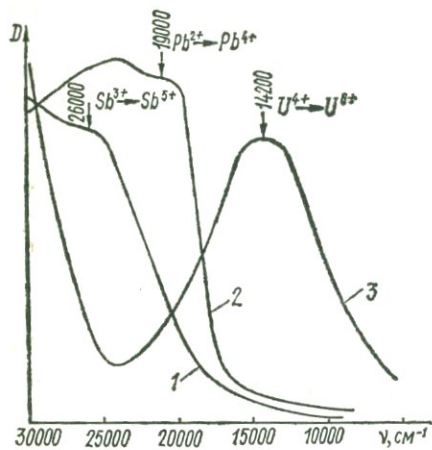


Рис. 54. Спектры поглощения минералов, содержащих ионы с переменной валентностью:
1 — серпантинит, 2 — сурик, 3 — моурит.

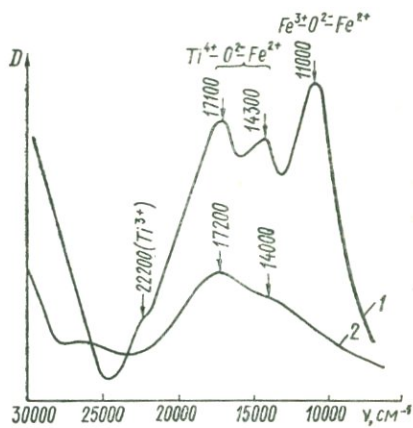


Рис. 55. Спектры поглощения сапфиров:
1 — природный сапфир из Бирмы, 2 — синтетический корунд, содержащий железо и титан [52].

ми». Среди природных минералов полоса переноса заряда $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ наблюдается в оптическом спектре сурика Pb_3O_4 (рис. 54), обуславливая его характерный ярко-красный цвет.

Перенос заряда $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$, установленный в некоторых смешанно-валентных соединениях сурьмы [358], имеет место в природном окисле сурьмы — серпантините $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$, желтая окраска которого связана с полосой переноса заряда $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ ($\sim 26\,000\text{ см}^{-1}$). Подобный процесс, по данным Л. Эткинса и П. Дзя [358], можно описать как переход одного из валентных s -электронов Sb^{3+} на пустые s -орбитали ионов Sb^{5+} : $(5s_A^2) (5s_B^0) \rightarrow (5s_A^1) (5s_B^1)$ или $Sb_A^{3+} + Sb_B^{5+} \rightarrow Sb_A^{4+} + Sb_B^{4+}$.

Полоса переноса заряда $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ ($\sim 14\,200\text{ см}^{-1}$) обуславливает, по нашему мнению, интенсивную фиолетово-синюю окраску моурита $UO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 5H_2O$ (?), которую некоторые исследователи [284] объясняют наличием пентавалентного молибдена. Последнему предположению противоречит возникновение фиолетовой окраски в некоторых окислах урана, не содержащих даже следов молибдена. Отметим характерную фиолетовую окраску янтинита ($UO_2 \cdot 5UO_3 \cdot 10H_2O$), обладающего к тому же сильным плеохроизмом, а также фиолетовую окраску некоторых синтетических окислов

урана, описанных в [207, 294]. И янтинит, и синтетические окислы содержат одновременно четырех- и шестивалентный уран в соотношении, вероятно, благоприятствующем возникновению процесса переноса заряда $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$. Возможно, что в моурите, химический состав которого детально не изучен, часть урана при окислении переходит в четырехвалентную форму. С другой стороны, в оптическом спектре моурита не наблюдаются полосы поглощения U^{4+} или U^{6+} , что особенно характерно для соединений, в которых осуществляется перенос заряда между ионами с переменной валентностью. Заметим также, что соединения четырехвалентного урана обычно окрашены в зеленый цвет и никогда не имеют фиолетовой или синей окраски.

Рассмотренные примеры не исчерпывают возможных вариантов переноса заряда в природных минералах. Не исключено, что такие процессы ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$) определяют черную окраску сложных окислов марганца — гаусманита $MnMn_2O_4$, псиломелана $(Ba, Mn)_3 \cdot (O, OH)_6 Mn_6O_{16}$, вудраффита $(Zn, Mn)_2 Mn_5O_{13} \cdot 4H_2O$ и др., в состав которых марганец входит в двух- и четырехвалентной форме.

Переменная валентность ионов ванадия характерна для некоторых сложных окислов и ванадатов; перенос заряда $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ может определенным образом влиять на их окраску.

Перенос заряда между ионами различных металлов

Такой тип переноса вообще представляет собой довольно редкое явление. Недавно [459] в оптических спектрах некоторых перовскитоподобных соединений были установлены полосы переноса заряда $Mn^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ и $Mn^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$. Более известен перенос заряда $Ti^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, возникающий в ионных кристаллах при одновременном изоморфном вхождении в их структуры атомов титана и железа. Так, в частности, была имитирована голубая окраска синтетических сапфиров, обусловленная полосами поглощения $\sim 17\,200$ и $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$ [107, 567]. В дальнейшем [457, 458] эти полосы были связаны с образованием пар $Ti^{3+} - Fe^{3+}$, в которых при оптическом возбуждении возникает перенос заряда $Ti^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ ($Ti^{4+} - O^{2-} - Fe^{2+}$).

На рис. 55 приведены оптические спектры поглощения природного темно-синего сапфира из Бирмы и синтетического бледно-голубого корунда, содержащего железо и титан. Различная интенсивность (густота и насыщенность) окраски этих двух кристаллов связана в первую очередь с различной концентрацией пар $Ti^{3+} - Fe^{3+}$, образование которых в природных образцах явилось следствием длительной и сложной генетической истории. Кроме того, в спектре природного сапфира наблюдаются интенсивная полоса пе-

переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($11\,000\text{ см}^{-1}$) и полоса $d-d$ -переходов в ионах Ti^{3+} ($\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$), обуславливающие более глубокую синюю окраску драгоценного минерала.

Дж. Фэй [446] полагает, что переходы с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ принимают участие в оптическом поглощении турмалинов, обуславливая, в частности, полосу поглощения $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах коричневых драгитов и черных шерлов.

Возможно, что в минералах такая схема переноса заряда осуществима, хотя наши исследования оптических спектров титан- и железосодержащих драгитов и особенно клиногумитов не подтверждают это предположение.

В частности, интенсивная дихроичная полоса поглощения 23500 см^{-1} наиболее отчетливо проявляется в спектрах практически безжелезистых образцов оранжевых клиногумитов, отличающихся, однако, повышенным содержанием титана (полоса переноса заряда $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$).

В спектрах высокожелезистых темно-красных титанклиногумитов эта полоса почти не поляризована и имеет «заимствованную» от полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($> 25\,000\text{ см}^{-1}$) интенсивность. В последнем случае, как было показано на примерах некоторых Fe^{2+} -содержащих минералов [454], роль титана («Ti-эффект») сводится к резкому увеличению интенсивности полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, не оказывающей, как правило, существенного влияния на окраску железосодержащих минералов. Вероятно, что здесь межионное взаимодействие с переносом заряда осуществляется в сложных комплексах типа $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+}$.

Спектры кристаллического поля

§ 1. Спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным титаном

В предыдущей главе отмечалось, что трехвалентный титан в подавляющем большинстве титансодержащих минералов участвует в образовании сложных комплексов типа $Ti^{3+}-O^{2-}-Ti^{4+}$, оптическое поглощение которых связано с процессами переноса заряда. Окраска, обусловленная собственно ионами Ti^{3+} , как в солях и растворах [377, 435, 504, 505, 591], стеклах [62], а также в некоторых синтетических минералах [59, 154], в природе довольно редкое явление. Это связано прежде всего с совместным нахождением ионов титана и железа, имеющих общую геохимическую историю. Круг минералов, окрашенных собственно трехвалентным титаном, представлен немногими минеральными видами, часть которых—типичные носители такой окраски (бенитоит, дюмортьерит), а большинство — редкие разновидности распространенных (и даже породообразующих) минералов (сиреневый титанавгит, розовый титанит, розовый титанандрадит и др.).

Впервые спектры поглощения природных титансодержащих минералов были получены Б. В. Чесноковым [321, 322], связывающим окраску фиолетового рутила, синего анатаза и коричневого титанавгита с ионами Ti^{3+} . В последние годы полосы поглощения Ti^{3+} были обнаружены в оптических спектрах бенитоита [26], кианита [666] и титанандрадита [557].

На рис. 56 приводятся оптические спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным титаном, которые четко разделяются на голубые (синие) и розовые (розовато-сиреневые). В оптических спектрах голубых титансодержащих минералов наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в красной области, положение которого меняется в небольших пределах: $15\ 100-16\ 700\text{ см}^{-1}$. Длинноволновой край этой полосы обычно асимметричен или усложнен слабыми дополнительными полосами поглощения $\sim 12\ 000-13\ 000\text{ см}^{-1}$. Спектры розовых минералов титана характеризуются также одной полосой поглощения с максимумом $\sim 20\ 000\text{ см}^{-1}$, т. е. значительно сдвинутой по сравнению с

полосами поглощения голубых минералов в коротковолновую область спектра.

В этой связи представляет интерес выяснение причин двуцветности титановых минералов. Очевидно, что для решения этого вопроса нужно сопоставить структурные и спектроскопические параметры комплексов Ti^{3+} в голубых и розовых минералах. Трехвалентный титан имеет электронную конфигурацию $3d^1 : (t_{2g})^1$. Основным состоянием свободного иона является пятикратно вырожденный терм 2D , который, в зависимости от симметрии и силы кристаллического поля, расщепляется на несколько энергетических уровней. Схема расщепления энергетических уровней иона Ti^{3+} показана на рис. 57. К. Йоргенсен [499] в работе, посвященной исследованию спектров поглощения одноэлектронных комплексов переходных металлов, в том числе и Ti^{3+} , показал, что в таких комплек-

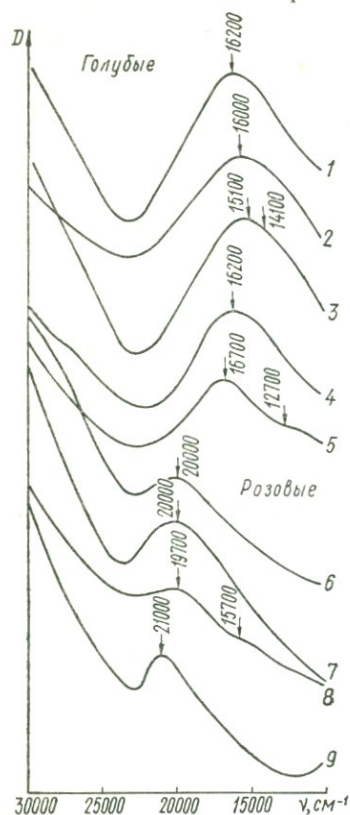


Рис. 56. Спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным титаном:

1 — рутил, 2 — анатаз, 3 — бенитоит, 4 — дюмортьерит, 5 — диаспор, 6 — титанит, 7 — титанандрадит, 8 — корунд, 9 — титанфассаит.

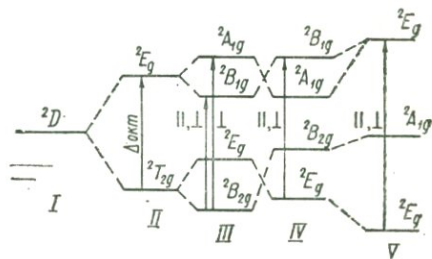


Рис. 57. Схема расщепления энергетических уровней иона Ti^{3+} :

I — терм свободного иона; поля: II — октаэдрическое, III — тетрагональное (сжатый октаэдр); IV — тетрагональное (вытянутый октаэдр), V — тригональное.

сах существенную роль играет эффект Яна — Теллера. Вследствие этого максимально возможная симметрия октаэдрических комплексов Ti^{3+} не может быть выше тетрагональной (D_{4h}), а координационные полиэдры Ti^{3+} должны быть представлены укороченным октаэдром.

В оптических спектрах таких комплексов, в частности голубого $Ti [(H_2O)_4 Cl_2]^{3+}$, детально изученного Ф. Ильзе и Г. Гартманом [504, 505], обнаружены три полосы поглощения: $\sim 12\,800$, $17\,200$ и $33\,000\text{ см}^{-1}$, которые были отнесены к электронным переходам

${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ соответственно (рис. 57). Аналогичные полосы поглощения — интенсивная $\sim 16\,800\text{ см}^{-1}$ и слабая $\sim 11\,000\text{ см}^{-1}$, отвечающие переходам ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$, были обнаружены в спектре синтетического синего титаносодержащего фторфлюопита [154], координационные полиэдры Ti^{3+} в котором представлены укороченными (сжатыми вдоль четверной оси) октаэдрами $Ti-O_4F_2$. Синей окраской обладают также титановые стекла, в оптических спектрах которых обнаружены полосы

Таблица 14

Полосы поглощения Ti^{3+}
в оптических спектрах некоторых минералов

Симметрия октаэдрических комплексов Ti^{3+}	Минерал	Электронный переход	Энергия перехода см^{-1}
Не ниже тетрагональной (D_{4h} , C_{4v})	Рутил	${}^2B_{2g} ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2B_{1g} ({}^2E_g)$	16 200
	Анализ	(сжатый октаэдр)	16 000
	Бенитоит	${}^2E_g ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2B_{1g} ({}^2E_g)$	15 100
	Дюмортьерит Диаспор	(удлиненный октаэдр)	16 200 16 700
Не ниже тригональной (C_{3v})	Титанит	${}^2E_g ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2E_g ({}^2E_g)$	20 000
	Андрадит		20 000
	Корунд		19 700
	Авгит (фассаит)		21 000

поглощения $\sim 16\,850$ и $13\,200\text{ см}^{-1}$ [62, 217]. Поскольку симметрия координационных Ti -полиэдров в стеклах близка к октаэдрической, некоторое тетрагональное искажение, обуславливающее дополнительное расщепление 2E_g - и ${}^2T_{2g}$ -уровней, следует отнести к эффекту Яна — Теллера.

Из приведенных данных следует, что синяя окраска характерна для комплексов Ti^{3+} , локальная симметрия которых не ниже тетрагональной (D_{4h}). Следует, очевидно, полагать, что именно такие комплексы Ti^{3+} обуславливают синюю (голубую) окраску исследованных минералов — рутила, анатаза, бенитоита, дюмортьерита и диаспора. Энергия полос поглощения электронных $d-d$ -переходов в ионе Ti^{3+} наблюдавшихся в оптических спектрах этих минералов приведена в табл. 14.

Трехвалентный титан, содержащийся в синих разностях дистена (кианита), вряд ли является основной причиной его окраски, как это предполагается некоторыми исследователями [30, 32, 666]. В гл. IV было показано, что полоса поглощения $\sim 16\,500\text{ см}^{-1}$ в голубых кианитах обусловлена межэлектронным взаимодействием $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ [451]. В других образцах синих кианитов полоса

поглощения $\sim 17\,200\text{ см}^{-1}$ связана с трехвалентным хромом, о чем будет сказано ниже.

Розовая окраска минералов, содержащих Ti^{3+} , обусловлена полосой поглощения $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$. Столь высокая по сравнению с «синими» комплексами Ti^{3+} энергия переходов позволяет предполагать дополнительное расщепление энергетических уровней Ti^{3+} , что может быть связано с сильным тетрагональным искажением или наложением тригонального (ромбического) поля.

Действительно, в структурах корунда и титанита, содержащих «розовые» комплексы Ti^{3+} , координационные полиэдры AlO_6 и CaO_6 , в которых могут размещаться атомы Ti, характеризуются следующими расстояниями металл — кислород: Al — $\text{O}_6 = 1,86$ (3), $1,97$ (3); Ca — $\text{O}_6 = 1,87$ (2), $1,98$ (2) и $2,024$ (2), т. е. обладают симметрией не выше тригональной.

В случае тригонального поля уровень основного состояния ${}^2T_{2g}$ не расщепляется, а уровень 2E_g расщепляется на два подуровня — 2E_g и ${}^2A_{1g}$ (рис. 57), причем общее расщепление (Δ) в тригональном поле может быть весьма значительным. Переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2E_g$ вызывает образование полосы поглощения $20\,000\text{ см}^{-1}$, которая и фиксируется в оптических спектрах корунда и сфена. Аналогичную природу имеют полосы поглощения в оптических спектрах розовато-сиреневого безжелезистого фассаита (кальциевого авгита) и розового титансодержащего андрадита.

Таким образом, причина двуцветности минералов, окрашенных трехвалентным титаном, заключается в различии спектроскопических характеристик (энергии электронных $d-d$ -переходов) «голубых» и «розовых» комплексов Ti^{3+} , селективность которых в свою очередь предопределяется структурными параметрами титансодержащих минералов.

Об окраске двуцветных кристаллов топаза. Уникальные двуцветные топазы из Волынского пегматитового поля и по сей день представляют собой интереснейшее минералогическое явление; сложное чередование голубых и розовых зон в их кристаллах — одна из неразгаданных до сих пор загадок мира минералов. Выводы о природе окраски волыньских топазов весьма противоречивы [118, 184, 232] и требуют переосмысливания в связи с полученными недавно результатами исследований ЭПР этих образцов [30]. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что окраска волыньских топазов имеет сложную природу и обусловлена по меньшей мере тремя различными типами центров окраски. Первый из них, придающий топазам дымчатый и коричневатый (до винно-желтого и оранжевого) оттенки, связан с дырочными центрами O^- и будет рассмотрен в специальной главе. Эти центры неустойчивы и разрушаются после длительной экспозиции на дневном свете или при нагревании образца до $200\text{—}250^\circ\text{ С}$. Центры розовой и голубой окраски, хотя и обладают большей термической устойчивостью, также разрушаются при нагрева-

нии топазов до 600° С [232]. Таким образом, окраска вольтских топазов имеет радиационную природу и обусловлена образованием электронно-дырочных центров (см. гл. VI). В частности, розовая и голубая окраски связаны с электронными центрами Ti^{3+} ($Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$) и должны быть рассмотрены, в соответствии с построением настоящей работы, в специальном разделе. Однако двуцветность вольтских топазов лучше всего отражает идею о кристаллохимическом контроле над селективностью «голубых» и «розовых» центров окраски в природных титансодержащих минералах.

На рис. 58 приведены оптические спектры поглощения двух разноокрашенных зон вольтских топазов. По своему характеру (положению полос поглощения) они соответствуют спектрам рассмотренных голубых и розовых титансодержащих минералов.

Согласно результатам исследования ЭПР [30], в вольтских топазах содержатся три неэквивалентных парамагнитных комплекса Ti^{3+} : $Ti_I-O_4F_2$, $Ti_{II}-O_4(OH, F)_2$ и $Ti_{III}-O_4(OH)_2$, причем относительная концентрация их в образцах (или зонах) с различной окраской различна. В голубых разностях преобладают комплексы Ti_I , в розовых Ti_{II} и Ti_{III} . Эти наблюдения соответствуют данным химико-аналитического изучения вольтских топазов [156], согласно которым содержание фтора уменьшается от голубых разностей к розовым (от 18 до 16,5%).

На основании изложенного можно заключить, что трехвалентный титан, изоморфно замещающий в топазах алюминий, в зависимости от лигандного окружения (F или OH) образует «голубые» или «розовые» красящие комплексы (центры окраски).

«Голубые» комплексы, очевидно, связаны с полиэдрами (Al, Ti) — O_4F_2 : согласно структурным данным [248], такие полиэдры представлены укороченными вдоль четверной оси (сжатыми) октаэдрами с расстояниями M—O = 1,92 (4) и 1,80 (2). В этом случае полоса поглощения $\sim 15\,400\text{ см}^{-1}$ в оптическом спектре голубого топаза отвечает переходу ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ в ионе Ti^{3+} , как в случае титансодержащего фторфлогопита.

Замещение одного атома фтора в координационном полиэдре (Al, Ti) — O_4F_2 гидроксильной группой (образование комплексов $Ti-O_4(OH, F)_2$) должно понизить симметрию поля на месте расположения иона Ti до тригональной или более низкой, вследствие чего характер расщепления уровней и энергия d-d-переходов изменятся. По аналогии со спектрами поглощения розовых титансодер-

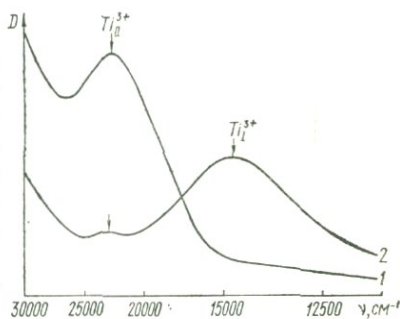


Рис. 58. Спектры поглощения двуцветных вольтских топазов:
1 — розовый, 2 — голубой.

жащих минералов (титанита, корунда и др.) можно заключить, что в низкосимметричных комплексах $Ti^{3+}-O_4(OH, F)_2$ осуществляется переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2E_g$, обуславливающий полосу поглощения $\sim 22\,000\text{ см}^{-1}$ и соответственно розовую окраску образцов (зон).

§ 2. Оптическая спектроскопия комплексов V^{4+} и V^{3+} в минералах

Четырехвалентный ванадий

Ион V^{4+} является наиболее устойчивым состоянием ванадия, и его участие в природных ванадиевых минералах определяется прежде всего ролью кислорода в процессах минералообразования. Большинство минералов, содержащих V^{4+} , относится к окислам и гидроокислам: парамонтроузит VO_2 , ноланит $Fe_2V_3O_8$, даттонит $VO(OH)_2$, долоресит $V_3O_4(OH)_4$, хеггит $V_2O_2(OH)_3$, ваноксит $2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$, леноблит $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ и симплотит $CaV_4O_4(OH)_{10}$. Список минералов V^{4+} замыкает плохо изученный ванадиевый силикат харадаит $SrV[Si_2O_7]$ и редкий ванадиевый сульфат минасрагрит $V_2[SO_4]_3 \cdot 15H_2O$. Кроме того, V^{4+} содержится в некоторых ванадатах — корвусите, хендерсоните, меланованадините, шервудите, грантсита, сатпаевите и др., где он находится совместно с пятивалентным ванадием.

По данным исследований ЭПР [36, 196, 213, 491], четырехвалентный ванадий в виде иона ванадила VO^{2+} содержится также в некоторых силикатах (титанит, апофиллит, цоизит) и фосфатах (аугелит, амблигонит, вавеллит и лазулит), где V^{4+} чаще всего замещает ионы Al в октаэдрических позициях. Следует отметить, что изоморфизм $V^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ отмечается только в тех минералах, которые содержат структурные молекулы воды или OH-группы — наименее устойчивые компоненты структуры.

Образование и зарядовая компенсация ионов V^{4+} в структурах водных фосфатов осуществляется, вероятно, при одновременном замещении OH-группы ионами O^{2-} или в результате частичного разрушения молекул воды с разрывом водородных связей и образованием заряженных групп $OH^- : V^{4+} \rightarrow Al^{3+} (OH^- \rightarrow H_2O \text{ или } O^{2-} \rightarrow OH^-)$.

Соединения и минералы V^{4+} окрашены в синие, голубые и зеленые цвета. Отметим ярко-голубой цвет леноблита и минасрагрита, которые на воздухе приобретают зеленый оттенок [123, 411], темно-зеленый цвет харадаита и корвусита. Минералы, содержащие V^{4+} и V^{5+} , обычно окрашены в темно-бурые или черные цвета вследствие суммарного поглощения разнозарядных ионов ванадия, включая, возможно, процессы межэлектронного взаимодействия между ними (перенос заряда $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$).

Ниже приводятся результаты исследования оптических спектров поглощения минералов, содержащих, по данным химического изучения [248], V^{4+} , — харадаита из Японии и корвусита из шт. Колорадо (США), а также апофиллита, амблигонита и вавеллита, в которых методом ЭПР обнаружены ионы VO^{2+} [36, 196]. Поскольку в последнем случае поглощение связано в основном с ионами V^{3+} , эти минералы будут рассмотрены отдельно. Ранее [244] полосы поглощения V^{4+} были обнаружены в спектрах пухерита и хьюэттита (рис. 59).

Для всех спектров характерно наличие полос поглощения в ближней инфракрасной области ($16\ 000$ — $12\ 000\text{ см}^{-1}$), а для спектров харадаита и корвусита, кроме того, — в сине-фиолетовой области ($\sim 23\ 800\text{ см}^{-1}$). Наблюдаемые в спектрах изученных минералов полосы поглощения по спектральному положению соответствуют полосам поглощения различных соединений V^{4+} , исследованных С. В. Грум-Грижимайло и В. В. Щербиной [123].

Ион V^{4+} имеет электронную конфигурацию $3d^1$, т. е. изоэлектронен с ионом трехвалентного титана. Однако формальное отнесение полос поглощения иона V^{4+} к переходам между уровнями конфигурации $3d^1$, в частности к переходу ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ [53], представляется неоправданным в силу следующих обстоятельств. За исключением галоидных соединений, содержащих тетраэдрические комплексы V, химия четырехвалентного ванадия — это почти то же, что химия соединений оксованадия, или ванадила [173]. Все кислородные комплексы V^{4+} независимо от координационного числа (6 или 5) содержат группу VO с преобладающей двойной связью $V=O$ (во всех кислородных комплексах V^{4+} одна связь $V-O$ гораздо короче других).

Группировка VO характеризуется наличием сильной π -компоненты, возникающей в результате смещения электронной плотности O ($p\pi$) \rightarrow V ($d\pi$). По этой причине интерпретация электронных спектров соединений ванадила не так проста, как в случае октаэдрических комплексов, и привлечение чистой модели кристаллического поля оказывается несостоятельным.

В настоящее время существуют разногласия по поводу схемы молекулярных орбиталей комплексов ванадила. Наиболее обоснованной представляется схема связей для аквакомплексов VO^{2+} ,

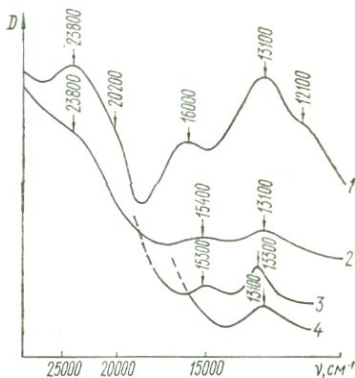


Рис. 59. Спектры поглощения минералов, содержащих комплексы V^{4+} :

1 — харадаит, 2 — корвусит, 3 — пухерит, 4 — хьюэттит.

предложенная К. Бальхаузенем и Г. Грэм [363]. Согласно этой схеме (рис. 60), в комплексах ванадила, помимо прочных π -связей, образуемых $2p_y$ - и $2p_x$ -орбитами кислорода с $3d_{xy}$ - и $3d_{yz}$ -орбитами иона V^{4+} , возникает очень прочная σ -связь между гибридными $(2p_z + 2s)$ -орбитой кислорода и $(3d_z + 4s)$ -орбитой ванадия, приводящая к образованию «чистой» разрыхляющей орбитали b_1^* . Неспаренный электрон находится на синглетной орбитали b_2 . Система

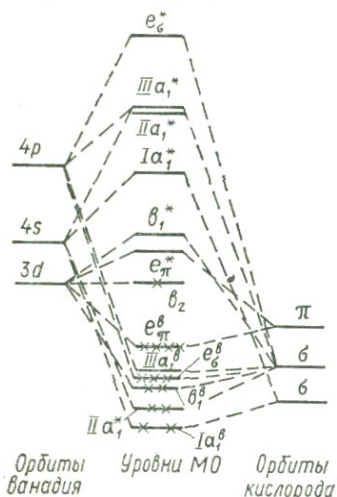


Рис. 60. Схема молекулярных орбиталей иона ванадила VO^{2+} [363].

полос в ближней инфракрасной области с максимумом $13\,000\text{ см}^{-1}$ и перегибом $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в оптических спектрах аквакомплексов VO^{2+} , относится к переходам $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ и $b_2 \rightarrow b_1^*$. Интенсивная полоса в ультрафиолетовой области является полосой переноса заряда и обусловлена переходом $e_{\pi}^b \rightarrow b_2$. В спектрах синтетических соединений V^{4+} наблюдались те же системы полос поглощения [123], которые, очевидно, следует отнести к соответствующим переходам в ионе VO^{2+} .

В спектрах изученных минералов переходам $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ и $b_2 \rightarrow b_1^*$ соответствуют полосы поглощения $12\,100$, $13\,100$ и $16\,000\text{ см}^{-1}$ (хараданит), $13\,100$ и $15\,400\text{ см}^{-1}$ (корвусит), $13\,300$ — $13\,100$ и $15\,300\text{ см}^{-1}$ (пухерит и хьюэттит). Полоса поглощения $\sim 23\,800\text{ см}^{-1}$ в спектрах хараданита и корвусита может быть отнесена к переходу с переносом заряда $e_{\pi}^b \rightarrow b_2$. Смещение этой полосы в область более низких энергий свидетельствует о более сильном, чем в аквакомплексах, межионном взаимодействии (ковалентности связи).

Слабый максимум $\sim 20\,200\text{ см}^{-1}$ в спектре хараданита связан, возможно, с содержанием незначительного количества пятивалентного ванадия [244].

Трехвалентный ванадий

Как видообразующий ион V^{3+} менее распространен в природе, чем V^{4+} и V^{5+} . Список минералов, содержащих в качестве видообразующего катиона трехвалентный ванадий, ограничивается всего пятью минеральными видами: карелианит V_2O_3 , монтроузит $VOOH$,

кулсонит FeV_2O_4 , роскоэлит $\text{K} \{ \text{V}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_8] (\text{OH})_2 \}$ и голдманит $\text{Ca}_3\text{V}_2 [\text{SiO}_4]_3$. Кроме того, V^{3+} вместе с V^{4+} входит в состав хеггита и протодолоресита. Как примесный ион V^{3+} входит в решетки многих минералов, изоморфно замещая трехвалентные ионы железа и алюминия [123, 248]. Существенные концентрации ванадия отмечаются в некоторых турмалинах (шерлах), эгиринах, диопсидах (лавровитах), сподуменах (гидденитах), бериллах и гранатах. Трехвалентный ванадий входит также в состав существенно кальциевых минералов с гетеровалентным замещением $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ (титанит, апофиллит, диопсид).

Минералы, окрашенные ванадием, имеют зеленый цвет различных оттенков — от густого изумрудно-зеленого (гидденит, берилл) до бледного желтовато-зеленого (вавеллит, роскоэлит). На рис. 61 показаны оптические спектры поглощения некоторых минералов, содержащих комплексы V^{3+} . В табл. 15 приведен список исследованных образцов. Кроме того, были изучены оптические спектры двух образцов «лавровита» (ванадийсодержащего диопсида) из Слюдянки (Южное Прибайкалье), в которых наблюдаются характерные полосы поглощения (в том числе и R-линии) ионов Cr^{3+} . Содержание хрома в этих образцах превышает содержание ванадия. В спектрах других исследованных минералов в видимой области обычно наблюдаются две широкие полосы поглощения $\sim 24\,000$ — $23\,000$ и $16\,000$ — $15\,000$ см^{-1} , характерные для большинства октаэдрических комплексов V^{3+} [15, 123, 173]. Спектры образцов, в которых, по данным ЭПР, содержатся ионы VO^{2+} (танзанит, вавеллит, апофиллит), имеют более сложный характер, так как появляются дополнительные полосы поглощения в ближней инфракрасной области спектра ($14\,000$ — $12\,000$ см^{-1}).

Согласно диаграмме энергетических уровней иона V^{3+} (электронная конфигурация $3d^2$) (рис. 62), в оптических спектрах

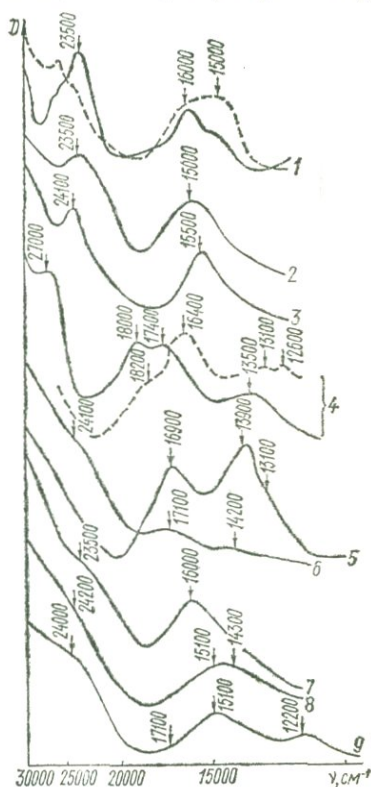


Рис. 61. Спектры поглощений минералов, содержащих V^{3+} :

1 — ванадиевый изумруд, 2 — гидденит, 3 — роскоэлит, 4 — танзанит, 5 — голубой вавеллит, 6 — зеленый вавеллит, 7 — варисцит, 8 — амблигонит, 9 — апофиллит.

Таблица 15

Исследованные образцы минералов, содержащих V^{3+}

Минерал	Формула	Местонахождение	Цвет	Содержание примесей, %	
				V	Cr
Ванадиевый изумруд [674]	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	Салининха (Бразилия)	Ярко-зеленый	0,1—3	0,065
Сподумен (гидденит) [278]	$LiAl[Si_2O_6]$	Сибирь	Ярко-зеленый	0,12	0,09
Роскбэлит	$K[V_2[AlSi_3O_9](OH)_2]$	Колорадо (США)	Желтовато-зеленый	0,2	0,02
Ванадиевый цоизит (танзанит) [453, 488]	$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	Танзания	Голубой	0,25	—
Вавеллит	$Al_3[PO_4]_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	Ирландия	Голубой, зеленый	0,1 0,2	— —
Варисцит	$(Al, Fe)[PO_4] \cdot 2H_2O$	Сарысай (Казахстан)	Бледно-зеленый	0,06	—
Амблигонит	$Li\{Al[PO_4](OH, F)\}$	Кестер (Якутия)	То же	0,005	—
Апофиллит	$KCa_4[Si_4O_{10}]_2F \cdot 8H_2O$	р. Нидым (Эвенкийский нац. округ)	» »	0,05	—

октаэдрических комплексов V^{3+} следует ожидать три интенсивные полосы поглощения, относимые к переходам



Первые две полосы попадают в видимую область спектра, а последняя расположена в ближней ультрафиолетовой области. Наличие тригонального поля вызывает расщепление основного состояния ${}^3T_{1g}({}^3F)$ на уровни 3A_2 и 3E на величину порядка $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Из природных минералов наиболее детально изучено оптическое поглощение синего ванадийсодержащего цоизита-танзанита, нового драгоценного камня [453, 488, 654]. Как видно из рис. 61, спектр танзанита представлен бóльшим числом полос, чем ожидается на основании теоретической схемы. Т. Цанг и С. Гоуз [654] полагают, что спектр танзанита состоит из двух систем полос поглощения, отвечающих двум неэквивалентным положениям иона V^{3+} в структуре цоизита. Полосу поглощения $\sim 13\,000\text{ см}^{-1}$ авторы относят к переходу ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ при $Dq = 1400\text{ см}^{-1}$. К такому же выводу о природе полосы $\sim 13000\text{ см}^{-1}$ приходят Дж. Фей

и Э. Никел [453], использовавшие в своих расчетах такие параметры кристаллического поля для ионов V^{3+} в цоизите: $Dq = 1400\text{ см}^{-1}$, $B < 630\text{ см}^{-1}$. Относительно низкие для октаэдрических комплексов значения Dq и B авторы связывают с увеличением межатомных расстояний в координационных полиэдрах V^{3+} до $1,97\text{ \AA}$.

Последний вывод находится, однако, в явном противоречии с наблюдаемыми положениями перехода ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ в оптических спектрах других ванадийсодержащих минералов — изумруда ($15\,000\text{--}16\,000\text{ см}^{-1}$) и гидденита ($16\,000\text{ см}^{-1}$), в которых межатомные расстояния составляют, соответственно, $1,95$ и $2,07\text{ \AA}$ [248].

Соответствуют диаграмме энергетических уровней иона V^{3+} ($B = 650\text{ см}^{-1}$) спектры поглощения роскозлита, варисцита, амблигонита (в см^{-1}):

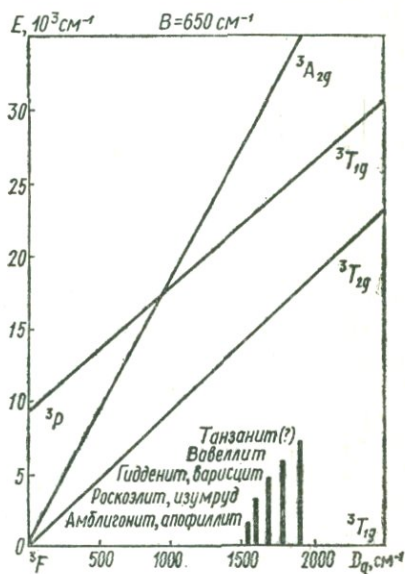


Рис. 62. Диаграмма энергетических уровней иона V^{3+} для изученных ванадийсодержащих минералов.

Переход	Роскоэлит	Варисцит	Амблигонит
${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$	15 500	16 000	15 100
${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	24 100	23 500	24 100

Переход ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$ в спектрах изученных образцов нами не наблюдался; повсеместное содержание примеси железа вызывает появление полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, которая, очевидно, маскирует ожидаемый переход. По этой причине оказывается невозможным расчет параметров кристаллического поля, в частности значений $Dq : 10Dq = E({}^3A_2) - E({}^3T_2)$. Приблизительные расчеты с использованием диаграммы энергетических уровней при $B = 650 \text{ см}^{-1}$ позволяют установить, что значение Dq колеблется в пределах $1550\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 62). Специального рассмотрения заслуживают оптические спектры вавеллита и апофиллита, характеризующиеся наличием трех полос поглощения. Если предположить, что полосы поглощения $\sim 14\,000$, $17\,000$ и $24\,000 \text{ см}^{-1}$ в спектре вавеллита соответствуют переходам $\rightarrow {}^3T_{2g}$, $\rightarrow {}^3T_{1g}$ и $\rightarrow {}^3A_{2g}$, то расчет параметров кристаллического поля приводит к необычайно низким для V^{3+} значениям $Dq \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ и $B \ll \ll 600 \text{ см}^{-1}$. Такому предположению противоречат и другие особенности исследованных образцов.

Изученные нами вавеллиты из Ирландии обладают зональной окраской — центральная часть радиально-лучистых агрегатов желтовато-зеленого цвета, а внешние зоны голубого. При этом наибольшее содержание примеси ванадия установлено в центральных желтовато-зеленых зонах. Несмотря на последнее обстоятельство, полосы поглощения $\sim 16\,900$ и $13\,900 \text{ см}^{-1}$ достигают наибольшей интенсивности в спектрах голубых вавеллитов. Таким образом, интенсивность полос поглощения не коррелируется с содержанием ванадия, что позволяет предположить существенные различия в состояниях примесных ионов ванадия разноокрашенных зон.

Представляется наиболее вероятным, что часть V^{3+} в условиях повышенного кислородного потенциала, существующих при формировании внешних зон агрегатов вавеллита (или последующем воздействии на эти зоны), переходит в четырехвалентное состояние с образованием иона ванадила VO^{2+} . Поэтому интенсивную полосу поглощения $\sim 13\,900 \text{ см}^{-1}$ в спектре вавеллита мы связываем с переходом $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ в ионах VO^{2+} , наличие которых определяется в вавеллитах методом ЭПР [196]. Эффект возникновения полосы поглощения $\sim 13\,000 \text{ см}^{-1}$ наблюдался ранее в спектрах синтетических шпинелей с ванадием и был интерпретирован как переход части V^{3+} в четырехвалентное состояние [53]. Полосы поглощения $\sim 17\,000$ и $\sim 24\,000 \text{ см}^{-1}$ в спектре вавеллита относятся в таком случае к переходам $\rightarrow {}^3T_{2g}$ и $\rightarrow {}^3T_{1g}$.

Аналогичную природу имеют, вероятно, полосы поглощения в спектре зеленого ванадийсодержащего апофиллита с р. Нидым, описанного Г. Е. Белоусовым и В. И. Кудряшевой [24]. Полосы поглощения $\sim 15\ 100$ и $24\ 200\ \text{см}^{-1}$ относятся к переходам $\rightarrow {}^3T_{2g}$ и $\rightarrow {}^3T_{1g}$ в ионе V^{3+} , а полоса $\sim 12\ 200\ \text{см}^{-1}$ связана с поглощением ионов VO^{2+} , занимающих в структуре апофиллита позиции Ca и K [36]. Не исключено, что полосы поглощения $\sim 13\ 000\ \text{см}^{-1}$ в оптическом спектре танзанита также связаны с ионами ванадила, наличие которых в этом минерале зафиксировано методом ЭПР [491].

Таким образом, анализ приведенных выше данных показывает, что окраска ванадийсодержащих минералов во многих случаях обусловлена суммарным поглощением ионов V^{3+} и VO^{2+} , относительная концентрация которых определяется генетическими особенностями образцов.

§ 3. Окраска хромсодержащих минералов

Окраска, обусловленная ионами хрома, является одним из классических в минеральном мире примеров идиохромотической окраски. Исследование окраски хромсодержащих минералов имеет, пожалуй, наиболее длительную и богатую историю, что объясняется участием хрома в окрашивании драгоценных камней (рубина, изумруда, александрита, эвклаза, шпинели), их синтетических аналогов, имитаций и стекол, а также использованием соединений хрома в качестве важнейших красок и красителей.

В природе хром встречается в различных степенях окисления — Cr^{3+} ($3d^3$), Cr^{5+} ($3d^1$) и Cr^{6+} ($3d^0$). Окраска, связанная с шестивалентным хромом, была рассмотрена в предыдущей главе. Здесь мы проанализируем окраску минералов, обусловленную комплексами трех- и пятивалентного хрома.

В природных минералах хром встречается главным образом в трехвалентном состоянии и либо входит в структуры в качестве видообразующего элемента (эсколаит, уваровит, стихтит), либо, что чаще, является распространенной изоморфной примесью.

Окраске хромсодержащих минералов посвящено много работ, из которых отметим лишь те, где выводы о ее природе и особенностях базируются на экспериментальных данных [7, 91, 98, 100, 102, 105, 107, 112, 121, 398, 441, 451, 518, 551, 553, 592, 607, 674]. Однако, полученные с различной степенью детальности и в большинстве разрозненные, эти данные не позволяли составить цельного представления об особенностях окраски хромсодержащих минералов и ее связи с кристаллохимическими параметрами. Исключением является работа В. В. Илюхина, Д. Т. Свиридова, Н. В. Белова [160], в которой зависимость окраски хромсодержащих минералов от их кристаллической структуры рассмотрена в рамках концепции плотнейшей упаковки.

На рис. 63 приведены спектры оптического поглощения минералов, содержащих Cr^{3+} , окраска которых представлена разнообразной гаммой цветов — лиловым, красным, зеленым и голубым.

По данным К. Худобы [413], в список минералов, окрашенных трехвалентным хромом, можно добавить зеленые хромсодержащие маргарит, жадеит, каолинит, тальк, цоизит, гидденит, купферит (тремолит), титанит и красные антигорит, амезит, клинохлор.

Из рис. 63 и табл. 16 следует, что цвет хромсодержащих минералов обусловлен спектральным по-

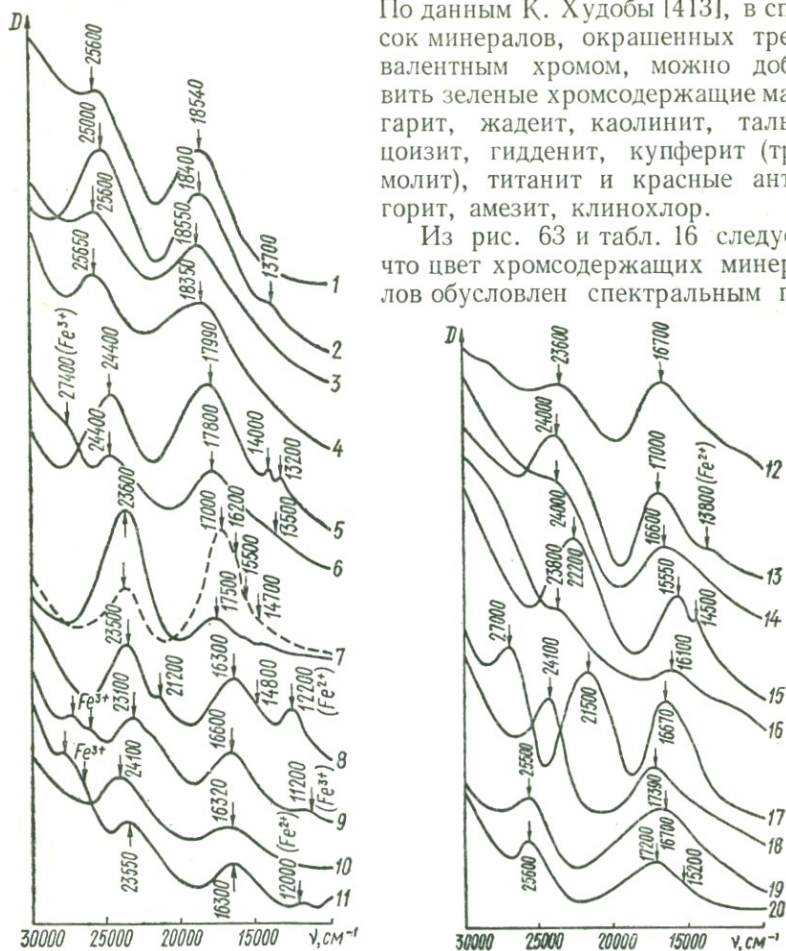


Рис. 63. Оптические спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным хромом:

1 — стихтит, 2 — кочубент, 3 — топаз, 4 — шпинель, 5 — рубин, 6 — пироп, 7 — александрит, 8 — изумруд, 9 — уваровит, 10 — тавамат, 11 — смарагдит, 12 — фуксит, 13 — турмалин, 14 — волконскоит, 15 — хромдиопсид, 16 — штейгерит, 17 — эсколаит, 18 — эвклаз, 19 — хромгаллуазит, 20 — кианит.

ложением и относительной интенсивностью двух широких полос поглощения в области $26\,000\text{--}22\,000$ и $18\,000\text{--}16\,000\text{ см}^{-1}$, которые связаны с электронными переходами в ионе Cr^{3+} . Ион Cr^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^3(t_{2g})^3$ с основным состоянием 4F . Возбужденными состояниями свободного иона Cr^{3+} являют-

ся термы 4P , 2P , 2G и т. д. В поле кубической симметрии (O_h) семикратно вырожденный по орбите уровень 4F -терма расщепляется на синглет ${}^4A_{2g}$ и два триплетта ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g}$. Следующий терм той же мультиплетности (4P) не расщепляется, но его триплетный уровень ${}^4T_{1g}$ (4P) располагается вблизи верхнего ${}^4T_{1g}$ -подуровня терма 4F (рис. 64).

В соответствии с описанной картиной расщепления уровней в спектрах октаэдрических комплексов Cr^{3+} должны наблюдаться интенсивные полосы поглощения, обусловленные переходами ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, $\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$, а также весьма слабые интеркомбинационные полосы, соответствующие переходам с уровня ${}^4A_{2g}({}^4F)$ на уровни термов 2G , 2P и т. д. (так называемые R - и V -линии) [116, 117, 282, 441].

Обычно в видимой области спектра фиксируются только две широкие полосы поглощения, отвечающие переходам $\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$. Переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ наблюдается редко, так как в результате конфигурационного взаимодействия между уровнями ${}^4T_{1g}({}^4P)$ и ${}^4T_{1g}({}^4F)$ происходит их взаимное отталкивание и последний из них занимает положение с более высокой энергией [282, 673].

Переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ определяет силу кристаллического поля $\Delta = 10Dq$, которая в случае эквивалентных лигандов зависит от межатомных расстояний металл—лиганд: $\Delta = f \frac{1}{R^5}$. Отсюда следует, что положение полосы, отвечающей переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = \Delta$ в ионе Cr^{3+} , зависит от значений R в координационных полиэдрах Cr^{3+} : с уменьшением межатомных расстояний хром—лиганды значение Δ увеличивается и первая полоса поглощения смещается в коротковолновую область спектра [104, 112, 282, 607].

Переход ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F) = T_F$ определяет полную величину расщепления подуровней основного терма 4F , которая в значительной мере зависит от параметра Рака B , отражающего электростатическое взаимодействие электронов и состояние химической связи. Параметр B для свободного иона Cr^{3+} соответствует значению 1030 см^{-1} [579]. Степень отличия значений параметра B для данного иона в свободном состоянии и в кристалле, отражает, согласно К. Йоргенсену [502], ковалентность связи. В общем случае значение B зависит от природы лигандов и для различных комплексов Cr^{3+} увеличивается в следующей последовательности:

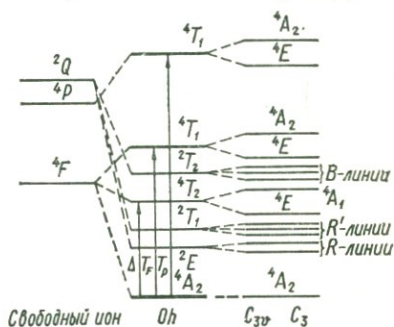


Рис. 64. Схема расщепления энергетических уровней иона Cr^{3+} .

Таблица 16

Спектроскопические и кристаллохимические параметры исследованных

Номер образца	Минерал	Формула	Местонахождение	Содержание хрома, %	Спектроскопические параметры, см ⁻¹		Координационные полиэдры и расстояния Cr—O, Å
					$\Delta (^4A_1 \rightarrow ^4T_2)$	$T_F (^4A_1 \rightarrow ^4T_1)$	
1	Стихтит	$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Марокко	5			Бруситоподобные октаэдры
2	Кочубент	$Mg_5Cr [CrSi_3O_{10}](OH)_8$	Урал	4			То же
3	Топаз	$Al_2 [SiO_4](F, OH)_2$	Урал	0,2			Cr—O ₄ (OH, F) ₂ 1,92 (4); 1,80 (2)
4	Шпинель	$MgAl_2O_4$	Памир	0,6			Cr—O ₆ 1,94—1,95
5	Рубин	Al_2O_3	Бирма	1,8			Cr—O ₆ 1,86 (3); 1,97 (3)
6	Пироп	$Mg_3Al_2 [SiO_4]$	Якутия	1,4			Cr—O ₆ 1,89
7	Александрит	$BeAl_2O_4$	Урал	0,3			Два вида октаэдров Cr—O ₆ 1,89 (ср.) 1,94 (ср.)
8	Изумруд	$Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$	Урал	0,4			Cr—O ₆ 1,95
9	Уваровит	$Ca_3Cr_2 [SiO_4]_3$	Урал	22,5			Cr—O ₆ 1,92
10	Эпидот (тавмавит)	$Ca(Fe, Al, Cr) [SiO_4] [Si_2O_7] O(OH)$	Финляндия	9			Cr—O ₆ , Cr—O ₄ (OH) ₂ 1,91—1,95
11	Амфибол (смарагдит)	$Na_2Ca_4(Mg, Fe)_9(Al, Cr)_2 [Al_2Si_{14}O_{44}](OH)_4$	Сибирь	9			Cr—O ₆ 2,11
12	Мусковит (фуксит)	$K(Al, Cr)_2 [AlSi_3O_{10}](OH)_2$	Урал	1			Cr—O ₆ 1,95
13	Турмалин	$(Na, Ca)(Mg, Fe, Al, Cr)_6 [B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$	Урал	4,9			Cr—O ₅ OH 1,93 (ср.)
14	Волконскоит	$(Cr, Fe, Al) [Si_4O_{12}](OH)_8 \cdot 2H_2O$	Приуралье	18,3			Cr—O ₅ OH 1,93 (ср.)
15	Хромдиопсид	$(Na, Ca)(Mg, Fe)(Al, Fe, Cr) [Si_2O_6]$	Восточная Сибирь	1,3			Cr—O ₆ 2,10 (ср.)
16	Штейгерит	$(Cr, Al) [VO_4] \cdot 3H_2O$	США	>1			Структура не изучена
17	Эсколаит (синтетический)	Cr_2O_3	—	—			Cr—O ₆ 1,995
18	Эвклаз	$Be_2Al_2 [Si_2O_8](OH)_2$	Урал	0,3			Cr—O ₅ OH 1,90 (ср.)
19	Хромгаллуазит	$(Al, Cr) [Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	Урал	~8			—
20	Кианит	$Al_2 [SiO_4] O$	Бразилия	?			1,90—1,92

Значения B для исследованных минералов были вычислены по формуле [607]:

$$B = \frac{1}{3} \frac{(2\Delta - T_F)(T_F - \Delta)}{9\Delta - 5T_F}$$

Таким образом, характер оптических спектров комплексов Cr^{3+} зависит от параметров Δ и B , отражающих кристаллохимические особенности соединений [112, 607]. Диаграмма, построенная в коор-

образцов хромсодержащих минералов

Цвет	Спектроскопические параметры, см ⁻¹			Координационные полиэдры и расстояния Cr—O, Å
	$\Delta (^4A_1 \rightarrow ^4T_2)$	$T_F (^4A_1 \rightarrow ^4T_1)$	B	
Светло-лиловый	18 540	15 600	698	Бруситоподобные октаэдры
Лиловый	18 400	25 000	630	То же
»	18 500	25 600	712	Cr—O ₄ (OH, F) ₂ 1,92 (4); 1,80 (2)
Сиренево-розовый	18 350	25 650	709	Cr—O ₆ 1,94—1,95
Красный	17 990	2440	620	Cr—O ₆ 1,86 (3); 1,97 (3)
»	17 800	24 400	645	Cr—O ₆ 1,89
Зеленый (при искусственном освещении — красный)	17 500	23 600	587	Два вида октаэдров Cr—O ₆ 1,89 (ср.) 1,94 (ср.)
Зеленый	16 300	23 500	748	Cr—O ₆ 1,95
»	16 600	23 100	645	Cr—O ₆ 1,92
»	16 320	24 100	840	Cr—O ₆ , Cr—O ₄ (OH) ₂ 1,91—1,95
»	16 300	23 550	750	Cr—O ₆ 2,11
»	16 700	23 600	698	Cr—O ₆ 1,95
»	17 000	24 000	778	Cr—O ₅ OH 1,93 (ср.)
»	16 600	24 000	770	Cr—O ₅ OH 1,93 (ср.)
»	15 650	22 200	665	Cr—O ₆ 2,10 (ср.)
Желтовато-зеленый	16 100	23 800	724	Структура не изучена
Темно-зеленый	16 670	21 500	450	Cr—O ₆ 1,995
Голубовато-зеленый	17 390	24 100	665	Cr—O ₅ OH 1,90 (ср.)
Голубой	16 700	25 500	1015	—
»	17 200	25 600	920	1,90—1,92

динатах B/Δ , показывает, что разноокрашенные хромсодержащие минералы закономерно располагаются по ее полю (рис. 65). Лиловые (фиолетово-розовые) минералы характеризуются наибольшими значениями Δ , что в общем соответствует наименьшим из рассмотренных минералов значениям межатомных расстояний в координационных полиэдрах ионов Cr^{3+} (см. табл. 16). В частности, в кочубенте и стихтите ионы Cr^{3+} располагаются в бруситоподобных

октаэдрах, где они подвергаются более сильному влиянию окружающих лигандов.

Собственно красные минералы (рубин и пироп) отличаются несколько меньшими значениями Δ и T_F . Относительно низкие значения B позволяют предположить возможность обменного взаимодействия ионов Cr^{3+} в структурах этих минералов (в частности, образование пар).

По мере увеличения межатомных расстояний хром — лиганды расщепление уменьшается и полоса поглощения, отвечающая пере-

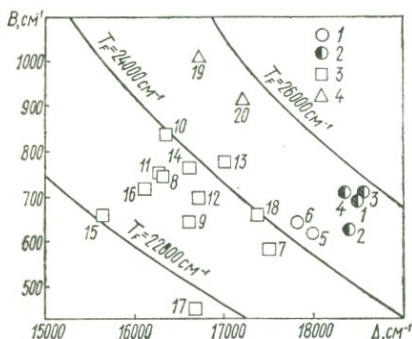


Рис. 65. Диаграмма B/Δ для хромосодержащих минералов:

1 — красные, 2 — лиловые, 3 — зеленые, 4 — голубые. Номера на диаграмме соответствуют номерам образцов в табл. 16.

кристаллического поля. Из рис. 64 следует, что увеличение энергии переходов $\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ может быть связано с понижением симметрии поля, как у Cr -полиэдров в топазе (D_{4h}), рубине (C_3), шпинели (D_{3d}) или эвклазе (C_{4v}).

Особое положение на диаграмме занимают голубые хромосодержащие минералы — галлуазит (обр. № 19) и кианит (обр. № 20). Высокие значения параметров B (920 и 1015 cm^{-1} соответственно) позволяют предполагать высокую степень ионности связей в этих минералах. С другой стороны, большие значения энергии перехода $\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ могут быть объяснены отсутствием взаимодействия ионов Cr^{3+} в решетках этих минералов. Для сравнения отметим низкое значение B (450 cm^{-1}) в эсколаите (обр. № 17), где высокая концентрация хрома способствует процессам межионного взаимодействия.

Весьма интересна «александритовая» окраска, типичная для хромосодержащего хризоберилла (александрита). Уникальная особенность этого минерала — способность изменять окраску в зависимости от характера освещения — от зеленой на дневном свете до красной в искусственном освещении (лампа накаливания). Это свойство александрита — следствие определенного положения полос поглощения в его оптическом спектре.

ходу ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, смещается в длинноволновую (красную) область спектра. Соответственно смещается максимум пропускания (отражения), обуславливая зеленый цвет хромосодержащих минералов. Наименьшие значения Δ отмечены в эсколаите и хромдиопсиде, обладающих самыми большими среди рассмотренных минералов расстояниями $\text{Cr}-\text{O}$: 1,995 и 2,10 Å соответственно. Зависимость

$\Delta = f \frac{1}{R^5}$ не всегда проявляется столь определенно вследствие дополнительного влияния на величину Δ локальной симметрии

вследствие дополнительного влияния на величину Δ локальной симметрии

Как показали Э. Фарелл и Р. Ньюнхем [441], длины волн 415 и 580 нм «критические» для полос поглощения, обусловленных переходами $\rightarrow {}^4T_{1g}$ и $\rightarrow {}^4T_{2g}$ в ионе Cr^{3+} . Если энергия соответствующих переходов превышает критические значения, то вещество обладает зеленой окраской, если не превышает — красной. Энергия полос поглощения в спектре александрита перекрывает критические значения длин волн, колеблясь от 410 до 420 и от 565 до 595 нм. Следствием этого является чувствительность окраски александрита к спектральному распределению энергии в освещении. Спектр солнечного (дневного) света соответствует излучению черного тела при 6000°K с максимумом интенсивности в зеленой области. «Окно» между полосами поглощения переходов $\rightarrow {}^4T_{1g}$ и $\rightarrow {}^4T_{2g}$ в спектре александрита пропускает этот свет, обуславливая зеленую окраску при дневном освещении. В искусственном освещении (лампа накаливания, 2400°K) преобладает более длинноволновое излучение, которое пропускается «окном» в красной области ($> 600 \text{ нм}$) и приводит к появлению красной окраски. У. Уайт, Р. Рой и Дж. Кричтон [668] подчеркивают, что резкий переход в окраске хромсодержащих минералов от зеленой к красной при непрерывном увеличении Δ обусловлен не скачкообразным изменением свойства, а физиологическими особенностями восприятия человеческого зрения. К. Пулл [607], исследовавший окраску более 70 хромсодержащих соединений и проанализировавший ее с помощью метода цветowych координат, назвал это явление психо-физическим. Так как глаз наиболее чувствителен к зеленому свету, то постепенное смещение максимума пропускания в коротковолновую сторону вызывает кажущееся резкое изменение окраски от зеленой до красной.

По величине расщепления Δ александрит располагается на границе между красными и зелеными минералами (см. рис. 65), что в известной мере отражает его двуцветность. Кроме того, он характеризуется довольно низким значением параметра B (587 см^{-1}), в связи с чем предполагается существование обменного взаимодействия между ионами Cr^{3+} в структуре этого минерала [1].

«Александритовой» окраской кроме хромсодержащего хризоберилла обладают некоторые высокохромистые пиропы из кимберлитовых трубок [121]. Природа этого явления в гранатах аналогична рассмотренной. В спектроскопическом отношении (по значению энергии переходов $\rightarrow {}^4T_{1g}$ и $\rightarrow {}^4T_{2g}$) они являются промежуточными между нормальными красными пиропами и зелеными гранатами (уваровитом или кноррингитом). Увеличение значения Δ в этих кристаллах связано с увеличением содержания уваровитовой или кноррингитовой молекулы либо с повышенным содержанием кальция.

Анализ особенностей спектров оптического поглощения хромсодержащих минералов позволяет заключить, что вариации в их окраске обусловлены кристаллохимическими параметрами минералов, из которых отметим: 1) межатомные расстояния в координаци-

онных полиэдрах Cr^{3+} ; 2) локальную симметрию полиэдров; 3) характер взаимодействия ионов Cr^{3+} в структурах минералов и состоянии химической связи.

Комплексы пентавалентного хрома. Окраска минералов серии «свинцовых апатитов» — пироморфита, мимегезита, ванадинита — привлекает исследователей исключительным разнообразием цветовых оттенков, варьирующих от бледно-желтых до густо-зеленых, ярко-желтых, оранжевых и ярко-красных. Химико-аналитическое изучение этих минералов [92, 325, 326, 560] позволило лишь установить связь желтых и оранжевых окрасок с содержанием хрома и мышьяка.

Выше (гл. IV, § 3) были рассмотрены спектры поглощения ванадинитов, на окраску которых существенное влияние оказывают видообразующие тетраэдрические комплексы VO_4^{3-} . Однако некоторые полосы в спектрах ванадинитов не объясняются удовлетворительно с позиций теории молекулярных орбиталей для комплексов VO_4^{3-} .

Серия «свинцовых апатитов» представляет собой систему твердых растворов $\text{Pb}_5[(\text{P}, \text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ с ограниченной в природных условиях смесимостью [418]. Совершенный изоморфизм отмечается только между P и As: ряд пироморфит — миметезит [248]; содержание V в этом ряду не превышает 5%. Соответственно в ванадинитах соотношение V : As может достигать 1 : 1 (эндлихит); фосфор содержится в ванадинитах в явно подчиненном количестве (до 3%).

Относительное содержание P, As и V в изученных нами образцах оценивалось по ИК-спектрам поглощения, полученным на спектрофотометре UR-20. Таким образом, среди изученных образцов были выделены чистые пироморфиты, мышьяксодежащие пироморфиты, фосфорсодержащие миметезиты и ванадиниты. Во всех образцах, по данным спектрального анализа, отмечались примеси Cr (0,05—0,2%) и незначительные количества Mn, Cu, Ti (0,0001—0,01%).

В оптических спектрах поглощения изученных образцов (рис. 66, 67) выделяются две группы полос: интенсивные полосы в ультрафиолетовой и прилегающей к ней видимой областях спектра и группа более слабых узких линий в ближней инфракрасной области. Относительная интенсивность этих полос зависит от состава образца. В чистых пироморфитах, не содержащих заметных примесей As и V, группа инфракрасных полос соизмерима по интенсивности с полосами в ультрафиолетовой области, в результате чего эти образцы обладают яркой зеленой или желтовато-зеленой окраской. С увеличением доли миметезитовой молекулы интенсивность полос $\sim 14\,000\text{—}12\,000\text{ см}^{-1}$ значительно снижается по сравнению с коротковолновыми полосами и образцы приобретают желтые тона окраски.

Аналогичная картина наблюдается в оптических спектрах ванадинитов (рис. 66). В образцах, содержащих некоторое количество

фосфора или мышьяка, интенсивность полос в области 14 000—12 000 см^{-1} резко снижается при заметном увеличении интенсивности полосы $\sim 22\ 000\ \text{см}^{-1}$.

Из всех обнаруженных в образцах элементов-примесей только примесь хрома содержится в таком количестве, что может рассматриваться как хромофорный компонент. Известно [15, 40], что хром в высших степенях окисления (Cr^{6+} и Cr^{5+}) образует тетраэдрические комплексы CrO_4^{2-} и CrO_3^{3-} , входящие в качестве видообразующих оксианионов в состав многих соединений. Работами последних лет [336, 475] установлена возможность вхождения оксианионов CrO_4^{3-}

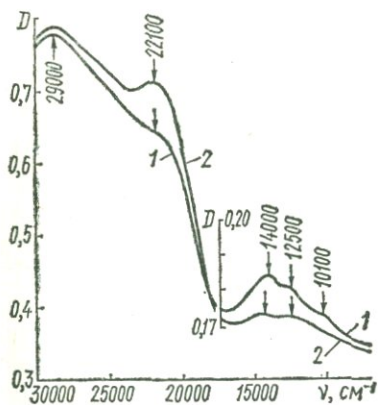


Рис. 66. Спектры поглощения ванадинитов, содержащих ионы Cr^{5+} :
1 — ванадинит, 2 — фосфорсодержащий ванадинит.

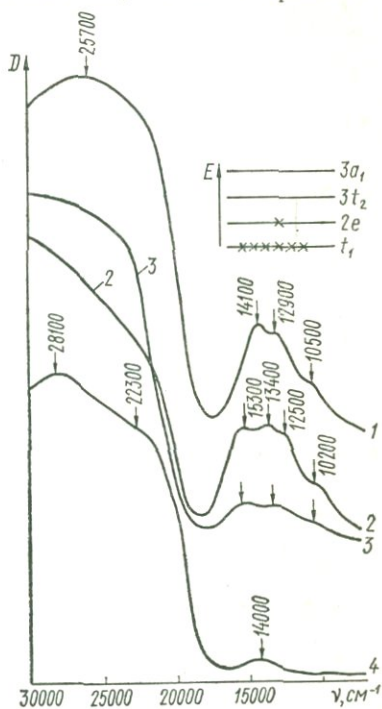


Рис. 67. Спектры поглощения минералов ряда пироморфит — миметезит:

1 — пироморфит, 2—3 — мышьяксодержащий пироморфит, 4 — фосфорсодержащий миметезит.

в решетки некоторых синтетических соединений со структурой апатита, согласно схеме $\text{CrO}_4^{3-} \rightarrow \text{XO}_4^{3-}$ (где $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$).

Сопоставление оптических спектров поглощения изученных минералов (особенно пироморфитов) и синтетических структурных аналогов апатита, активированных пентавалентным хромом (зеленая окраска), показывает почти полную их идентичность.

Согласно теории кристаллического поля, основным состоянием иона Cr^{5+} (электронная конфигурация $3d^1$) в поле T_d -симметрии будет уровень ${}^2E: (t_1)^6 (2e)^1$, первым возбужденным — 2T_2 -уровень [408, 410, 475].

В соответствии со схемой молекулярных орбиталей К. Бальхаузена и А. Лира [365], оптические переходы могут осуществляться

с уровня основного состояния 2E на уровни возбужденного состояния 2T_2 ($t_1 \rightarrow 2e$, $t_1 \rightarrow 3t_2$ и $2e \rightarrow 3t_2$) (см. рис. 46). Расчеты показывают [410], что переходы $e \rightarrow t_2$ должны быть слабыми и по интенсивности сопоставимыми с $d-d$ -переходами, а переходы $t_1 \rightarrow e$ и $t_1 \rightarrow t_2$ должны иметь значительную интенсивность. Полосы поглощения, наблюдаемые в оптических спектрах пироморфитов, миметезитов и ванадинитов, связаны с переходами в тетраэдрических комплексах CrO_4^{3-} (табл. 17).

Таблица 17

Полосы поглощения комплексов CrO_4^{3-} в оптических спектрах минералов

Переход	Энергия переходов, см ⁻¹					
	Синтетические апатиты [475]	Пироморфит	Мышьяк-содержащий пироморфит	Фосфор-содержащий миметезит	Ванадинит	Фосфорсодержащий ванадинит
$t_1 \rightarrow 3t_2$ (2T_2)	37 000	33 000	33 000	33 000	Поглощение VO_4^{3-}	Поглощение VO_4^{3-}
$t_1 \rightarrow 2e$ (2T_2)	28 600	—	—	28 100	—	—
2T_1	23 800	25 700	24 000	25 500	22 100	22 100
2T_1	14 300	14 100	15 300	14 000	14 200	14 000
$2e \rightarrow 3t_2$ (2T_2)	13 300	12 900	12 600	—	12 500	12 500
2T_1	—	10 500	10 200	—	—	10 100

Следует еще раз подчеркнуть, что на относительную интенсивность полос поглощения оказывает существенное влияние фазовый состав образца. Рассмотрение особенностей оптических спектров образцов различных составов приводит к выводу о возможном искажении локальной симметрии комплексов CrO_4^{3-} , возникающем при изоморфных замещениях анионных группировок в кристаллах.

Хотя в структурах минералов тетраэдры XO_4 не ассоциируются друг с другом (не имеют общих атомов кислорода), общие искажения структуры, связанные с входжением отличающейся размерами тетраэдров примесной фазы, несомненно сказываются на локальной симметрии всех структурных полиэдров, в том числе и тетраэдров, содержащих примесные атомы хрома. Понятно, что степень такого искажения (его развития во всем объеме кристалла) при всех прочих равных условиях зависит от фазового состава образца.

Отмеченное изменение интенсивности полос поглощения в оптических спектрах минералов ряда пироморфит — миметезит можно объяснить, предположив тригональное искажение симметрии комплексов CrO_4^{3-} . При понижении симметрии кристаллического поля до тригональной (C_{3v} или D_3) основное состояние иона Cr^{5+} (2E) не меняется, а возбужденные уровни конфигурации 2T_2 , в частности $(t_1)^5(e)^2$, расщепляются на 2A_1 и 2E . В соответствии с правилами

отбора, переход ${}^2E \rightarrow {}^2E : (t_1)^5(e)^2$ является разрешенным и может наблюдаться при различных (произвольных) ориентировках кристалла, а переход ${}^2E \rightarrow {}^2A_1 : (t_1)^5(e)^2$ — только при определенной ориентации электрического вектора [15]. В случае разноориентированных мелких индивидов (порошков) будет отчетливо фиксироваться лишь первый переход в виде наиболее интенсивной полосы поглощения, в то время как интенсивность длинноволновых полос существенно понизится.

Следовательно, искажение симметрии комплексов CrO_4^{3-} приводит к изменению окраски минералов промежуточных составов — от зеленой у чистых пироморфитов до желтой и оранжевой у содержащих As пироморфитов. Только этим обстоятельством можно объяснить отмечавшуюся некоторыми авторами [82, 325] зависимость окраски пироморфитов от содержания As и миметезитов от содержания P. В обоих случаях увеличение содержания примесей (мышьяка в пироморфите и фосфора в миметезите) приводит к изменению окраски от зеленой через желтую до оранжевой. Понятно, что общая интенсивность окраски зависит прежде всего от концентрации примеси хрома.

С таких позиций легко понять широкую гамму оттенков ванадинита [326], более красные тона которого являются результатом суммарного поглощения тетраэдрических комплексов VO_4^{3-} и CrO_4^{3-} .

Не следует, вероятно, исключать возможность наличия в этих минералах комплексов шестивалентного хрома (CrO_4^{2-}), изоморфное вхождение которого может осуществляться при одновременном замещении хлора атомами кислорода. Примесь CrO_4^{2-} вызовет усиление желтых тонов окраски в соответствии с увеличением поглощения в коротковолновой области спектра (см. гл. IV).

§ 4. Спектры поглощения марганецсодержащих минералов

В состав природных минералов марганец входит в различных степенях окисления — обычно в виде иона Mn^{2+} , реже Mn^{3+} и Mn^{4+} и в единичных случаях Mn^{5+} . Высшая степень окисления марганца (Mn^{7+}) в минералах пока не обнаружена, хотя и предполагалась на основании изучения спектров поглощения в розовых турмалинах [518] и фиолетовых апатитах [63].

Несмотря на то, что марганец наряду с железом — один из ведущих видообразующих элементов и распространенная изоморфная примесь в минералах, окраска, обусловленная различными его комплексами, имеет подчиненное значение в минеральном мире. Из широко распространенных минералов типичными носителями такой окраски являются розовые турмалины, некоторые кальциты, лепидолит, родонит, спессартин, сподумен, аксинит, эвдиалит. Остальные минералы, окрашенные марганцем, представляют собой или относительно редкие минеральные виды (кутнагорит, ходжкан-

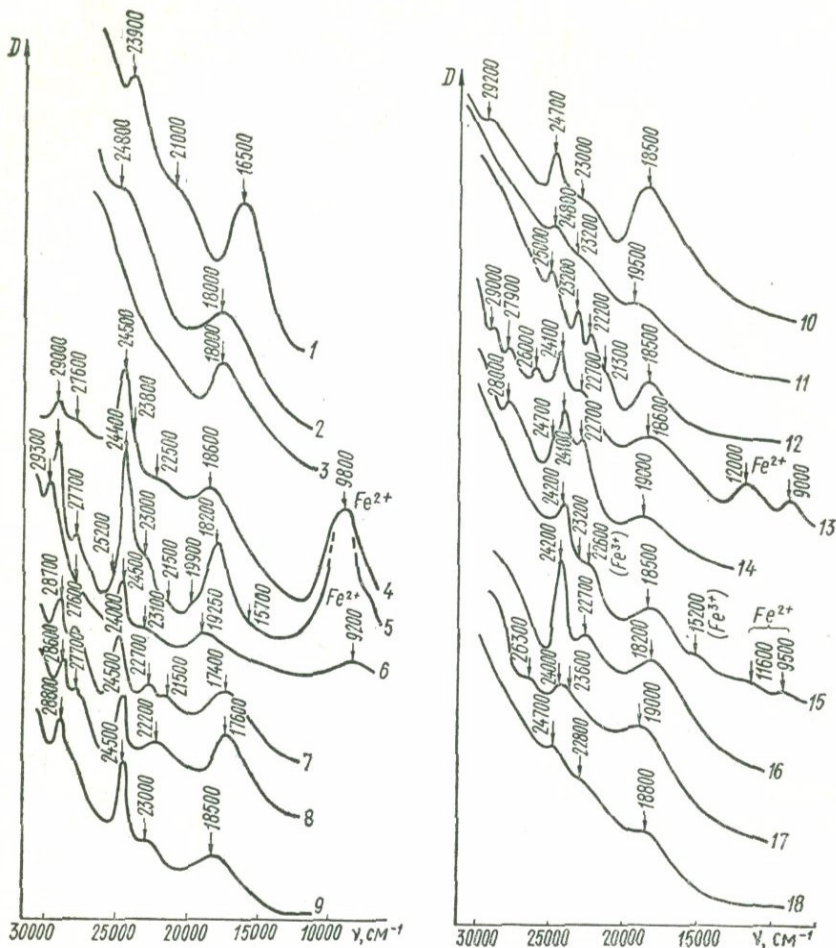
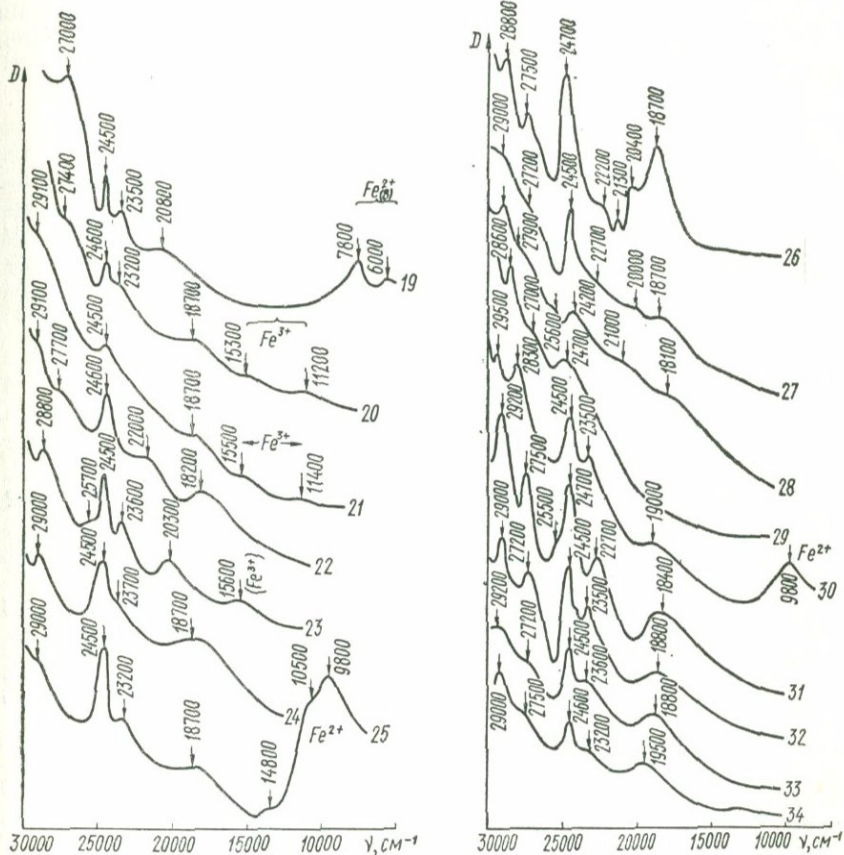


Рис. 68. Спектры поглощения минералов с октаэдрическими комплексами Mn^{2+} : 1 — манганозит, 2 — гюбнерит, 3 — пирофанит, 4 — родонит, 5 — пирохсмангит, 6 — пектолит, 12 — клиноцоизит, 13 — аксинит, 14 — севергинит, 15 — лепидолит, 16 — лит, 21 — фриделит, 22 — суссексит, 23 — литнофиллит, 24 — триптит, 25 — трипло-родохрозит, 32 — кутнагорит, 33 — кальцит, 34 — ангидрит.

сонит, беусит, вьюрюненит, цинкит, мурманит и т. д.), или относительно редкие безжелезистые разновидности некоторых распространенных минералов (пьемонтит, клиноцоизит, тулит, гюбнерит, манган-apatит и др.), описываемые в минералогической литературе как экзотические находки [72, 229].

Чаще всего окраска марганецсодержащих минералов — это результат совместного влияния ионов железа и марганца, имеющих общую геохимическую историю и закономерности изоморфизма. В этом случае правильнее говорить о степени участия ионов Mn



серандит, 7 — тефрит, 8 — глаукохронит, 9 — лейкофеницит, 10 — инезит, 11 — манганходжсансонит, 17 — сурсасит, 18 — арденнит, 19 — спессарит, 20 — манганпиромарит, 26 — вьюрюненит, 27 — беусит, 28 — грифит, 29 — берцелиит, 30 — илезит, 31 —

в окраске минералов, в связи с чем могут наблюдаться полосы поглощения комплексов марганца в оптических спектрах этих минералов.

Двухвалентный марганец образует в природных минералах октаэдрические (Mn^{2+}) и тетраэдрические (Mn^{2+}) комплексы. Оптические спектры поглощения различных комплексов Mn^{2+} были получены для многих синтетических соединений [15, 25, 60, 163, 265, 371, 463, 524], а также для некоторых минералов [108, 122, 149, 343, 445, 511, 550, 551, 554].

На рис. 68 приведены спектры поглощения исследованных минералов, содержащих ионы Mn^{2+} в октаэдрической координации. Практически для всех приведенных спектров характерно наличие в видимой области ($25\ 000-14\ 000\text{ см}^{-1}$) трех полос поглощения различной интенсивности, интерпретация которых основывается на анализе электронной структуры иона Mn^{2+} .

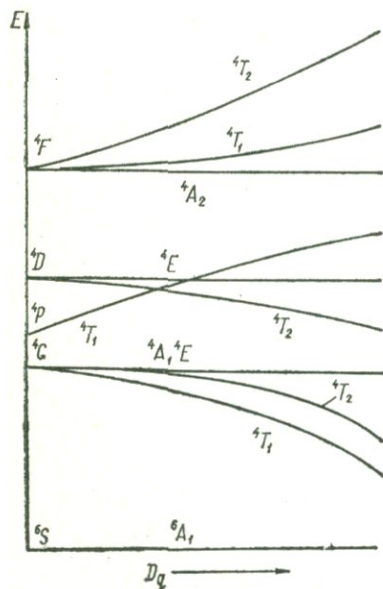


Рис. 69. Диаграмма энергетических уровней ионов с электронной конфигурацией d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+}) в полях кубической симметрии.

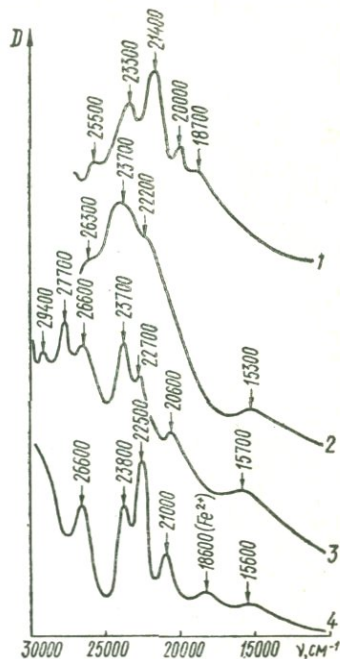


Рис. 70. Спектры поглощения минералов, содержащих тетраэдрические комплексы Mn^{2+} : 1 — синтетический эритроцинхонит, 2 — цинкит, 3 — виллемит, 4 — гельминт.

Высокоспиновые октаэдрические комплексы Mn^{2+} имеют электронную конфигурацию $3d^5$ и основное электронное состояние ${}^6S : (t_{2g})^3 (e_g)^2$. В тетраэдрическом кристаллическом поле основное состояние — ${}^6S : (e)^2 (t_2)^3$. Низшая электронная конфигурация порождает основное состояние ${}^6A_{1g} ({}^6S)$, которое является единственным секстетным состоянием в системе с пятью неспаренными спинами. Все возбужденные состояния системы имеют спиновую мультиплетность (квартеты ${}^4T_{1g} ({}^4G)$, ${}^4T_{2g} ({}^4G)$ и т. д.), отличную от мультиплетности основного состояния, и переходы между ними запрещены по спину [5, 173] (рис. 69).

Вследствие слабого спин-орбитального взаимодействия такие переходы все же происходят, но соответствующие им полосы поглощения имеют малую интенсивность, обуславливая бледно-розовый

цвет соединений, содержащих октаэдрические комплексы Mn^{2+} , даже при высокой их концентрации (родохрозит и триплит, например). Только в случае образования пар Mn^{2+} , где обменное взаимодействие между ближайшими соседями составляет $\sim 1-2 \text{ см}^{-1}$, запрещенные по спину оптические переходы в ионе Mn^{2+} на порядок сильнее, чем в мономерных марганцевых системах [568].

Как отмечалось, в оптических спектрах октаэдрических комплексов Mn^{2+} в видимой области обычно наблюдаются три полосы поглощения, отвечающие переходам ${}^6A_{1g} ({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4G)$, $\rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4G)$ и $\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E ({}^4G)$, которые в соответствии с их спектральным положением и интенсивностью определяют окраску соединений Mn^{2+} . Отнесение полос поглощения в спектрах изученных минералов к электронным переходам в ионе Mn^{2+} приведено в табл. 18.

Узкая полоса поглощения в области $24\,000-25\,000 \text{ см}^{-1}$ (переход $\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E$) не зависит от силы кристаллического поля, но энергия этого перехода отражает, согласно К. Йоргенсену [502], ковалентность связи металл — лиганды. В дальнейшем значения энергии переходов $\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E$ были использованы К. Кистером, У. Уайтом [511] и П. Мэннингом [554] для расчета параметра Рака B и качественной оценки длины и ковалентности связи $Mn-O$ в некоторых марганецсодержащих минералах. Для подавляющего большинства рассмотренных минералов значения параметра B колеблются в очень узких пределах, вследствие чего фактор ковалентности практически не оказывает заметного влияния на окраску. Исключение составляет манганозит, для которого, по данным [502, 511], характерна наибольшая ковалентность связей $Mn-O$, что выражается, в отличие от других минералов Mn^{2+} , в зеленой его окраске.

Более существенное влияние на окраску марганецсодержащих минералов оказывает координационное окружение ионов Mn^{2+} . Общей особенностью оптических спектров тетраэдрических комплексов Mn^{2+} (рис. 70) является повышенная интенсивность полос поглощения, что обусловлено увеличением перекрывания орбиталей в T_d -комплексах [173]. Вследствие этого минералы, содержащие тетраэдрические комплексы Mn^{2+} , обладают более яркой, интенсивной окраской (ярко-красный цинкит, например).

С другой стороны, полосы поглощения сдвинуты по спектру и расположены гораздо ближе одна к другой, что хорошо согласуется с меньшим значением Δ в тетраэдрических комплексах. Это обстоятельство обуславливает иное положение максимума пропускания в спектрах минералов, содержащих Mn^{2+} , и соответственно иную их окраску — желтую у гельвина, желтовато-зеленую у виллемита.

Трехвалентный марганец. Оптическое поглощение иона Mn^{3+} в минералах изучено далеко не достаточно: более или менее детальные оптические спектры получены для турмалина [69, 103, 106, 286, 552, 556], пьомонтита [395, 398], манганофиллита [395] и эвдиалита

Таблица 18

Полосы поглощения иона Mn^{2+} в оптических спектрах некоторых

Минерал	Формула	Цвет
Октаэдрические комплексы		
Манганозит	MnO	Темно-зеленый
Гюбнерит	Mn [WO ₄]	Желтовато-бурый
Пирофанит	MnTiO ₃	Оранжево-красный
Родонит	(Mn, Ca) ₅ [Si ₅ O ₁₅]	Темно-розовый
Пироксмангит	(Mn, Fe) ₇ [Si ₇ O ₂₁]	Розовато-бурый
Серандит	(Ca, Mn) ₂ Na [Si ₃ O ₈ OH]	Буровато-красный
Тефроит	Mn ₂ [SiO ₄]	»
Глаукохроит	CaMn [SiO ₄]	Буровато-зеленый
Лейкофеницит	Mn ₇ [SiO ₄] ₃ (OH) ₂	Красный
Инезит	CaMn ₃ [Si ₄ O ₁₂] · 3H ₂ O	Розовый
Манганпектолит	(Mn, Ca) ₂ Na [Si ₃ O ₈ OH]	Серовато-розовый
Клиноцоизит	Ca ₂ Al ₃ [Si ₂ O ₇] [SiO ₄] O (OH)	Розовый
Аксинит	Ca ₂ (Mn, Fe) AlAl [Si ₄ O ₁₂] [BO ₃] (OH)	Лиловый
Севергинит	Ca ₂ (Mn, Fe) AlAl [Si ₄ O ₁₂] [BO ₃] OH	Желтый
Лепидолит	KLi ₂ Al [AlSi ₃ O ₁₀] (F, OH) ₂	Сиреневый
Хождкансонит	MnZn ₂ [SiO ₄] (OH) ₂	Розовый
Сурсасит	Mn ₂ Al ₂ [Si ₂ O ₇] [SiO ₄] (OH) · H ₂ O	Желтовато-розовый
Арденнит	Mn ₄ MnAl ₅ [Si ₂ O ₇] [SiO ₄] [VO ₄] O ₂ (OH) ₂ · 2H ₂ O	Желтовато-бурый
Спессартин	Mn ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	Малиново-розовый
Манганпиромалит	Mn ₁₆ [Si ₁₂ O ₃₀] (OH) ₂₀	Розовато-бурый
Фриделит	(Mn, Fe) ₁₆ [Si ₁₂ O ₃₀] (OH) ₂₀	Розовато-красный
Суссексит	Mn ₂ [B ₂ O ₄ OH] OH	Бледно-серовато-розовый
Литиофиллит	Li (Mn, Fe) [PO ₄]	Розовато-бурый
Триплит	(Mn, Fe) ₂ [PO ₄] F	Желтовато-розовый
Триплондит	(Mn, Fe) ₂ [PO ₄] (OH)	Розовато-бурый
Вяюрюненит	Mn, Be [PO ₄] (F, OH)	Сиреневато-розовый
Беусит	—	Бледно-розовый
Грифит	Na ₃ CaMn ₄ Al ₂ [PO ₄] ₅ (OH) ₄	Серовато-бурый
Берцелиит	NaCa ₂ (Mn, Mg) ₂ [AsO ₄] ₃	Оранжево-желтый
Илезит	Mn [SO ₄] · 4H ₂ O	Розовато-желтый
Родохрозит	MnCO ₃	Светло-розовый
Кутнагорит	CaMn [CO ₃] ₂	»
Кальцит	Ca [CO ₃]	»
Ангидрит	Ca [SO ₄]	Бледно-розовый
Тетраэдрические комплексы		
Эритроцинкит	(Zn, Mn) S	Лиловый
Цинкит	ZnO	Красный
Виллемит	Zn ₂ [SiO ₄]	Желтовато-зеленый
Гельвин	Mn ₄ [BeSiO ₄] ₃ S	Буровато-желтый

минералов

Энергия переходов, см ⁻¹				
$\rightarrow^4T_{1g}(^4G)$	$\rightarrow^4T_{2g}(^4G)$	$\rightarrow^4A_{1g}, ^4E(^4G)$	$\rightarrow^4T_{2g}(^4D)$	$\rightarrow^4E_g(^4D)$
16 500	21 000	23 900	—	—
18 000	—	24 800	—	—
18 000	—	—	—	—
18 600	22 500	23 800, 24 500	27 600	29 000
18 200	21 500	23 000	27 700	29 000
19 250	23 100	24 500	27 500	29 300
17 400	21 500	22 700	27 600	28 700
17 600	22 200	24 500	27 700	28 600
18 500	23 000	24 500	—	28 800
18 500	23 000	24 700	—	29 200
19 600	23 200	24 800	—	—
18 500	21 300	22 200	25 000, 23 200	—
18 600	22 700	24 100	26 000	27 900, 29 000
19 000	22 700	24 100, 24 700	—	28 000
18 500	23 200	24 200	—	—
18 200	22 700	24 200	—	—
19 000	23 600	24 000	26 300	—
18 800	22 800	24 700	—	—
20 800	23 500	24 500	27 000	27 000
18 700	23 200	24 600	27 400	—
18 700	—	24 500	—	—
18 200	22 000	24 600	27 700	29 100
20 300	23 600	24 600, 25 700	—	28 800
18 700	23 700	24 600	—	29 000
18 700	23 200	24 500	—	29 000
18 700, 20 400	21 300, 22 000	24 700	27 500	28 800
18 700, 20 000	22 700	24 500	27 200	29 000
18 100	21 000	24 200, 25 600	27 900	29 000
—	—	24 700	27 000	28 600
19 000	23 500	24 500	28 300	29 500
18 400	22 700, 25 500	24 700	27 500	29 200
18 800	23 500	24 500	27 200	29 000
18 800	23 600	24 500	27 200	29 000
19 500	23 200	24 600	27 500	29 000
18 700	20 000	21 400	25 500	—
15 300	22 200	23 700	26 300	—
15 700	20 600	22 700, 23 700	26 600, 27 700	29 400
15 600	21 000	22 500, 23 800	26 600	—

[122]. На основании данных химического анализа участие Mn^{3+} в окрашивании предполагалось для пурпурита и тулита [16].

Среди оптических спектров марганецсодержащих минералов в особую группу выделяются спектры (рис. 71), которые по количеству, спектральному положению и интенсивности (учитывая низкое

содержание марганца в некоторых образцах) полос поглощения соответствуют спектрам иона Mn^{3+} . Для пурпурита, мурманита, тулита такое чисто формальное сходство подтверждается химическими анализами [16, 248], в других же случаях связь этих спектров с ионом Mn^{3+} требует более детального рассмотрения.

Основным термом свободного иона Mn^{3+} является квинтетное состояние 5D , которое под влиянием слабого кристаллического поля октаэдрической симметрии расщепляется на нижнее 5E_g и возбужденное ${}^5T_{2g}$, расположенное на $10Dq$ выше. Поскольку следующее по энергии квинтетное состояние 5F лежит на $\sim 110\,000\text{ см}^{-1}$ выше основного состояния 5D свободного иона, то следует ожидать появления лишь одной полосы поглощения в видимой области, отвечающей разрешенному переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. В спектрах некоторых комплексов Mn^{3+} наблюдается широкая полоса поглощения $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$, обуславливающая красный или красно-коричневый цвет соответствующих соединений [15, 173].

Однако во многих случаях оптические спектры октаэдрических комплексов Mn^{3+} имеют более сложный вид вследствие понижения локальной симметрии координационных полиэдров; причиной такого искажения следует, очевидно, считать эффект Яна — Теллера [15]. В случае понижения симметрии поля до тетрагональной уровень основного состояния 5E_g расщепляется на уровни ${}^5A_{1g}$ и ${}^5B_{1g}$, а уровень возбужденного состояния ${}^5T_{2g}$ — на уровни 5E_g и ${}^5B_{2g}$ (рис. 72); последний при дальнейшем понижении симметрии может подвергнуться дополнительному расщеплению. В поле с тригональной симметрией уровень основного состояния 5E не расщепляется, а из уровня возбужденного состояния 5T_2 возникают два подуровня 5A_1 и 5E .

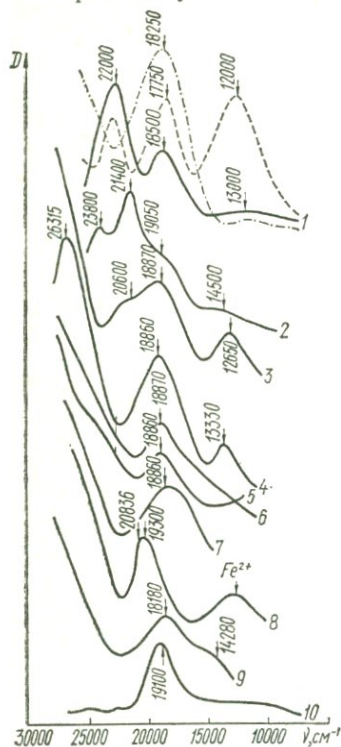


Рис. 71. Спектры поглощения минералов, содержащих ионы Mn^{3+} :

1 — пьомонит, 2 — манганофиллит; 3 — мурманит, 4 — пурпурит, 5 — тулит, 6 — эвдиалит, 7 — фиолетовый виолан, 8 — красный берилл, 9 — розовый джорджерит, 10 — турмалин (рубеллит).

На основании рассмотренной схемы уровней, в оптических спектрах тетрагональных и тригональных комплексов Mn^{3+} следует ожидать по меньшей мере две полосы поглощения. Наиболее интенсивная полоса отвечает переходам ${}^5A_{1g} ({}^5E_g) \rightarrow {}^5B_{2g} ({}^5T_{2g})$ при симметрии D_{4h} и ${}^5E ({}^5E) \rightarrow {}^5E ({}^5T_2)$ при симметрии C_{3v} или C_{2v} , разрешенных при различной ориентации вектора ϵ ; более слабая полоса — переходам ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5E_g$ и ${}^5E \rightarrow {}^5A_1$, проявляющимся в соответствии с правилами отбора для данной точечной группы симметрии.

В оптических спектрах многих изученных минералов наблюдается несколько полос поглощения связанных с электронными переходами в ионе Mn^{3+} (табл. 19). Отметим, что отнесение полос проведено для случая слабого кристаллического поля ($Dq \ll \ll 2000 \text{ см}^{-1}$, хотя некоторые исследователи [357] полагают такие значения Dq достаточными для возникновения низкоспиновых комплексов (основное состояние 3T_1).

Поскольку переходы ${}^5E \rightarrow {}^5E$ разрешены по спину, отвечающие им полосы поглощения проявляются в оптических спектрах даже при относительно низкой концентрации ионов Mn^{3+} . Поэтому минералы, содержащие Mn^{3+} , обладают обычно более интенсивной окраской, чем минералы, содержащие Mn^{2+} . Это обстоятельство в некоторых случаях может служить дополнительным и достаточно веским аргументом при интерпретации спектров поглощения Mn^{3+} . Так, даже незначительная примесь Mn^{3+} ($< 1\%$) вызывает ярко-розовую до малиновой окраску турмалинов (рубеллита и сибирита), ярко-розовую — апофиллита, густо-фиолетовую — виолана, красную — берилла. Напомним, что аналогичная концентрация ионов Mn^{2+} вызывает лишь слабый розоватый оттенок.

Четырехвалентный марганец входит в основном в состав окислов марганца, являющихся ковалентными соединениями и окрашенных обычно в черный цвет [207]. В ионных соединениях Mn^{4+} неустойчив. Он наблюдается в определенных условиях, в частности при облучении кристаллов квантами или частицами высокой энергии. Полосы поглощения Mn^{4+} наблюдаются в спектрах облученных кунцита и апофиллита, окрашенных в розовый цвет и приобретающих зеленую окраску при длительном облучении рентгеновскими или γ -лучами (рис. 73).

Впервые изменение цвета кунцита при облучении наблюдал С. Майер [575], затем П. Бейли [372, 373] измерил спектры поглощения кунцитов с природной розовой окраской и окрашенных в зеленый цвет вследствие облучения. Большинство исследователей пришли к выводу, что изменение цвета кунцита связано с изменением валентности ионов марганца [256, 414, 642]. Аналогичным образом

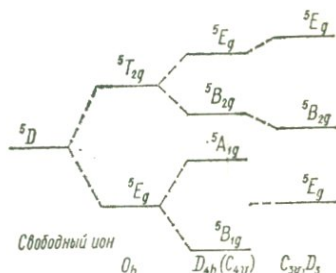


Рис. 72. Диаграмма энергетических уровней иона Mn^{3+} .

Таблица 19

Полосы поглощения иона Mn^{3+} в оптических спектрах некоторых минералов

Номер образца	Минерал	Формула	Местонахождение	Цвет образца	Энергия переходов, $см^{-1}$	
					$\rightarrow {}^6A_1 ({}^6T_2)$	$\rightarrow {}^6E ({}^6E)$
1	Пьомонит	$Ca_2MnAl_2 [Si_2O_7] [SiO_4] O (OH)$	Пьомонт, Италия	Коричневато-красный	13 000	18 500, 22 000
2	Манганофиллит	$K (Mn, Mg, Fe)_3 [AlSi_3O_{10}] (OH, F)_2$	Швеция	Темно-розовый	14 500	19 500, 21 400
3	Мурманит	$Na_2MnTi [Ti_2 (Si_2O_7)] OH_4 \cdot n H_2O$	Кольский п-ов	Розовато-сиреневый	12 650	18 850, 20 600
4	Пурпурит	$(Mn, Fe) [PO_4]$	Юго-Западная Африка	Темно-вишневый, красный	13 300	18 600
5	Тулит	$Ca_2 (Al, Mn)_3 [Si_2O_7] [SiO_4] O (OH)$	Восточная Сибирь	Розовый	Поглощение Fe^{2+}	18 850
6	Эвдиалит	$Na_4 (Ca, Mn)_2 Zr [Si_3O_9]_2$	Кольский п-ов	Малиновый	—	18 850
7	Виолан	$Ca (Mn, Mg, Fe) [Si_2O_6]$	Пьомонт, Италия	Фиолетовый	—	18 850
8	Берилл	$Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$	Юта, США	Красный	Поглощение Fe^{2+}	19 300, 20 850
9	Дюмортьерит	$Al_7 [SiO_4]_3 [BO_3] O_3$	Центральный Казахстан	Розовый	14 200	18 180
10	Турмалин	$Na (Mg, Mn, Fe)_3 Al_6 [Si_6O_{18}] \times [BO_3]_3 (OH)_4$	Юго-Восточное Забайкалье	»	Поглощение Fe^{2+}	19 100, 22 700

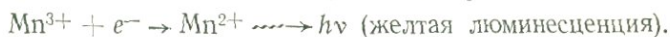
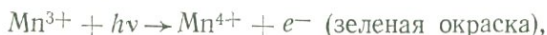
ведет себя при облучении розовый апофиллит, содержащий Mn^{3+} .

Следует отметить еще одно важное обстоятельство: до облучения и кунцит, и апофиллит обладают весьма слабой фотолюминесценцией; после облучения интенсивность свечения возрастает в несколько раз и в спектрах люминесценции этих образцов фиксируются интенсивные полосы излучения Mn^{2+} . При этом увеличение концентрации центров свечения происходит с увеличением дозы облучения, что уже отмечалось К. Пшибрамом [256].

В оптических спектрах облученных образцов кунцита и апофиллита (рис. 73) наблюдаются две полосы поглощения $\sim 25\,000$ и $\sim 15\,000$ cm^{-1} , по энергии соответствующие полосам поглощения иона Mn^{4+} [15, 540].

Ион Mn^{4+} имеет электронную конфигурацию $3d^3$, т. е. изоэлектронен с ионом Cr^{3+} , структура и диаграмма энергетических уровней которого рассмотрена в § 3. Наблюдаемые полосы поглощения в спектрах облученных образцов кунцита и апофиллита можно отнести к переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и $\rightarrow {}^4T_{1g}$.

Таким образом, зеленая радиационная окраска кунцита и апофиллита обусловлена ионами Mn^{4+} , образующимися за счет ионов Mn^{3+} , с которыми связана розовая окраска этих образцов. Параллельно происходит образование ионов Mn^{2+} , обуславливающих яркую оранжево-желтую люминесценцию этих минералов, что в целом можно выразить схемой:



Пятивалентный марганец. Голубые и синие разновидности апатитов, содержащие повышенные концентрации (до 3% и более) марганца, еще в конце прошлого века были выделены в особую группу манган-apatитов. Проведенные в 1938 г. Г. Гофманом [256] опыты по синтезу апатитов с различными элементами-примесями показали, что ионы марганца окрашивают их в зеленые, голубые и синие цвета. Со временем синяя окраска апатитов стала рассматриваться в качестве диагностического признака для отнесения последних к марганецсодержащим разновидностям.

З. В. Васильева [63] на основании изучения оптических спектров поглощения марганецсодержащих апатитов и интерпретации этих спектров методом типичных кривых связала синюю окраску



Рис. 73. Спектры поглощения розового апофиллита и кунцита с природной окраской (а) и облученных, окрашенных в зеленый цвет (б).

апатитов с ионами Mn^{3+} , а фиолетовую — с комплексами MnO_4^- , изоморфно замещающими ортогруппы PO_4^{3-} .

Работами последних лет по синтезу марганецсодержащих синих апатитов доказано [475, 514], что ионы марганца входят в решетку апатита в пятивалентном состоянии, замещая в виде комплексов MnO_4^{3-} ортофосфатные группы PO_4^{3-} . Этот чрезвычайно интересный в кристаллохимическом и генетическом отношении факт был проверен на природных образцах синих марганецсодержащих апатитов.

В оптических спектрах таких апатитов из месторождений Кольского п-ова (Вороньи тундры) и Финляндии (рис. 74) фиксируется широкая полоса поглощения в красной — ближней инфракрасной области спектра. В большинстве образцов эта полоса не обладает структурой, но последняя довольно четко проявляется после прокаливания апатитов до $T = 500-600^\circ C$. Иногда в синих апатитах из Вороньих тундр узкие полосы поглощения фиксировались без предварительного прокаливания образцов. Типичные спектры оптического поглощения природных синих апатитов, приведенные на рис. 74, аналогичны спектрам синтетических галофосфатов, активированных пятивалентным марганцем и обладающих вследствие этого синей (голубой) окраской [475, 514].

Пятивалентный марганец (электронная конфигурация $3d^2$) в

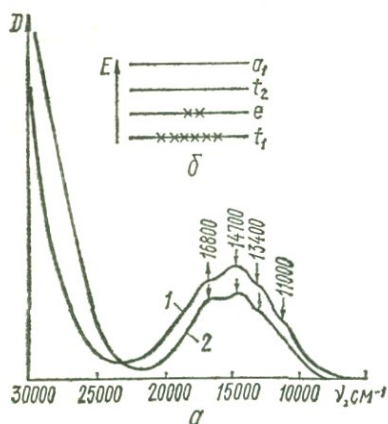


Рис. 74. Спектры поглощения (α) тетраэдрических комплексов MnO_4^{3-} в синих марганецсодержащих апатитах из месторождений Кольского п-ова (1) и Финляндии (2) и схема уровней иона MnO_4^{3-} (б).

Таблица 20

Полосы поглощения иона MnO_4^{3-} в оптических спектрах манганепатитов

Переход	Энергия переходов, cm^{-1}		
	Синтетический апатит (марганецсодержащий)	Синий апатит (Кольский п-ов)	Голубой апатит (Финляндия)
$t_1 \rightarrow t_2 (^3T_1)$	33 500	Не набл.	Не набл.
$e \rightarrow t_2 (^3T_1)$	16 700	16 800	16 800
$t_1 \rightarrow e (^3T_1)$	14 800	14 700	14 750
$\rightarrow (^1A_1)$	13 600	13 400	13 000
$e \rightarrow t_2 (^3T_2)$	11 000	11 000	—

поле симметрии T_d имеет основное состояние ${}^3A_2: (t_1)^6 (2e)^2$, что подтверждается результатами ЭПР-исследования ионов MnO_4^{3-} [407]. Согласно схеме К. Бальхаузена и А. Лиры [365], в ионе MnO_4^{3-} разрешены переходы ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 (t_1 \rightarrow e, e \rightarrow t_2 \text{ и } t_1 \rightarrow t_2)$, которые были установлены в спектрах водных растворов и кристаллов, содержащих тетраэдрические комплексы MnO_4^{3-} [408—410]. В кристаллах число полос поглощения обычно превышает ожидаемое на основании теоретических расчетов, что позволяет предположить возможность переходов в другие возбужденные состояния — 1A_1 и 3T_2 . Энергия переходов, с которой связаны полосы поглощения, наблюдавшиеся в оптических спектрах синих марганецсодержащих апатитов, приведена в табл. 20.

Таким образом, в природных синих манганопатитах марганец находится в пятивалентном состоянии, образуя тетраэдрические комплексы MnO_4^{3-} .

§ 5. Спектры поглощения и окраска минералов железа

Железо—важнейший хромофор в минеральном мире, роль которого особенно усиливается в связи с широким изоморфным замещением многих элементов, особенно алюминия и магния. От кристаллов уникальных самоцветов, жил пестрых яшм и агатовых миндалин до гигантских массивов и мощных пластов горных пород и руд — таков диапазон влияния этого хромофора, первой из красок природной палитры. Различия спектроскопических особенностей и красящих свойств ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , бесконечные варианты их количественного и структурного сочетания обуславливают исключительное разнообразие окрасок железосодержащих минералов.

Уже первые спектрофотометрические измерения, выполненные Г. Маккарти [556], К. Шлоссмахером [621] и Э. Кольбе [518], позволили связать окраску железосодержащих минералов с характерными полосами поглощения в видимой области спектра. Систематические исследования оптических спектров минералов железа, начатые в 40-х годах Н. М. Меланхолиным [201—205] и С. В. Грум — Гржимайло с сотрудниками [101, 106, 107, 110, 113, 115, 118, 120], в значительной мере расширили представления о природе и закономерностях окраски многих важнейших (в том числе и породообразующих) железосодержащих минералов. Достижения этого периода обобщены в монографии В. С. Соболева [292] и в фундаментальной сводке Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой [16].

Новый этап оптико-спектроскопического исследования минералов железа связан с развитием теории кристаллического поля [15, 29, 501, 568, 646]. Для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} были построены диаграммы энергетических уровней [199, 200, 599, 646], рассмотрены характер и порядок величины расщепления уровней ионов Fe с учетом локальной симметрии координационных полиэдров [199, 395]. Резуль-

татом нового подхода к пониманию спектроскопических свойств минералов железа явились многочисленные работы советских [49, 51, 111, 148, 197—200, 217, 140] и зарубежных [392—398, 415, 416, 441, 442, 444—448, 546—548, 551—555, 641, 652, 653, 667,

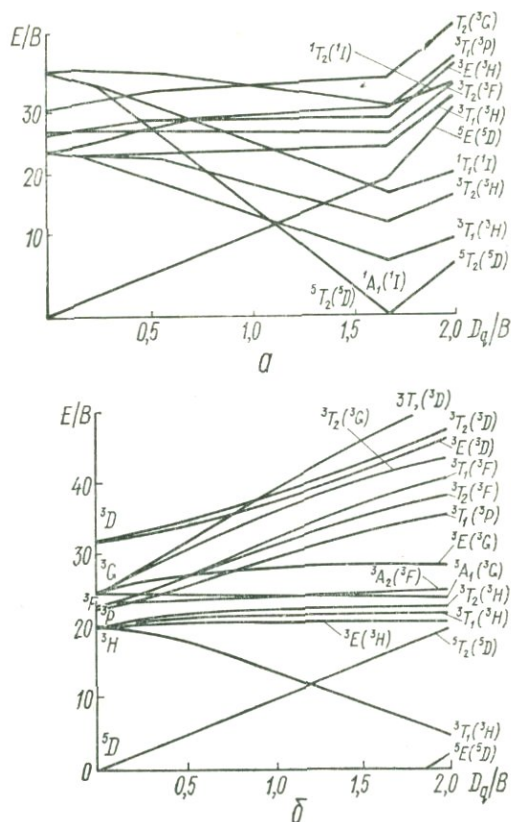


Рис. 75. Диаграммы энергетических уровней ионов с конфигурацией $3d^6$ (Fe^{2+}) при $C/B = 4$ в октаэдрической (а) и тетраэдрической (б) координациях.

668] исследователей. В самое последнее время появились работы по изучению спектров поглощения железа в лунных образцах [374, 375].

Следует, однако, заметить, что столь обширный экспериментальный материал получен в общем для небольшого числа минеральных видов, в основном для главнейших породообразующих минералов, а проблеме цветности минералов железа не уделено достаточного внимания. Последнее обстоятельство потребовало привлечения новых экспериментальных данных и более детального ана-

лиза уже существующих. Полученный экспериментальный материал приведен на рис. 79, 80, 83 и 84, а также в табл. 21 и 22.

Двухвалентное железо в структурах минералов образует различные координационные полиэдры [248, 395], обычно существенно искаженные, в связи с чем локальная симметрия кристаллического поля в месте положения иона железа для одной и той же координации может быть различной [199]. Это обуславливает сложный характер спектров поглощения иона Fe^{2+} в минералах.

Основой для интерпретации спектров поглощения ионов Fe^{2+} являются заново построенные диаграммы энергетических уровней [199, 200], из которых следует, что для конфигурации $3d^6$ (основной терм 5D) возможен только один разрешенный переход: $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ в октаэдрическом поле и $^5E \rightarrow ^5T_2$ в тетраэдрическом и кубическом ($KЧ = 8$) полях (рис. 75). Все остальные квинтет-триплетные и квинтет-синглетные переходы запрещенные по спину; соответствующие им полосы поглощения в оптических спектрах должны обладать слабой интенсивностью.

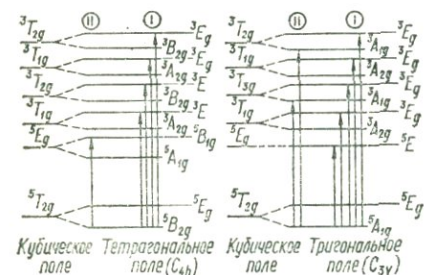


Рис. 77. Схемы расщепления энергетических уровней иона Fe^{2+} в полях тетрагональной и тригональной симметрии и правила отбора для оптических переходов.

При дальнейшем расщеплении энергетических уровней иона Fe^{2+} возможность оптических переходов определяется правилами отбора, показывающими разрешенные переходы в ориентировке, параллельной или перпендикулярной оси локального кристаллического поля различной симметрии для данного положения ионов железа (рис. 77).

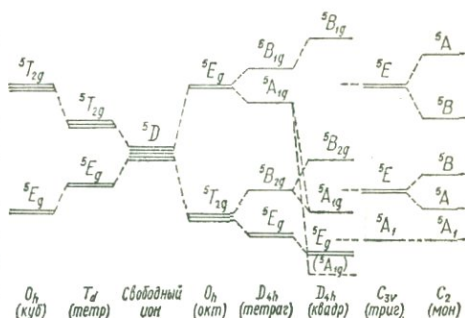


Рис. 76. Схема расщепления термина 5D (конфигурация $3d^6$) в кристаллических полях различной симметрии.

Понижение локальной симметрии поля вследствие искажения координационных полиэдров приводит к дополнительному расщеплению уровней основного и возбужденных состояний, что показано на рис. 76. Искажение полиэдров обычно связывается с эффектом Яна — Теллера [494, 497], отражающим взаимодействие ионов с возбужденным основным состоянием и их лигандов, приводящее к изменению симметрии комплекса в целом.

Рассмотрим характер оптических спектров иона Fe^{2+} в зависимости от координации и локальной симметрии координационных полиэдров в структурах минералов (рис. 78).

1. Для октаэдрических комплексов Fe^{2+} характерно наличие в красной — ближней инфракрасной области спектра интенсивной

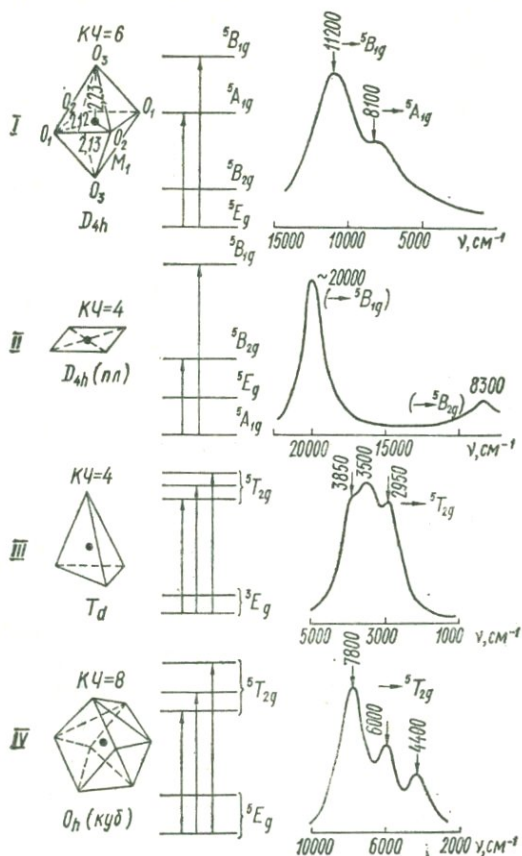


Рис. 78. Зависимость спектров поглощения минералов двухвалентного железа от координации и локальной симметрии иона Fe^{2+} в их структурах:

I — оливин, II — джиллеспит, III — сфалерит, IV — алмадин.

полосы поглощения, которая обычно расщеплена на две компоненты; расщепление достигает 3000 см^{-1} . Эта полоса отвечает разрешенному переходу ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в приближении октаэдрического поля. Сложная структура полосы обусловлена расщеплением уровней ${}^6T_{2g}$ и 5E_g и переходами на соответствующие подуровни ${}^5A_{1g}$, ${}^5B_{1g}$ и т. д. Величина расщепления термина 5D в октаэдрических

комплексах Fe^{2+} зависит также от силы кристаллического поля Dq , которая в свою очередь определяется значением межатомных расстояний в координационных полиэдрах ($Dq \sim \frac{1}{R^5}$). Зависимость эта в

большинстве случаев не наблюдается по той причине, что примесные ионы Fe^{2+} располагаются, как правило, в Mg-октаэдрах, имеющих в различных структурах довольно близкие размеры.

Однако при вхождении Fe^{2+} в более мелкие Al-октаэдры, что отмечается в бериллах, наблюдается существенное увеличение Dq и соответственно увеличение энергии перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E$ ($\Delta = 10Dq \approx 12\,500 \text{ см}^{-1}$), приводящего к сдвигу разрешенной полосы поглощения в коротковолновую область спектра (сравни со спектрами кордиерита).

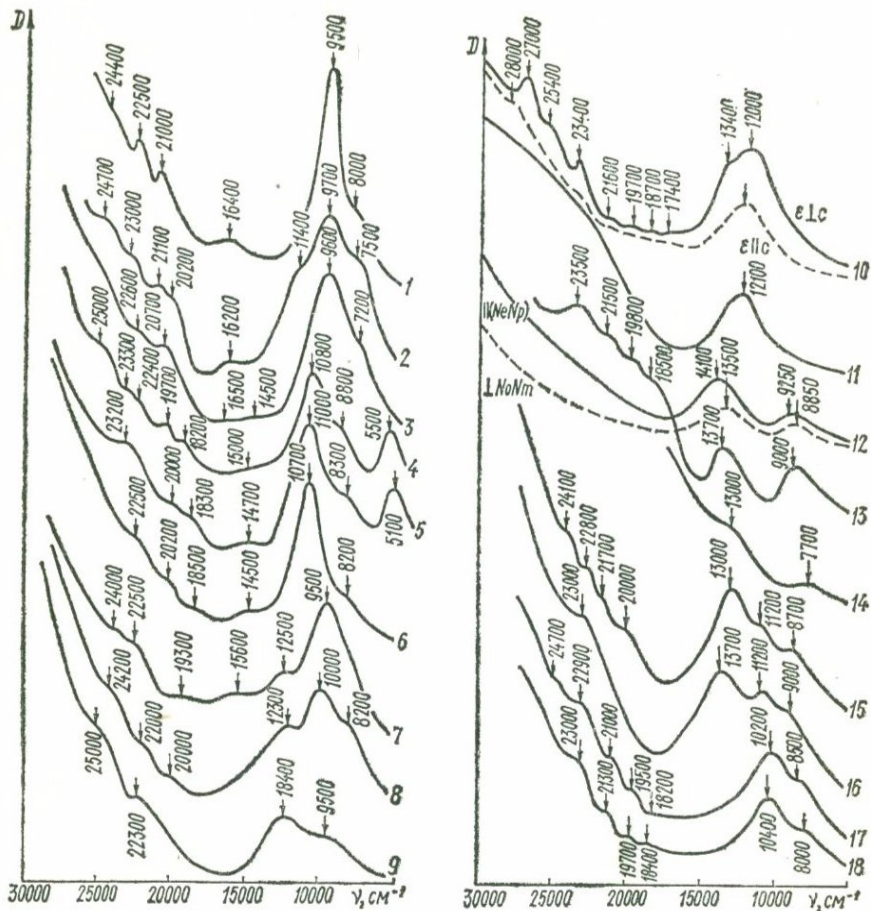
Картина спектра усложняется наличием нескольких неэквивалентных положений иона Fe^{2+} с различной локальной симметрией поля. Например, в спектре оливина в области $12\,000\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$ нередко фиксируются три полосы поглощения (рис. 79), что связано с наличием в структуре этого минерала двух неэквивалентных октаэдрических позиций иона Fe^{2+} — M_1 (симметрия D_{4h}) и M_2 (симметрия C_{3v}). Для ионов Fe^{2+} , находящихся в разных позициях, в соответствии с правилами отбора разрешены различные переходы, которые к тому же могут существенно отличаться по энергии.

2. Для ионов Fe^{2+} , находящихся в плоских комплексах ($KЧ=4$), которые среди природных минералов установлены только в структуре джиллеспита, характерно наибольшее расщепление уровней ${}^5T_{2g}$ и 5E_g ($\Delta \sim 20\,000 \text{ см}^{-1}$). Оптический переход ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$, разрешенный при $\varepsilon \parallel c$, характеризуется высокой энергией, а соответствующая ему интенсивная полоса поглощения попадает в видимую область спектра, обуславливая своеобразную лиловую окраску джиллеспита.

3. В спектрах тетраэдрических комплексов Fe^{2+} разрешенный оптический переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ обладает значительно меньшей энергией, чем переход ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаэдрических комплексах в соответствии с меньшей силой тетраэдрического кристаллического поля — $(Dq)_{\text{тетр}} = 4/9 (Dq)_{\text{окт}}$. Поэтому отвечающая данному переходу интенсивная полоса поглощения располагается в инфракрасной области ($6000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$) и не влияет на окраску минералов. Полоса, соответствующая переходу ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$, также имеет сложную структуру вследствие понижения локальной симметрии координационных тетраэдров [200, 231, 371, 493].

4. Кристаллическое поле кубической симметрии ($KЧ = 8$) по значению Dq меньше октаэдрического, в результате чего переход ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ характеризуется меньшей энергией и связанная с ним полоса поглощения не попадает в видимую область спектра. Для кубических комплексов характерно сильное расщепление полосы перехода ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$, достигающее 3500 см^{-1} .

5. Полосы, отвечающие запрещенным оптическим переходам



(${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, $\rightarrow {}^3T_{2g}$ и т. д.), располагаются в видимой области спектра. Их число и относительная интенсивность также, очевидно, зависят от различных кристаллохимических факторов, учесть которые, вследствие слабой интенсивности полос и нередко их перекрытия с полосами, соответствующими запрещенным переходам иона Fe^{3+} , практически невозможно. Иногда можно проследить зависимость числа полос от количества неэквивалентных положений иона Fe^{2+} в структурах минералов, что наглядно иллюстрируется, например, сопоставлением спектров вивианита (два положения Fe^{2+}) и анапайта (одно положение) (см. рис. 79). В спектре вивианита число полос вдвое больше ожидаемого на основании диаграммы энергетических уровней иона Fe^{2+} (см. рис. 75, а). Существенно, что полосы запрещенных переходов наложены на длинноволновой край полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ и обладают вследствие этого «заимствованной интенсивностью» [199].

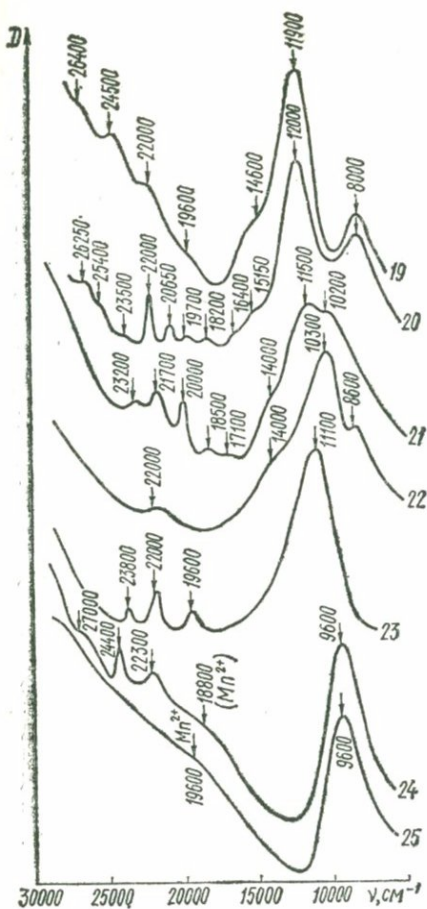
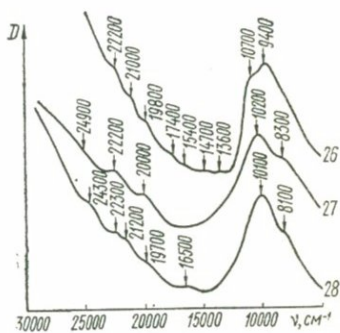


Рис. 79. Спектры поглощения минералов, содержащих октаэдрические комплексы двухвалентного железа:

1 — фаялит, 2 — хризолит, 3 — форстерит, 4 — энстатит, 5 — бронзит, 6 — гиперстен, 7 — диопсид, 8 — геденбергит, 9 — авгит, 10 — зеленый берилл, 11 — желтый берилл (гелиодор), 12 — зеленый турмалин, 13 — черный турмалин, 14 — бургерит, 15 — роговая обманка, 16 — актинолит, 17 — грюнерит, 18 — куммингтонит, 19 — анапат, 20 — виваннит, 21 — лудламит, 22 — фосфорилит, 23 — фосφοферрит, 24 — триплит, 25 — трифили, 26 — эсфорит, 27 — мелантерит, 28 — сидерит.



Рассмотренные зависимости имеют важное значение для понимания особенностей оптических спектров поглощения минералов двухвалентного железа, приведенных на рис. 79, 80. Энергия переходов, обуславливающих поглощения в ионе Fe^{2+} , дана в табл. 21. Даже самый общий анализ приведенного экспериментального материала позволяет заключить, что для всех без исключения спектров характерны интенсивные полосы, соответствующие разрешенным переходам, в красной — ближней инфракрасной области и слабые полосы, отвечающие запрещенным переходам, во всей видимой области спектра.

Соотношение «заимствованной интенсивности» полос, соответствующих запрещенным переходам, и положения коротковолнового края полосы, отвечающей разрешенному переходу, определяет положение и ширину максимума пропускания, что обуславливает окраску минералов двухвалентного железа (рис. 79 и табл. 21).

Полосы поглощения иона Fe^{2+} в спектрах некоторых минералов

Минерал	Формула	Цвет
Фаялит	$Fe_2 [SiO_4]$	Зеленовато-бурый
Оливин (хризолит)	$(Mg, Fe)_2 [SiO_4]$	Светло-зеленый
Форстерит	$Mg_2 [SiO_4]$	Желтовато-зеленый
Энстатит	$Mg_2 [Si_2O_6]$	Оливково-зеленый
Бронзит	$(Mg, Fe)_2 [Si_2O_6]$	Желто-зеленый
Гиперстен	$(Fe, Mg)_2 [Si_2O_6]$	Коричнево-зеленый
Диопсид	$Ca (Mg, Fe) [Si_2O_6]$	Бледно-зеленый
Геденберит	$CaFe [Si_2O_6]$	Травянисто-зеленый
Авгит	$Ca_4Mg_3FeAl [AlSi_7O_{24}]$	Темно-зеленый
Родонит	$(Mn, Ca)_5 [Si_5O_{15}]$	Буровато-розовый
Пироксмангит	$(Mn, Fe)_7 [Si_7O_{21}]$	Желтовато-бурый
Берилл	$Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$	Зеленый
Кордиерит	$(Mg, Fe)_2 Al_3 [AlSi_5O_{18}]$	Фиолетовый
Аксинит	$Ca_2 (Mn, Fe) Al_2 [Si_4O_{12}] [BO_3] OH$	Бледно-лиловый
Турмалин	$Na (Mg, Fe)_3 Al_6 [Si_6O_{18}] [BO_3]_3 (OH)_4$	Темно-зеленый
Роговая обманка	$NaCa_3 (Mg, Fe)_9 Al_2 [Al_3Si_3O_{44}] (OH)_4$	Буровато-зеленый
Актинолит	$NaCa_2Mg_5 [Si_4O_{11}]_2 O (OH)$	Светло-зеленый
Грюнерит	$(Fe, Mg)_7 [Si_4O_{11}]_2 OH$	Зеленовато-бурый
Куммингтонит	$(Mg, Fe)_7 [Si_4O_{11}]_2 OH$	То же
Флогопит	$K (Fe, Mg)_3 [AlSi_3O_{10}] (OH, F)_2$	Зеленый
Феррифлогопит	$K (Mg, Fe)_3 [Al (Si, Fe)_3 O_{10}] (OH, F)_2$	Красновато-коричневый
Биотит	$K (Fe, Mg)_3 [AlSi_3O_{10}] (OH, F)_2$	Зеленовато-коричневый
Хлорит	$Mg_4 (Mg, Al)_2 [(Si, Al)_2 Si_2O_{10}] (OH)_8$	Голубовато-зеленый
Шамозит	$Fe_4 (Fe, Al)_2 [(Si, Al)_2 Si_2O_{10}] (OH)_8$	Бледно-зеленый
Анапайт	$Ca_2Fe [PO_4]_2 \cdot 4H_2O$	То же
Вивианит	$Fe_3 [PO_4]_2 \cdot 8H_2O$	Светло-зеленый
Керченит	$(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 [PO_4]_2 (OH)_x \cdot (8-x) H_2O$	Зеленовато-синий
Лудламит	$Fe_3 [PO_4]_2 \cdot 4H_2O$	Светло-зеленый
Фосфофиллит	$FeZn_2 [PO_4]_2 \cdot 4H_2O$	Светло-зеленый
Фоссоферрит	$(Mn, Fe)_3 [PO_4]_2 \cdot 3H_2O$	Светло-зеленый
Лазулит	$(Mg, Fe) Al_2 [PO_4]_2 (OH)_2$	Синий
Триплит	$(Mn, Fe)_2 [PO_4] F$	Коричневый
Трифиллин	$Li (Mn, Fe) [PO_4]$	»
Триплоидит	$(Mn, Fe)_2 [PO_4] (OH)$	Желтовато-бурый
Эсфорит	$(Mn, Fe) Al (OH)_2 [PO_4] \cdot H_2O$	Желтый
Мелантерит	$Fe [SO_4] \cdot 7H_2O$	Желтовато-зеленый
Сидерит	$Fe [CO_3]$	Светло-бурый

Энергия переходов, cm^{-1}						
$\rightarrow {}^5E_g$	$\rightarrow {}^3T_{1g}$	$\rightarrow {}^3T_{2g}$	$\rightarrow {}^3T_{1g}$	$\rightarrow {}^3T_{2g}$	$\rightarrow {}^5E_g$	
8000, 9500	16400	—	21000, 22500	24 400	—	
7500, 9700	16200	—	20200, 21100	23 000, 24 700	—	
7200, 9600	14500, 16500	—	20700, 22600	—	—	
8800, 10800	15000	18200, 19700	22400	23300	25000	
8300, 11000	14700	18300	20000	23200	—	
8200, 10700	14500	18500	20200, 22500	—	—	
9500, 12500	15600	19300	22500	24000	—	
8200, 10000, 12300	—	20000	22000	24200	—	
9500, 12400	—	—	22300	25000	—	
9800	—	—	—	—	—	
9800	15700	19900	—	—	—	
12000, 13400	17400	18700, 19700	21600	23400	25400, 27000	
10700	—	—	21200	24300	—	
9000, 12000	—	—	—	—	—	
9000, 13700	—	18500, 19800	21500	23500	—	
8700, 11200, 13000	—	20000	21700, 22800	24100	—	
9000, 11200, 13700	—	—	2300	—	—	
8500, 10200	—	18200, 19500	21100, 22900	24700	—	
8000, 10400	—	18400, 19700	21300, 23000	—	—	
93500, 11600	—	20300	22200, 23200	24500	26100	
8950, 11750	—	18700, 19900	22075	23900, 24870	25450	
9300, 11500	17900	18500, 20300	22500	24500	26200	
9000, 11350	17400	18700, 20200	22700, 23400	24700	26500	
9200, 11350	—	—	23800	—	—	
800	14600	19600	22000	24500	26400	
8100, 11800	15150, 16400	18200, 19700	20650, 22000	23500, 25400	26250	
11700	—	—	—	23200, 24500	—	
10200, 11500	14000	17100, 18500	20000, 21700	23200	—	
9600, 10300	14000	—	22000	—	—	
11100	—	19600	22000	23800	—	
12000	—	—	—	23100, 24400	—	
9600	—	—	22300	—	27000	
9600	—	—	—	—	—	
9800, 10500	14800	—	—	—	—	
9400, 10700	13600, 14700	16400, 17400	19800, 21000	22200	—	
8300, 10200	—	—	20000	22200	24900	
8100, 10100	16500	19700	21200, 22300	24300	—	

Максимум пропускания для октаэдрических комплексов (минералы группы оливина, пироксены, амфиболы, слюды, хлориты, фосфаты) обычно расположен в зеленой или желто-зеленой области спектра, вследствие чего минералы, содержащие Fe^{2+} , окрашены, как правило, в зеленые цвета различных оттенков и интенсивности.

В минералах, содержащих тетраэдрические (сфалерит, ставролит) и кубические (гранаты) комплексы Fe^{2+} , максимум пропускания смещен в красную область спектра: полоса, соответствующая разрешенному переходу, расположена в инфракрасной области,

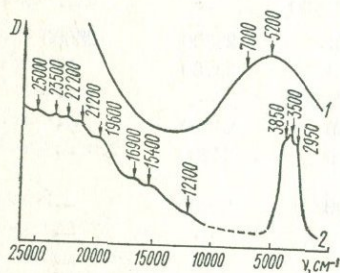


Рис. 80. Спектры поглощения минералов, содержащих тетраэдрические комплексы двухвалентного железа:

1 — ставролит, 2 — сфалерит.

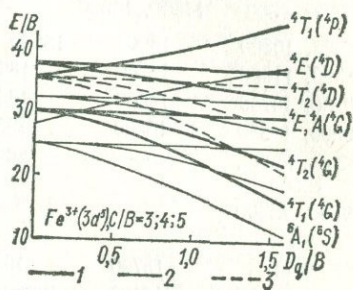


Рис. 81. Диаграмма энергетических уровней иона $Fe^{3+}(3d^5)$ для различных значений C/B :

1 — $C/B = 4$, 2 — $C/B = 3$, 3 — $C/B = 5$.

и окраска таких минералов (бурая, буровато-коричневая, красновато-коричневая и даже черная) обусловлена в основном полосами, отвечающими запрещенным переходам и наложенными на полосу с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow (Fe^{3+}, Fe^{2+})$.

Повсеместное наличие в оптических спектрах железосодержащих минералов полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, возникающей даже при незначительном ($< 1\%$) содержании окисного железа в образцах, приводит к выводу, что в основном окраска минералов двухвалентного железа обусловлена совместным влиянием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Их количественное соотношение в минералах определяет относительную интенсивность характерных для них полос поглощения и соответственно обширную гамму зеленых, буровато-зеленых, зеленовато-желтых, бурых, коричневых и красных тонов и оттенков. Исключение составляют, пожалуй, некоторые неокисленные фосфаты и арсенаты железа, обладающие в свежих кристаллах слабым зеленым оттенком (вивианит, фосфофиллит, фосфферрит, симплезит), а в мелкокристаллических агрегатах практически бесцветные.

Единственным примером того, что полосы, соответствующие запрещенным переходам, определяют окраску минералов двухвалентного железа, являются гранаты — альмандины, некоторые пиропы и андрадиты [555]. Красная, малиновая, розовая или оранжевая окраски этих минералов обусловлены узкими, но довольно

интенсивными полосами запрещенных переходов в ионах Fe^{2+} , находящихся в кубическом кристаллическом поле ($KЧ = 8$). Отсутствие удовлетворительной схемы энергетических уровней для иона Fe^{2+} в кубическом поле не позволяет идентифицировать эти переходы и оценить значение каждого из них для окраски гранатов. Следует также подчеркнуть, что существенную роль в окраске некоторых минералов двухвалентного железа могут играть полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (см. гл. IV). Это и другие рассмотренные обстоятельства требуют тщательного анализа оптических спектров поглощения железосодержащих минералов в каждом конкретном случае.

Трехвалентное железо характерно прежде всего для гипергенных процессов и является основным хромоформным элементом минералов зоны окис-

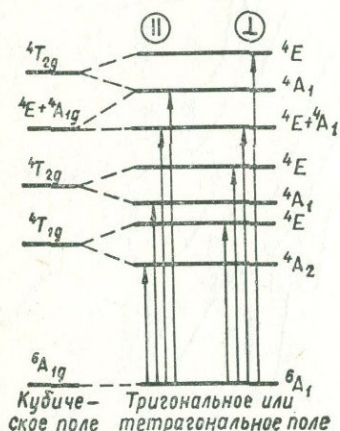


Рис. 82. Схема расщепления энергетических уровней иона Fe^{3+} в поле тригональной и тетрагональной симметрии и правила отбора для оптических переходов.

ления рудных месторождений (железных шляп) и коры выветривания [309].

Сопоставление первых спектров поглощения минералов окисного железа со спектрами поглощения многих синтетических солей привело к неверным, но прочно укоренившимся в минералогии представлениям о «типичной кривой окисного железа», механически отождествляемой с красными, бурными и коричневыми окрасками. Вместе с тем мы нередко наблюдаем не менее характерные зеленые окраски минералов трехвалентного железа — эпидота, везувiana, демантаида, зеленых шпинелей (ганита и плеонаста) и др.

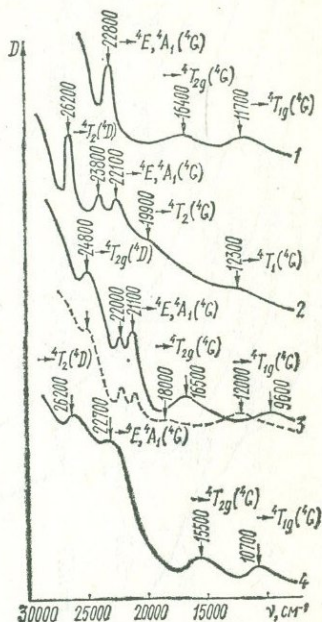


Рис. 83. Спектры поглощения минералов, содержащих различные комплексы Fe^{3+} : 1 — демантоид, 2 — ферриортоклаз, 3 — эпидот, 4 — нонтронит.

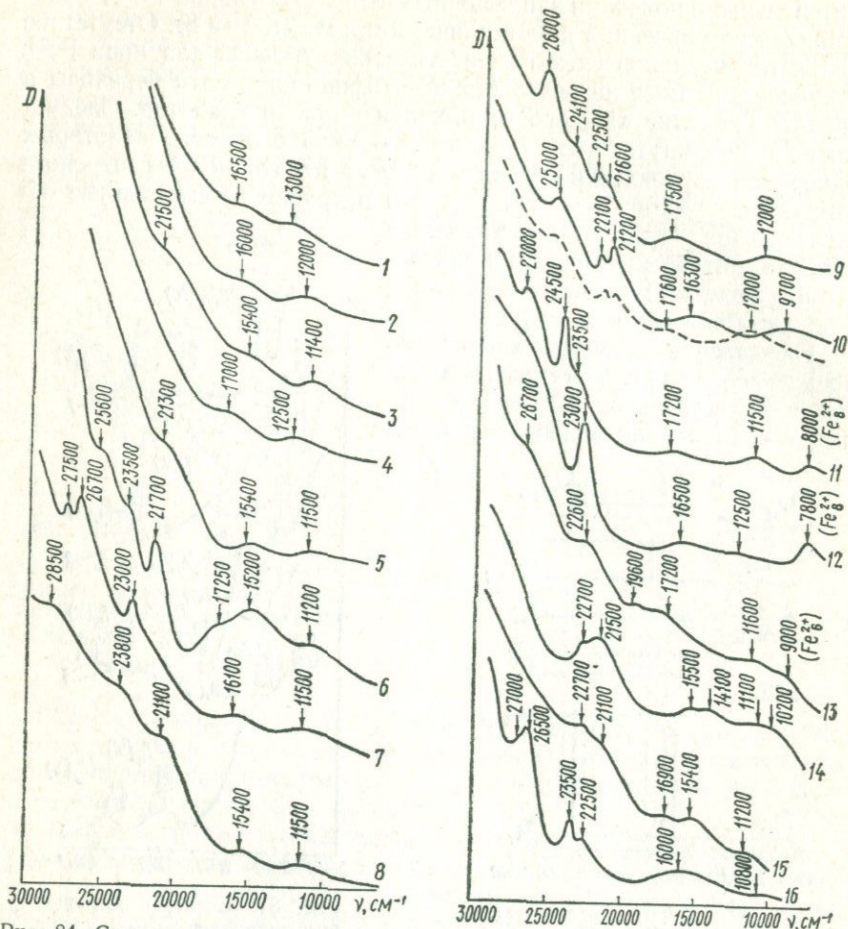
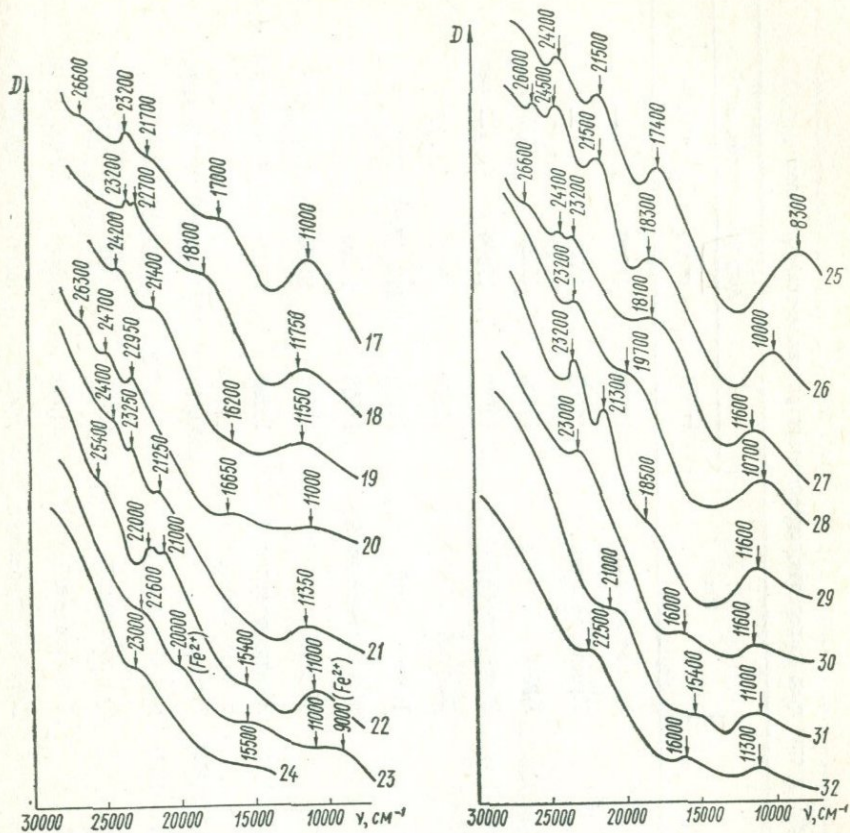


Рис. 84. Спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным железом: 1 — гетит, 2 — гематит, 3 — лепидокрокит, 4 — лимонит, 5 — акаганеит, 6 — ганит, 7 — драгит, 8 — мусковит, 9 — глауконит, 10 — ягоит, 11 — кванит, 12 — тингит, 13 — френит, 14 — бедантит, 15 — митридатит, 16 — арсениосидерит, 17 — копиапит, 18 —

Совершенно очевидно, что разнообразная окраска минералов, содержащих Fe^{3+} , зависит от многих факторов, не говоря уже о различных типах оптического поглощения, осуществляющихся в комплексах трехвалентного железа. В предыдущей главе отмечалось, что одной из причин их окраски являются процессы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Ниже мы рассмотрим иной тип оптического поглощения — спектры кристаллического поля ионов Fe^{3+} , которые совместно со спектрами переноса заряда обуславливают окраску минералов, содержащих Fe^{3+} .

Ион Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$) изоэлектронен с ионом



хризоберилл, 8 — эритросидерит, 9 — везувиан, 10 — цюзит, 11 — гроссулярь, 12 — ан-
 бераунит, 19 — дельвоксит, 20 — оксикерченит, 21 — пидит, 22 — какюксенит, 23 — дю-
 ботриген, 29 — батлерит, 30 — ярозит, 31 — карфосидерит, 32 — кальцит.

Mn²⁺; соответственно электронная структура и диаграмма энергетических уровней этих ионов аналогичны. На основании рис. 81 в спектрах соединений Fe³⁺ следует ожидать три слабые полосы поглощения, соответствующие запрещенным по спину секстет-квартетным переходам ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4T_1(4G)$, ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4T_2(4G)$ и ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4A_1(4E)(4G)$. В ультрафиолетовой области спектра могут наблюдаться полосы переходов на более высокие возбужденные уровни термов ${}^4D(4T_2, 4E)$ и ${}^4P(4T_1)$. Искажение координационных полиэдров и понижение локальной симметрии кристаллического поля до тетрагональной или тригональной вызывает дополнительное рас-

Таблица 22

Полосы поглощения иона Fe^{3+} в спектрах минералов, окрашенных трехвалентным железом

Минерал	Формула	Цвет	Энергия переходов, cm^{-1}			
			\rightarrow^4T_{1g}	\rightarrow^4T_{2g}	$\rightarrow^4A_1, ^4E$	\rightarrow^4T_{2g}
Гетит	$FeOOH$	Темно-красный	13000	16500	—	—
Гематит	Fe_2O_3	Кроваво-красный	12000	16000	—	—
Лепидокрокит	$FeOOH$	Красный	11400	15400	21500	—
Лимонит	$FeO(OH) \cdot nH_2O$	Желтовато-бурый	12500	17000	—	—
Акаганеит	$FeOOH$	Желтый	11500	15400	21300	—
Ганит	$ZnAl_2O_4$	Темно-зеленый	11200	15200, 17250	21700, 23500	25600
Хризоберилл	$BeAl_2O_4$	Желтовато-зеленый	11500	16100	23000	26700, 27500
Эритросидерит	$K_2[FeCl_5(H_2O)]$	Желтый	11500	15400	21100, 23800	28500
Везувиан	$Ca_{10}(Mg, Fe)_2Al_4[SiO_4]_5 \times [Si_2O_7]_2(OH)_4$	Желтовато-зеленый	11200	17500	21600, 22500	24000, 26000
Эпидот	$Ca_2FeAl_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	Зеленый	9600, 12000	16500, 18000	21100, 22000	24800
Цоизит	$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	Буровато-зеленый	9700, 12000	16300, 17600	21200, 22100	25000
Демантоид	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	Светло-зеленый	11700	16400	22800	—
Гроссуляр	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	Светло-зеленый	11500	17200	23500, 24500	27000
Андрадит	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	Буровато-коричневый	12500	16500	23000	—
Мусковит	$KAl_2[AlSi_3O_8](OH)_2$	Бурый	11600	17200	22600	—
Глаукозит	$K(Al, Fe)_2[AlSi_3O_8](OH)_2$	Темно-зеленый	10200, 11100	14100, 15500	21500, 22700	—
Нонтронит	$NaFe_2[AlSi_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$	Желтовато-зеленый	10700	15500	22700	26200
Ягоит	$Pb_7Fe_2[Si_2O_7]_3Cl_2(?)$	Табачно-зеленый	11200	15400, 16500	21500, 22700	—
Ферриортотлаз	$K[AlSi_3O_8]$	Желтый	12300	19900	22100, 23800	26200
Кианит	$Al_2[SiO_4]O$	Зеленый	10800	16000	22500, 23500	26500, 27000
Тиньтизит	$Fe_3[PO_4]_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$	Бурый	11000	17000	21700, 23200	26600
Бераунит	$Fe_3[PO_4]_2(OH)_3 \cdot 2H_2O$	Буровато-коричневый	11700	18100	22700, 23200	—
Дельвоксит	$Fe_2[PO_4](OH)_3 \cdot nH_2O$	Коричневый	11500	16200	21400	24200
Оксикерченит	$(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[PO_4]_2(OH)_x \times (8-x)H_2O$	»	11000	16650	22950	24700, 26300
Пицит	$Fe_2[PO_4](OH)_3 \cdot nH_2O$	Красновато-коричневый	11350	—	21250, 23250	24100
Какксенит	$Fe_4[PO_4]_3(OH)_3 \cdot 12H_2O$	Коричневый	11000	15400	21000, 22000	25400
Дюфренит	$Fe_3Fe_6[PO_4]_4(OH)_{12}$	Зеленовато-бурый	11000	15500	22600	—
Бедантит	$PbFe_3[AsO_4][SO_4](OH)_6$	Светло-бурый	—	—	23000	—
Митридатит	$Ca_3Fe_4[PO_4](OH)_6 \cdot nH_2O$	Табачно-зеленый	8300	17400	21500, 24200	—
Копиапит	$(Mg, Fe)Fe_4[SO_4]_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	Оранжево-бурый	11600	18100	23200, 24100	26600
Арсенносидерит	$Ca_3Fe_4[AsO_4](OH)_4 \cdot 4H_2O$	Буровато-зеленый	10000	18300	21500, 24500	26000
Ботриоген	$MgFe[SO_4]OH \cdot 7H_2O$	Оранжевый	10700	19700	23200	—
Батлерит	$Fe[SO_4]OH \cdot 2H_2O$	»	11600	18500	21300, 23200	—
Ярозит	$KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$	Буровато-желтый	11600	16000	23000	—
Карфосидерит	$(H_3O)Fe_3[SO_4]_2(OH)_6$	Желтый	11000	15400	21000	—
Кальцит	$CaCO_3$	Оранжево-красный	11300	16000	22500	—
Бракебушит	$Pb_2(Mn, Fe)[VO_4]_2 \cdot H_2O$	Коричневый	11250	17200	20000	26000
Ферримоллибдит	$Fe_2[MoO_4]_3 \cdot 8H_2O(?)$	Канареечно-желтый	10850	15400	21250	—

щепление квартетных уровней иона Fe^{3+} ; оптические переходы в таких случаях подчиняются правилам отбора, показанным на рис. 82.

Некоторые типичные спектры оптического поглощения различных комплексов Fe^{3+} , образующихся в структурах минералов, приведены на рис. 83. В спектре зеленого граната (демантоида), содержащего ионы Fe^{3+} в октаэдрической координации, фиксируются три полосы поглощения, отвечающие основным запрещенным по спину переходам в ионе Fe^{3+} . Оптический спектр желтовато-зеленого эпидота, в котором Fe^{3+} -октаэдры значительно искажены (локальная симметрия не выше тригональной, C_{3v}), характеризуется некоторыми особенностями — значительным дихроизмом полос, их повышенной интенсивностью и расщеплением полосы перехода $\rightarrow {}^4A_1 {}^4E ({}^4G)$ на две компоненты. Значения энергии переходов, повышенная интенсивность и дихроизм полос в спектре эпидота хорошо согласуются с правилами отбора для оптических переходов в поле тригональной симметрии (см. рис. 82).

Оптический спектр желтовато-зеленого нонтронита также характеризуется повышенной интенсивностью полос, отвечающих запрещенным переходам, которую мы склонны объяснить возможностью обменного взаимодействия ионов Fe^{3+} в октаэдрических слоях структуры нонтронита. Исследование мессбауэровских спектров этого образца не позволяет предположить сколько-нибудь существенное искажение Fe^{3+} -полиэдров, как в случае эпидота [199] или митридатита [240].

И наконец, спектры тетраэдрических комплексов Fe^{3+} , обнаруженных в желтом ферриортотклазе и коричневатом-красном тетраферрифлогопите, отличаются от рассмотренных значениями энергии $d-d$ -переходов, что хорошо согласуется с меньшими значениями Dq для кристаллических полей T_d -симметрии.

Кроме рассмотренных образцов были получены оптические спектры поглощения 32 минералов, окрашенных трехвалентным железом (рис. 84). Изученные образцы охватывают основные классы минералов — окислы и гидроокислы, силикаты, фосфаты, арсенаты, сульфаты и карбонаты (табл. 22).

Как следует из рис. 84 и табл. 22, положение и относительная интенсивность полос $d-d$ -переходов, а также интенсивность полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ определяют в каждом конкретном случае окраску минералов.

Спектральное положение полос $d-d$ -переходов иона Fe^{3+} (фиолетово-синяя и красная — ближняя инфракрасная области) теоретически должно соответствовать зеленой окраске, что характерно для некоторых сложных окислов (шпинели, хризоберилла) и силикатов (везувiana, демантоида, эпидота, цоизита, гроссуляра, глауконита, ягюита, кианита и др.). Зеленая окраска особенно характерна для минералов, в структурах которых координационные полиэдры железа значительно искажены. В частности, повышенная интенсивность и положение полос $d-d$ -переходов в оптических спектрах митридатита-

та и арсениосидерита способствуют возникновению узкого максимума пропускания в зеленой области спектра ($\sim 19\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$), что вызывает, несмотря на значительную интенсивность полосы переноса заряда, зеленое окрашивание.

Окраска концентрированных окислов и гидроокислов трехвалентного железа, а также подавляющего большинства фосфатов, арсенатов и сульфатов определяется в основном интенсивной полосой переноса заряда, которая в зависимости от характера ее длинноволнового края обуславливает желтую, бурую, коричневую, красно-коричневую и красную окраски. Слабые полосы запрещенных переходов в этом случае вызывают лишь незначительные вариации цвета (оттенки).

Желтая, коричневая и красно-коричневая окраски характерны также для минералов, содержащих ионы Fe^{3+} в тетраэдрической координации в соответствии с положением полос *d-d*-переходов.

§ 6. Спектры поглощения кобальтсодержащих минералов

Несмотря на значительные успехи в исследовании электронной структуры и оптических спектров различных комплексов двухвалентного кобальта [15, 50, 460, 478, 533, 542, 624, 660], данные по оптическому поглощению и окраске природных кобальтовых минералов весьма отрывочны [50, 119, 159, 216, 237, 395, 450].

В этом параграфе рассмотрены оптические спектры поглощения эритрина и смольяниновита из Тувинской АССР, сферокобальтита из Горного Алтая, розелита и биберита из Саксонии (ГДР), кобальтсодержащих кальцита из Катанги (Заир), доломита из Пришибрама (ЧССР), шпинели из Копанского месторождения (Урал) и сфалерита из пегматитов Ловозерских тундр (Кольский п-ов). Данные по оптическому поглощению редкой кобальтовой разновидности ставролита — люсакита — взяты из работы Р. Бернса [395] (рис. 85, 86).

В изученных минералах ион Co^{2+} является как видообразующим элементом (эритрин $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, сферокобальтит CoCO_3 , розелит $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, биберит $\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, смольяниновит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca})_4[\text{AsO}_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), так и элементом-примесью (кальцит, доломит, шпинель, сфалерит, люсакит — до 0,1%). Структурное положение иона Co^{2+} в этих минералах также различно: в шпинели, сфалерите и люсаките Co^{2+} находится в тетраэдрической координации, в остальных рассмотренных минералах — в октаэдрической. Это обстоятельство обуславливает наиболее существенные различия в спектрах оптического поглощения и в окраске кобальтсодержащих минералов. Сразу отметим, что минералы, содержащие октаэдрические комплексы Co^{2+} , обладают розовой, лиловой и малиновой окраской различных оттенков и интенсивности. Минералы с тетраэдрическими комплексами Co^{2+} окрашены в синие, голубые и зеленые цвета.

Ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^7 : (t_{2g})^6 (e_g)^1$. При наличии кубического октаэдрического поля основным состоя-

нием является уровень ${}^4T_{1g}$, возникающий из конфигурации $(t_{2g})^5 (e_g)^2$. Другие состояния этой конфигурации — ${}^4T_{2g} ({}^4F)$, ${}^4A_{2g} ({}^4F)$, ${}^4T_{1g} ({}^4P)$ и т. д.

При понижении симметрии поля до тетрагональной или тригональной происходит дополнительное расщепление триплетных уровней T_g . В случае тетраэдрического поля порядок уровней меняется. Кроме того, в тетраэдрических комплексах Co^{2+} существенную роль играет спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к снятию вырождения триплетных уровней и дополнительному их расщеплению. Диаграмма энергетических уровней иона Co^{2+} в кристаллических полях различной симметрии приведена на рис. 87.

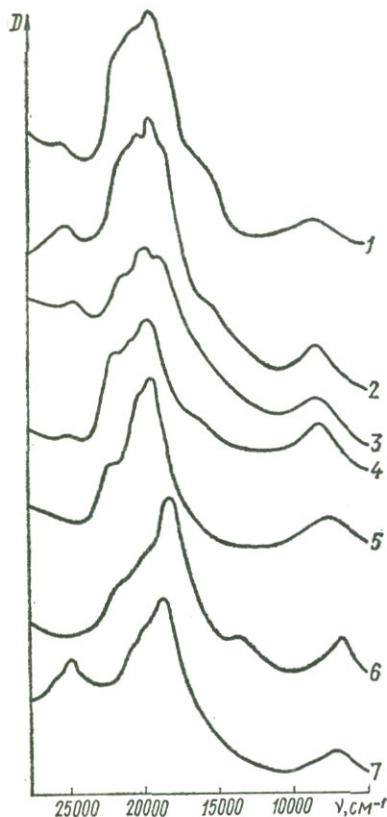


Рис. 85. Спектры поглощения минералов, содержащих октаэдрические комплексы Co^{2+} :

1 — эритрин, 2 — смольяниновит, 3 — розелит, 4 — биберит, 5 — сферокобальтит, 6 — кальцит, 7 — доломит.

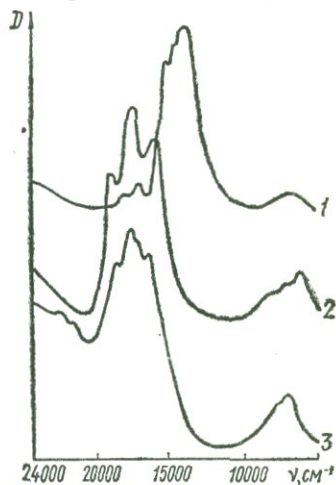


Рис. 86. Спектры поглощения минералов, содержащих тетраэдрические комплексы Co^{2+} :

1 — сфалерит, 2 — люсакит (кобальтставролит), 3 — шпинель.

В оптических спектрах иона Co^{2+} полоса поглощения, отвечающая переходам ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ (октаэдрические комплексы) или ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, 4T_1 (тетраэдрические комплексы), расположена в ближней инфракрасной области. Переход ${}^4T_{1g} ({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g} ({}^4F)$ (триплет-синглетный) запрещен по спину, поэтому соответствующая ему полоса поглощения ($\sim 15\,000 - 16\,000\text{ см}^{-1}$) имеет малую интенсивность и не оказывает существенного влияния на окраску октаэдрических комплексов Co^{2+} .

Таблица 23

Полосы поглощения октаэдрических комплексов Co^{2+} в спектрах природных минералов

Переход	Энергия переходов, см^{-1}						
	Эритрин	Розелит	Биберит	Сферокобальтит	Доломит	Кальцит	Смоляниновит
$\rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$	8300	8500	8350	7500	7100	6700 7200	8400
$\rightarrow {}^4A_{2g} ({}^4F)$	15900	He набл.	16000	He набл.	He набл.	13500	15300
$\rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4P)$	18400 19300	18600 19600	19800 20500	19450 20100	18700 19300	18300	18200 19400
$\rightarrow {}^4T_{2g}, T_{1g} ({}^2G)$	20200 21300	21000	22000	22000	199000 20900	19750 21500	20200 21200
$\rightarrow {}^2A_{1g} ({}^2G)$	24800	24400	25000	He набл.	24900 25500	He набл.	25000

Таблица 24

Полосы поглощения тетраэдрических комплексов Co^{2+} в спектрах природных минералов

Переход	Энергия переходов, см^{-1}		
	Шпинель	Ставролит (люсацит, по Р. Бэрнеу, 1970)	Сфалерит
$\rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$	He набл.	He набл.	He набл.
$\rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$	6500 7000	6150 7050 7850	6750
$\rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$	16100 17000 17200	15650 17120	13775 14050 14350
$\rightarrow {}^4A_1, {}^2T_2 ({}^2G)$	18200	18780	14900 15270
$\rightarrow {}^2H, {}^2P$	21300 22000	He набл.	16810 17700

Ион Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^8$ с основным термом свободного иона 3F . Из химии известно [173], что Ni^{2+} образует множество комплексов, имеющих главным образом октаэдрическое, тетраэдрическое и квадратное строение. В структурах природных

минералов Ni^{2+} установлен практически только в октаэдрических комплексах, наиболее типичных для этого иона.

Основное состояние иона Ni^{2+} в октаэдрической координации — ${}^3A_{2g} : (t_{2g})^6(e_g)^2$; ближайшие возбужденные состояния — триплетные уровни ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$. Судя по диаграмме энергетических уровней иона Ni^{2+} , в поле октаэдрической сим-

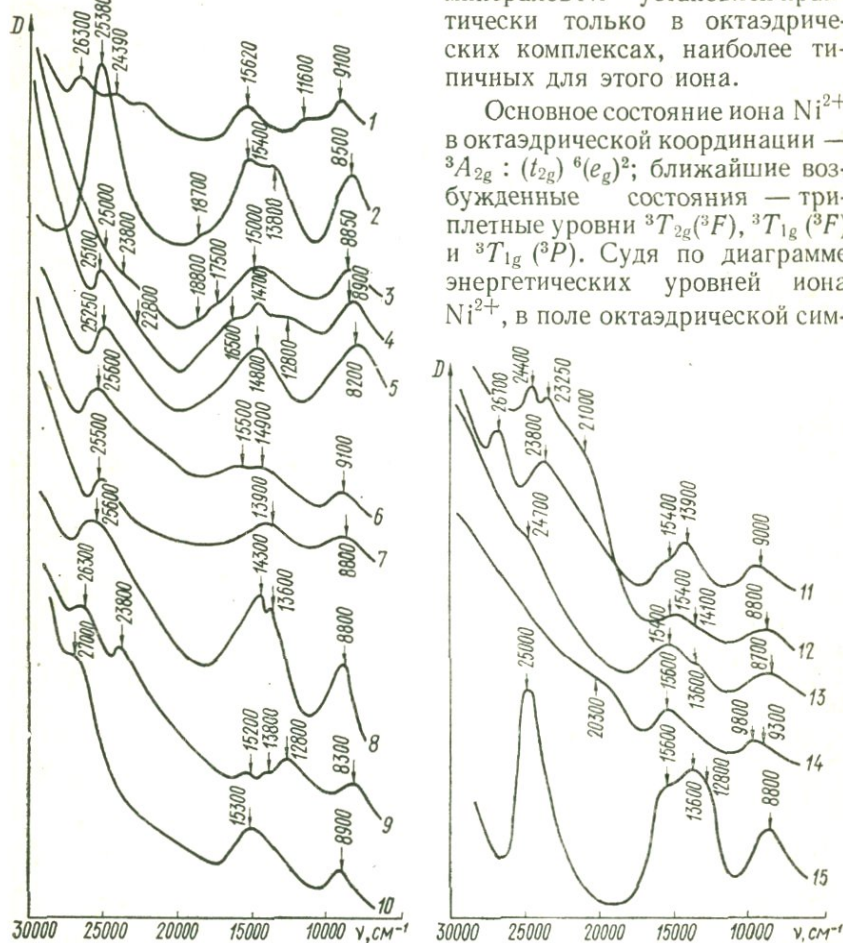


Рис. 89. Спектры поглощения никельсодержащих минералов:

1 — тальк, 2 — мориензит, 3 — керолит, 4 — гарниерит, 5 — непуит, 6 — нонтронит, 7 — бейделлит, 8 — хризотил, 9 — кальцит, 10 — галлуазит, 11 — бунзенит, 12 — коловратит, 13 — заратит, 14 — ретгерсит, 15 — аннабергит.

метрии [534, 599, 646] можно ожидать появления трех разрешенных по спину переходов и соответственно в оптических спектрах — трех полос поглощения (рис. 88). В полях более низкой симметрии тригональных, тетрагональных и т. д. или в результате спин-орбитального взаимодействия [15] возбужденные триплетные уровни могут

расщепляться, следствием чего является сложная структура полос поглощения. Кроме того, для комплексов Ni^{2+} наблюдается как бы уменьшение расстояния между термами ${}^3F - {}^3P$, что связано с конфигурационным взаимодействием между электронными состояниями [15].

Таблица 25

Полосы поглощения октаэдрических комплексов Ni^{2+} в спектрах некоторых минералов

Минерал	Формула	Энергия переходов, cm^{-1}		
		$\rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3F)$	$\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$	$\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$
Тальк	$Mg_3 [Si_4O_{10}] (OH)_2$	9100	15620	24390, 26300
Моренозит	$Ni [SO_4] \cdot 7H_2O$	8500	13800, 15400	25380
Керолит	$Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$	8850	15000, 17500, 18300	23800, 25000
Гарниерит	$Ni_4 [Si_4O_{10}] (OH)_4 \times 4H_2O$	8900	12800, 14700, 16500	25400
Непуит	$(Ni, Mg)_6 [Si_4O_{10}] \times (OH)_8$	8200	14800	25250
Нонтронит	$(Al, Fe, Ni)_2 \times [Si_4O_{10}] (OH)_2 \times n H_2O$	9100	14900, 15800	25600
Бейделлит	$(Al, Fe, Ni)_2 \times [Si_4O_{10}] (OH)_2 \times 4H_2O$	8800	13900	15500
Хризотил	$Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$	8800	13600, 14300	25600
Бунзенит	NiO	9000	13900, 15400	23800, 26700
Коловратит	Водный ванадат Ni и Zn (?)	8800	14100, 15400	21000, 23250, 24400
Заратит	$Ni_3 [CO_3] (OH)_4 \times 4H_2O$	8700	13600, 14500	24700
Ретгерсит	$Ni [SO_4] \cdot 6H_2O$	9300, 9800	15600	Не набл.
Аннабергит	$Ni_3 [AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$	8800	12800, 13600, 15600	25000
Галлуазит	$(Al, Ni, Fe)_4 \times [Si_4O_{10}] (OH)_8 \times 4H_2O$	8900	15300	27000
Кальцит	$Ca [CO_3]$	8300	12800, 13800, 15200	23800, 26300

На рис. 89 приведены оптические спектры изученных никельсодержащих минералов. Как и следовало ожидать, в спектрах наблюдаются группы полос поглощения, соответствующие переходам ${}^3A_{2g} ({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3F)$ (8000—9000 cm^{-1}), $\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$ (12 000—16 000 cm^{-1}) и $\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$ (23 000—26 000 cm^{-1}) (табл. 25).

Окраска октаэдрических комплексов Ni^{2+} определяется положением максимума пропускания между полосами переходов $\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$ и $\rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$, спектральное положение которого в зависимости от расстояния между термами 3F и 3P может колебаться в определенных

пределах. Вследствие этого окраска большинства соединений Ni^{2+} также меняется от голубовато-зеленой до желтовато-зеленой.

Окраска природных никельсодержащих минералов в значительной степени зависит и от содержания в них железа, особенно ионов Fe^{3+} , обуславливающих возникновение полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Полоса переноса заряда смещает максимум пропускания в длинноволновую область, в результате чего минералы приобретают желтые тона окраски — яблочно-зеленый, лимонно-желтый и т. д. (см. окраску никельсодержащих нонтронита, непуита, хризотила, коловратита).

Тетраэдрические комплексы Ni^{2+} обнаружены нами в двух образцах сфалеритов из месторождений Рудного Алтая и Средней Азии. В оптических спектрах поглощения этих образцов, содержащих 0,0004% никеля, наблюдались очень слабые полосы поглощения $13\,000\text{ см}^{-1}$, отвечающие переходу ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ в ионе Ni^{2+} , находящемся в тетраэдрическом кристаллическом поле [660].

§ 8. Спектры поглощения и окраска минералов меди

Двухвалентная медь — один из основных хромофоров минерального мира и уступает в этом отношении, пожалуй, только железу. Этим объясняется постоянный интерес исследователей к окраске минералов меди [16, 39, 101, 113, 167, 250, 433, 593].

Кристаллохимия, электронная структура и спектроскопические свойства комплексов двухвалентной меди. Для соединений двухвалентной меди известно пять типов координационных полиэдров: уплощенный тетраэдр, квадрат, тетрагональная пирамида, тригональная дипирамида и октаэдр (рис. 90). Среди минералов меди тетраэдрическая координация пока не установлена. Наиболее распространена октаэдрическая координация меди, в различной степени искаженная. Совершенно правильные Cu -октаэдры обнаружены лишь в структуре мердокита Cu_6PbO_8 [412].

Все остальные октаэдры характеризуются двумя видами искажений: по одной оси (тетрагональная дипирамида) и по трем осям (ромбическая дипирамида).

Довольно обычна для минералов двухвалентной меди плоская

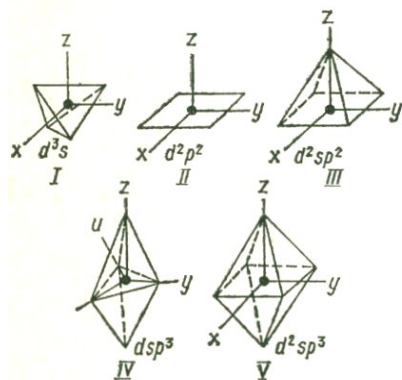


Рис. 90. Типы координационных полиэдров атомов двухвалентной меди:

I — уплощенный тетраэдр, *II* — квадрат, *III* — тетрагональная пирамида, *IV* — тригональная бипирамида, *V* — октаэдр. Под каждым полиэдром даны орбиты σ -связей.

четверная координация, которая несколько искажена и представлена либо прямоугольником (тенорит, азурит), либо ромбом (шатукит, планшеит, эриохальцит). Пирамидальная координация атомов Си установлена в азурите, клиноклазе, папагогите, корнетите, халькомените и др. Как правило, у большей части перечисленных минералов основание пирамиды имеет небольшое ромбическое искажение. Тригонально-дипирамидальная координация атомов Си мало распространена среди минералов и обычно находится в их структуре в сочетании с октаэдрической координацией (либетенит, оливинит).

В качестве координирующих ионов или молекул (лигандов) атомов меди в структуре минералов отмечаются только четыре: O, OH, H₂O и Cl, которые обуславливают то или иное координационное число. В зависимости от состава и структурных особенностей минералов Си-полиэдры могут быть изолированными или различным способом связанными друг с другом — вершинами и ребрами с образованием цепочек, лент и слоев. В структурах медных минералов установлены следующие ассоциации Си-полиэдров: цепочки и ленты из квадратов; димеры из тетрагональных пирамид, иногда связанные третьими пирамидами в цепочки; димеры из октаэдров, связанные через вершины одиночными октаэдрами в двухзвенные цепочки и, наконец, сплошные колонки, ленты и слои из октаэдров.

Двухвалентная медь имеет электронную структуру 3d⁹ с конфигурацией основного состояния (t_{2g})⁶(e_g)³; единственным возбужденным состоянием может быть конфигурация (t_{2g})⁵(e_g)⁴. Дырку в d-оболочке иона Си²⁺ можно рассматривать как позитрон, положение которого электростатически наиболее устойчиво на орбитали e_g [15, 173]. Тогда основным состоянием иона Си²⁺ будет уровень ²E_g, а оптическое возбуждение позитрона происходит на уровень ²T_{2g}.

Так как ион Си²⁺ находится в вырожденном состоянии E_g, то в соответствии с теоремой Яна — Теллера [494], такой комплекс в устойчивом равновесном состоянии не может иметь форму правильного октаэдра, а должен быть каким-то образом искажен. Многочисленными исследованиями [15] установлено, что координационный октаэдр искажается чаще всего вдоль осей четверного порядка, а локальная симметрия поля вокруг ионов становится тетрагональной (D_{4h}). По данным Дж. Бьерума и др. [381], предельным случаем октаэдра, искаженного вследствие эффекта Яна — Теллера, является плоская квадратная координация (D_{4h}). В случае дополнительного искажения октаэдра вдоль осей второго порядка локальная симметрия Си-полиэдров может понизиться до ромбической (D_{2h} или C_{2v}).

Пятерная пирамидальная координация характеризуется точечными группами симметрии C₄ (тетрагональная пирамида) и C_{2v} (ромбическая пирамида). Плоские комплексы двухвалентной меди, как отмечалось, обычно искажены вдоль одной из осей второго

разрешенного перехода ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$.

Плоские комплексы Cu^{2+} в азурите (прямоугольник), шаттуките и планшеите (ромбы) значительно отличаются по спектроскопическим параметрам от квадратных комплексов Cu^{2+} в купририваите: интерпретация полос поглощения в спектрах этих минералов проведена на основе схемы расщепления уровней в тригональном поле (рис. 91). В этих случаях характер оптического спектра определяется положением разрешенного перехода ${}^2E \rightarrow {}^2E$.

Анализ спектров ассоциированных комплексов Cu^{2+} осложняется различиями в симметрии ассоциированных Cu -полиэдров. Полосы поглощения в спектрах таких минералов носят, как правило, неэлементарный характер и представляют собой максимумы огибающей кривой, включающей несколько неразрешенных полос поглощения. Однако в большинстве минералов с ассоциированными Cu -полиэдрами локальная симметрия последних не выше ромбической, поэтому интерпретация полос поглощения в спектрах этих минералов проведена с использованием схем расщепления уровней в полях симметрии C_{3v} и C_2 . Связь полос поглощения с определенными электронными переходами в ионе Cu^{2+} показана на рис. 92, 93. На рис. 94 приведены оптические спектры минералов меди, структура которых не изучена.

Рассмотрим влияние некоторых кристаллохимических факторов на оптические спектры поглощения медьсодержащих минералов.

Координационное число (КЧ) и локальная симметрия полиэдров.

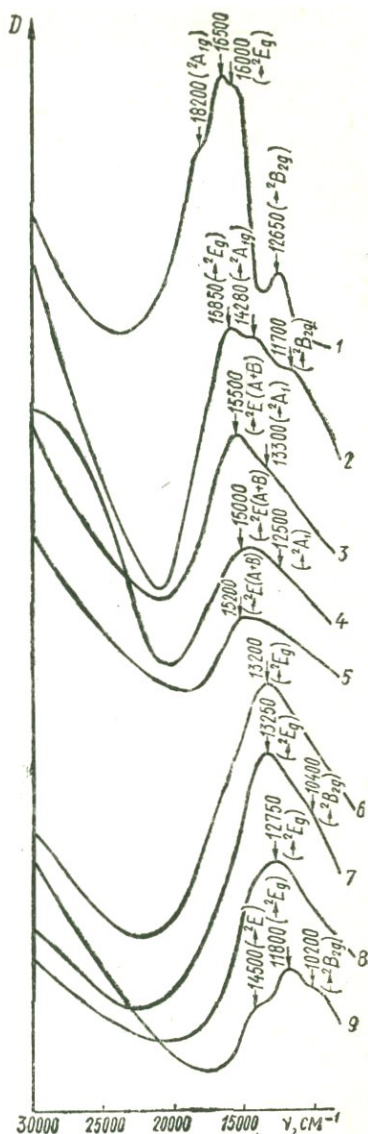


Рис. 92. Спектры поглощения минералов, содержащих изолированные комплексы Cu^{2+} :

1 — купририваит, 2 — лироконит, 3 — папагоит, 4 — персилит, 5 — бирюза, 6 — пизанит, 7 — халькантит, 8 — кренкит, 9 — смитсонит.

Сопоставление спектроскопи-

Таблица 26

Кристаллохимическая и спектральная характеристика главнейших ми

Минерал	Формула	КЧ	Форма координационного полиэдра
Минералы с изолированными Cu-полиэдрами			
Купририваит	$\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	4	Квадрат
Лироконит	$\text{Cu}_2\text{Al}[\text{AsO}_4](\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Сильно искаженный октаэдр (тетрагональная дипирамида)
Папагоит	$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}] \times (\text{OH})_6$	5	Тетрагональная пирамида
Халькантит	$\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр (тетрагональная дипирамида)
Пизанит	$(\text{Fe}, \text{Cu})[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Слабо искаженный октаэдр
Кренкит	$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Слабо искаженный (уплощенный) октаэдр
Смитсонит	$(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{CO}_3]$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр
Бирюза	$\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Искаженный по трем осям октаэдр
Персилит	$\text{AgPb}_3\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_7$	6 (4 + 2)	Сильно искаженный по трем осям октаэдр
Метаторбернит	$\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр (тетрагональная дипирамида)
Метацейнерит	$\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{AsO}_4)]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр (тетрагональная дипирамида)
Минералы с ассоциированными Cu-полиэдрами			
Азурит	$\text{CuCu}_2[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$	4 и 5	Квадрат и тетрагональная пирамида
Шаттукит	$\text{Cu}_3\text{Cu}_2[\text{Si}_2\text{O}_6](\text{OH})_2$	4 и 6	Ромб и искаженные октаэдры
Плашеит	$\text{Cu}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	4 и 6	То же

нералов двухвалентной меди

Межатомные расстояния, Å	Тип ассоциации полиэдров	Цвет	Полосы поглощения, см ⁻¹	
			d-d-переходов	переноса заряда
$\text{Cu} - \text{O}_4$ 1,94 (выч.)	Изолированный	Густо-фиолетово-синий	12 650, 16 000, 16 500, 18 200	> 30 000
$\text{Cu} - \text{O}_2(\text{OH})_2 \times (\text{H}_2\text{O})_2$ 1,98 (4), 2,61 (2)	»	Ярко-синий	11 700, 14 280, 15 850	> 30 000
$\text{Cu} - \text{O}_2(\text{OH})_2\text{OH}$ 1,87 (2); 2,02 (2); 2,30 (1)	»	Ярко-голубой	13 300, 15 500	» 30 000
$\text{Cu} - (\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ 1,96 (4); 2,41 (2)	Изолированный (?)	Голубой	10 400, 13 250	» 30 000
$\text{Cu} - (\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ 2,07 (ср.)	»	»	13 200	» 30 000
$\text{Cu} - \text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 2,41 (4); 1,96 (2)	»	Бледно-голубой	12 750	» 30 000
$\text{Cu} - \text{O}_4\text{O}_2$	»	Голубой	10 200, 11 800, 14 500	» 30 000
$\text{Cu} - (\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 1,92 (2); 2,11 (2); 2,42 (2)	»	»	11 000, 13 500, 15 000	> 30 000
$\text{Cu} - (\text{OH})_2\text{Cl}_4$ 1,95 (2); 2,40 (2); 2,62 (2)	Изолированный	Зеленовато-голубой	12 500, 15 000	~ 30 000
$\text{Cu} - (\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ 1,94 (4); 2,40; 2,66	»	Ярко-зеленый	11 750, 15 400	UO_2^{2+} 30 000, 20 000
$\text{Cu} - (\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ 2,14 (4); 2,55; 2,58	»	»	15 400	UO_2^{2+} 30 000, 20 000
$\text{Cu} - \text{O}_2(\text{OH})_2$ 1,93 (ср.)	Цепочки квадратов, Густо-фиолетовый	Густо-фиолетовый	11 350, 19 050	~ 30 000
$\text{Cu} - \text{O}_2(\text{OH})_2\text{O}$ 2,07 (ср.)	инкрустированные пирамидами	»	»	»
$\text{Cu} - \text{O}_4$ 1,92 (2); 2,10 (2); $\text{Cu} - \text{O}_4(\text{OH})_2$ 2,17 (4); 2,24; 2,58; 2,12; 2,64; 2,27	Цепочки из ромбов, Темно-синий связанных ребрами, и из октаэдров	Темно-синий	13 800, 16 650	> 30 000
Межатомные расстояния, вероятно, близки к предыдущим	Ассоциации ромбов и октаэдров	Ярко-голубой	13 400, 14 700, 16 000, 17 250	> 30 000

Минерал	Формула	КЧ	Форма координационного полиэдра	Полосы поглощения, см ⁻¹	
				d-d-переходов	переноса заряда
Линарит	$PbCu [SO_4] (OH)_2$	6 (4 + 2)	Сильно искаженные октаэдры (ромб. дипирамиды)	13 300, 17 500	~ 30 000
Клиноклаз	$Cu_3 [AsO_4] (OH)_3$	5	Тетрагональная пирамида (три разных вида)	11 400, 15 000, 25 000	~ 30 000
Каледонит	$Pb_5Cu_2 [SO_4]_3 \times [CO_3] (OH)_6$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр	12 000, 15 100	~ 30 000
Малахит	$CuCu [CO_3] \cdot (OH)_2$	6 (4 + 2)	Искаженные октаэдры двух типов	13 000	~ 30 000
Натрохальцит	$NaCu [SO_4]_2 \times (OH) \cdot H_2O$	6 (4 + 2)	Искаженный по трем осям октаэдр	10 700, 13 700	~ 30 000
Эврохит	$Cu_2 [AsO_4] OH \cdot 3H_2O$	6 (4 + 2)	Искаженные октаэдры двух типов	11 000, 14 700	~ 30 000
Брошантит	$Cu_4 [SO_4] (OH)_6$	6 (4 + 2)	Слабо искаженный октаэдр	11 200, 14 900	~ 30 000
Псевдомалахит	$Cu_5 [PO_4]_2 (OH)_4$	6 (4 + 2)	Сильно искаженные октаэдры	11 500, 15 000	~ 30 000
Корнубит	$Cu_5 [AsO_4]_2 (OH)_4$	6 (4 + 2)	То же	11 400, 14 100	~ 30 000
Диоптаз	$Cu_6 [Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$	6 (4 + 2)	Искаженный октаэдр (тетрагональная дипирамида)	14 500	~ 30 000

Межатомные расстояния, Å	Тип ассоциации полиэдров	Цвет	Полосы поглощения, см ⁻¹	
			d-d-переходов	переноса заряда
$Cu - (OH)_2 O_3$ 1,93 (2); 1,98 (2); 2,53 (2)	Цепочки октаэдров, связанных ребрами	Густо-синий	13 300, 17 500	~ 30 000
$Cu - O_2 (OH)_3$ 2,14 (ср.)	Димеры состава $Cu_2O_4 (OH)_4$, связанные в цепочки одиночными пирамидами	Густо-зеленоватосиний	11 400, 15 000, 25 000	~ 30 000
$Cu - O_3 (OH)_2$ 2,08 (ср.)				
$Cu - O_3 (OH)_2$ 2,09 (ср.)				
$Cu - O_4 (OH)_2$	Цепочки октаэдров, связанных ребрами	Зеленоватоголубой	12 000, 15 100	~ 30 000
$Cu - O_2 (OH)_2 O_2$ 1,96 (2); 1,99 (2); 2,71 (2);	Сдвоенные октаэдры, связанные вершинами в цепочки	Ярко-зеленый	13 000	~ 30 000
$Cu - O_2 (OH)_2 \times (OH)_2$ 2,04 (2); 1,98 (2); 2,41 (2)	Цепочки (колонки) из октаэдров	»	10 700, 13 700	~ 30 000
$Cu - O_4 (OH) \times (H_2O)$ 2,30 (2); 2,03 (2); 1,94 (2)				
$Cu - O_2 (OH)_2 \times (H_2O)_2$ 2,0 (2); 1,98 (2); 2,47 (2);	Октаэдры, связанные ребрами в колонки	Зеленый	11 000, 14 700	~ 30 000
$Cu - O_3 (OH) \times (H_2O)_2$ 2,12 (3); 2,01; 2,36 (2)	Слои из октаэдров	Темно-зеленый	11 200, 14 900	~ 30 000
$Cu - (OH)_4 O (OH)$ 2,00 (4); 2,3; 2,5				
$Cu - O_2 (OH)_2 O_2$ 1,94 (2); 2,02 (2); 2,69 (2);	Октаэдры, связанные ребрами в цепочки и слои	»	11 500, 15 000	~ 30 000
$Cu - O (OH)_3 O_3$ 1,94; 2,0 (3); 2,39; 2,70	То же	»	11 400, 14 100	~ 30 000
$Cu - O_2 (OH)_2 O_2$ 1,94; 2,0; 1,96 (2); 2,36; 2,51				
Величины межатомных расстояний, вероятно, близкие к предыдущему минералу	Колонки из октаэдров, связанных ребрами	Ярко-зеленый	14 500	~ 30 000
$Cu - O_4 (H_2O)_2$ 1,96 (4); 2,68 (2)				

Минерал	Формула	КЧ	Форма координационного полиэдра	Полосы поглощения, см ⁻¹	
				d-d-переходов	переноса заряда
Антлерит	Cu ₃ [SO ₄](OH) ₄	6(4+2)	Искаженные октаэдры двух типов	14 500	~ 30 000
Атакамит	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	6(4+2)	Сильно искаженные октаэдры	11 300, 15 300	~ 30 000
Сейлзит	Cu[IO ₃]OH	6(4+2)	То же	15 750, 25 600	~ 30 000
Конихальцит	CaCu[AsO ₄](OH)	6(4+2)	Слабо искаженный октаэдр	12 800, 15 100	> 30 000
Медьсодержащий админ	ZnZn[AsO ₄]OH	5 и 6	Тригональная дипирамида и искаженный октаэдр	10 300, 12 300, 14 500	> 30 000
Либетенит	CuCu[PO ₄]OH	5 и 6	То же	10 500, 15 000	> 30 000
Оливенит	CuCu[AsO ₄]OH	5 и 6	» »	10 200, 14 900, 22 500	> 30 000
Дуфтит	PbCu[AsO ₄]OH	6(4+2)	Искаженный октаэдр	10 750, 13 500, 21 750	> 30 000
Купродеклуазит	PbCu[VO ₄]OH	6(4+2)	То же	12 000, 13 500, 14 300, 24 800	[VO ₄] ³⁻ 27 700
Вокеленит	Pb ₂ Cu[PO ₄] × [CrO ₄]OH	6(4+2)	» »	12 000, 14 500, 24 200	[CrO ₄] ³⁻ 26 500
Линдгрениит	Cu ₃ [MoO ₄](OH) ₂	6(4+2)	Искаженные октаэдры двух типов	13 000	[MoO ₄] ²⁻ 30 000
Фольбортит	Cu ₃ [V ₂ O ₇](OH) ₂ ·2H ₂ O	6(4+2)	Слабо искаженные октаэдры двух типов	14 800	~ 30 000

Межатомные расстояния, Å	Тип ассоциации полиэдров	Цвет	Полосы поглощения, см ⁻¹	
			d-d-переходов	переноса заряда
Cu—(OH) ₄ (OH)O 1,97(4); 2,32; 2,56	Колонки из октаэдров	Зеленый	14 500	~ 30 000
Cu—(OH) ₃ (OH)O ₂ 1,91(2); 2,03; 2,05; 2,39(2)	То же	»	11 300, 15 300	~ 30 000
Cu—(OH) ₄ Cl ₂ 2,04(2); 2,04(2); 2,76(2);	То же	»	11 300, 15 300	~ 30 000
Cu—(OH) ₄ (OH)Cl 1,94(2); 2,07(2); 2,36(2); 2,75(2);	Колонки из октаэдров, связанных ребрами	Ярко-зеленый	15 750, 25 600	~ 30 000
Cu—O ₂ (OH) ₂ O ₂ 2,01(2); 1,95(2); 2,59(2)	То же	Светло-зеленый	12 800, 15 100	> 30 000
Cu—O ₂ (OH) ₂ O ₂ 2,07(2); 1,95(2); 2,33(2)	Колонки из октаэдров, инкрустированные дипирамидами	Голубовато-зеленый	10 300, 12 300, 14 500	> 30 000
Cu—O ₃ O(OH) 2,07(3); 1,96; 1,99; Cu—O ₄ (OH) ₂ 2,06(2); 2,02(2); 2,39(2)	То же	Темно-зеленый	10 500, 15 000	> 30 000
Cu—O ₃ O(OH) 1,92; 2,16(2); 2,03; 1,99	» »	»	10 200, 14 900, 22 500	> 30 000
Cu—O ₄ (OH) ₂ 2,12(2); 2,34(2); 1,96(2)	Колонки из октаэдров, связанных ребрами	»	10 750, 13 500, 21 750	> 30 000
Расстояния в полиэдре, близкие к таковым в конихальците	То же	Темно-буровато-зеленый	12 000, 13 500, 14 300, 24 800	[VO ₄] ³⁻ 27 700
То же	То же	Желтовато-зеленый	12 000, 14 500, 24 200	[CrO ₄] ³⁻ 26 500
Cu—O ₄ O(OH) 1,97(4); 2,36; 2,47	» »	То же	13 000	[MoO ₄] ²⁻ 30 000
Cu—O ₂ (OH) ₂ O ₂ 1,98(2); 1,96(2); 2,46(2)	» »	То же	13 000	[MoO ₄] ²⁻ 30 000
Cu—O ₂ (OH) ₂ O ₂ 1,92(2); 2,00(2); 2,40(2)	Слои из октаэдров, связанных ребрами	Темно-буровато-зеленый	14 800	~ 30 000
Cu—O ₃ (OH) ₃ 2,05(3); 2,04(3);	То же	»	14 800	~ 30 000
Cu—O ₂ (OH) ₂ O ₂ 2,03(2); 2,24(2); 2,29(2)	То же	»	14 800	~ 30 000

Таблица 27

Спектроскопические свойства минералов двухвалентной меди с нерасшифрованной структурой

Минерал	Формула	Цвет	Полосы поглощения, см ⁻¹	
			переходов	переноса зарядов
Аурихальцит	$Zn_3Cu_2 [CO_3]_2 \times (OH)_2$	Бледно-голубой	11 300, 14 080	» 30 000
Цианотрихит	$Cu_4Al_2 [SO_4] \times (OH)_{12} \cdot 2H_2O$	Голубой	16 000, 25 000	» 30 000
Лавендулан	$NaCaCu_5 [AsO_4]_4 \times Cl \cdot 5H_2O$	Зеленовато-голубой	15 600, 18 200	» 30 000
Лангит	$Cu_4 [SO_4] (OH)_6 \times H_2O$	То же	11 400, 16 250, 17 100	> 30 000
Тиролит	$Ca_2Cu_9 [AsO_4]_{14} \times (OH)_{10} \cdot 10H_2O$	Голубовато-зеленый	10 250, 13 500	~ 30 000
Самплеит	$NaCaCu_5 [PO_4]_4 \times Cl \cdot 5H_2O$	То же	14 600	~ 30 000
Спанголит	$Cu_6Al [SO_4] \times (OH)_{12} Cl \cdot 3H_2O$	» »	11 900, 14 800	> 30 000
Весцелит	$(Zn, Cu)_3 [PO_4] \times (OH)_3 \cdot 2H_2O$	» »	11 600, 14 800, 21 050, 23 500	> 30 000
Миксит	$Cu_6Bi [AsO_4]_3 \times (OH)_6 \cdot 3H_2O$	» »	10 500, 14 250	> 30 000
Лейтонит	$K_2Ca_2Cu [SO_4]_{14} \times 2H_2O$	Зеленый	14 700, 16 000	> 30 000
Агардит	$Cu_6Y [AsO_4]_3 \times (OH)_6 \cdot 3H_2O$	Темно-зеленый	11 000, 14 300	~ 30 000
Бейлдонит	$PbCu_3 [AsO_4]_2 \times (OH)_2$	Зеленый	14 500, 23 500	> 30 000
Халькофиллит	$\{Cu_6Al (H_2O)_3 \times [AsO_4] \cdot [SO_4] \times (OH)_{10}\} \cdot 8H_2O$	Ярко-голубовато-зеленый	10 750, 13 500, 21 750	> 30 000
Шеневиксит	$Cu_2Fe_2 [AsO_4]_2 \times (OH)_4 \cdot H_2O$	Темно-зеленый	10 000, 14 000	Fe ³⁺ > 30 000

ческих характеристик медьсодержащих минералов и их кристаллохимических параметров (см. табл. 25 и рис. 92, 93) позволяет заключить, что наиболее существенное влияние на положение полос, соответствующих *d-d*-переходам, оказывает КЧ и локальная симметрия Си-полиэдров.

С уменьшением КЧ увеличивается расщепление ${}^2T_{2g}$ - и, особенно, 2E_g -уровней, вследствие чего увеличивается энергия разрешенных переходов ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ (в полях симметрии D_{4h}) и ${}^2E \rightarrow {}^2E$ (в полях симметрии C_{3v}). Соответствующие этим переходам наиболее интенсивные полосы поглощения смещаются в сторону высококачественной области спектра (сравни спектры халькантита и купририваита, малахита и азурита и др.). Максимальное расщепление *d*-уровней (Δ_0) при КЧ = 4 составляет 18 200 см⁻¹ в купририваите и 19 050 см⁻¹ в азурите.

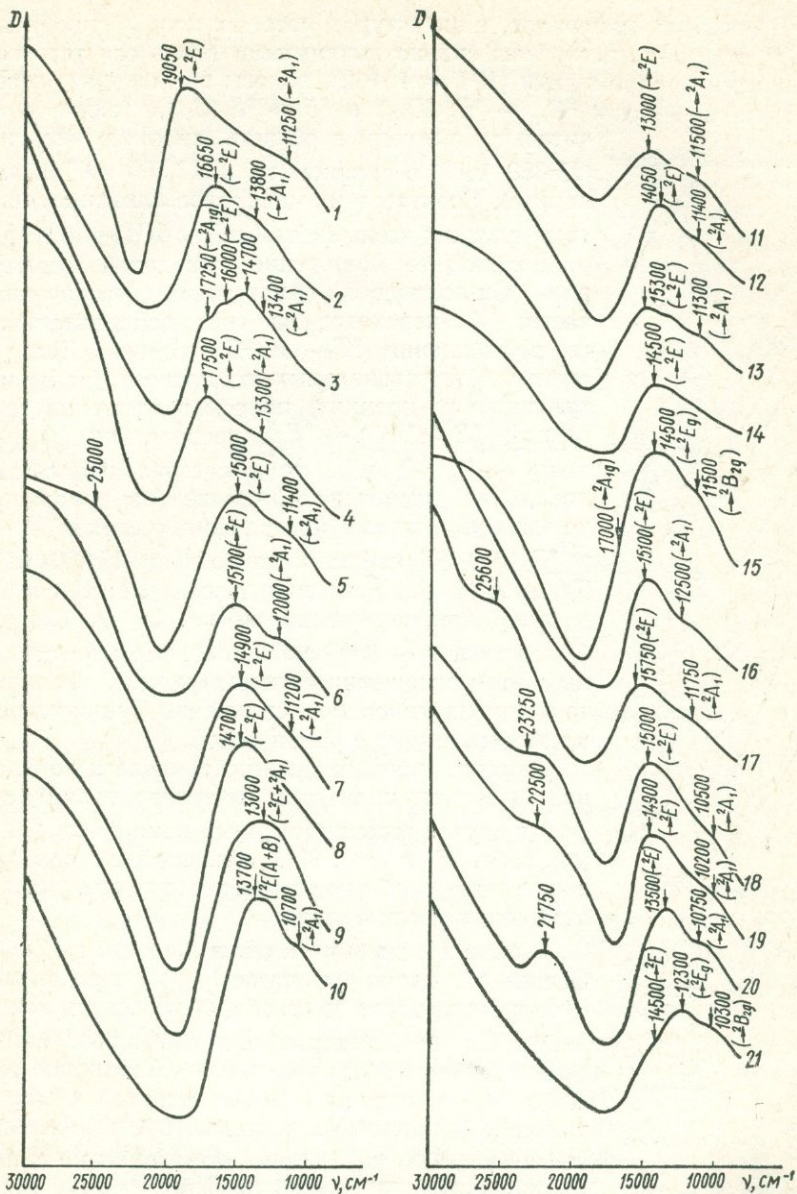


Рис. 93. Спектры поглощения минералов, содержащих ассоциированные комплексы Cu^{2+} :

1 — азурит, 2 — шаттукит, 3 — планшеит, 4 — линарит, 5 — клиноклаз, 6 — каледонит, 7 — брошантит, 8 — эвхронит, 9 — малахит, 10 — натрохальцит, 11 — псевдомалахит, 12 — корнубит, 13 — атакамит, 14 — антлерит, 15 — диоптаз, 16 — конихальцит, 17 — сейлзит, 18 — либетенит, 19 — оливинит, 20 — дуфтит, 21 — адамин.

ходами ${}^2E \rightarrow {}^2E (A + B)$. Возможно, причиной понижения локальной симметрии (дополнительного искажения) ассоциированных полиэдров является обменное взаимодействие между соседними атомами меди; характер сочленения Си-полиэдров (по ребрам тетрагонального пояса), очевидно, способствует такому взаимодействию.

Из приведенных данных следует, что степень влияния соседних атомов меди на расщепление ${}^2T_{2g}$ -уровня зависит от координации ассоциированных полиэдров. Наибольший эффект наблюдается при группировке полиэдров с малыми координационными числами (4 или 4 + 2), как в случае азурита и лироконита, меньший — при ассоциации октаэдрических комплексов (см. спектры малахита, натрохальцита, антлерита и др.).

Для спектров ассоциированных Си-комплексов характерны дополнительные полосы поглощения в области $\nu \sim 22\,000\text{--}25\,000\text{ см}^{-1}$ (см. спектры оливенита, либетенита, клиноклаза). Подобные полосы отмечались в спектрах некоторых димерных комплексов Cu^{2+} , в том числе наиболее изученного из них — моногидрата ацетата меди $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С. Ямада с сотрудниками [651, 676] детально изучали спектры и дихроизм двухядерных комплексов Cu^{2+} и пришли к выводу о связи слабых полос поглощения в близкой ультрафиолетовой области с обменным взаимодействием, однако подробного анализа этих полос до сих пор не дано.

Для оптических спектров поглощения ассоциированных комплексов Cu^{2+} характерна значительная роль полос переноса заряда типа $L \rightarrow M$. Максимумы этих полос в большинстве спектров расположены выше $30\,000\text{ см}^{-1}$, однако в некоторых случаях (малахит, клиноклаз, эвхроит, персилит, каледонит и др.) смещены в сторону низких энергий ($\sim 30\,000\text{ см}^{-1}$), и длинноволновые края этих полос оказывают существенное влияние на поглощение в видимой области спектра.

Анализ кристаллохимических и спектроскопических особенностей медьсодержащих минералов позволяет заключить, что положение полос переноса заряда в оптических спектрах обусловлено прежде всего характером взаимосвязи Си-полиэдров в структурах минералов. В случае изолированных полиэдров (комплексов) полосы переноса заряда расположены, как правило, в дальней ультрафиолетовой области ($\gg 30\,000\text{ см}^{-1}$); ассоциация Си-полиэдров приводит к сдвигу полос переноса заряда в сторону видимой области (сравни спектры купририваита и азурита; папагонта и клиноклаза; эвхроита, брошантита). Сдвиг полос переноса заряда $L \rightarrow M$ в область меньших энергий некоторые исследователи [528] объясняют увеличением ковалентности связей в комплексах.

В заключение рассмотрим оптический спектр «примесных» комплексов Cu^{2+} в адамине, где атомы меди распределены статистически и могут находиться как в изолированном, так и в ассоциированном положениях. Полосы ~ 10300 и 12300 см^{-1} соответствуют

переходам в тетрагонально искаженных октаэдрических комплексах (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$), а слабая полоса $\sim 14500 \text{ см}^{-1}$, отвечающая области коллективного взаимодействия, связана, вероятно, с ассоциатами двух или более «примесных» комплексов Cu^{2+} [39].

Химическая природа лигандов. Влияние различных по химической природе лигандов на спектроскопические параметры комплексов Cu^{2+} в минералах можно оценить по данным табл. 28. Наблюдаемая зависимость отвечает ряду лигандов, расположенных по их способности увеличивать значение $\Delta_0 - [\text{O}] >$

Таблица 28

Зависимость расщепления d -уровней (Δ_0) от химической природы лигандов

Минерал	Координационный полиэдр	Δ_0 , см^{-1}	Окраска
Кренкит	$\text{Cu} - \text{O}_4 (\text{H}_2\text{O})_2$	12 750	Бледно-голубая
Халькантит	$\text{Cu} - (\text{H}_2\text{O})_4 \text{O}_2$	13 250	Голубая
Бирюза	$\text{Cu} - (\text{OH})_4 (\text{H}_2\text{O})_2$	13 500	Бледно-голубая
Натрохальцит	$\text{Cu} - \text{O}_4 (\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$	13 700	Бледно-зеленая
Антлерит	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} - (\text{OH})_3 (\text{OH}) \text{O}_2 \\ \text{Cu} - (\text{OH})_4 (\text{OH}) \text{O} \end{array} \right.$	14 500	Зеленая
Брошантит	$\text{Cu} - (\text{OH})_4 \text{O} (\text{OH})$	14 900	»
Персилит	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} - (\text{OH})_2 \text{Cl}_4 \\ \text{Cu} - (\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \end{array} \right.$	15 000	Ярко-зелено-голубая
Атакамит	$\text{Cu} - (\text{OH})_4 (\text{OH}) \text{Cl}$	15 300	Ярко-зеленая

$> \text{Cl} > \text{OH} > \text{O} > \text{H}_2\text{O}$. Такая последовательность характеризует лиганды по ослаблению их донорных свойств [95]. Обладая более выраженными донорными свойствами, атомы [O] (в окислах, силикатах), Cl и OH-группы дестабилизируют t_{2g} -орбитали комплексов Cu^{2+} , приводя к увеличению эффекта антисвязывания e_g - и t_{2g} -орбиталей, т. е. к увеличению Δ_0 и сдвигу полос поглощения в сторону больших энергий.

Весьма характерным в этом отношении является спектр персилита. Структурное положение и координация Cu^{2+} (изолированные октаэдры $\text{Cu} - (\text{OH})_2 \text{Cl}_4$) теоретически должны соответствовать относительно низким значениям Δ_0 . Однако наличие атомов хлора в качестве лигандов приводит к существенному сдвигу полос $d-d$ -переходов в область высоких энергий ($\Delta_0 = 15 000 \text{ см}^{-1}$).

В некоторых случаях роль неэквивалентных лигандов в координационных Cu-полиэдрах может быть сведена к понижению симметрии комплекса и частичному разрешению $d-d$ -переходов. В атакамите, например, два атома хлора в октаэдрическом полиэдре $\text{Cu} - (\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ значительно удалены от атома металла (см. табл. 26), который практически оказывается в плоской четверной координации. С этим может быть связана более высокая интенсивность полос $d-d$ -переходов.

Влияние индивидуальных свойств лигандов сказывается и на интенсивности полос поглощения, которую можно грубо оценить по интенсивности окраски минерала (см. табл. 28). Минералы, содержащие в составе координационных полиэдров молекулы воды и атомы кислорода, всегда окрашены в бледные тона, тогда как наличие ОН-групп или галоидов в координационном окружении Cu^{2+} способствует более интенсивному окрашиванию.

Катионы второй координационной сферы. Согласно некоторым экспериментальным данным [5, 173, 622, 623], влияние внешнесферных катионов на спектроскопические свойства комплексов Cu^{2+} иногда весьма существенно: происходит расщепление d -уровней, изменяется значение Δ_0 и т. д. По теории МО поляризация орбиталей лигандов внешнесферными катионами приводит к нарастанию эффекта антисвязывания e_g^* и t_{2g}^* -орбиталей и соответственно к увеличению частот $d-d$ -переходов.

В качестве примера такого влияния рассмотрим спектры изоструктурных минералов — конихальцита и дуфтита. Замена атомов кальция атомами свинца приводит к заметному смещению наиболее интенсивной полосы $d-d$ -переходов в область меньших энергий ($15\ 100$ — $13\ 500\ \text{см}^{-1}$) и возникновению новой полосы поглощения $\sim 21\ 750\ \text{см}^{-1}$.

Важно отметить, что спектры некоторых медных минералов, содержащих ионы свинца (дуфтит, купродеклуазит, бейлдонит), аналогичны по своему характеру спектрам некоторых ассоциированных комплексов (оливинит, либетенит). Вероятно, ионы свинца, как и «ассоциированные» ионы меди, оказывают влияние на положение энергетических уровней комплексов Cu^{2+} .

Интересно проследить влияние видообразующих радикалов на свойства комплексов Cu^{2+} . Сравнение спектров поглощения либетенита (фосфат) и оливинита (арсенат) показывает, что полосы $d-d$ -переходов характеризуются практически одинаковой энергией ($15\ 000$ — $14\ 900\ \text{см}^{-1}$). Более существенная разница ($\sim 750\ \text{см}^{-1}$) наблюдается для коротковолновых полос ($23\ 250$ и $22\ 500\ \text{см}^{-1}$). Таким образом, видообразующие радикалы $[\text{PO}_4]$ и $[\text{AsO}_4]$ оказывают влияние на энергетический спектр комплекса.

Окраска медьсодержащих минералов. Приведенное сопоставление спектроскопических параметров медьсодержащих минералов позволяет с большей достоверностью оценить роль различных кристаллохимических факторов в исключительном многообразии цветовой гаммы минералов двухвалентной меди.

К числу таких факторов следует отнести: 1) координационное число и локальную симметрию координационных полиэдров Cu^{2+} ; 2) структурное положение комплексов Cu^{2+} в решетках минералов; 3) химическую природу лигандов; 4) состояние (степень ковалентности) связи в комплексах Cu^{2+} . Наиболее существенные различия в окраске минералов меди связаны со структурным положением и

координацией (локальной симметрией) комплексов Cu^{2+} в решетках минералов.

В частности, минералы, содержащие изолированные комплексы Cu^{2+} , независимо от координации и локальной симметрии последних, как правило, окрашены в голубые и синие цвета. Полосы переноса заряда в спектрах изолированных комплексов Cu^{2+} расположены в дальней ультрафиолетовой области ($\gg 30\,000\text{ см}^{-1}$), обуславливая относительно широкую область пропускания (отражения) в коротковолновом (сине-голубом) диапазоне видимой части спектра.

Таблица 29

Зависимость окраски медьсодержащих минералов от координационного числа

Минерал	КЧ	$\lambda_{\text{макс}}$ пропускания (отражения), нм	Цвет
Малахит	6	530	Ярко-зеленый
Брошантит	6	525	Темно-зеленый
Эвхроит	6	515	Зеленый
Клиноклаз	5	490	Зелено-синий
Линарит	4 (+2)	460	Синий
Азурит	4	435	Густо-фиолетово-синий

Понижение координации и локальной симметрии комплексов приводит к сдвигу полос $d-d$ -переходов в сторону коротковолновой части спектра и изменению окраски от голубой до синей (сравни бледно-голубой кренкит, КЧ = 6 и густо-фиолетово-синий купририт, КЧ = 4).

Список голубых (синих) минералов меди, в структурах которых установлены изолированные комплексы Cu^{2+} (см. табл. 26), можно дополнить: странскиит $\text{Zn}_2\text{Cu}[\text{AsO}_4]_2$, халькоменит $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \times \times 2\text{H}_2\text{O}$, тейнеит $\text{Cu}[\text{TeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бандилит $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$, каллаганит $\text{Mg}_2\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Минералы, в структурах которых координационные полиэдры ассоциированы, связаны общими ребрами в цепочки, колонки и слои, имеют в зависимости от симметрии комплексов, зеленую или синюю (голубую) окраску.

Зеленый цвет характерен для минералов с ассоциированными октаэдрическими комплексами (малахит, брошантит, эвхроит, псевдомалахит, натрохальцит и др.). Иногда (оливинит, либетенит) зеленая окраска усиливается до темно-зеленой в результате смещения одной из полос поглощения в сине-голубую область спектра.

С понижением координации и локальной симметрии ассоциированных комплексов полосы $d-d$ -переходов и соответственно максимум полосы пропускания смещаются в коротковолновую область, вызывая изменение окраски от зеленой до густо-фиолетово-синей (табл. 29).

В случае ассоциированных комплексов существенное влияние на цвет медьсодержащих минералов оказывает полоса переноса заряда $L \rightarrow M$, которая смещена к видимой части спектра и длинноволновым краем захватывает синюю и голубую области.

Кроме того, минералы с ассоциированными комплексами Cu^{2+} обычно характеризуются более глубокими тонами окраски, что обусловлено сужением области пропускания (отражения) в результате увеличения интенсивности и взаимного сближения по спектру полос $d-d$ -переходов и полосы переноса заряда. Подобный эффект, как отмечалось выше, связан с возникновением обменного взаимодействия между соседними атомами меди.

Окраска медьсодержащих минералов зависит также от индивидуальных свойств (химической природы) атомов лигандов. Минералы, содержащие в качестве лигандов атомы слабо связанного кислорода в радикалах, а также атомы Cl и OH-группы, обладают наиболее интенсивной окраской (купририваит, папагоит, брошантит, клиноклаз, эвхроит, халькофиллит, линарит, азурит, атакамит и др.). Молекулы воды и атомы прочно связанного в радикалах кислорода в координационных полиэдрах Cu^{2+} ослабляют тона окраски (кренкит, натрохальцит, пизанит, лейтонит, цианотрихит и др.).

Оценка характера влияния различных кристаллохимических факторов на окраску медьсодержащих минералов позволяет заключить следующее:

1) синяя окраска характерна для минералов, содержащих изолированные низкосимметричные комплексы Cu^{2+} ($KЧ = 4$, $KЧ = 4 + 2$), с участием O и OH-групп в качестве лигандов;

2) голубой окраской обладают минералы, содержащие изолированные октаэдрические и пирамидальные комплексы Cu^{2+} , а также ассоциированные низкосимметричные комплексы с атомами прочно связанного кислорода или молекулами воды в качестве лигандов;

3) зеленая окраска типична для минералов с ассоциированными октаэдрическими и пирамидальными комплексами Cu^{2+} .

Особый интерес вызывает комбинированная окраска медьсодержащих минералов (рис. 95). К ним следует отнести ванадаты, молибдаты и хроматы меди — купродеклуазит, фольбортит, линдгрениит,

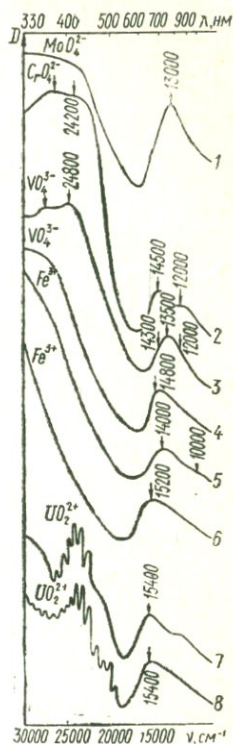


Рис. 95. Спектры поглощения минералов двухвалентной меди, содержащие другие хромофорные ионы и группы (комбинированные спектры):

1 — линдгрениит, 2 — волекелениит, 3 — купродеклуазит, 4 — фольбортит, 5 — шеневикисит, 6 — зеленая бирюза, 7 — метаторбернит, 8 — метатсейнерит.

вокеленит и др. Видообразующие тетраэдрические комплексы $(VO_4)^{3-}$, $(CrO_4)^{3-}$ и $(MoO_4)^{2-}$ вызывают интенсивное поглощение в ближней ультрафиолетовой области и вследствие этого смещение максимума пропускания (отражения) в сторону длинноволновой части спектра. Для этих минералов характерны желтые и бурые оттенки.

Особую группу составляют минералы, окраска которых обусловлена комбинированным хромофорным действием ионов Cu^{2+} и уранильных групп UO_2^{2+} (цейнерит, торбернит, иоганнит, фоглит, яхимовит). Все они обладают ярко-зеленым (до желто-зеленого) цветом: область пропускания (отражения) у них ограничена в коротковолновой части спектра полосами поглощения уранила, а в длинноволновой — полосами $d-d$ -переходов иона Cu^{2+} .

Как пример сложных окрасок отметим некоторые разновидности бирюзы, зеленые оттенки которой обусловлены наличием трехвалентного железа: полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, обладающая сильной концентрационной зависимостью, захватывает длинноволновым краем сине-голубую область спектра.

§ 9. Оптическое поглощение редкоземельных ионов в минералах

Известно, что ионы редкоземельных элементов в растворах и кристаллах имеют характерные спектры поглощения, связанные с оптическим возбуждением электронов $4f$ -оболочки и их переходами на различные уровни возбужденного состояния [90, 146]. При этом спектр каждого иона индивидуален, что позволяет использовать кривые поглощения для обнаружения редкоземельных ионов и других исследовательских задач. В связи с тем, что линии и полосы поглощения некоторых ионов TR расположены в видимой области, вхождение последних в структуру многих минералов и искусственных соединений в значительной мере определяет окраску кристаллов.

При исследовании синтетических фторидов, фосфатов и других соединений, а также некоторых природных минералов установлено, что центры окраски, связанные с ионами TR, представлены: 1) двух- и трехвалентными ионами; 2) молекулярными центрами, состоящими из трехвалентного иона и связанных с ним атомов кислорода (см. гл. VI).

В искусственных кристаллах положение уровней и схемы переходов в спектрах поглощения Sm^{2+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} и других ионов изучены с высокой степенью детальности [90]. В спектрах природных минералов, содержащих незначительную примесь TR, наблюдаются интенсивные переходы лишь для некоторых ионов (например, Sm^{2+} , Nd^{3+}), поэтому полной картины уровней и переходов для минералов с примесными ионами TR наблюдать не удается. В связи с этим интересно исследование оптического поглощения

минералов, в которых TR являются главной химической и структурной составной частью, т. е. минералов редких земель.

При исследовании редкоземельных минералов [137, 138, 140, 349] установлено, что главные максимумы в спектрах поглощения связаны с трехвалентными ионами празеодима, неодима и эрбия. Однако до настоящего времени схемы уровней и переходов ионов TR для этих минералов не были построены, в результате чего некоторые линии в спектрах оставались необъясненными.

Нами были исследованы оптические спектры поглощения как собственно редкоземельных минералов, так и тех минералов, в которых TR являются характерной, хотя и не всегда значительной примесью.

Результаты расчета и интерпретации спектров поглощения позволяют разделить их на три типа.

Первый тип — спектры поглощения Nd^{3+} (рис. 96). Характеристические полосы поглощения Nd^{3+} в исследованных минералах приведены также в табл. 30. Спектры Nd^{3+} наблюдались преимущественно у редкоземельных минералов, имеющих цериевый состав TR с неодимовым максимумом.

Следует отметить, что наиболее интенсивное поглощение у всех минералов находится в области около 580 нм и соответствует переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ свободного иона. Однако, судя по характеру спектров поглощения, расщепление уровня $^2G_{7/2}$ в разных кристаллических полях происходит по-разному: в тернебомите, ринките, флюоцерите и монаците расщепления не наблюдается, в гадолините, рабдофаните, бастнезите, паризите и других минералах этот уровень расщеплен. Соотношения интенсивностей переходов на различные компоненты этого уровня также оказываются различным, причиной чего, по-видимому, являются различия в симметрии окружения Nd в разных кристаллах.

Положения более слабых линий поглощения у большинства минералов совпадают, хотя не все они устанавливаются в каждом из

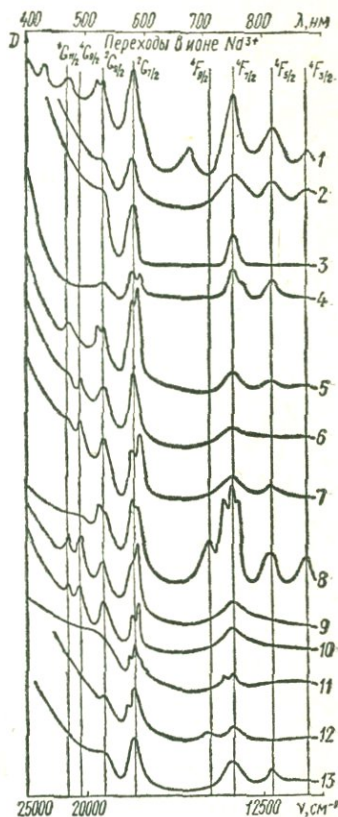


Рис. 96. Спектры поглощения минералов, содержащих ионы Nd^{3+} :

1 — тернебомит, 2 — ринкит, 3 — лавчоррит, 4 — апофиллит, 5 — гадолинит, 6 — монацит, 7 — рабдофанит, 8 — апатит, 9 — бастнезит, 10 — паризит, 11 — анкилит, 12 — абукумалит, 13 — флюоцерит.

Интенсивность полос поглощения иона Nd^{3+} (основное состояние $^4I_{9/2}$)

Минерал	Формула	Окраска	Энергия переходов, см ⁻¹	
			$\rightarrow ^4G_{11/2}$ 21 300	$\rightarrow ^4G_{9/2}$ 20 200
Торнебомит	(Ce, La, Al) ₃ [SiO ₄] ₂ × (OH)	Темно-коричневая	О. сл.	Не набл.
Ринкит	Na ₂ Ca ₄ CeTi [Si ₂ O ₇] ₂ × OF ₃	Светло-коричневая	Не набл.	» »
Ловчоррит	Na ₂ Ca ₄ CeTi [Si ₂ O ₇] ₂ × OF ₃	Зеленовато-желтая	» »	» »
Апофиллит	KCa ₄ [Si ₄ O ₁₂] ₂ · F · 8H ₂ O	Лимонно-желтая	» »	» »
Гадолинит	FeY ₂ [Be ₂ Si ₂ O ₁₀]	Буровато-черная	» »	Сл.
Монацит	Ce [PO ₄]	Медово-желтая	О. сл.	О. сл.
Рабдофанит	Ce [PO ₄] · H ₂ O	Зеленовато-черная	О. сл.	О. сл.
Апатит	Ca ₅ [PO ₄] ₃ (F, OH)	Желто-зеленая	Не набл.	Не набл.
Бастнезит	Ce [CO ₃](OH, F)	Желто-бурая	О. сл.	О. сл.
Паризит	CaCe ₂ [CO ₃] ₃ F ₂	То же	Не набл.	Не набл.
Анкилит	(Sr, Ca) ₂ La, Ce × [CO ₃] ₄ (OH) ₂ · 2H ₂ O	Красновато-бурая	» »	» »
Абукумалит	—	Бурая	» »	» »
Флюоцерит	CeF ₃	Оранжево-желтая	» »	» »

Примечания. С — сильная. О. с. — очень сильная. Ср. — средняя. Сл. — слабая. О. сл. —

очень слабая.

спектров. В связи с этим ни у одного из минералов не наблюдается полного спектра. Тем не менее вся совокупность наблюдавшихся линий в спектрах поглощения рассматриваемых минералов соответствует линиям поглощения иона Nd^{3+} в растворах и искусственных кристаллах [90, 190, 146] и может быть однозначно отнесена к переходам между уровнями Nd^{3+} . Это в свою очередь позволяет построить схему уровней и переходов иона Nd^{3+} в минералах (рис. 98).

Следует добавить, что примесные ионы Nd^{3+} , содержащиеся даже в очень незначительном количестве (0,2—0,5%), являются причиной окраски минералов, которые в «чистом» виде обычно бесцветны. Так, содержащие Nd^{3+} апатит и ловчоррит окрашены в желтовато-зеленые цвета, а апофиллиты — в лимонно-желтые или желтовато-зеленые.

Второй тип — спектры поглощения Er^{3+} (рис. 97). Поглощение трехвалентного эрбия зафиксировано в минералах, имеющих иттриевый состав TR, — талените Y [Si₂O₇], фергусоните (Y, Ce) NbO₄ и ксенотиме Y [PO₄]. Наибольшее число линий наблюдается в спектре поглощения розового таленита из Норвегии. Расчет спектра и сопоставление полученных данных со схемой уровней Er^{3+} в неко-

в оптических спектрах некоторых минералов

Энергия переходов, см ⁻¹					
$\rightarrow ^2G_{9/2}$ 19 000	$\rightarrow ^2G_{7/2}$ 17 250	$\rightarrow ^4F_{9/2}$ 14 100	$\rightarrow ^4F_{7/2}$ 13 350	$\rightarrow ^4F_{5/2}$ 12 300	$\rightarrow ^4F_{3/2}$ 11 450
Сл.	Сл.	Не набл.	Сл.	Сл.	Не набл.
»	С.	» »	»	»	Сл.
»	Сл.	» »	»	Не набл.	Не набл.
О. сл.	»	» »	»	Сл.	» »
С.	О. с.	» »	»	»	Сл.
Ср.	С.	» »	О. сл.	Не набл.	Не набл.
С.	О. с.	Не набл.	Сл.	Сл.	Не набл.
Сл.	С.	Сл.	С.	»	Сл.
Ср.	О. с.	Не набл.	Сл.	Не набл.	Не набл.
»	С.	» »	»	» »	» »
Сл.	Не набл.	» »	»	» »	» »
»	С.	» »	»	Сл.	» »
»	»	» »	»	»	» »

очень слабая.

торых синтетических кристаллах [90, 218, 219] позволили отнести большинство линий к переходам с уровня основного состояния иона Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) на уровни возбужденного состояния ($^4I_{11/2}$, $^4I_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$ и $^2H_{9/2}$) (рис. 98). Кроме линий Er^{3+} , в спектре таленита наблюдались две линии, отнесенные нами к иону Ho^{3+} (450 нм) и к иону Nd^{3+} (580 нм). Это позволяет считать, что определенное влияние на общее поглощение минерала оказывают и другие редкоземельные ионы, линии которых перекрыты спектром поглощения иона Er^{3+} .

К третьему типу относятся спектры поглощения иона Sm^{2+} в зеленых флюоритах, розовых апатитах и желтых ангидридах. В спектрах этих минералов обнаружены следующие линии

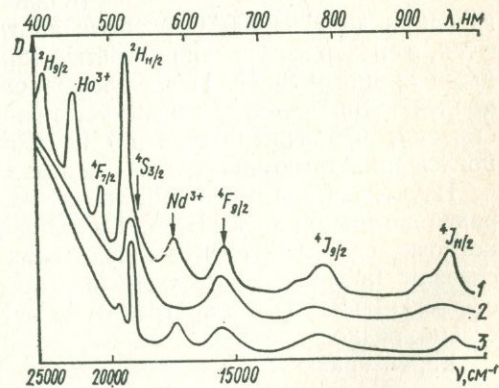


Рис. 97. Спектры поглощения ионов Er^{3+} в талените (1), фергусоните (2) и ксенотиме (3).

и полосы поглощения Sm^{2+} (в см^{-1}): 37 750, 34 000, 27 750, 25 250, 23 750 и 16 500 (рис. 99). Аналогичные линии и полосы поглощения наблюдались [90, 304, 305] в искусственных кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Sm}$, выращенных в восстановительных условиях и подвергнутых затем γ -облучению. В этих условиях происходит восстановление кубических центров $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, с чем связано появление зеленой окраски. Связь зеленой окраски природных флюоритов с поглощением ионов Sm^{2+} была установлена П. П. Феофиловым [305]. В апатитах самарий содержится обычно в незначительных количествах (до 10%

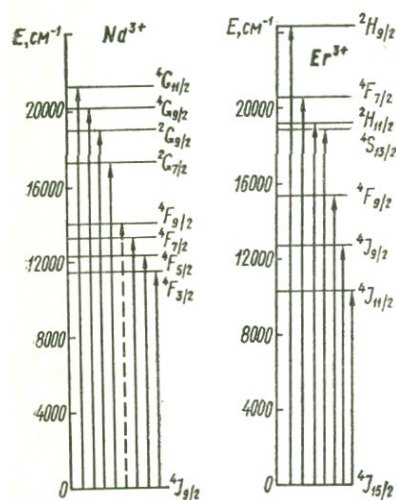


Рис. 98. Схемы уровней и переходов ионов Nd^{3+} и Er^{3+} в минералах.

ΣTR), хотя отчетливо фиксируется в спектрах люминесценции [252, 299]. Оптические спектры поглощения Sm^{2+} получены нами для двух образцов розовых апатитов из месторождений Восточного Забайкалья и Памира (рис. 99). В спектрах наблюдаются две узкие интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой области (~ 265 и ~ 295 нм) и несколько более слабых полос в видимой области (~ 405 , 510—520, 560—570 и 610 нм). Спектральное положение полос и их относительная интенсивность позволяют отнести наблюдаемый спектр (полосы в видимой области) к переходам $f-d$ (265 и 295 нм) и $f-f$ в ионе Sm^{2+} [90, 304].

В спектрах люминесценции розовых апатитов наблюдаются интенсивные линии излучения Sm^{2+} (в области 650—830 нм). При нагревании до $T = 600^\circ \text{C}$ розовые апатиты полностью обесцвечиваются, а спектр излучения прогретых образцов представлен интенсивными линиями Sm^{3+} . Последующее облучение приводит к восстановлению $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ и соответственно к восстановлению розовой окраски, что фиксируется по появлению характерных спектров поглощения и люминесценции ионов двухвалентного самария.

Изученный нами розовый апатит из Восточного Забайкалья был ранее детально описан В. А. Корнетовой и З. В. Васильевой [168], которые, связывая спектр поглощения этого образца с Mn^{2+} , высказали предположение о роли редких земель в окрашивании: содержание Sm в этом апатите $\sim 18\% \Sigma\text{TR}$, что представляет собой весьма редкое явление.

Характерные полосы поглощения иона Sm^{2+} установлены в оптическом спектре желтого ангидрита из Средней Азии, окраска которого обусловлена именно интенсивным поглощением Sm^{2+} в коротковолновой области спектра (рис. 99).

Следует подчеркнуть, что оптическое поглощение редкоземельных минералов далеко не исчерпывается рассмотренными выше типами спектров.

Прежде всего, многие редкоземельные минералы содержат радиоактивные элементы (U или Th) и обладают вследствие этого высокой концентрацией точечных структурных дефектов, которые в свою очередь обуславливают интенсивное поглощение в широком спектральном диапазоне. Поэтому многие редкоземельные минералы имеют черную или темно-коричневую окраску (гадолинит, ортит, чевкинит, торнебомит, анкилит, эшинит и др.). В спектрах таких минералов узкие полосы ионов TR наложены на полосы интенсивного добавочного поглощения различных точечных дефектов.

С другой стороны, вхождение редкоземельных ионов в структуру минералов, особенно при гетеро-валентном изоморфизме $TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, обуславливает возникновение электронно-дырочных центров окраски, в том числе и таких специфических, как $(TR, Y) O_2$ (см. гл. VI). Это обстоятельство определяет появление сложных, комбинированных окрасок минералов, содержащих TR (голубовато-зеленый флюорит, фиолетовый кальцит, розовато-сиреневый апатит и др.).

И наконец, оптическое поглощение минералов, содержащих TR, нередко является результатом суммарного влияния различных редкоземельных ионов. В частности, в спектрах многих рассмотренных выше минералов наблюдалась характерная полоса поглощения Ce^{3+} . В спектрах зеленых и желтовато-зеленых апатитов форсируются полосы поглощения Pr^{3+} . Весьма показателен в этом отношении спектр поглощения темно-зеленого циркона, описанный П. Звааном [677]. Полосы поглощения в его спектре можно отнести к переходам в ионе U^{4+} и в трехвалентных редкоземельных ионах — Ho^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} .

§ 10. Окраска уранилсодержащих минералов

Вспоминая о своем посещении рудника Тюя-Муюн, академик А. Е. Ферсман писал: «Здесь, среди штабелей радиевой руды, я впервые осознал значение красок для минералога...» («Цвета минералов», с. 543). Необычайно яркие и чистые тона окраски вторичных урановых минералов, сразу приковывающие взгляд исследователя, действительно являются безошибочным диагностическим и поисковым признаком одного из важнейших видов минерального сырья.

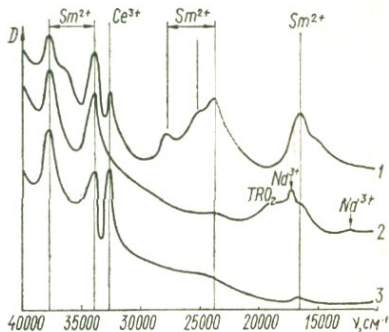


Рис. 99. Спектры поглощения минералов, окрашенных двухвалентным самарием:

1 — зеленый флюорит, 2 — розовый апатит, 3 — желтый ангидрит.

Таблица 31

Характеристика изученных уранилсодержащих минералов

Минерал	Формула	Цвет	Местонахождение
Отенит	$\text{Ca} [\text{UO}_2 (\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Зеленовато-желтый	Марньяк (Франция)
Торбернит	$\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Изумрудно-зеленый	Аделаида Ривер (Австралия)
Ураноцирцит	$\text{Ba} [\text{UO}_2 (\text{PO}_4)]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Желтовато-зеленый	Шнееберг (ГДР)
Салент	$\text{MgUO}_2 [\text{PO}_4]_2 \text{O}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$	Светло-желтый	Пам Янгл (Австралия)
Парсонсит	$\text{Pb} [(\text{UO}_2) (\text{PO}_4)]_2$	Желтый	Крури (Франция)
Фосфуранилит	$\text{Ca} [(\text{UO}_2)_4 \times (\text{PO}_4)_2] (\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Темно-лимонно-желтый	Яхимов (ЧССР)
Ренардит	$\text{Pb} [(\text{UO}_2)_4 (\text{PO}_4)_2] \times (\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Оранжево-желтый	Аделаида Ривер (Австралия)
Цейнерит	$\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{AsO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Яблочно-зеленый	Шнееберг (ГДР)
Скупит	$\text{UO}_2 (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ярко-желтый	Заир (Африка)
Кюрит	$\text{Pb}_2 [(\text{UO}_2)_5 \text{O}_4 \times (\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Красновато-оранжевый	Касан, Заир (Африка)
Ванденбрандеит	$\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{OH})_4]$	Светло-зеленый	Катанга, Заир (Африка)
Гуммит (смесь гидроокислов U и Pb)	—	Желто-оранжевый	Яхимов (ЧССР)
Яхимовит	$(\text{H}_3\text{O}) \text{Cu} [\text{UO}_2 \times (\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	Катанга, Заир (Африка)
Уранофан	$(\text{H}_3\text{O})_2 \text{Ca} [\text{UO}_2 \times (\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Желто-зеленый	То же
Складовскит	$(\text{H}_3\text{O})_2 \text{Mg} [\text{UO}_2 \times (\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Желтый	» »
Парауранофан	$(\text{H}_3\text{O})_2 \text{Ca} [\text{UO}_2 \times (\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Серно-желтый	Франция
Тюямунит	$\text{Ca} (\text{UO}_2)_2 [\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ярко-желтый	Монумент (США)
Вануралит	$\text{Al} (\text{UO}_2)_2 [\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Лимонно-желтый	Катанга, Заир (Африка)
Карнотит	$\text{K}_2 (\text{UO}_2)_2 [\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-желтый	Юта (США)
Франсвиллит	$\text{Ba} (\text{UO}_2)_2 [\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Оранжево-желтый	Моунана, Габон (Африка)
Шрекингерит	$\text{NaCa}_3\text{UO}_2 [\text{SO}_4] \times [\text{CO}_3]_3 \text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Зеленовато-желтый	Касаи, Заир (Африка)
Уранопилит	$(\text{UO}_2)_6 [\text{SO}_4] (\text{OH})_{10} \times 12\text{H}_2\text{O}$	Лимонно-желтый	Яхимов (ЧССР)
Циппеит	$(\text{UO}_2)_2 [\text{SO}_4] (\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	Ярко-желтый	Канада
Андерсонит	$\text{NaCa} (\text{UO}_2) [\text{CO}_3]_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	Желтовато-зеленый	Мэб, Юта (США)

Столь характерные свойства вторичных минералов урана обусловлены наличием в их структурах уранильной группировки UO_2 (или уранил-иона UO_2^{2+}), структурные и спектроскопические параметры которой являются предметом постоянного интереса исследователей [75, 142, 185, 283, 434, 570].

Уран в качестве видообразующего элемента входит в состав 111 минералов [248], образуя в основном комплексы шестивалентного урана, включающие, в свою очередь, стабильные группировки UO_2 . Наиболее широко представлены минералы уранила в классах

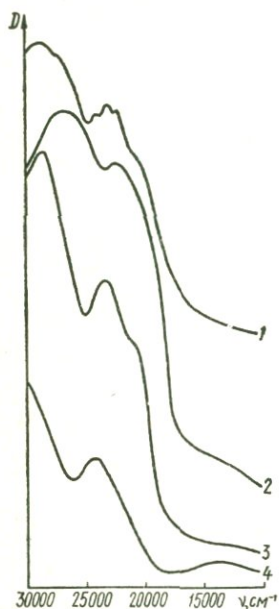


Рис. 100. Спектры поглощения уранилсодержащих гидроокислов:

1 — скупит, 2 — кюрит, 3 — гуммит, 4 — ванденбрандеит.



Рис. 101. Спектры поглощения уранилсодержащих силикатов:

1 — уранофан, 2 — склодовскит, 3 — яхимовит, 4 — парауранофан.

фосфатов и арсенатов (урановые слюдки), а также в классах гидроокислов, ванадатов, в меньшей степени — сульфатов, карбонатов и силикатов. Характерные особенности изученных минералов приведены в табл. 31, оптические спектры — на рис. 100—104.

Рассмотрение спектров поглощения минералов уранила показывает следующее:

1. В спектрах большинства изученных образцов наблюдается три полосы поглощения — одна в ближней ультрафиолетовой ($29\,000$ — $27\,000\text{ см}^{-1}$) и две в видимой ($26\,000$ — $22\,000\text{ см}^{-1}$) областях. В спектрах некоторых минералов полосы поглощения имеют колебательную структуру и состоят из четырех — шести узких полосок (линий) различной интенсивности. Рассчитанные в возможных

случаях значения частного интервала ($\Delta\nu_{cp}$) колеблются от 670 (торбернит) до 600 см^{-1} (цейнерит).

По спектральному положению и характеру колебательной структуры наблюдаемые полосы соответствуют спектральным сериям Дике и Дункана, установленным в оптических спектрах поглощения различных соединений уранила и объединяемых в область структурного спектра [434]. Полоса поглощения в области $22\,000\text{--}20\,000 \text{ см}^{-1}$ соответ-

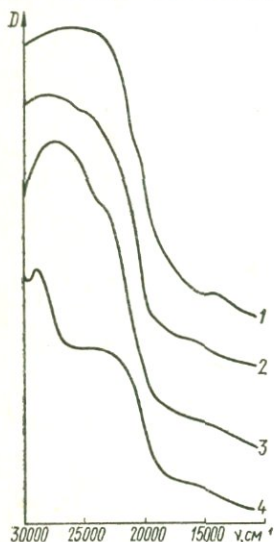


Рис. 102. Спектры поглощения уранилсодержащих ванадатов:

1 — франсвиллит, 2 — карнотит, 3 — тьюмунит, 4 — вануралит.

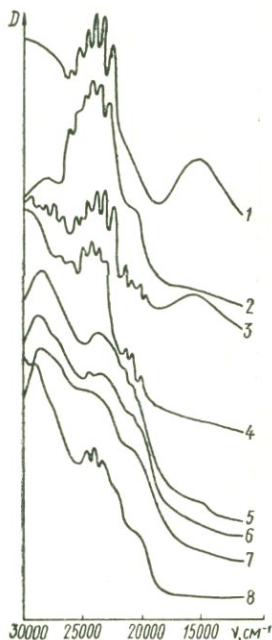


Рис. 103. Спектры поглощения уранилсодержащих фосфатов и арсенатов:

1 — торбернит, 2 — отенит, 3 — цейнерит, 4 — салеит, 5 — парсонсит, 6 — фосфуранилит, 7 — ураноцирцит, 8 — ренардит.

ствует флуоресцентной серии, в области $26\,000\text{--}22\,000 \text{ см}^{-1}$ — магнитной серии, в области $29\,000\text{--}27\,000 \text{ см}^{-1}$ — объединяет диффузную и ультрафиолетовую серии.

В оптических спектрах уранилсодержащих ванадатов (рис. 102) полосы структурной области практически не разделяются и образуют одну широкую асимметричную полосу поглощения, длинноволновой край которой усложнен слабо выраженными дополнительными максимумами.

2. Полосы поглощения, отвечающие разным спектральным сериям, в оптических спектрах изученных минералов имеют различную относительную интенсивность. Наиболее интенсивное общее поглощение в области структурного спектра отмечается в гидро-

окислах и ванадатах уранила (рис. 100, 102), вследствие чего эти минералы обладают наиболее глубокими тонами окраски. Общая интенсивность оптического поглощения в обеих группах минералов обусловлена преобладанием коротковолновых серий — диффузной и ультрафиолетовой.

В оптических спектрах фосфатов и арсенатов, характеризующихся меньшим, чем в гидроокислах или ванадатах, общим поглощением, значительную роль играет магнитная серия, которая в спектрах отенита, торбернита и цейнерита наиболее интенсивна (рис. 103).

Флюоресцентная серия (полоса $22\ 000$ — $20\ 000\ \text{см}^{-1}$) в основном проявлена слабо, однако оказывает существенное влияние на окраску минералов уранила. Четко выраженная флюоресцентная серия вызывает дополнительное поглощение в зеленой области спектра, обуславливая тем самым преобладание желтых тонов окраски; слабое поглощение в этой области способствует появлению зеленых оттенков.

Следует отметить, что зеленая окраска некоторых уранилсодержащих минералов связана с полосами поглощения ионов Cu^{2+} ($15\ 000$ — $16\ 000\ \text{см}^{-1}$), что отмечалось в § 8 данной главы.

Таким образом, даже самый общий анализ особенностей оптических спектров поглощения минералов уранила позволяет заключить, что их окраска имеет одинаковую природу и обусловлена поглощением уранильной группы UO_2 , а различия в окраске отдельных минералов связаны с различиями в относительной интенсивности полос (спектральных серий) в области структурного спектра поглощения.

Прежде чем перейти к обсуждению наблюдаемых различий в оптических спектрах минералов уранила, кратко рассмотрим строение и свойства уранильной группы UO_2 .

Во всех структурно изученных соединениях уранила [142], в том числе и в природных минералах [248], координационным полиэдром атома шестивалентного урана является бипирамида (гекса-, пента- или тетрагональная), причем на вертикальной оси бипирамиды расположена группировка $\text{O} - \text{U} - \text{O}$ с короткими расстояниями $\text{U} - \text{O}$ ($1,7$ — $2,0\ \text{Å}$), называемая уранилом. Остальные лигандные атомы располагаются в плоскости, перпендикулярной связи $\text{O} - \text{U} - \text{O}$, т. е. в экваториальной плоскости, где связи $\text{U} - \text{O}$ более длинные. Посредством этих атомов происходит ассоциация

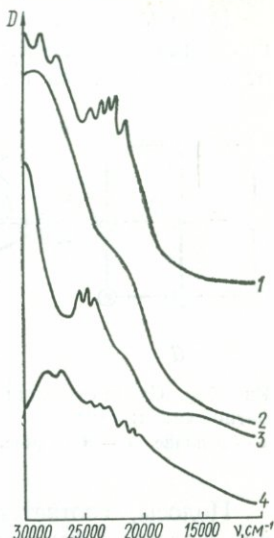


Рис. 104. Спектры поглощения уранилсодержащих сульфатов и карбонатов: 1 — шкерингерит, 2 — уранопилит, 3 — циппеит, 4 — андерсонит.

полиэдров урана в слоистые или цепные мотивы. Другие видообразующие атомы и группы могут быть связаны как с кислородами уранила UO_2 , так и с лигандами экваториальной плоскости, образуя вторую координационную сферу атомов U (рис. 105). На основании имеющихся данных [142], можно считать, что группа UO_2 является симметричной, линейной и характеризуется большей прочностью.

В UO_2^{2+} на молекулярные орбитали переходят 12 электронов: шесть внешних электронов урана — $5f^3 6d 7s^2$ и по четыре электрона от каждого атома кислорода (два валентных $2p$ -электрона и одна неподеленная пара $2p$ -электронов); два электрона уходят в соответствии с результирующим зарядом иона UO_2^{2+} [142].

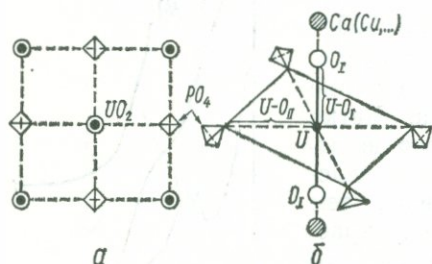


Рис. 105. Схема строения уранил-фосфатной сетки:

a — в плане, *б* — в разрезе.

Электронная оболочка уранила, свободного от деформирующих его координационную сферу внешних взаимодействий, относится к точечной группе D_{6h} . Основное электронное состояние уранильной группы относится к полносимметричному синглетному представлению A_{1g} [283] или $1\Sigma_g^+$ [569].

Полосы, соответствующие спектральным сериям Дике и Дункана, связаны с переходами в четыре возбужденных состояния иона уранила. Некоторые исследователи [503, 569] считают полосы поглощения компонентами регулярного триплетта (рис. 106, *II*). В последних работах советских ученых [75, 283] отстаивается вывод о том, что каждая из спектральных серий Дике и Дункана связана с отдельным возбужденным состоянием иона уранила (рис. 106, *II*).

Одна из особенностей уранильной группы состоит в том, что, несмотря на большую ее устойчивость, межатомные расстояния и другие свойства связей $U-O$ непостоянны в разных соединениях уранила и зависят от остальных атомов и групп, входящих в координационную сферу атомов U^{6+} . Изменение структурных параметров группы UO_2 отражается на ее спектроскопических свойствах, в том числе и на характере спектров поглощения. Это связано с тем, что молекулярные орбитали уранила образуются, по мнению М. Е. Дяткиной и Ю. Н. Михайлова [142], путем включения в них не только орбит урана и аксиальных атомов кислорода группы UO_2 , но и орбит лигандов, координированных в экваториальной плоскости. Понятно, что любые изменения параметров экваториальной координации (количества и характера лигандов, длины связей $U-O$ и т. д.) сказываются на характере оптических переходов.

Установлено, что повышение симметрии уранильных комплексов вызывает ослабление связей $U-O_1$ в группе UO_2 , их удлинение,

что сопровождается уменьшением поглощательной способности в области структурного спектра. Замена лигандов в экваториальной плоскости приведет к обратному эффекту, поскольку симметрия комплекса понизится. С другой стороны, изменение длины связей в уранильной группе может привести к изменению энергии электронных переходов и, соответственно, смещению полос в спектрах поглощения. Особенно велико влияние симметрии комплекса на относительную интенсивность спектральных серий. Экспериментально было показано [75, 283], что наиболее чувствительной к изменению симметрии оказывается флуоресцентная серия, в меньшей степени — магнитная.

Таким образом, независимо от схемы классификации электронных состояний иона UO_2 (рис. 106) следует считать, что решающее влияние на характер электронных переходов оказывает симметрия уранильных комплексов.

Рассмотрим особенности оптических спектров поглощения минералов уранила. Все приведенные в табл. 31 минералы являются кислородными соединениями; координационные полиэдры U^{6+} образованы атомами кислорода. Исключение составляют гидроокислы уранила (скупит, кюрит), содержащие в экваториальном окружении гидроксильные группы. Вхождение OH-группы в уранильный комплекс понижает его симметрию и резко увеличивает интенсивность полос поглощения, благодаря чему гидроокислы урана характеризуются наиболее глубокими и яркими тонами окраски. Влияние OH-групп сказывается, вероятно, и на окрасках уранопилита и ренардита, обладающих по сравнению с другими изохимичными с ними минералами наибольшей интенсивностью спектров поглощения.

Количество лигандных атомов экваториальной зоны координации также может быть различным: в фосфатах и арсенатах — четыре атома кислорода, в ванадатах — пять, что означает более низкую симметрию урановых полиэдров в ванадатах (пентагональная бипирамида) по сравнению с фосфатами и арсенатами (тетрагональная бипирамида). В соответствии с этим поглощательная способность уранованадатов увеличивается.

В минералах с одинаковой координацией урана и экваториальными лигандами существенное влияние на симметрию уранильного

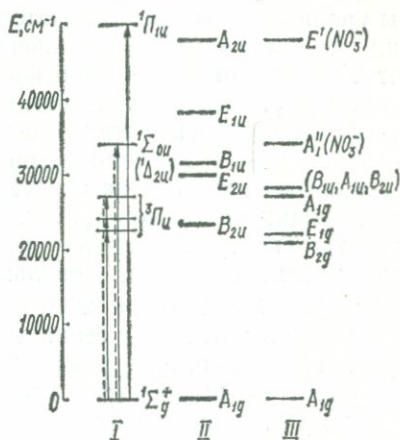


Рис. 106. Схемы электронных состояний уранильных комплексов:

I — электронные переходы в линейной модели изолированного иона уранила [569]; *II* — уровни энергии уранил-нитратного комплекса [570]; *III* — электронные состояния уранил-нитратного комплекса [75, 283].

комплекса и характер оптического спектра оказывают также атомы и группы, входящие во вторую координационную сферу. Влияние катионов на окраску солей и минералов уранила было отмечено И. И. Липилиной [185], установившей общие закономерности в изменении окраски при изменении химического состава ураниловых соединений. Такое влияние можно наблюдать в минералах, относящихся к одному химическому классу, но содержащих различные катионы. Весьма показательны в этом отношении оптические спектры уранилсодержащих ванадатов — карнотита, тюамунита и франсвиллита (см. рис. 102). Увеличение атомного веса и размера катиона (от К в карнотите до Ва в франсвиллите) приводит к уширению структурного спектра поглощения в длинноволновую область, вследствие чего окраска этих минералов меняется от светло-желтой (карнотит) до оранжево-желтой (франсвиллит).

Влияние катионов на окраску отчетливо наблюдается у свинецсодержащих минералов уранила (кюрит, фурмарьерит и др.). В оптическом спектре кюрита (см. рис. 100) полоса поглощения, отвечающая магнитной серии, довольно значительно смещена в длинноволновую область — на 2000 см^{-1} относительно средних значений максимумов магнитной серии в других минералах; с этим связана яркая красновато-оранжевая окраска кюрита.

В оптических спектрах изоструктурных фосфатов — отенита и торбернита, содержащих в качестве катионов соответственно Са и Си, наблюдаются существенные различия в относительной интенсивности спектральных серий (см. рис. 103). В спектре отенита явно преобладает магнитная серия, флюоресцентная серия выражена также достаточно четко, а поглощение в области коротковолновых серий значительно ослаблено. В спектре торбернита относительная интенсивность магнитной серии заметно снижается при возрастании роли коротковолновых серий, а флюоресцентная серия практически не наблюдается. Особенности оптических спектров этих минералов легко понять, если учесть структурные параметры уранильных комплексов в их решетках. Для сопоставления можно использовать структурные данные по метаотениту, метаторберниту и метациейнериту [188, 189, 479, 617]. С этой целью были выбраны шесть линий «магнитной» серии, характерные для спектров природных отенита, торбернита и цейнерита. В табл. 32 приведены значения частот максимумов полос поглощения и среднего частотного интервала в спектрах изученных минералов. Анализируя данные таблицы, можно сделать следующие выводы:

1. В изоструктурных фосфатах — отените и торберните — замена кальция на более тяжелые и более электроположительные атомы Си приводит к существенному уменьшению одного из расстояний $U-O_1$ в уранильной группировке (от $1,99\text{ \AA}$ в отените до $1,85\text{ \AA}$ в торберните). В то же время значения длины экваториальных связей остаются практически неизменными, так как экваториальное окружение атомов урана в обоих минералах осуществляется фосфатными группами PO_4 . Уменьшение длины связей $U-O_1$ в торберните

приводит к смещению полос «магнитной» серии в длинноволновую область (в среднем на 200 см^{-1}) и к некоторому (до 30 см^{-1}) увеличению значения частотного интервала $\Delta\nu_{\text{ср}}$. В обоих случаях координационным полиэдром урана является тетрагональная бипирамида. Однако, если симметрия полиэдра в торберните приближается к тетрагональной (значения длин полярных связей U—O_I близки), то в отените симметрия уранильного комплекса не выше ромбической, вследствие существенного отличия в длинах связей группы

Таблица 32

Структурные и спектроскопические параметры уранильных комплексов в минералах

Параметры		Отенит $\text{Ca} [\text{UO}_2 (\text{PO}_4)]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$	Торбернит $\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{PO}_4)]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$	Цейнерит $\text{Cu} [\text{UO}_2 (\text{AsO}_4)]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$
Длина связи (Å)	U—O_I	1,79; 1,99;	1,77; 1,82;	1,78; 1,94;
	U—O_{II}	2,32	2,33	2,18
Максимум полос поглощения магнитной серии, см^{-1}		26 040	25 970	25 510
		25 510	25 320	25 000
		24 880	24 630	24 570
		24 150	23 920	23 870
		23 530	23 260	23 260
		22 830	22 620	22 520
Частотный интервал ($\Delta\nu_{\text{ср}}$), см^{-1}		642	670	598

U—O_I . Это вызывает увеличение интенсивностей флуоресцентной и магнитной серий, наиболее чувствительных к понижению симметрии.

2. В торберните и цейнерите существенно изменяются экваториальные связи U—O_{II} — от $2,33 \text{ Å}$ в фосфате до $2,18 \text{ Å}$ в арсенате, вследствие вхождения в экваториальное окружение урана различных групп — PO_4 и AsO_4 . В этом случае приближение атомов экваториального окружения к центральному атому урана ведет к более сильному взаимодействию молекулярных орбит атома урана с орбитами лигандов. Упрочение же донорно-акцепторных связей с лигандами в экваториальной плоскости приводит, согласно М. Е. Дяткиной и Ю. Н. Михайлову [142], к ослаблению связей U—O_I в уранильной группе, их удлинению, понижению частот валентных колебаний, а также к уменьшению поглощательной способности в области структурного спектра. Изменение длины связи U—O_{II} сказывается прежде всего на значении частотного интервала $\Delta\nu_{\text{ср}}$, который при уменьшении расстояния U—O_{II} в цейнерите также уменьшается в среднем на 80 см^{-1} .

Отсутствие структурных данных о других исследованных минералах не позволяет более полно проиллюстрировать наблюдавшиеся зависимости. Тем не менее на основании полученных результатов можно заключить, что многообразие тонов и оттенков окраски уранилсодержащих минералов обусловлено как общей интенсивностью поглощения в области структурного спектра уранила, так и относительной интенсивностью различных полос (спектральных серий). Характер же оптических спектров минералов уранила определяется симметрией уранильных комплексов, зависящей от количества и типа лигандных атомов в экваториальной плоскости, а также от свойств катионов, входящих во вторую координационную сферу атомов урана.

В заключение отметим, что хромофорная роль урана далеко не ограничивается рассмотренным примером — ионом UO_2^{2+} . Однако, для природных минералов пока достоверно установлено лишь еще одно «красящее состояние» этого элемента — ион U^{4+} .

Так, зеленая, желтовато-зеленая и зеленовато-желтая окраски цирконов обусловлены серией узких линий поглощения ($15250, 16950, 18700, 19600, 20800 \text{ см}^{-1}$), которые, на основании сопоставления со спектрами синтетических урансодержащих цирконов, однозначно связываются с ионами U^{4+} , изоморфно замещающими Zr^{4+} . Эти данные хорошо согласуются с наблюдениями Е. Е. Костылевой [171], отмечавшей связь зеленой окраски природных цирконов с содержанием урана в них. Указанные вариации в окраске цирконов определяются интенсивностью линий поглощения U^{4+} , зависящей от концентрации этого иона, или наличием в оптических спектрах цирконов полос поглощения другой природы (комбинированный тип окраски).

Электронно-дырочные центры окраски

§ 1. Типы электронно-дырочных центров в минералах

Наблюдения с помощью ЭПР показали, что центры окраски довольно разнообразны и что в природных минералах широко распространены электронно-дырочные центры. Систематическими ЭПР-исследованиями было доказано, что индивидуальность каждого центра сохраняется во всех классах соединений, хотя особенности структуры и состава кристаллов проявляются в виде вариаций спектроскопических параметров центров. Это обусловило возможность классифицировать электронно-дырочные центры применительно ко всем классам химических соединений, в том числе и к природным минералам.

Наиболее полная классификация дана в работе А. С. Марфуниной и Л. В. Бершова [196]. Авторы выделяют следующие типы электронно-дырочных центров в минералах и в других неорганических соединениях:

1) *F*-центры и *F*-агрегатные (*R*, *M*, *N*) центры, представляющие собой вакансию или группу вакансий, захватывающих электрон или дырку;

2) примесные катионы, захватывающие электрон или дырку и вследствие этого имеющие аномальную валентность: $Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$ в амазоните, $Y^{3+} + e^- \rightarrow Y^{2+}$ в ангидрите и т. д.;

3) анионы, захватившие электрон или дырку. К таким центрам относится наиболее распространенный в кислородных соединениях дырочный центр O^- ($O^{-2} + e^+ \rightarrow O^-$). Частными случаями таких центров являются O^- в полимерных структурах — мостиковый кислород $A-O^-—A$ или $A-O^-—B$ и центр O^- , стабилизированный примесным катионом ($O^-—M$);

4) молекулярные ионы, т. е. молекулы, захватившие электрон или дырку ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$, $S_2 + e^- \rightarrow S_2^-$ и др.);

5) свободные неорганические радикалы $A_m B_n$, т. е. радикалы, образовавшиеся в результате захвата видообразующими или примесными радикальными группировками электрона или дырки ($CO_3^{2-} + e^+ \rightarrow CO_3^-$, $CO_3^{2-} + e^- \rightarrow CO_3^{3-}$, $SO_4^{2-} + e^+ \rightarrow SO_4^- \dots$).

Захват электрона или дырки, т. е. образование электронно-дырочных центров, происходит обычно в результате природного облучения, возникающего за счет примесных содержаний радиоактивных элементов на протяжении геологического времени. При этом, как отмечает К. Пшибрам [256], для окрашивания минерала, т. е. для образования электронно-дырочных центров окраски, решающим является не столько распределение радиоактивных веществ во вмещающих его породах, сколько содержание их в самом минерале.

Следует также отметить, что далеко не все из перечисленных типов центров являются центрами окраски в природных минералах. Это связано как с низкой концентрацией некоторых центров, устанавливаемых только с помощью метода ЭПР, так и со спектроскопическими параметрами самих центров. Многие дырочные центры обладают поглощением в ультрафиолетовой области спектра и при незначительной их концентрации не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на окраску минералов.

§ 2. *F*-центры и *F*-агрегатные центры окраски

В настоящее время считается доказанным, что *F*-центр — это вакансия отрицательно заряженного иона (аниона), захватившая электрон. Чаще всего *F*-центры образуются при нарушении стехиометрии в сторону дефицита анионов или избытка катионов: впервые эти центры были получены при прокаливании щелочно-галогидных кристаллов в парах металла. Чтобы кристалл в целом был электростатически нейтральным, избыток положительных ионов должен быть скомпенсирован равным числом электронов, захваченных вакансиями отрицательных ионов, что и создает *F*-центры.

Одна из первых теоретических моделей *F*-центра была разработана в 1953 г. А. Ф. Кипом, Ч. Киттелем и др. [515]. Более удачная модель была предложена в 1960 г. Б. С. Гурари и Е. Адрианом [473], которые рассматривают ионы кристалла как точечные заряды, расположенные в узлах решетки кристалла. При этом взаимодействующее с электронами электрическое поле приближенно представляют в виде суммы сферических усредненных распределений потенциалов ионов, окружающих вакансию. Авторы использовали вариационный метод для вычисления волновой функции *F*-электрона, движущегося в указанном поле. При этом они предположили, что *s*-состояние является основным, а *p*-состояние — возбужденным. *F*-полоса поглощения относится к переходу из основного *s*-состояния в возбужденное $2p$ -состояние (рис. 107).

F-полосы поглощения обнаружены и однозначно идентифицированы в оптических спектрах всех щелочных галогенидов, окрашенных облучением [256, 560]. Е. Мольво [578] впервые установил, что окраска (т. е. спектральное положение *F*-полос) является функцией постоянной кристаллической решетки.

При дальнейших исследованиях оптических спектров радиаци-

онно окрашенных щелочно-галлоидных кристаллов были обнаружены дополнительные полосы поглощения, связанные со сложными центрами окраски. Так, согласно Ф. Зейцу [632], полосы поглощения в красной области спектра обусловлены R -центрами, являющимися парами анионных вакансий: R_1 -центр — с одним электроном, R_2 -центр — с двумя электронами. Согласно Ф. Зейцу, M -центр — это F -центр, который соединяется с парой вакансий (одной анионной и одной катионной), а N -центр представляет собой еще больший агрегат вакансий с захваченными электронами. В рассмотренной классификации такие сложные центры описываются как F -агрегаты. Их генетическая связь с F -центрами подробно рассматривается в специальных работах [61, 560, 632].

Следует подчеркнуть, что относительно длительный процесс образования природного кристалла, его сложная термическая и радиационная история способствовали образованию сложных центров окраски вследствие характерной для всех «дефектных» кристаллов тенденции к агрегации дефектов (или примесных атомов) путем диффузии. Сложные центры наиболее устойчивы к термическому обесцвечиванию, а потому и чаще наблюдаются в природных минералах. К. Пшибрам [256] на основании многочисленных опытов и наблюдений над радиационной окраской минералов сформулировал принцип естественного отбора наиболее устойчивых центров окраски.

Несмотря на относительно небольшое распространение F и F -агрегатных центров, они являются определяющими в окраске таких минералов, как флюорит и апатит, и в этой связи представляют большой интерес с точки зрения типоморфного анализа.

Центры окраски в природных флюоритах. Окраска флюорита, как природного, так и искусственного, является предметом многочисленных исследований. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал о спектрах оптического поглощения чистых и активированных синтетических кристаллов [9, 10, 78, 90, 304, 382, 456, 611 и др.], а также разнообразных природных образцов [64, 175, 256, 304, 305, 383, 613]. Важно отметить, что многочисленные опыты по искусственному окрашиванию (как субстративному, так и аддитивному) флюоритов были проведены на основе чистых (беспримесных) природных кристаллов.

Наиболее полные обзоры по центрам окраски природных флюоритов сделаны К. Пшибрамом [256], а в последнее время — К. Реккер и др. [613], получившими оптические спектры поглощения почти всех основных цветовых разновидностей CaF_2 . Однако многие полосы в спектрах флюоритов ими не интерпретированы, в связи с чем многие вопросы цветности природного флюорита оставались открытыми.

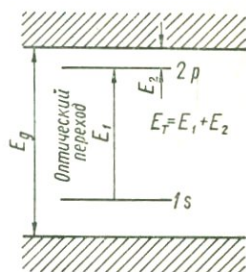


Рис. 107. Схема энергетических уровней F -центра.

Нами были дополнительно изучены спектры оптического поглощения голубых, лиловых и фиолетовых природных образцов флюорита и на основе имеющихся литературных данных рассмотрены возможные модели центров окраски в них (принимались во внимание только не содержащие примесей редкоземельных элементов флюориты). Спектры поглощения изученных образцов приведены на рис. 108.

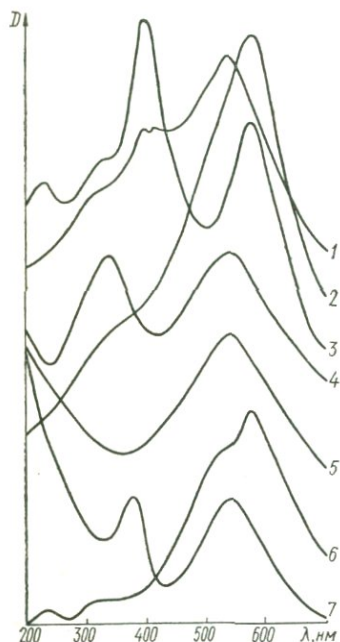


Рис. 108. Спектры поглощения флюоритов I группы (окраска голубая и фиолетовая различных оттенков).

I тип спектров: 1 — лиловый (Ляфлана), 2 — темно-фиолетовый (Приазовье), 3 — голубой (Наранское месторождение), 4 — изменение спектра 2 при нагревании (лиловая окраска), 5 — лиловый (Приазовье); *II тип спектров:* 6 — изменение спектра 6 после 3 суток выдержки в темноте, 7 — синий (после прокалывания природных образцов на воздухе и облучения).

Спектры голубых, лиловых и фиолетовых флюоритов характеризуются двумя типичными наборами полос поглощения. Первый тип представлен спектрами, состоящими из четырех полос поглощения — 230, 330, 400 и 580 нм, характерными для голубых, синих и фиолетовых флюоритов (рис. 108, кривая 3). Второй тип спектров характеризуется интенсивным поглощением в ультрафиолетовой области и полосами ~ 380 и 540 нм (рис. 108, кривая 4). Эти типы спектров не всегда встречаются в полном наборе полос поглощения. Часто наблюдается изменение интенсивностей полос, а также комбинированные спектры, в которых, помимо характерных для данного типа спектра полос, отмечаются отдельные полосы другого типа спектров. Например, у флюорита из Наранского месторождения (Западное Забайкалье) наиболее интенсивны полосы поглощения 400 и 580 нм; область пропускания 450—500 нм, что обуславливает его голубую окраску (рис. 108, кривая 3). В спектре флюорита из Приазовья наиболее интенсивна полоса поглощения 580 нм, остальные полосы очень слабые; область пропускания сдвигается в фиолетовую часть спектра, определяя фиолетовую окраску этих

кристаллов (рис. 108, кривая 2). Флюориты со спектрами второго типа должны обладать синей окраской. Интенсивную синюю окраску удастся получить после рентгеновского облучения некоторых природных образцов, предварительно обесцвеченных нагреванием (рис. 108, кривая 7). Однако эта окраска в подавляющем большинстве случаев неустойчива: после выдержки образцов в темноте спектры поглощения и соответственно окраска существенно изменяются. Резко уменьшается поглощение в ультрафиолетовой

области, и спектр имеет вид комбинированного, в котором наблюдаются полосы, характерные как для первого, так и для второго типов: 230, 330, 380, 520 и 580 нм (рис. 108, кривая 6). Окраска становится бледно-фиолетовой (лиловой). Такую же окраску и сходные спектры поглощения имеют многие флюориты в естественном состоянии: бледно-лиловый из месторождения Лафлана, в спектре которого преобладает полоса 540 нм (рис. 108, кривая 1), бледно-фиолетовый из Приазовья (рис. 108, кривая 5). Некоторые полосы второго типа спектров могут проявляться в результате нагревания кристаллов, имеющих первый тип спектра поглощения. Например, темно-фиолетовый флюорит из Приазовья после нагревания до 200° С становится бледно-фиолетовым (лиловым).

Сопоставление этих экспериментальных данных с полученными ранее на искусственных и природных кристаллах позволяет сделать некоторые выводы о центрах окраски в природном флюорите.

Окраска природных голубых, лиловых и фиолетовых флюоритов и их спектры идентичны тем, которые наблюдались многими исследователями при субстративном и аддитивном окрашивании неактивированных искусственных кристаллов CaF_2 . Сопоставление спектров поглощения позволяет идентифицировать выделенные выше для этой группы окраски спектры первого и второго типов как спектры типа Смакулы и Мольво соответственно [78, 152, 153, 256, 629 и др.]. Взаимные переходы и превращения указанных спектров от одного типа к другому определяют различные вариации окраски голубых, синих, лиловых и фиолетовых флюоритов.

Вопрос о природе этих спектров в целом и отдельных полос в каждом из них довольно сложен. Различные точки зрения группируются вокруг двух альтернативных направлений, одно из которых отдает предпочтение активаторной их природе [152, 153, 350, 471, 472, 510, 595, 597], а другое — роли собственных дефектов решетки [10, 260, 355, 507, 611, 619]. Существует и компромиссный подход к решению вопроса, предполагающий, что наличие примесей, помимо специфически активаторного поглощения, способствует увеличению дефектности структуры и появлению характерных спектров Смакулы и Мольво [350, 508, 629, 648].

Следует упомянуть точку зрения Дж. О. Коннора [597], П. Герлиха [472] и других исследователей о связи полос спектра Смакулы с оптическими $d-d$ -переходами в ионе Y^{2+} (конфигурация $4d^1$). Однако то, что спектры поглощения кристаллов CaF_2 , выращенных из чистых синтетических препаратов [472], либо активированных примесью, например Mn^{2+} [350], Sc^{2+} , Ti^{3+} [597], имеют вид спектров Смакулы, вызывает сомнение в решающей роли Y^{2+} (как хромоформного элемента) при образовании спектров этого типа.

Результаты, полученные на природных флюоритах, также не дают возможности связать спектр Смакулы с примесью Y^{2+} . Тончайшая зональность в окраске природных кристаллов и взаимопереходы спектров от одного типа к другому при нагревании и облучении

кристаллов позволяют скорее допустить незначительные изменения в условиях роста и последующей термической и радиационной истории минерала, ведущие к перегруппировке дефектов в структуре, нежели резкие изменения химического состава среды.

Такой вывод хорошо согласуется с экспериментами на искусственных кристаллах. Многими работами [78, 153, 260, 456] было показано, что различия спектров по типам Смакулы — Мольво определяются либо условиями выращивания (с доступом или без доступа кислорода), либо температурными изменениями, ведущими к внутреннему перераспределению дефектов в кристалле.

Нам также не удалось наблюдать полного спектра Мольво с интенсивной F -полосой на природных кристаллах в естественном состоянии. Спектры с интенсивной F -полосой получались в двух случаях: после облучения кристаллов, имеющих в естественном состоянии полосу поглощения ~ 200 нм, и после прокаливания кристаллов на воздухе и последующего их облучения. Наблюдалось также разрушение F -полосы (~ 380 нм) вследствие выдержки кристаллов в темноте после облучения (рис. 108, кривые 6, 7). При этом F -полоса в спектре Мольво (540 нм) смещалась в длинноволновую сторону и оказывалась идентичной длинноволновой полосе спектра Смакулы (~ 580 нм).

Эти и другие наблюдения над изменениями окраски природных флюоритов первой группы позволяют предположить, что полосы поглощения в видимой области, отнесенные нами к первому и второму типам, связаны с двумя типами собственных дефектов решетки на основе междуузельных атомов фтора — F_i^* (первый тип) и вакансий фтора V_F (второй тип). Для первого типа простые дефекты (центр F_i^-) обуславливают полосу ~ 400 нм и агрегаты этих дефектов (центр $2F_i^-$) — полосу ~ 580 нм. Полосы в ультрафиолетовой области (220 и 320 нм) можно отнести к дефектам Ca_i (220 нм) и V_{Ca} (330 нм). Для второго типа простые дефекты V_F (центр V_F^-) обуславливают полосу поглощения ~ 385 нм и агрегаты этих дефектов $2V_F$ (центр $2V_F^-$) — полосу ~ 540 нм. Ультрафиолетовая полоса ~ 205 нм может быть отнесена к центрам на дефектах O_F .

Такая интерпретация природы центров окраски хорошо объясняет как факты резкого преобладания одной из полос в спектрах природных кристаллов, так и наличие сложных, комбинированных спектров, содержащих полосы поглощения различных центров. Как видно из рисунков, полосы поглощения, связанные с простыми центрами окраски на вакансиях и междуузельных атомах фтора (380 и 400 нм), оказываются неустойчивыми в природных условиях (голубые окраски флюорита). Более устойчивы центры окраски, связанные с агрегацией этих дефектов, поэтому в спектрах чаще всего главными являются полосы ~ 540 нм (лиловая) и 580 нм (фиоле-

* Здесь и далее обозначения оптических центров даются по системе, предложенной В. В. Осико [223].

товая). По той же причине часто наблюдаются спектры с одновременно наиболее устойчивыми полосами обоих типов спектров 540 и 580 нм. Окраска в таком случае либо зональная, либо плавно изменяется в зависимости от соотношения интенсивностей этих полос от бледно-лиловой до темно-фиолетовой.

Центры окраски в апатитах. Эмпирические наблюдения [256] и экспериментальные данные [73, 139, 496] указывают на существенную роль электронно-дырочных центров в окрашивании природных апатитов. По результатам исследования синтетических апатитов можно заключить, что полосы оптического поглощения в видимой области спектра могут быть обусловлены как примесными атомами [475, 476, 514], так и электронными центрами окраски [606, 630, 644].

Предположение об участии электронно-дырочных центров в окрашивании природных апатитов впервые высказал К. Пшибрам [256], наблюдавший изменение цвета апатитов при облучении. В. М. Винокуров и М. М. Зарипов [73] обнаружили парамагнитные центры в синих апатитах из Слюдянки и интерпретировали их как центры окраски (типа F -центров). Дальнейшими исследованиями ЭПР в природных апатитах [336, 337] установлено несколько типов парамагнитных центров, из которых наиболее распространены дырочные центры $O^{\cdot-}$. При нагревании до $T = 500^\circ \text{C}$ эти центры разрушаются.

Обнаружены также другие парамагнитные дефекты, которые по своим спектроскопическим параметрам ($D_3 - g = 2,002$ и $D'_3 - g = 1,994$) соответствуют электронным центрам (их g -факторы меньше g -фактора свободного электрона, равного 2,0023). Наибольшая концентрация электронных центров установлена в голубых апатитах, в зеленых и желтых их концентрация на порядок ниже, а в фиолетовых и розовых — наименьшая [337].

Комплексное исследование оптических спектров и ЭПР-спектров синтетических апатитов [606, 630, 644] показало, что при рентгеновском облучении в оптических спектрах появляются полосы поглощения, связанные с электронными центрами окраски. Все наблюдаемые в видимой области спектра полосы обладают дихроизмом и фиксируются в направлении $e \parallel c$, что отвечает положению цепочек атомов фтора и связанных с ними дефектов в структуре апатита. В табл. 33 приведены модели электронных центров и их спектроскопические параметры в синтетических фторапатитах. A -центры (F -центры) наименее устойчивы и разрушаются уже при комнатной температуре, переходя в B - и C -центры. Апатиты, содержащие все три типа электронных центров, обладают изумрудно-зеленой окраской: разрушение A -центров приводит к изменению окраски в сторону голубой.

Обращает на себя внимание участие ионов O^{2-} в образовании центров окраски в синтетических апатитах, выращенных при высоких температурах (1000°C). С этим связаны, по нашему мнению,

существенные отличия спектроскопических параметров электронных центров в синтетических и природных апатитах.

Невозможность получения методом ЭПР надежных параметров центров окраски в природных апатитах (прежде всего из-за недостаточной чувствительности метода при существующих в природных

Таблица 33

Электронные центры окраски в синтетических апатитах

Тип центра	Модель	Параметры ЭПР-спектров		Полосы оптического поглощения, нм
		g_{\parallel}	g_{\perp}	
A_{II}	$F^- \rightarrow \uparrow \rightarrow F^-$	1,9984	1,9995	438,5; 370
A_I	$O^{2-} \rightarrow \uparrow \rightarrow F^-$	1,9983	1,9994	433,8; 370
B_I	$O^{2-} \rightarrow \downarrow \rightarrow F^-$	—	—	—
B_{II}	—	—	—	605,0; 350
C_I-B_I	$O^{2-} \rightarrow \downarrow \rightarrow F^-$	1,9950	2,0000	735,0; 340

образцах концентрациях парамагнитных дефектов, а также в случае непарамагнитных, агрегированных центров) делает интерпретацию полос оптического поглощения в известной мере условной. Однако по характеру оптических спектров природных апатитов

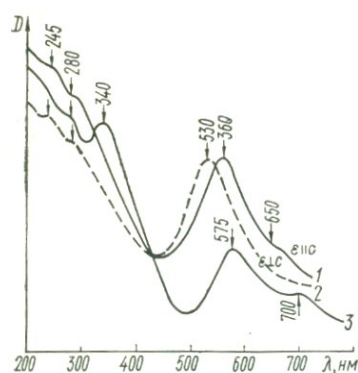


Рис. 109. Спектры поглощения фиолетового апатита из Шлаггевальда:

1, 2 — с природной окраской, 3 — облученный (зеленый).

Электронный центр $2F_i^-$ обуславливает фиолетовую окраску некоторых апатитов, в частности изученного нами апатита из Шлаггевальда. Оптические спектры фиолетовых разностей не имеют аналогов ни среди природных, ни среди синтетических разноокрашенных апатитов (рис. 109). Для них характерна одна интенсивная полоса поглощения с максимумом 530 нм ($\epsilon_{\perp} c$) или 560 нм ($\epsilon_{\parallel} c$) при весьма незначительном участии ультрафиолетовых полос (280 и 245 нм). В направлении $\epsilon_{\parallel} c$ на длинноволновом крае полосы 560 нм фиксируется слабый дополнительный максимум поглощения 650 нм. Измерения в поляризованном свете показывают, что центр,

(спектральное положение, относительная интенсивность, конфигурация, дихроизм и температурная зависимость полос поглощения) можно установить определенное сходство наблюдаемых полос с полосами поглощения идентифицированных центров окраски в синтетических апатитах.

Электронный центр $2F_i^-$ обуславливает фиолетовую окраску некоторых апатитов, в частности изученного нами апатита из Шлаггевальда.

Оптические спектры фиолетовых разностей не имеют аналогов ни среди природных, ни среди синтетических разноокрашенных апатитов (рис. 109). Для них характерна одна интенсивная полоса поглощения

обуславливающий полосу поглощения 530—560 нм, практически изотропен и не связан с каким-либо структурным элементом гексагональной решетки апатита. С другой стороны, оптические спектры фиолетовых апатитов напоминают спектры некоторых природных лиловых и фиолетовых флюоритов с преобладающей длинноволновой полосой спектра Смакулы, которую большинство исследователей связывают с центрами захвата на агрегированных междуузельных атомах фтора ($2F_i^-$). Обычно такие агрегаты тесно связаны с анионными вакансиями, образуя ассоциации «электронно-акцепторный центр — междуузельный ион фтора» [9].

В пользу образования таких центров в изученных нами фиолетовых апатитах свидетельствуют процессы превращения центров окраски при нагревании и облучении образцов. Полоса ~ 530 —560 нм и соответственно фиолетовая окраска полностью исчезают при 250°C , что отвечает температуре диссоциации пар дефектов [9] или агрегатов междуузельных атомов, и не восстанавливаются последующим облучением. Как фиолетовые, так и обесцвеченные нагреванием кристаллы после кратковременного облучения приобретают зеленую окраску, которая в свою очередь в темноте или при воздействии УФ-света в течение нескольких дней переходит в бледно-сиреневую (полоса 530—560 нм частично восстанавливается). По данным К. Шибрама [256], некоторые обесцвеченные нагреванием фиолетовые апатиты при облучении восстанавливают свою окраску.

Наблюдаемые факты можно связать со следующими процессами:

1) с диссоциацией агрегатов $2F_i^-$ при нагревании (обесцвечивание кристаллов) и образованием в результате облучения дырочных центров F_i^0 ;

2) с захватом электронов парами анионных вакансий и образованием B -центров зеленой окраски (см. ниже);

3) с диффузией атомов F_i^0 и их рекомбинацией с B -центрами и образованием центров F_i^- (исчезновение зеленой окраски);

4) с агрегацией центров F_i^- в сложные комплексы $2F_i^-$ (восстановление фиолетовой окраски).

В том случае, если значительная часть анионных вакансий ассоциирована с междуузельными атомами F_i или их агрегатами, B -центры не могут образоваться [9] и обесцвеченные нагреванием кристаллы при последующем облучении не проходят стадии зеленого окрашивания, а восстанавливают первоначальную фиолетовую окраску.

Электронный центр V_F^- (A -центр). Центры типа A (F -центры) в синтетических апатитах не устойчивы [606, 630], поэтому их наличие в природных образцах проблематично. Естественно полагать, что в апатитах, имеющих длительную сложную термическую и радиационную историю, образование устойчивых центров окраски происходило путем агрегации простейших дефектов в сложные центры (типа B - и C -центров). Тем не менее в спектрах некоторых зеленых апатитов, например в образце с Алданского щита

(рис. 110), наблюдалась слабая полоса поглощения ~ 430 — 440 нм, отвечающая поглощению A -центров в синтетических апатитах. Эта полоса исчезла при нагревании образцов до 300°C ; одновременно возникала полоса поглощения ~ 750 нм (рис. 110), что соответствует процессу превращение A -центр \rightarrow C -центр в синтетических образцах.

Электронные центры $2V_{\text{F}}^-$ (B -центры). В зависимости от характера локального окружения (F^- или O^{2-}) B -центров, среди них можно различать по меньшей мере два типа, имеющих различные спектроскопические параметры.

Центр $F^- - 2V_{\text{F}}^- - F^-$. Полоса поглощения ~ 575 нм, близкая по конфигурации и спектральному положению к B_1 -полосе в синтетических апатитах, наблюдалась в спектрах облученных (непрогретых или прогретых до $T = 250^\circ\text{C}$) фиолетовых апатитов, приобретающих после облучения зеленую окраску (см. выше). Параллельно с полосой ~ 575 нм в ультрафиолетовой области спектров этих образцов появляется интенсивная полоса ~ 340 нм,

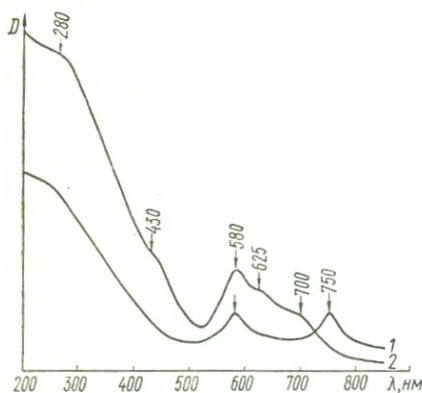


Рис. 110. Спектры поглощения зеленого апатита (Алданский щит):
1 — с природной окраской, 2 — прогретого до $T = 500^\circ\text{C}$ (голубая окраска).

которую можно сопоставить с B_2 -полосой (второе возбужденное состояние B -центра) (см. рис. 109). Аналогичные полосы в области 570 — 580 нм наблюдались в спектрах некоторых апатитов с природной зеленой и голубовато-зеленой окраской (рис. 110).

Полосы 575 нм слабо дихроичны с максимальной интенсивностью при $\epsilon \parallel c$, что позволяет предполагать слабую поляризацию орбиталей B -центра ионами локального окружения. Это можно связать с отсутствием ионов O^{2-} в непосредственном окружении B -центра. По этой же причине значения энергий оптических переходов в B -центрах природных и синтетических кристаллов различны.

Центр $O^{2-} - 2V_{\text{F}}^- - O^{2-}$. Фиолетовые апатиты, прокаленные на воздухе до $T = 1000^\circ\text{C}$ (т. е. в условиях, способствующих диффузии кислорода в решетку апатита), а затем облученные, приобретают интенсивную желтовато-зеленую окраску (желтую при $\epsilon \perp c$ и изумрудно-зеленую при $\epsilon \parallel c$), устойчивую до температуры 300°C .

В спектрах ЭПР этих образцов при 300° и 80°K фиксируются только характерные линии Mn^{2+} и совсем нет сигналов, связанных с электронно-дырочными центрами, концентрации которых, судя по интенсивности окраски, должна быть относительно высокой.

Таблица 34

Электронные центры окраски в природных апатитах

Тип центра	Модель	Полосы оптического поглощения, нм	Окраска
F -центр	$A_I (F^- - V_F^- - F^-)$	430 (изотр.)	Зеленая
	$A_{II} (O^{2-} - V_F^- - O^{2-})$	470 и 385 ($\epsilon \perp c$)	Желтая
R_2 -центры	$B_I (F^- - 2V_F^- - F^-)$	570 и 340 (изотр.)	Зеленая
	$B_{II} (O^{2-} - 2V_F^- - O^{2-})$	$\left\{ \begin{array}{l} 625 \text{ и } 340 (\epsilon \parallel c) \\ 650 \text{ и } 315 (\epsilon \perp c) \end{array} \right.$	» Зеленовато-желтая
R_1 -центры	$C_I (F^- - 2V_F^- - O^-)$	$\left\{ \begin{array}{l} 700 \text{ и } 280 (\epsilon \parallel c) \\ 625 \text{ и } 280 (\epsilon \perp c) \end{array} \right.$	Голубая
	$C_{II} (F^- - 2V_F^- - O^{2-})$	750 ($\epsilon \parallel c$)	»
Междуузельные атомы	$2F_i^-$	530 ($\epsilon \parallel c$) — 560 ($\epsilon \perp c$)	Фиолетовая

Следовательно, окраска этих кристаллов обусловлена непарамагнитными центрами B -типа (табл. 34).

Оптический спектр желто-зеленых кристаллов, снятый в направлении $\epsilon \parallel c$ (рис. 111), характеризуется наличием двух интенсивных полос поглощения ~ 340 и 625 нм, близких к B_2 - и B_1 -полосам в спектрах синтетических апатитов (центр $O^{2-} - 2V_F^- - F^-$). В спектре, поляризованном перпендикулярно оси c кристалла, наблюдаются четыре полосы, из которых две более слабые (~ 320 и 650 нм) связаны, вероятно, с поглощением тех же центров, но при иной ориентации поглощающего осциллятора. Именно это обстоятельство, а также различия в энергии переходов не позволяют отождествлять наблюдаемые полосы с поглощением B -центров в синтетических кристаллах.

Указанные отличия связаны, по нашему мнению, с присутствием в непосредственном окружении каждого B -центра двух ионов O^{2-} , создающих избыточный отрицательный заряд и вследствие этого способствующих перераспределению энергии поглощающих осциллято-

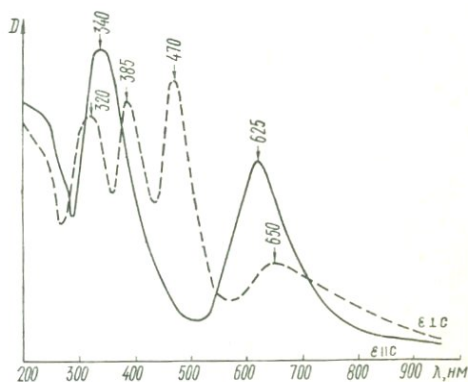


Рис. 111. Спектры поглощения апатита из Шлаггевальда, прокаленного до $T = 1000^\circ \text{C}$ и затем облученного (желто-зеленая окраска).

ров. При такой комбинации электростатических зарядов поляризующее действие ионов кислорода, симметрично окружающих B -центр, на орбитали центра оказывается меньшим, чем в случае $F^- - 2V_F^- - O_2^{2-}$, и основное состояние центра не испытывает сильного аксиального искажения. Благодаря этому оптические $s \rightarrow p$ -переходы могут наблюдаться при различных ориентациях вектора e .

Электронные центры $O_2^{2-} - V_F^- - O_2^{2-}$. Интенсивные дихроичные полосы поглощения ~ 385 и 470 нм, наблюдаемые в $(\epsilon \perp c)$ -спектре полученных желто-зеленых кристаллов (рис. 111), связаны с особыми типами центров, орбитали которых сильно поляризованы в направлении, перпендикулярном к оси c . Такой ориентации в структуре апатита отвечает направление связей $Ca-F$ или взаимосвязанных в этом направлении структурных дефектов типа $V_{Ca} - V_F$. Прокаливание кристаллов до $T = 1000^\circ C$ в условиях повышенной концентрации кислорода вряд ли могло способствовать возникновению катионных вакансий, поэтому причину образования таких центров следует, очевидно, искать только в распределении «примесных» кислородных ионов в решетке апатита.

Из всех возможных вариантов ассоциации электронных центров с ионами кислорода наблюдаемая ориентация дипольных переходов может осуществляться только в двух случаях: при взаимодействии центра с междузельными ионами кислорода и при ассоциации *одноэлектронного* центра (F -центра) с двумя симметрично окружающими его ионами O_2^{2-} .

В последнем случае сильное электростатическое взаимодействие может привести к переориентации поглощающих осцилляторов F -центров в направлении, перпендикулярном к оси c кристалла. Такая модель центра представляется нам наиболее осуществимой, тем более, что сильные акцепторные свойства неагрегированных междузельных атомов кислорода (первый случай) заставляют усомниться в возможности их ассоциации с электронными центрами.

Отметим также, что полоса 470 нм сопоставима по энергии перехода (с учетом влияния дополнительного иона O_2^{2-}) с полосами A_1 в синтетических кристаллах.

Электронные центры $F^- - 2V_F^- - O^-$ и $F^- - 2V_F^- - O_2^{2-}$ (C -центры). Полосы поглощения ~ 700 нм, наблюдавшиеся в оптических спектрах большинства апатитов с природной и наведенной облучением окраской и преобладающие в $(\epsilon \parallel c)$ -спектрах голубых апатитов (в том числе и образцов из Слюдянки, рис. 112), близки по спектральному положению к полосе поглощения C -центров (см. табл. 33).

Полоса 750 нм возникает после прогревания некоторых апатитов, имеющих A - и B -центры (см. рис. 110), и по этому признаку может быть прямо сопоставима с C_1 -полосой в спектрах синтетических образцов (центр $F^- - 2V_F^- - O_2^{2-}$). Дихроичная полоса 700 нм также, вероятно, связана с центрами C -типа, что подтверждается

наличием парамагнитных электронных центров в голубых апатитах [73]. С этими же центрами связана слабая полоса поглощения 625 нм в ($\epsilon \perp c$)-спектрах голубых апатитов, отвечающая разрешенному в данном направлении переходу между уровнями центра.

Различия оптических параметров S -центров в природных и синтетических кристаллах можно объяснить участием разных ионов в непосредственном окружении центров. По данным [337], в голубых разностях отмечается максимальная для апатитов концентрация дырочных центров O^- , которая коррелируется с высоким содержанием в этих образцах парамагнитных дефектов D_3 и D'_3 (электронных центров). Это позволяет предположить возможность образования ассоциаций (донорно-акцепторных пар) $O^- - 2V_F^-$. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что полосы 700 и 625 нм устойчивы до температуры $500^\circ C$, соответствующей температуре разрушения центров O_F^- . Центры $F^- - 2V_F^- - O^-$, очевидно, самые распространенные центры окраски в природных апатитах, обуславливающие наиболее характерные для этого минерала голубые и зеленовато-голубые тона окраски. Основные выводы по электронным центрам окраски в природных апатитах представлены в табл. 34.

Галит и другие галоиды. Галит ($NaCl$) — одна из основных модельных систем в исследовании радиационных центров окраски и первый из природных минералов, в котором этот тип окраски был установлен. Среди обширного списка работ, где приведены экспериментальные данные по искусственному окрашиванию галита или наблюдения над окраской галитов в природных условиях, отметим классическую монографию К. Пшибрама [256], большая часть которой посвящена изучению окраски каменной соли.

Не вдаваясь в обсуждение теоретических моделей центров окраски в $NaCl$, к настоящему времени разработанных весьма обстоятельно [560], рассмотрим окраску некоторых природных разноокрашенных образцов галита; оптические спектры поглощения этих образцов приведены на рис. 113.

Для спектра желтого галита наиболее характерна полоса поглощения ~ 460 нм, отвечающая F -полосе в облученных кристаллах $NaCl$ [256, 560]. Под действием света желтый галит обесцвечивается, но быстро окрашивается в желтовато-бурый цвет при рентгеновском облучении. Вследствие неустойчивости F -центров желтые галиты довольно редки и могут быть обнаружены в свежих образцах каменной соли из шахт или скважин [256, 360].

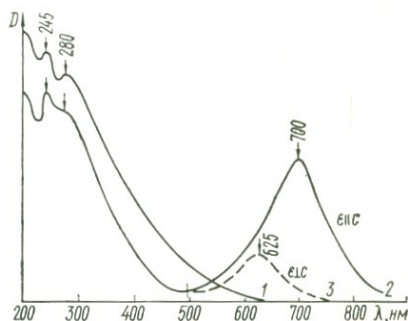


Рис. 112. Спектры поглощения желтого (1) и голубого (2, 3) апатитов из Слюдянки.

Более обычны синие или фиолетовые галиты, спектры поглощения которых характеризуются интенсивной полосой ~ 600 нм и слабыми максимумами ~ 400 и 670 нм. Согласно данным по радиационно окрашенным кристаллам NaCl [256, 560, 670], полоса ~ 600 нм обусловлена R_2 -центрами, образованными двумя агрегированными вакансиями хлора с двумя электронами ($2V\bar{Cl}$). Существует также мнение, что полоса поглощения ~ 600 нм связана с

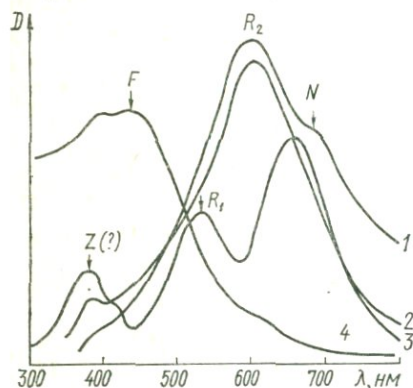


Рис. 113. Спектры поглощения разноокрашенных галитов:

1 — фиолетовый (г. Калущ, УССР), 2 — синий (г. Калущ, УССР), 3 — синий, по данным [256], 4 — желтый (ДДВ).

что относительная интенсивность полос поглощения различных центров широко варьирует в разных образцах, обуславливая большое разнообразие оттенков синего и фиолетового галитов. Весьма существенно также, что синий галит встречается, как правило, в районах развития калийных солей, что позволяет рассматривать синюю окраску галита в качестве типоморфного признака.

Из других галоидов, окраска которых имеет радиационную природу, отметим выцветающие при нагревании розовый сильвин (KCl) из ГДР и красный виллиомит (NaF) из щелочных пород Кольского полуострова; спектры поглощения этих минералов приведены на рис. 114.

В спектре виллиомита полоса ~ 500 нм связана с M -центрами. Замечено [256], что светло-желтая (F - и R -центры) окраска является первичной, а красная — более устойчивой вторичной, которая, как и синяя (фиолетовая) окраска галита, образуется преимущественно в природе в соответствии с принципом отбора наиболее устойчивого состояния.

Гакманит (серусодержащий содалит) и некоторые другие силикаты. Фотохроматизм (тенебресценция) гакманитов, являясь уникальным для природных минералов свойством, вот уже более тридцати лет привлекает внимание исследователей [139, 243, 313, 387, 516, 526, 573, 577]. Яркая розовая окраска гакманитов почти мгновенно

коллоидными частицами металлического натрия [670].

Полоса ~ 670 нм, четко фиксируемая в спектре фиолетового галита, отвечает более сложным агрегатам вакансий — N -центрам. Различия в окраске изученных нами синих и фиолетовых разновидностей галита обусловлены в основном относительной интенсивностью R_2 -полосы, а также наличием в спектре синего галита полосы 400 нм, связь которой с определенными центрами окраски не установлена.

В спектрах других образцов синего галита (рис. 113, кривая 1) наблюдалась полоса ~ 530 нм (R_1 -центры). Отмечается [256],

венно выцветает на свету и восстанавливается в темноте или под воздействием ультрафиолетового и рентгеновского облучений.

Как показали многочисленные наблюдения [243, 481, 516, 573, 574, 671], тенебресцентные свойства проявляются только у люминесцирующих гакманитов, т. е. у серусодержащих разновидностей содалита. Нужно подчеркнуть, что фотохроматизм связан именно с сульфидной серой (в какой бы форме она не находилась в решетке— S^{2-} , S^- , S_2^{2-} и т. д.). Сульфатные комплексы серы (SO_4 , SO_3), характерные для большинства природных содалитов, исключают проявление у них тенебресцентных свойств.

Опыты по обесцвечиванию и восстановлению окраски гакманитов привели к мнению об электронно-дырочной природе окраски последних. Модель центров окраски в гакманите впервые была детально рассмотрена Д. Б. Медведем [573, 574] с позиций зонной теории

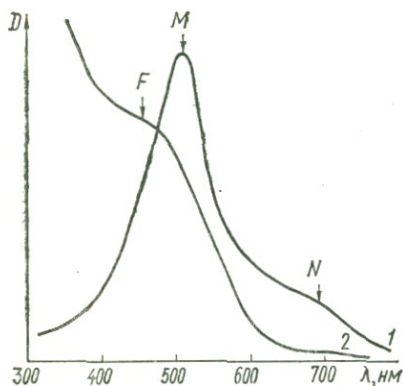


Рис. 114. Полосы поглощения F -центров и F -агрегатных центров в оптических спектрах виллиомита (1) и сильвина (2).

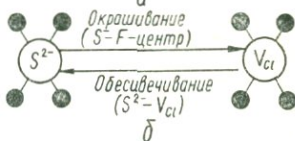
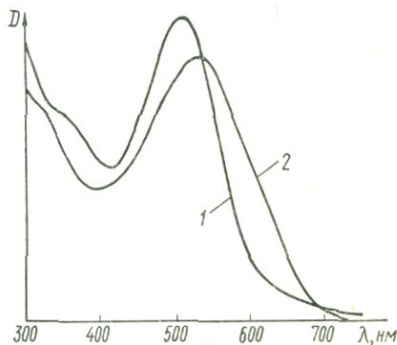


Рис. 115. Спектры поглощения (а) гакманита (1) и бериллосодалита (2) и схема фотохроматизма гакманита (б).

твердых тел. Согласно этой модели, в запрещенной зоне содалита ($E_g > 5$ эв) существуют локальные энергетические уровни, связанные, с одной стороны, с нарушением стехиометрии соединения (вакантные узлы кристаллической решетки) и, с другой — примесями ионами. Для проявления фотохромных свойств необходимо наличие двух типов центров и соответствующих им энергетических уровней — акцепторных и донорных. Акцепторные уровни образуются при нарушении стехиометрии в сторону вакансий хлора (V_{Cl}); в качестве донорных центров могут быть примеси, входящие в регулярные узлы решетки и отличающиеся от замещенного ими иона энергетическими параметрами (валентностью, ионными радиусами, массовым числом, средством к электрону и т. д.).

Возбуждение ультрафиолетовым светом переводит электрон от

иона примеси в зону проводимости, откуда он захватывается акцепторным уровнем (вакансией хлора) с образованием F -центра окраски, вызывающего появление в оптическом спектре полосы поглощения ~ 530 нм (рис. 115).

Дальнейшее изучение природных гакманитов и синтетических серусодержащих фотохромных содалитов методом ЭПР [481, 571, 671] подтвердило, что центр окраски, вызывающий появление полосы ~ 530 нм, является типичным F -центром. Во всех фотохромных образцах при ультрафиолетовом облучении обнаруживали спектр ЭПР, интенсивность которого прямо пропорциональна интенсивности окраски образца.

Спектр ЭПР состоит из двух линий (g -фактор 2,016 и 2,006) с 13 узкими линиями сверхтонкой структуры и обусловлен электронным центром (электронной ловушкой), находящимся в окружении четырех атомов Na (естественное содержание 100%, $I = 3/2$). Аналогичные центры в тетраэдрическом Na-окружении вызывают розовую окраску некоторых синтетических цеолитов [509].

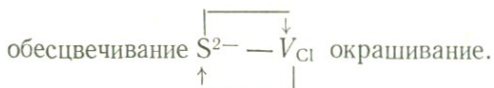
Идентичность оптических спектров (рис. 115) и фотохромных свойств гакманита и бериллосодалита ($\text{Na}_4[\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$) позволяет заключить, что розовая и малиновая окраски последнего обусловлены такими же F -центрами. Однако, если в гакманите F -центры неустойчивы и при комнатной температуре на дневном свете быстро разрушаются, то первичная окраска бериллосодалита исчезает только после нагревания до $T = 250^\circ\text{C}$. В дальнейшем (после ультрафиолетового и рентгеновского облучений) нагретые образцы бериллосодалита обладают теми же свойствами, что и гакманиты с природной окраской.

Заполнение F -центров происходит за счет электронов донорных примесей под воздействием облучения. По способности гакманита к окрашиванию длинноволновыми ультрафиолетовыми лучами (< 420 нм) можно предположить, что полосы поглощения донорных центров располагаются в этой области спектра. Действительно, максимальное насыщение окраски, по данным Е. Ф. Вильямса и др. [671], происходит при облучении светом с $\lambda_{\text{max}} = 315$ нм. Сопоставление этих данных с результатами исследования оптических спектров гакманита и бериллосодалита (см. рис. 115) дает основание считать, что полосы 310 и 330 нм связаны с поглощением донорных центров.

Касаясь природы донорных примесей, возвратимся к уже отмеченному факту: фотохроматизм природных гакманитов связан с наличием в их решетке атомов сульфидной серы.

Е. Ф. Вильямс с сотрудниками [671] считают, что образование центров розовой окраски в гакманите происходит при изоморфизме $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + V_{\text{Cl}}$. В результате образуется как бы «донорно-акцепторная пара», состоящая из донорных S^{2-} и акцепторных V_{Cl} уровней. Электронные переходы, связанные с данными уровнями, вызывают фотохроматизм гакманитов. В общем виде это являе-

ние можно описать такой схемой (стрелками показаны электронные переходы):



Отметим, что в спектрах некоторых облученных голубых содалитов (из Приазовья, Памира) кроме интенсивной полосы ~ 600 нм фиксируется более слабая, но достаточно четкая дополнительная полоса поглощения с максимумом $\sim 500\text{--}520$ нм. Эта полоса вызывает появление фиолетового или сиреневого оттенка у облученных образцов и свидетельствует о возникновении добавочных центров окраски, которые могут быть сопоставлены с F -центрами в гакманитах, F -центры в содалитах, очевидно, более устойчивы, чем в гакманитах, поскольку в последних ионы серы обладают большим сродством к электрону и уже при комнатной температуре «выхватывают» электроны из ловушек. В содалитах, не содержащих сульфидной серы, образование F -центров происходит за счет электронов других ионов, обладающих значительно большим сечением захвата дырок.

F -центры, судя по характеру оптического поглощения и термолюминесценции [23, 608], образуются и в решетке уссингита — $\text{Na}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8](\text{OH})$. В пользу этого свидетельствуют также следующие факты: 1) кривые термовысвечивания гакманитов и уссингитов имеют близкий характер; 2) в спектрах оптического поглощения гакманитов и уссингитов фиксируется характерная полоса поглощения F -центров с максимумом 520 нм; 3) уссингит, как известно, является вторичным минералом, развивающимся по содалиту; уссингит Ловозерских тундр образуется за счет гакманита и обычно содержит включения последнего [89].

Таким образом, уссингит как бы наследует некоторые спектроскопические особенности замещенного минерала, в данном случае гакманита. Однако низкая температура образования уссингита способствует переходу части сульфидной «гакманитовой» серы в форму сульфат-иона и соответственно образованию сульфатных центров окраски. Следовательно, уссингит по спектроскопическим свойствам является как бы промежуточным между гакманитом и собственно содалитом, содержащим серу в сульфатной форме. Дополнительная полоса поглощения 500 нм в оптических спектрах облученных скаполитов [22] также может быть связана с поглощением F -центров (вакансия хлора, захватившая электрон), аналогичных центрам в гакманите, уссингите и облученном содалите.

§ 3. Примесные катионы, захватившие электрон или дырку

Примесные катионы, отличающиеся от замещаемого ими иона избытком или дефицитом заряда, представляют собой один из типов точечных дефектов и так же, как вакансии или междуузельный атом,

могут захватывать электрон или дырку. При этом примесные ионы переходят в иное валентное состояние и вследствие этого нередко являются центрами окраски.

Однако в большинстве случаев такая окраска может считаться радиационной лишь в связи с валентными превращениями, происходящими под влиянием облучения. Возникшие же при этом зарядовые состояния ионов ($Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$, $Cr^{6+} + e^- \rightarrow Cr^{5+}$ и т. д.) обуславливают совершенно определенный тип оптического поглощения, отвечающий в рассмотренных примерах спектрам кристаллического поля.

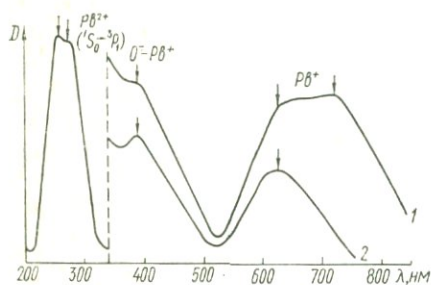


Рис. 116. Спектры поглощения амазонитов:

1 — голубовато-зеленый амазонит из массива Кейв (Кольский п-ов), 2 — ярко-зеленый амазонит из Ильменских гор.

амазонитов и опытов по термическому обесцвечиванию и радиационному восстановлению окраски последняя связывалась с примесями Rb [162], Fe [145] или Pb [150, 598].

В последние годы с помощью метода ЭПР было установлено, что интенсивность окраски амазонита коррелируется с концентрацией парамагнитных электронных центров Pb^{2+} [31, 195, 196], образующихся при замещении $Pb^{2+} \rightarrow K^{+}$ в микроклиновой структуре и последующего захвата электрона (в результате облучения) ионами Pb^{2+} : $Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^{+}$.

На рис. 116 приведены оптические спектры поглощения амазонитов, отличающихся оттенками зеленой окраски. В оптических спектрах изученных образцов наблюдаются три полосы поглощения, наиболее интенсивная из которых расположена в ультрафиолетовой области и обусловлена переходами $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе Pb^{2+} [300]. Интенсивность полосы несколько уменьшается при облучении амазонитов, что связано с переходом части ионов Pb^{2+} в одновалентное состояние. Окраска амазонита определяется относительной интенсивностью полос поглощения ~ 360 и 630 нм; последняя в спектрах голубовато-зеленых образцов усложнена дополнительной полосой ~ 720 нм. По крайней мере одна из полос поглощения в красной области спектра, возможно, связана с центром Pb^{+} , поскольку интенсивность амазонитовой окраски коррелируется с интенсивностью линий Pb^{+} в спектрах ЭПР. Однако центр Pb^{+} вряд ли

Особым случаем является окраска тех минералов, в которых в качестве ионов с аномальной валентностью выступают непременные элементы. Типичный пример окраски такого рода — характерная зеленая различных оттенков окраска амазонитов, природа которой до сих пор однозначно не установлена. На основании изучения состава амазонитов

и опытов по термическому обесцвечиванию и радиационному восстановлению окраски последняя связывалась с примесями Rb [162], Fe [145] или Pb [150, 598].

В последние годы с помощью метода ЭПР было установлено, что интенсивность окраски амазонита коррелируется с концентрацией парамагнитных электронных центров Pb^{2+} [31, 195, 196], образующихся при замещении $Pb^{2+} \rightarrow K^{+}$ в микроклиновой структуре и последующего захвата электрона (в результате облучения) ионами Pb^{2+} : $Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^{+}$.

На рис. 116 приведены оптические спектры поглощения амазонитов, отличающихся оттенками зеленой окраски. В оптических спектрах изученных образцов наблюдаются три полосы поглощения, наиболее интенсивная из которых расположена в ультрафиолетовой области и обусловлена переходами $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе Pb^{2+} [300]. Интенсивность полосы несколько уменьшается при облучении амазонитов, что связано с переходом части ионов Pb^{2+} в одновалентное состояние. Окраска амазонита определяется относительной интенсивностью полос поглощения ~ 360 и 630 нм; последняя в спектрах голубовато-зеленых образцов усложнена дополнительной полосой ~ 720 нм. По крайней мере одна из полос поглощения в красной области спектра, возможно, связана с центром Pb^{+} , поскольку интенсивность амазонитовой окраски коррелируется с интенсивностью линий Pb^{+} в спектрах ЭПР. Однако центр Pb^{+} вряд ли

является единственной причиной амазонитовой окраски, о чем свидетельствует явная неэлементарность «амазонитовой» полосы поглощения, спектральное положение которой сильно варьирует для различных образцов амазонита. Мы не исключаем также участие ионов железа в окрашивании амазонитов (см. гл. IV).

Полоса ~ 380 нм в спектрах амазонитов обладает относительно высокой температурной устойчивостью (500°C) и довольно легко воспроизводится при облучении обесцвеченного прокаливанием амазонита, обуславливая серые и бурые оттенки окраски. Сопоставление с результатами ЭПР-исследования этих образцов [31] позволяет предположительно отнести полосу поглощения ~ 380 нм к дырочным центрам $\text{O}^- - \text{Pb}$.

§ 4. Дырочный центр O^-

Дырочный центр O^- (однозарядный ион кислорода) наиболее распространен в минералах, в большинстве представленных кислородными соединениями. При наличии дефектов (электронных ловушек) донорами электронов почти всегда являются ионы кислорода, процесс ионизации которых можно рассматривать как возбуждение электронов под действием облучения, переход их из валентной зоны и последующий захват электронными ловушками. Соответственно дырка захватывается ионами кислорода: $\text{O}^{2-} + e^+ \rightarrow \text{O}^-$.

Однако, поскольку всегда существует взаимодействие O^- с окружающими ионами (прежде всего с катионами, в координационном окружении которых возникает центр O^-), избыточный положительный заряд (дырка) принадлежит не одному иону O^- , а локализуется на определенной структурной совокупности ионов, включая ионы-стабилизаторы, компенсирующие аномальный заряд центра O^- . Поэтому спектроскопические характеристики O^- в значительной степени зависят от его структурного положения и характера взаимодействия с атомами первой координационной сферы.

Схема энергетических уровней однозарядного иона O^- была рассмотрена М. О'Брайеном и М. Прайсом [267]. Электронная конфигурация иона $\text{O}^- - 1s^2 2s^2 2p^5$, основное состояние 2P . Кристаллическое поле расщепляет состояние 2P на два уровня — 2A и 2E , между которыми, по мнению Р. Бартрама с сотрудниками [370], осуществляется оптический переход. Согласно М. О'Брайену и М. Прайсу, оптический переход может осуществляться с уровнями $2s$ -состояния на уровни $2p$ -состояния, что больше соответствует наблюдаемым значениям E (рис. 117).

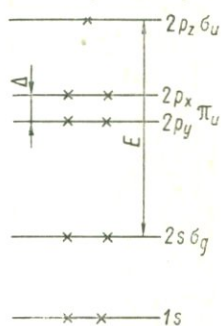


Рис. 117. Схема энергетических уровней дырочного центра O^- .

Рассмотрим роль дырочного центра O^- в окрашивании природных минералов.

Окраска кварца. Пожалуй, ни один минерал, а точнее, ни одно химическое соединение не изучается так интенсивно, как кварц. Окраске разновидностей этого минерала — дымчатого кварца, мориона, аметиста *, цитрина, розовых и голубых кварцев — посвящены многочисленные исследования, выполненные на природных и синтетических кристаллах. Как и все работы, касающиеся изучения радиационной окраски, эти исследования можно разделить

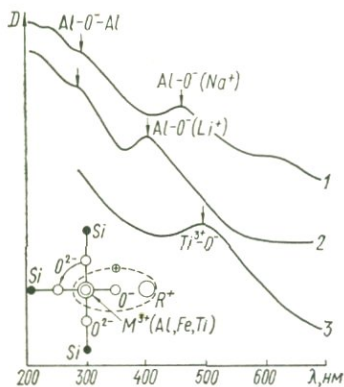


Рис. 118. Спектры поглощения разноокрашенных кварцев и модель центров окраски в кварце: 1 — морион, 2 — цитрин, 3 — розовый кварц.

на две группы — выполненные до применения метода ЭПР [4, 19, 67, 68, 323, 356, 419, 420, 484], подробная сводка которых приведена у К. Ф. Худобы [319], и выполненные с привлечением метода ЭПР. Детальные обзоры этой группы работ сделаны М. И. Самойловичем и Л. И. Цинобером [273, 274].

Дымчатый кварц и морион. Дымчатая, коричневая до черной окраски этих разновидностей кварца обусловлены полосами поглощения в видимой области спектра (~ 470 и 620 нм) и интенсивным поглощением в ультрафиолетовой области (рис. 118). Комплексное исследование оптических спектров и ЭПР-спектров дымчатого кварца и мориона [55, 273, 274, 276] позволило заклю-

чить, что центры дымчатой окраски возникают при изоморфизме $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ и образовании на дефектном тетраэдре дырочного центра O^- . Этот центр стабилизируется щелочными ионами Na^+ , почти всегда содержащимися в структурных каналах кварца. Спектроскопические особенности центра O^- , с которыми связано возникновение полос поглощения ~ 470 и 620 нм, обусловлены его тесной ассоциацией с ионами Al^{3+} и Na^+ , что, согласно одной из последних моделей центра [324], можно объяснить локализацией дырки на комплексе $Al^{3+} - O^- - (Na^+)$. Важно отметить, что полосы 470 и 620 нм обусловлены «немостиковым» центром O^- [342]. При образовании центра O^- в позиции общего для двух тетраэдров кислорода (мостикового) возникают центры $Si-O^- - Si$, $Si-O^- - Al$ и $Al-O^- - Al$ [196, 273, 274], полосы поглощения которых лежат в ультрафиолетовой области спектра и влияют на окрашивание дымчатых кварцев и морионов. Можно добавить, что в общем случае интенсивность дым-

* Об окраске аметиста см. в гл. IV.

чатой окраски определяется концентрацией изоморфной примеси алюминия и содержанием щелочных ионов.

Ц и т р и н. Цитриновая (желтая) окраска кварцев может иметь различную природу. Устойчивый желтый (с буроватым оттенком) цвет цитринов, согласно данным [529, 531], обусловлен полосами кристаллического поля и переноса заряда ионов Fe^{3+} , находящихся в искаженных октаэдрических позициях.

Лимонно-желтая радиационная окраска обусловлена полосой поглощения $\sim 400\text{--}410$ нм (рис. 118), которая, по данным М. И. Самойловича и др. [275], связана с центрами Al—O^- , стабилизированными ионами Li^+ или протонами (H^+).

Р о з о в ы й к в а р ц, по данным многочисленных исследований [3, 384, 428, 527, 675], характеризуется содержанием структурной примеси титана, определяемой химически [428] и методом ЭПР [31, 384, 675]. Розовая окраска кварца обусловлена полосой поглощения ~ 500 нм, которая исчезает при нагревании образцов до $T = 300^\circ\text{C}$ (рис. 118). Предполагается, что полоса ~ 500 нм связана с переходом в ионе Ti^{3+} , находящемся в искаженной октаэдрической позиции. Возможно также, что розовая окраска кварца обусловлена теми же центрами O^- , возникающими на дефектных тетраэдрах при замещении $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, т. е. «генетически» аналогична окраске мориона.

Рассмотрение приведенных данных позволяет заключить, что разнообразная радиационная окраска кварцев обусловлена образованием в их структуре дырочного центра O^- , спектроскопические особенности которого, в том числе спектральное положение полос поглощения, определяется химической индивидуальностью (зарядом, массой и т. д.) примесных и стабилизирующих катионов в комплексах $R^{3+} - \text{O}^- - R^+$.

Центр O^- в полимерных структурах. Дырочный центр O^- в полимерных структурах (на мостиковом кислороде) — наиболее распространенная разновидность этого типа центров [31]. Методом ЭПР парамагнитный центр $\text{A—O}^-—\text{A}$ установлен во многих минералах: $\text{Al—O}^-—\text{Al}$ в полевых шпатах [161, 195, 196], турмалинах [31, 34, 196], топазе [270, 432], амблигоните, аугените, содалите и петалите [31, 196]; $\text{Si—O}^-—\text{Si}$ в амазоните, берилле, уссингите [31, 196] и фенаките [539]; $\text{B—O}^-—\text{B}$ в данбурите, датолите и суаните [31, 33]; $\text{Be—O}^-—\text{Be}$ в фенаките [143]. Оптическое поглощение этих центров практически не было изучено.

Нами получены оптические спектры поглощения минералов, в образцах которых методом ЭПР установлена высокая концентрация центров $\text{A—O}^-—\text{A}$. Для увеличения концентрации центров исследуемые образцы в некоторых случаях (берилл, микроклин, данбурит) облучались источником ^{60}Co мощностью 0,8 мрад/ч.

В ультрафиолетовой области оптических спектров изученных образцов наблюдаются интенсивные полосы поглощения (рис. 119), температурная устойчивость и радиационная воспроизводимость которых соответствовала линиям поглощения центров $A-O^-A$ в спектрах ЭПР. В спектрах части минералов (кварц, берилл, содалит) фиксируется несколько полос поглощения, что согласуется с наличием в этих образцах различных мостиковых центров — $Si-O^-Si$, $Si-O^-Al$ и $Al-O^-Al$.

Энергия полос поглощения для одних и тех же центров в разных минералах варьирует в определенных пределах, что связано скорее всего слиянием атомов второй координационной сферы. Так, в кварце полоса поглощения центра $Al-O^-Al$ наблюдается в области

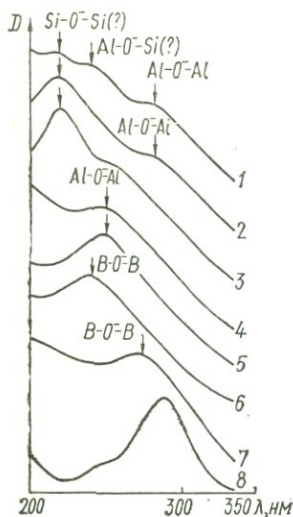


Рис. 119. Полосы поглощения мостикового центра O^- в оптических спектрах некоторых минералов:

1 — кварц, 2 — облученный берилл, 3 — содалит, 4 — облученный микроклин, 5 — топаз, 6 — датолит, 7 — облученный данбурит, 8 — фенакит.

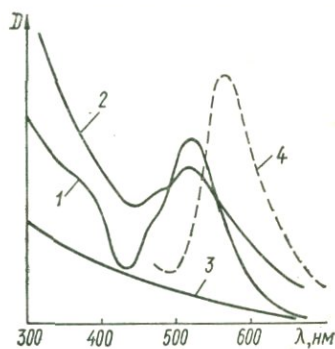


Рис. 120. Спектры поглощения розового эльбаита:

1 — с природной окраской, 2 — обесцвеченного нагреванием, 3 — облученного, 4 — спектр люминесценции.

280 нм, а в микроклине и топазе — ~ 250 нм. Центр $B-O^-B$ в датолите поглощает при 240, а в данбурите — при 270 нм.

Хотя полосы поглощения центров $A-O^-A$ располагаются в ультрафиолетовой области спектра, их длинноволновые края нередко захватывают видимую область, а при высокой концентрации — простираются до инфракрасной области. В результате этого минералы приобретают окраски от бледно-желтой (микроклин, датолит) до светло-коричневой, дымчатой (топаз, берилл, данбурит, частично кварц).

Значительный интерес представляет розовая выцветающая окраска некоторых литиевых турмалинов (эльбантов), которая ранее

также связывалась с дырочным центром $\text{Al}-\text{O}^--\text{Al}$ [34]. Рассмотрение особенностей оптического поглощения центров O^- во многих минералах позволяет заключить, что полоса поглощения ~ 520 нм в оптическом спектре розового эльбаита (рис. 120) связана с «немостиковым» центром O^- , стабилизированным другими примесными ионами. В качестве стабилизатора здесь может выступать атомарный водород (H^0), повышенная концентрация которого, по данным Л. В. Бершова [31], характерна именно для выпцветающих разностей розовых турмалинов.

Центры O^- , ассоциированные с ионами редких земель и иттрия. Весьма распространенный в природе гетеровалентный изоморфизм (Y^{3+} , TR^{3+}) \rightarrow M^{2+} (M^{4+}) обычно приводит к нарушению электронейтральности соединения, и зарядовая компенсация осуществляется при образовании различных электронно-дырочных центров, чаще всего центра O^- .

Образование таких центров, стабилизированных ионами Y^{3+} , было подробно рассмотрено на примере розовых и красных флюоритов, окраска которых обусловлена полосой поглощения в области 490—510 нм [382, 383, 400]. Центр розовой окраски флюоритов

образуется при одновременном замещении $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ и $2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{F}^-$; установлено, что компенсирующие ионы кислорода несколько смещены к примесному катиону. Возникающий избыточный отрицательный заряд компенсируется образованием центра O^- , и дырка локализуется на комплексе $\text{O}_2^{3-}-\text{Y}^{3+}$ или YO_2^0 .

Впоследствии центры YO_2^0 были установлены и подробно рассмотрены в природных ангидритах [31, 559], где в оптических спектрах они обуславливают полосу поглощения 470—490 нм, с которой связана бледно-фиолетовая (сиреневая) окраска образцов.

В оптических спектрах минералов, содержащих TR, (рис. 121) наблюдались полосы поглощения, отвечающие по спектральному положению и термической устойчивости полосам центров в красных (розовых) флюоритах и сиреневых ангидритах. В частности, розовая окраска апатита обусловлена наряду с полосами ионов Sm^{2+} широкой полосой поглощения $\sim 500-510$ нм. Красная и сиреневая окраски цирконов (гиацинтов) в значительной степени опреде-

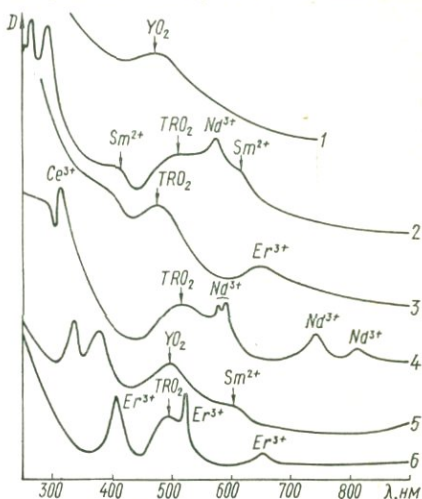


Рис. 121. Спектры поглощения минералов, содержащих дырочные центры (V, TR) O_2^- :

1 — фиолетовый ангидрит, 2 — розовый апатит, 3 — циркон (гиацинт), 4 — фиолетовый кальцит, 5 — розовый флюорит, 6 — кайнозит.

ляются полосой поглощения ~ 470 нм, исчезающей после прогревания кристаллов [535]. Следует добавить, что центры O^- , стабилизированные ионами TR^{3+} , наблюдались в некоторых образцах цирконов с помощью метода ЭПР [31]. Широкая полоса поглощения ~ 490 — 500 нм, отличная от линейчатого спектра редкоземельных ионов, зафиксирована в оптическом спектре сиреневого кайнозита.

Наблюдения над выцветанием окраски этих минералов и восстановлением ее при облучении показывают, что во всех рассмотренных примерах окраска связана с радиационными центрами, селективность которых в минералах, содержащих TR, позволяет предположить одинаковую их природу. По аналогии с центрами окраски в розовых флюоритах и сиреневых ангидритах мы идентифицировали такие центры как $(Y, TR) O_2^0$.

§ 5. Молекулярные ионы-радикалы S_3^- и S_2^-

Молекулярные ионы-радикалы S_3^- и S_2^- установлены на основании исследования спектров оптического поглощения, ЭПР и люминесценции в лазуритах, термоокрашенных гакманитах, афганите и гентгельвине. Изучены разноокрашенные (от желтовато-зеленых до фиолетово-синих) лазуриты из Бадахшана (Афганистан), Лядж-

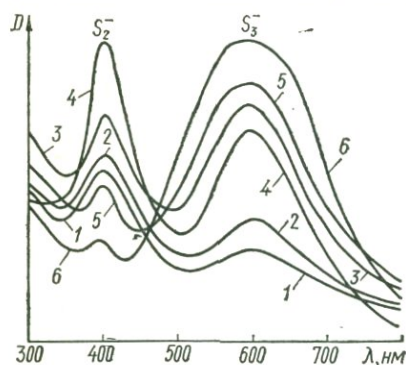


Рис. 122. Спектры поглощения разноокрашенных лазуритов:

1 — зеленовато-желтый, 2 — светло-зеленый, 3 — ярко-зеленый, 4 — голубовато-зеленый, 5 — ярко-синий, 6 — фиолетово-синий.

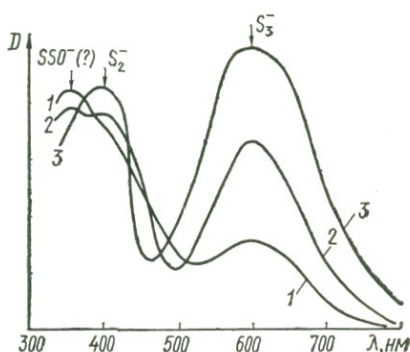


Рис. 123. Спектры поглощения термоокрашенных гакманитов:

1 — желтовато-зеленый, 2 — зеленый, 3 — зеленовато-синий.

вар-Дары (Памир) и Слюдянки, а также афганит из Бадахшанского месторождения. Для сопоставления были получены оптические спектры термоокрашенных гакманитов, которые при нагревании приобретают различную окраску — зеленую (800 — $900^\circ C$), голубую ($1000^\circ C$) и синюю ($>1000^\circ C$).

В спектрах оптического поглощения разноокрашенных лазуритов и термоокрашенных гакманитов наблюдаются две полосы погло-

щения: широкая — с пологим максимумом около 600 нм и более узкая ~ 400—410 нм (рис. 122, 123). Если у зеленых лазуритов полоса поглощения 400 нм выражена особенно отчетливо и превышает по интенсивности полосу 600 нм, то у синих и фиолетово-синих разновидностей полоса 400 нм значительно уступает по интенсивности полосе 600 нм, захватывающей почти всю видимую область спектра. Как и в случае термоокрашенных гакманитов, окраска лазуритов обуславливается относительной интенсивностью полос. В соответствии с этим меняется положение максимума отражения лазурита:

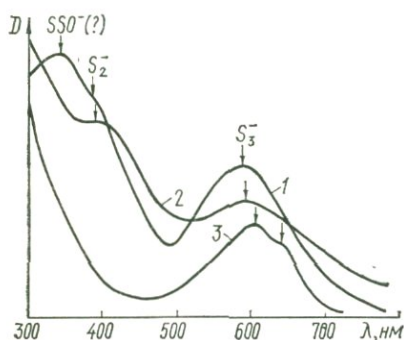


Рис. 124. Спектры поглощения некоторых минералов, содержащих молекулярные ионы-радикалы S_2^- и S_3^- : 1 — афганит, 2 — гакунит, 3 — гентгельвин.

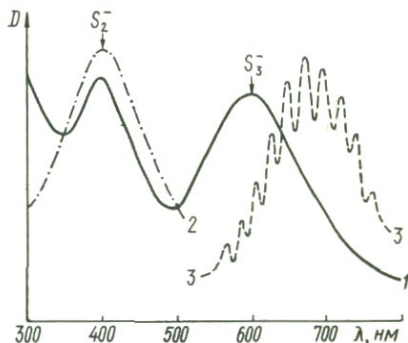


Рис. 125. Спектры поглощения (1), возбуждения (2) и люминесценции (3) молекулярного иона S_2^- в зеленом лазурите.

от 530—540 нм в зеленовато-желтом до 460 нм в ярко-синем. Тон окраски и густота (интенсивность) цвета зависят от ширины этой области: широкая область отражения обуславливает нежные, светлые тона; узкая — чистые и яркие.

В спектрах поглощения афганита (рис. 124) также наблюдаются две полосы поглощения ~ 345 и 590 нм. При нагревании до $T = 900^\circ \text{C}$ афганит приобретает устойчивую синюю окраску, более интенсивную, чем у непрокаленных образцов. В спектре поглощения появляется полоса ~ 390 нм.

Молекулярный ион-радикал S_3^- . Первые исследования синтетических и природных лазуритов с помощью метода ЭПР [496, 565] позволили установить связь синей окраски с радикалами серы, однозначно идентифицировать которые долгое время не удавалось. Комплексное химическое, оптическое и радиоспектроскопическое изучение синтетических разноокрашенных ультрамаринов было проведено У. Гофманном и др. [483], установившими, что полоса поглощения ~ 600 нм связана с $S_2^- + S_3^-$. С. Маклоглан и Д. Маршалл [571], исследуя парамагнитные центры в синтетических содалитах, допированных серой в форме Na_2S_4 , пришли к заключению, что желтый цвет образцов обусловлен совместным нахождением центров

$\text{SO}_3^- + \text{SSO}^-$, зеленый — $\text{SO}_3^- + \text{SSO}^- + \text{S}_3^-$, голубой (синий) — S_3^- .

Если участие центров SO_3^- , S_2^{2-} или SSO^- в окрашивании лазуритов может вызвать обоснованные сомнения, то связь синей окраски с радикалом S_3^- принимается всеми исследователями как бесспорный факт. Наличие радикалов S_3^- в ультрамаринах доказано недавно с помощью рамановской спектроскопии [571].

Центр S_3^- хорошо изучен в щелочно-галлоидных соединениях — NaCl , KCl , NaBr , KBr , KI и RbJ [583, 625], обладающих сине-зеленой окраской. Согласно данным, полученным с помощью ДЭЯР (ENDOR), радикал S_3^- характеризуется уголковым расположением атомов серы (симметрия C_{2v}), занимая в кубических решетках галлоидов три вакантные позиции (одну катионную и две анионные). Электронная структура S_3^- аналогична структуре центра SO_2^- (19-электронный комплекс) с основным состоянием 2B_1 .

Уголковые молекулы AB_2 , к которым можно отнести ион-радикал S_3^- , имеют следующую схему заполнения орбиталей: $(s_1, s_2)^4 \times (1a_1)^2 (1b_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (1a_2)^2 (2b_2)^2 (3a_1)^2 (2b_1)$ — основное состояние 2B_1 [341, 659]. Величина валентного угла (степень изогнутости молекулы) зависит от относительной электроотрицательности атомов А и В, т. е. молекула SO_2 наиболее изогнута, а S_3 наименее, так как электроотрицательность кислорода существенно выше электроотрицательности серы. Полоса поглощения ~ 600 нм связана с переходом и переносом заряда ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ в радикале S_3^- [583].

Молекулярный ион S_2^- идентифицируется на основании исследования спектров фотолюминесценции каркасных алюмосиликатов. Характерными для спектров люминесценции этих минералов являются широкие полосы, расположенные в оранжево-красной области с максимумами от 620 до 700 нм. При охлаждении образцов до $T = 77^\circ \text{K}$ в полосах появляется тонкая структура, состоящая из серии узких эквидистантных полосок шириной 15—20 нм (рис. 125).

Наличие ярко выраженной квазилинейчатой колебательной структуры спектров люминесценции свидетельствует о существовании локального колебания центра свечения большой частоты (порядка $n \cdot 100 \text{ см}^{-1}$). Было установлено [35, 301], что люминесценцию серусодержащих каркасных алюмосиликатов обуславливают молекулярные ионы S_2^- , изоморфно замещающие ионы Cl^- в соответствующих полостях структуры. Из спектров ЭПР следует [582], что S_2^- представляет собой линейную молекулу в состоянии $2\Pi_{3/2}$. Излучательный переход происходит с нижнего колебательного подуровня нечетного возбужденного состояния S_2^- , с которого разрешены дипольные переходы на различные колебательные подуровни основного состояния $2\Pi_{3/2}$.

Исследование спектров возбуждения показало (рис. 125), что излучение молекулярного иона S_2^- индуцируется в полосе 400 нм.

Это находится в соответствии с результатами исследования спектров возбуждения молекулярных ионов S_2^- в KCl, KBr, Na_2SO_4 [628] и в синтетических алюмосиликатах [516].

Отчетливо выраженные полосы ~ 400 нм в оптических спектрах поглощения лазуритов и термоокрашенных гакманитов, а также афганита (~ 390 нм) позволяют заключить, что поглощение в этой области и люминесценция связаны с одним и тем же центром — молекулярным ионом S_2^- . Полоса поглощения ~ 400 нм может быть отнесена к переходу $\sigma_{2px} \rightarrow \pi_{2pz}$.

Существенно также, что наиболее интенсивной люминесценцией обладают зеленые лазуриты, в то время как синие разности не дают характерного желто-оранжевого излучения центра S_2^- . Изложенное выше, по нашему мнению, достаточно убедительный довод в пользу связи полосы ~ 400 нм с поглощением центра S_2^- .

Высказанные ранее предположения о связи полосы поглощения 390 нм с радикалами S_2^{2-} [483] или SSO^- [581] представляются недостаточно аргументированными. Различные толкования природы центра, поглощающего в области 400 нм, связаны скорее всего с тем, что методом ЭПР невозможно наблюдать центр S_2^- из-за большой анизотропии g -фактора в решетках каркасных алюмосиликатов [581]. Таким образом, ион S_2^- играет важную роль в окраске природных лазуритов, обуславливая зеленые тона этих самоцветов и термоокрашенных гакманитов.

С учетом приведенных данных окраска лазуритов может быть интерпретирована следующим образом:

	Полосы поглощения, нм	Центры окраски
Желтая	~ 400	S_2^-
Зеленая	$\sim 400; 600$	$S_2^- + S_3^-$
Синяя	~ 600	S_3^-

Относительная интенсивность полос, обуславливающая вариации в цвете лазуритов, связана с относительной концентрацией центров окраски S_3^- и S_2^- , различные же содержания этих центров в лазуритах являются следствием различий в физико-химических условиях минералообразования.

Молекулярные ионы-радикалы S_3^- и S_2^- принимают также участие в окрашивании афганита $3 [(Na, Ca, K)_{12} (Si, Al)_{16} O_{34} (Cl, SO_4, CO_3)_4 \cdot 0,6H_2O]$. Изучение спектра оптического поглощения прокаленного афганита позволяет однозначно установить увеличение концентрации сульфидных центров окраски в решетке минерала. Появление в спектре полосы поглощения ~ 390 нм и интенсивная желто-оранжевая люминесценция, возбуждаемая в этой полосе, свидетельствует о повышении концентрации молекулярных ионов S_2^- .

Весьма характерно также увеличение интенсивности широкой полосы поглощения ~ 590 нм. Аналогичный эффект наблюдается при прокаливании светлоокрашенных лазуритов или термоокрашивания гакманитов и объясняется увеличением концентрации центров S_3^- . Очевидно, что при нагревании афганита в кристаллической решетке образуются сульфидные центры окраски — комплексы S_2^- и S_3^- . Их образование может происходить за счет сульфат-ионов, как предполагает С. Д. Маклоглан [581].

Наличие молекулярного иона-радикала предполагается также в некоторых образцах гентгельвина $Zn [BeSiO_4]_3 S$, обладающих зеленовато-синей и голубой окрасками [343]. Минералы группы гельвина изоструктурны с каркасным содалитом; атомы серы располагаются в полостях бериллий-силикатного каркаса. Вероятно, при определенных условиях атомы серы могут группироваться в сложные молекулярные ионы S_3^- , которые являются причиной голубой окраски гентгельвина (см. рис. 124).

§ 6. Неорганические радикалы и окраска минералов

В радикальных соединениях возникновение зарядовых дефектов при гетеровалентном изоморфизме обычно сопровождается образованием электронно-дырочных центров на анионных группах — радикалах CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т. д. При этом электрон или дырка захватываются не одним каким-либо ионом, а радикалом, поэтому описание таких центров производится с помощью положений теории молекулярных орбиталей [31, 196, 267, 341, 659].

В последние годы установлено, что свободные неорганические радикалы (CO_3^- , CO_2^- , SO_4^- , SO_3^- и др.) широко распространены во многих минералах классов карбонатов и сульфатов, а также в алюмосиликатах с добавочными анионами [22, 23, 31, 35, 40—42, 196, 215, 242, 266—269, 272, 318]. Эти данные позволяют более уверенно интерпретировать центры окраски, радиационная природа которых для многих карбонатов и сульфатов была определена эмпирически [16, 256, 298].

Карбонатные центры окраски. Дырочный центр CO_3^- — наиболее распространенный карбонатный центр, генетически сходный с центром O^- . По данным [659], такие 23-электронные комплексы, как CO_3^- , содержат неспаренный электрон на орбитали типа a_1 (основное состояние 1A_2). Оптический переход, отвечающий по энергии ультрафиолетовой области спектра (200—300 нм), осуществляется с орбитали $1e_2$ на орбиталь $3a_1$.

Электронный центр CO_2^- , согласно А. Уолшу [659], также поглощает в ультрафиолетовой области спектра (200—300 нм). Оптические переходы могут осуществляться с орбитали $4a_1$ (2A_1)

на орбитали $4e_2$ (2B_2) и $5a_1$ (2B_2), вследствие чего возникают две полосы поглощения в области 200—300 нм.

С центрами CO_3^{2-} и $\text{CO}_3^{\cdot-}$ можно, очевидно, связать интенсивные полосы поглощения ~ 250 , 280 и 350 нм в оптических спектрах (рис. 126), обуславливающие желтую окраску кальцитов [233, 266, 269, 283а, 519], карбонат-канкринитов и карбонат-скаполитов.

Электронный центр CO_3^{3-} возникает при замещении Ca^{2+} трех-

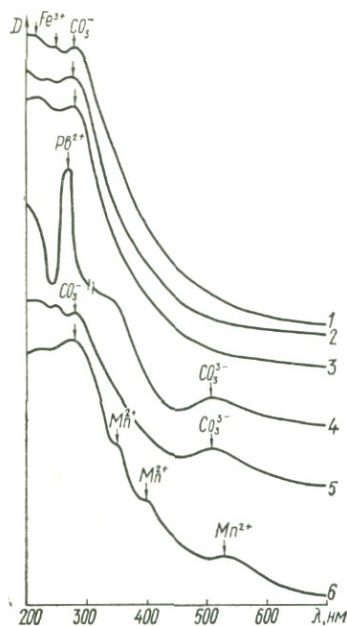


Рис. 126. Полосы поглощения карбонатных центров окраски (неорганических радикалов CO_3^{n-}) в оптических спектрах некоторых минералов:

1 — желтый кальцит, 2 — желтый канкринит, 3 — скаполит (мейонит), 4 — розовый кальцит, 5 — розовый канкринит, 6 — розовый марганецсодержащий кальцит.

содержащих кальцитах из месторождений Казахстана и Сибири. В оптических спектрах таких образцов (рис. 126) фиксируется узкая интенсивная полоса поглощения иона $\text{Pb}^{2+} \sim 250$ нм (переход ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) и менее интенсивная широкая полоса ~ 500 нм, связанная с центрами CO_3^{3-} и обуславливающая розовую окраску кристаллов*. Образование центров CO_3^{3-} происходит при частичной

* Для сравнения на рис. 126 приведен оптический спектр розового марганецсодержащего кальцита, для которого характерно наличие нескольких полос спин-запрещенных переходов иона Mn^{2+} .

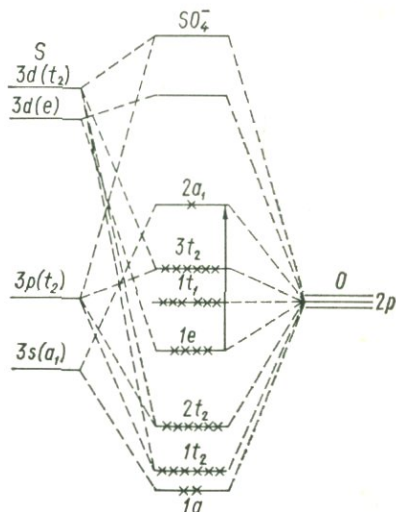
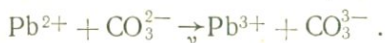


Рис. 127. Схема молекулярных орбиталей радикала $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

валентными ионами и при захвате избыточного электрона радикалами CO_3^{2-} [284, 563, 634]. Наиболее отчетливо спектроскопические особенности центра CO_3^{3-} проявлены в розовых (золотисто-розовых) выцветающих свинец-

ионизации примесных ионов Pb^{2+} до трехвалентного состояния [38, 169] и при захвате избыточных электронов радикалами CO_3^{2-} :



Подобный механизм зарядовой компенсации возможен и в некоторых кальцитах, содержащих TR. В частности, полоса поглощения ~ 500 нм в спектре сиреневого кальцита, содержащего, по данным спектрофотометрических измерений, ионы Nd^{3+} и Ce^{3+}

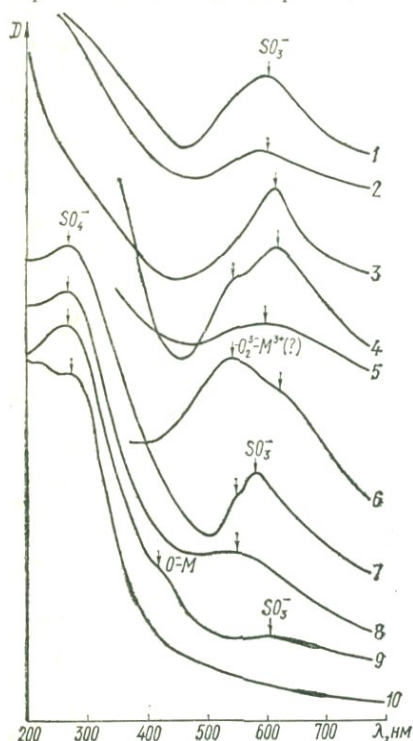


Рис. 128. Полосы поглощения сульфатных центров окраски (неорганических радикалов SO_m^{n-}) в оптических спектрах некоторых природных сульфатов и карбонатов:

1 — голубой ангидрит, 2 — голубой целестин, 3 — синий барит, 4 — голубой кальцит, 5 — облученный бледно-голубой тенардит, 6 — фиолетовый барит, 7 — зеленый барит, 8 — коричневый барит, 9 — желтый барит, 10 — желтый гипс.

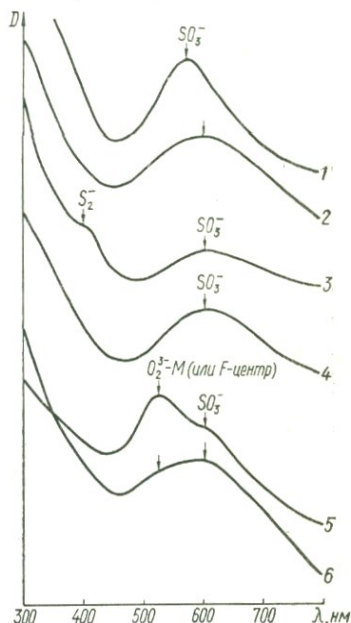


Рис. 129. Полосы поглощения сульфатных центров окраски в оптических спектрах некоторых каркасных алюмосиликатов с добавочными анионами:

1 — скаполит (главколит), 2 — содалит, 3 — гаюин, 4 — вишневит, 5 — усингит, 6 — облученный усингит.

(см. рис. 124), также может быть связана с центрами CO_3^{3-} . Центры CO_3^{3-} установлены нами в некоторых розовых карбонат-канкринитах из щелочных пегматитов Ильменских гор и Приазовья; эти образцы по спектроскопическим параметрам аналогичны розовым выцветавшим кальцитам.

Сульфатные центры окраски. Среди разнообразных сульфатных и тиосульфатных радикалов (SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , SO_2^+ , S_2O_6^- , S_2O_3^- и т. д.) наибольшим распространением в минералах пользуются дырочный центр SO_4^- и электронный центр SO_3^- .

Дырочный центр SO_4^- возникает под действием ионизирующей радиации в результате отдачи электрона (захвата дырки) сульфатным ионом-радикалом SO_4^{2-} ($\text{SO}_4^{2-} + e^+ \rightarrow \text{SO}_4^-$). По данным А. Уолша [659], Д. Бишоп и Дж. Мортон [386], основное состояние

радикала SO_4^- имеет симметрию 2A_1 , а неспаренный электрон локализован по орбитали $2a_1$ (рис. 127). Оптический переход, отвечающий по энергии области 300—400 нм, может осуществляться с несвязывающей орбитали $1e$ на разрыхляющую орбиталь $2a_1$. Понижение симметрии радикала SO_4^- значительно усложняет схему молекулярных орбиталей за счет перераспределения энергии отдельных орбиталей и дополнительного их расщепления. В этом случае энергия перехода $1e \rightarrow 2a_1$ может несколько увеличиться.

В оптических спектрах изученных минералов — желтых, коричневых и зеленых баритов, а также желтеющего при облучении гипса — с высокой концентрацией центров SO_4^- [31] наблюдаются интенсивные полосы поглощения ~ 280 нм (рис. 128). Температурная зависимость этих полос коррелируется со спектрами ЭПР, что позволяет отнести полосы 280 нм к переходам $1e \rightarrow 2a_1$ в радикале SO_4^- . Высокая интенсивность полос поглощения способствует тому, что их длинноволновой край попадает в видимую область спектра, обуславливая желтую и буроватую радиационные окраски минералов.

Электронный центр SO_3^- образуется при захвате электрона нейтральными молекулами SO_3 или кислородной вакансией в радикале SO_4^- . Основное состояние радикала SO_3^- — 1A_2 ,

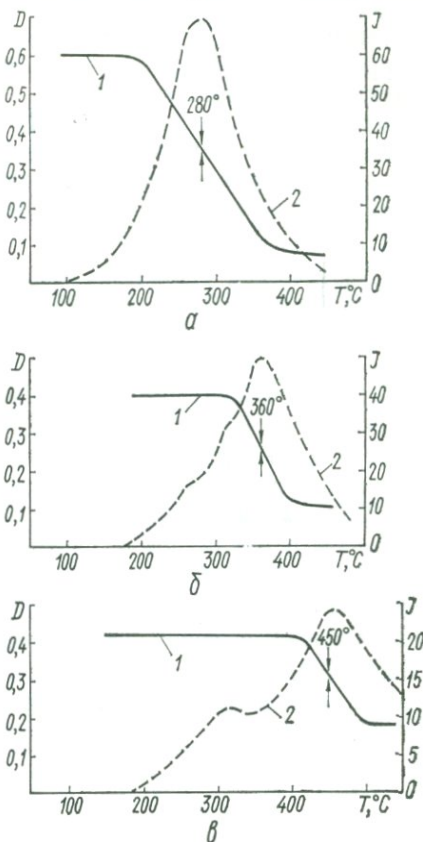


Рис. 130. Кривые термообесцвечивания (1) и термовывсвечивания (2) глаукогита (а), вишнегита (б) и содалита (в), содержащих сульфатные центры окраски.

неспаренный электрон локализован на орбитали $4a_1$ [659]. Оптический переход может осуществляться с орбитали $4e$ на орбиталь $4a_1$.

Как показали исследования ЭПР [22, 31, 215, 268, 272, 318], интенсивность линий поглощения центров SO_3^- в спектрах ЭПР коррелируется с интенсивностью голубой радиационной окраски ангидрита, целестина, барита, тенардита, кальцита, скаполита, содалита, вишневиты, гаюина. В оптических спектрах этих минералов (рис. 128, 129) наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом ~ 600 нм, определяющая голубую или синюю окраску образцов и связанная прямой зависимостью с концентрацией центров SO_3^- .

Термическая устойчивость центров SO_3^- и соответственно полосы поглощения ~ 600 нм, различна для разных минералов. На рис. 130 приведены кривые термообесцвечивания некоторых каркасных алюмосиликатов с добавочными анионами. Различие в температурной устойчивости центров SO_3^- связано, вероятно, с различными механизмами стабилизации центров в кристаллических решетках этих минералов. По данным Л. В. Бершова [31], SO_3^- -радикалы в ангидритах могут быть устойчивы вплоть до $T = 600^\circ \text{C}$.

В заключение отметим, что одновременное присутствие разных сульфатных радикалов — центров SO_4^- и SO_3^- (см. рис. 128) — вызывает появление сложных окрасок, к которым относятся, например, зеленая и коричневая окраски барита. Фиолетовая окраска баритов обусловлена в основном центрами $\text{O}_2^{3-} - \text{M}^{3+}$ при минимальной концентрации центров SO_4^- и в этом отношении, возможно, аналогична сиреневой окраске ангидрита.

Литература

1. *Абрамов А. П., Толстой Н. А.* О взаимодействии ионов хрома в хризоберилле.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1960.
2. *Агафонова Т. Н.* Химический состав и цвет турмалинов Борщовочного кряжа.— ДАН СССР, 1947, т. 55, № 9.
3. *Амосов А. В., Захаров В. К., Юдин Д. М.* Симметрия активаторных центров Ti^{3+} в стеклообразном и кристаллическом кремнеземе.— Тр. VII Уральск. конф. по спектроскопии (Свердловск), 1971, вып. 3.
4. *Андреев В. Н.* Об изменении окраски кварца при нагревании.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1935, ч. 64, вып. 2.
5. *Андреев С. Н., Смирнова М. Ф.* К вопросу о смещении частот в электронных спектрах поглощения соединений переходных металлов.— Журн. физ. химии, 1968, т. 17, вып. 10.
6. *Андрейчин Р. Е., Гетов Г. К., Семидчева П. А.* Влияние примесей серебра на границу собственного поглощения стеклообразного As_2S_3 .— Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 6.
7. *Антипова-Каратаева И. И.* Исследование и интерпретация полос в спектрах поглощения кристаллов, окрашенных ионами хрома.— Оптика и спектроскопия, 1959, т. 7, вып. 2.
8. *Антипова-Каратаева И. И.* Применение оптических электронных спектров для исследования изоморфного замещения в кристаллах.— В кн.: Проблема изоморфного замещения атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971.
9. *Архангельская В. А.* Центры окраски в кристаллах типа флюорита, активированных редкоземельными элементами.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1970.
10. *Архангельская В. А., Карисс Я. Э., Феофилов П. П.* Длительная ИК-люминесценция некоторых центров окраски в кристаллах флюорита.— Оптика и спектроскопия. 1965, т. 18, № 2.
11. *Афанасьева Н. Л., Каменцев И. Е., Франк-Каменецкий В. А.* Колебание параметров элементарной ячейки кварца различного генезиса.— Кристаллография, 1959, т. 4.
12. *Аудзионис А. И., Батарунас И. В., Карлус А. С.* Особенности оптических свойств монокристаллов трехсернистой сурьмы в свете проблемы химической связи.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск, «Наука и техника», 1966.
13. *Балицкий В. С., Самойлович М. И., Новожилов А. И., Ступаков Г. Н.* О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1966, т. 20, № 3.
14. *Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н., Дороговин В. А.* Некоторые особенности геохимических условий образования аметистов.— Тр. ВНИИСИМ, 1970, № 13.
15. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов.— М., «Мир», 1964.
16. *Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Цвета минералов.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.

17. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине дравитового состава.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1964, вып. 15.
18. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине шерлового состава.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1965, вып. 16.
19. Батрак Е. Н. О модельном представлении центров окраски и свечения в кварце.— Кристаллография, 1958, т. 3, № 5.
20. Бахтин А. И. Оптические спектры поглощения апатитов.— Физика минералов, вып. 2. Изд-во Казанского ун-та, 1970.
21. Башук Р. П., Грум-Гржимайло С. В., Григорьян Т. Н. Определение концентрации железа в корунде оптическим методом.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1966.
22. Беличенко В. П., Новожилов А. И., Платонов А. Н., Поваренных А. С., Самойлович М. И. Радиационная окраска минералов группы скаполита.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1968, вып. 3, № 22.
23. Беличенко В. П., Новожилов А. И., Платонов А. Н., Поваренных А. С., Самойлович М. И. О природе окраски уссингита.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 3, Киев, «Наукова думка», 1969.
24. Белюсов Г. Е., Кудряшова В. И. Зеленый апофиллит с р. Нидым (Эвенкийский национальный округ).— Тр. Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
25. Беляева А. И., Еременко В. В. Спектры поглощения света карбонатами марганца и кобальта.— Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 7.
26. Бернс Р. Д., Кларк Р. Х., Файф В. С. Теория кристаллического поля и некоторые ее геохимические приложения.— В кн.: Химия земной коры, т. II, М., ИЛ, 1964.
27. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных систем. Введение в теорию. Л., «Химия», 1971.
28. Берсукер И. Б. Расчеты электронного строения и спектров комплексов переходных металлов и примесных центров в кристаллах.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л., «Наука», 1973.
29. Берсукер И. Б., Аблов А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, «Штиинца», 1962.
30. Бершов Л. В. Изоморфизм Ti^{3+} в природных минералах.— Изв. АН СССР, сер. геол. 1970, № 12.
31. Бершов Л. В. Экспериментальное исследование радиационных электронно-дырочных центров в минералах. Автореф. докт. дис., М., 1972.
32. Бершов Л. В., Зотов И. А. Об изоморфизме Ti^{3+} в кианите.— Геохимия, 1968, № 7.
33. Бершов Л. В., Мартиросян В. О. О точечных дефектах в боросиликатах—данбурите и датолите.— Кристаллография, 1969, т. 14, № 5.
34. Бершов Л. В., Мартиросян В. О., Марфуни А. С., Платонов А. Н., Таращан А. Н. О центре окраски в литиевом турмалине (эльбаите).— Кристаллография, 1968, т. 13, № 4.
35. Бершов Л. В., Мартиросян В. О., Платонов А. Н., Таращан А. Н. Исследование стабильных неорганических радикалов в монокристаллах содалита.— Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1969, № 10.
36. Бершов Л. В., Марфуни А. С. Об ионе ванадила в минералах и особенностях электронного парамагнитного резонанса начальных элементов.— Изв. АН СССР, сер. геол. 1965, № 9.
37. Бершов Л. В., Марфуни А. С. Физическая природа некоторых типоморфных особенностей минералов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.
38. Бершов Л. В., Минеева Р. М. Сверхтонкое взаимодействие Pb^{3+} в кальците.— Физика твердого тела, 1969, т. 11.
39. Бершов Л. В., Минеева Р. М., Ньюссик Я. М. О формах вхождения меди в некоторые минералы.— Геохимия, 1968, № 11.
40. Бершов Л. В., Самойлович М. И., Лушиков В. Г., Андрусенко И. И. О природе розовой окраски кальцита.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 3.
41. Бершов Л. В., Самойлович М. И., Мартиросян В. О. ЭПР на центрах окраски

- в арагоните, церуссите и сидерите.— Журн. структурной химии, 1968, т. 9, № 5.
42. Бершов Л. В., Самойлович М. И., Таращан А. Н., Мартиросян В. О. Исследование методами ЭПР и люминесценции неорганических радикалов в природных сульфатах кальция.— Журн. теор. эксперим. химии, 1969, № 5.
 43. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М., ИЛ, 1938.
 44. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950.
 45. Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 46. Біленький Б. Ф., Герасимчук Р. В., Королішин В. М., Луців Р. В., Пашковський М. В. Дослідження оптичних властивостей твердих розчинів HgS — HgSe.— Укр. фіз. журн., 1967, т. 12, № 7.
 47. Біленький Б. Ф., Пашковський М. В., Носенко А. Є., Гречух З. Г. Оптичні властивості сірчистої ртуті.— Укр. фіз. журн., 1963, т. 8, № 8.
 48. Білий М. М., Стефанішин О. Л., Хруц А. П., Бандрівчак І. В. Деякі оптичні і фотоелектричні властивості монокристалів Bi_2S_3 , вирощених з газової фази.— Зб. Львівськ. політехн. ін-ту, 1970, № 48.
 49. Бокша О. Н., Варина Т. М., Грум-Гржимайло С. В. Исследование при низких температурах узких полос поглощения в минералах, содержащих железо.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1970.
 50. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В. Спектры поглощения кристаллов, содержащих ионы Ni и Co.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966.
 51. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В. Спектры поглощения природных минералов с ионами железа в различных валентностях и координациях.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1970.
 52. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В., Пастернак Л. Б., Попова А. А. Условия синтеза и оптические спектры корундов, содержащих переходные элементы.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1970.
 53. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В., Попова А. А., Свиридов Д. Т., Смирнова Э. Ф. Оптические спектры шпинелей.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1970.
 54. Бордовский Г. А., Извозчиков В. А. Спектральная фоточувствительность монокристаллов окиси свинца.— В кн.: Вопросы радиофизики и спектроскопии, вып. 5, М., «Наука», 1968.
 55. Буканов В. В., Маркова Г. А. О дымчатой и цитриновой окраске природного кварца.— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Минск, «Наука и техника», 1970.
 56. Буцко М. І., Андрієвський О. І. Вплив домішок на деякі фізичні властивості сірчистої ртуті.— Укр. фіз. журн., 1963, т. 8, № 9.
 57. Буцко Н. И., Мороз Е. Г., Осьлишин И. С. Исследование некоторых свойств прустита (Ag_3AsS_3) — Укр. физ. журн., 1967, т. 12, № 2.
 58. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., ИЛ, 1962.
 59. Валяшко Е. Г., Грум-Гржимайло С. В. Окраска корунда и методика его исследования.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1953, вып. 8.
 60. Валяшко Е. Г., Грум-Гржимайло С. В., Крутова И. М., Медникова В. Н., Свиридова Р. К. Спектры кристаллов, содержащих ионы марганца.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966.
 61. Ван-Бюрен Г. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962.
 62. Варгин В. В. Окрашенность титановых стекол.— ДАН СССР, 1955, т. 103, № 1.
 63. Васильева З. В. О роли марганца в апатитах.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 4.
 64. Василькова Н. Н., Кротова И. М., Кукушкина О. А. Спектры поглощения и люминесценции двухвалентных редких земель во флюорите.— В кн.: Краткие сообщения по минералогии и геохимии, вып. 1. М., «Наука», 1970.
 65. Василькова Н. Н., Кукушкина О. А., Сидоренко Г. А., Шушканов А. Л. Экспериментальное исследование типоморфных особенностей флюорита.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.

66. *Василькова Н. Н., Соломкина С. Г.* Типоморфные особенности флюорита и кварца. М., «Недра», 1965.
67. *Веденева Н. Е.* О природной и искусственной дымчатой окраске кварца.— Тр. Лаб. кристаллографии АН СССР, 1940, вып. 2.
68. *Веденева Н. Е.* К вопросу о природе окраски аметиста.— Тр. Лаб. кристаллографии АН СССР, 1940, вып. 2.
69. *Веденева Н. Е., Грум-Гржимайло С. В.* Термическое выцветание розовых турмалинов.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1948, вып. 4.
70. *Вернадский В. И.* О цветности алюмосиликатов. Изб. соч., т. IV, М., Изд-во АН СССР, 1959.
71. *Вейнберг Т. И.* Спектры поглощения ванадия в фосфатных стеклах.— Опτικο-механич. промышл., 1958, № 9.
72. *Виноградова В. А., Сычкова В. А.* Марганецсодержащий розовый клиноцит из месторождения Маргоз (Восточный Саян).— Вест. Московск. ун-та, сер. геол., № 6, 1969.
73. *Винокуров В. М., Зарипов М. М.* О синей окраске апатитов.— ДАН СССР, 1961, т. 136, № 1.
74. *Власенко Н. А., Кононець Я. Ф.* Оптичні та електричні властивості плівок сульфїду міді.— Укр. фіз. журн., 1971, т. 16, № 2.
75. *Володько Л. В., Комяк А. И., Слепцов Л. Е.* Абсорбционные спектры и возможная классификация электронных состояний ураниловых соединений.— Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, вып. 5.
76. *Волынский И. С.* Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1, М., «Недра», 1966.
77. *Вонсовский С. В., Грум-Гржимайло С. В., Черепанов В. И.* Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной *d*-оболочкой. М., «Наука», 1969.
78. *Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Лисицына А. А., Лисицын В. М.* Два типа дополнительного поглощения в кристаллах СаF₂.— Изв. вузов, сер. физ., 1969, № 4.
79. *Вяльсов Л. Н.* К определению значений ширины запрещенной зоны рудных минералов.— В кн.: Вопросы геохимии, минералогии и рудообразования. Киев, «Наукова думка», 1970.
80. *Вяльсов Л. Н.* Методы и приборы для измерения отражательной способности рудных минералов.— Автореф. канд. дис. М., 1970.
81. *Вяльсов Л. Н.* Опыт систематики рудных минералов на основе измерений коэффициентов отражения в видимой области спектра.— Геология рудн. месторожд., 1973, № 1.
82. *Вяльсов Л. Н.* Спектры отражения рудных минералов. М., «Наука», 1973.
83. *Гайнуллина Н. М., Евграфова Л. А., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М.* ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона.— В кн.: Физика минералов, вып. 3. Изд-во Казанск. ун-та, 1971.
84. *Галий С. А., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* О фиолетовой окраске сфалеритов.— ДАН УССР. сер. Б, 1974, № 6.
85. *Гамидов Р. С., Мамедов Х. С.* Рентгеноструктурное изучение керченитов.— Азербайджанск. хим. журн., 1960, № 4.
86. *Гарелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
87. *Геворкян С. В., Платонов А. Н., Поваренных А. С.* Окраска гетчелита.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1967, вып. 3, № 21.
88. *Геворк'ян С. В., Платонов О. М., Поваренных О. С.* Про забарвлення пруститу і піраргіриту.— ДАН УРСР, сер. Б., 1967, № 7.
89. *Герасимовский В. И.* Уссингит из Ловозерских тундр.— Тр. Ломоносовск. ин-та АН СССР, т. X, 1937.
90. *Герлих П., Каррас Х., Кетитц Г., Леман Р.* Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М., «Наука», 1966.
91. *Гневушев М. А., Гомон Г. О., Черненко А. И.* Влияние количества хрома в пиропе на высоту максимумов кривых спектров поглощения.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1958, ч. 87.

92. *Говоров И. Н.* О природе окраски миметезита.— Сообщения Дальневост. фил. АН СССР, 1955, вып. 8.
93. *Горбань И. С., Дашковская Р. А.* Спектр поглощения и оптические переходы в кристаллах As_2S_3 .— Физика твердого тела, 1964, т. 8, № 6.
94. *Горюнова Н. А.* Сложные алмазоподобные полупроводники. М. «Советское радио», 1968.
95. *Грей Г. Б.* Теория молекулярных орбит для комплексов переходных металлов.— Успехи химии, 1965, т. 34, вып. 4.
96. *Григорьев Д. П.* Новые задачи генетической минералогии.— Природа, 1950, № 9.
97. *Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
98. *Грицаенко Г. С., Грум-Гржимайло С. В.* О хромовом галлуазите из Айдырлинского месторождения.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 1.
99. *Гросс Е. Ф., Крейнгольд Ф. И.* Оптические и фотоэлектрические свойства сернистой ртути в области края основного поглощения.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 1.
100. *Грум-Гржимайло С. В.* Об окраске минералов, вызванной хромом.— Тр. Лаб. кристаллографии АН СССР, 1940, вып. 2.
101. *Грум-Гржимайло С. В.* О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1945, ч. 74, вып. 2.
102. *Грум-Гржимайло С. В.* Об «александритовой» окраске кристаллов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1946, ч. 75, вып. 4.
103. *Грум-Гржимайло С. В.* Розовая окраска турмалинов.— ДАН СССР, 1948, т. 60, № 8.
104. *Грум-Гржимайло С. В.* О зависимости окраски от изменения параметров в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$.— В кн.: Академику Белянкину. М., Изд-во АН СССР, 1949.
105. *Грум-Гржимайло С. В.* Природа окраски розовых и желтых топазов с реки Каменки (Южный Урал).— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1953, ч. 82, вып. 2.
106. *Грум-Гржимайло С. В.* Об окраске турмалинов и их исследовании в ультрафиолетовом поляризованном свете.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1956, вып. 12.
107. *Грум-Гржимайло С. В.* Окраска самоцветов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
108. *Грум-Гржимайло С. В.* Окраска никелевых минералов коры выветривания.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1959, № 13.
109. *Грум-Гржимайло С. В.* О спектрах поглощения минералов, содержащих Mn^{2+} .— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 1.
110. *Грум-Гржимайло С. В., Аникина Л. И., Белова Е. Н., Толстихина К. И.* Кривые спектрального поглощения и другие физические константы природных слюд.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 9.
111. *Грум-Гржимайло С. В., Бриллиантов Н. А., Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Суханова О. Н.* Спектры поглощения кристаллов, окрашенных Fe^{3+} , при температурах до $1,7^\circ K$.— Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, вып. 2.
112. *Грум-Гржимайло С. В., Илюхин В. В., Свиридов Д. Т.* Широкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих ионы Cr^{3+} .— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966.
113. *Грум-Гржимайло С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н.* Методика исследования окраски, вызванной Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1952, № 6.
114. *Грум-Гржимайло С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н.* Кривые спектрального поглощения как один из возможных диагностических признаков гранатов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1954, № 8.
115. *Грум-Гржимайло С. В., Кожина Т. К.* Хлориты хрусталеносных жил Приполярного Урала.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, № 12.
116. *Грум-Гржимайло С. В., Пастернак Л. Б., Свиридова Р. К.* Узкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих хром.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966.

117. Грум-Гржимайло С. В., Пастернак Л. Б., Свиридов Д. Т., Ченцова Л. Г., Чернышова М. А. Спектры рубина.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966.
118. Грум-Гржимайло С. В., Певнева Л. А. Кривые спектрального поглощения бериллов и топазов различных окрасок.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1956, вып. 12.
119. Грум-Гржимайло С. В., Плюснина И. И. О спектрах поглощения кобальтовых соединений.— Кристаллография, 1958, т. 3, № 2.
120. Грум-Гржимайло С. В., Римская-Корсакова О. М. О спектрах поглощения флюопитов, содержащих трехвалентное железо в четверной координации.— ДАН СССР, 1964, т. 156, № 4.
121. Грум-Гржимайло С. В., Ровша В. С. Об окраске минералов-спутников алмаза.— Материалы ВСЕГЕИ, 1960, вып. 40.
122. Грум-Гржимайло С. В., Толстихина К. И., Рудницкая Е. С. Об исследовании люминесценции минералов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1955, ч. 84, вып. 4.
123. Грум-Гржимайло С. В., Щербина В. В. О спектрах поглощения веществ, содержащих ванадий в различных валентностях.— Геохимия, 1962, № 11.
124. Гудмен Ч. Состояние химической связи в соединениях A^3B^5 .— В кн.: Новые полупроводниковые материалы. М., ИЛ, 1959.
125. Гурвич А. М., Ильина М. А., Катомина Р. В., Никифорова А. А. Активация сульфидов цинка и кадмия галогенами и элементами III группы.— Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, т. 30, № 4.
126. Гусева Л. И., Ганеев И. Г., Дронов А. В., Рез И. С. Прустит и пираргирит как оптические материалы для инфракрасной области.— Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, вып. 2.
127. Демидова Н. Г., Платонов А. Н., Таращан А. Н., Бондарь В. В. Об изоморфных замещениях в природной киновари по спектроскопическим данным.— Геохимия, 1972, № 2.
128. Довгий Я. О., Биленький Б. Ф. Изучение края собственного поглощения монокристаллов α -HgS.— Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 5.
129. Довгий Я. О., Брилинский М. И., Королишин В. Н. Расщепление валентной зоны кристаллов α -HgS.— Физика и техника полупроводников, 1969, т. 3, № 1.
130. Довгий Я. О., Буцко Н. И., Королишин В. Н., Мороз Е. Г. Оптические свойства монокристаллов Ag_3AsS_3 .— Физика твердого тела. 1971, т. 13, вып. 4.
131. Довгий Я. О., Королишин В. Н., Мороз Е. Г. Спектры поглощения синтетического пираргирита.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 5.
132. Довгий Я. О., Королишин В. Н., Мороз Е. Г. Спектр отражения монокристаллов Ag_3SbS_3 .— Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 1972, т. 8, № 11.
133. Довгий Я. О., Королишин В. Н., Мороз Е. Г. Оптические спектры и зонная структура синтетического прустита.— Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 1971, т. 7, № 10.
134. Довгий Я. О., Мороз Е. Г., Буцко Н. И. Поглощение света в синтетическом Ag_3AsS_3 .— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, вып. 2, № 24.
135. Довгий Я. О., Мороз Е. Г., Буцко Н. И. Поглощение света в искусственном пираргирите.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 3.
136. Долманова Е. И., Бершов Л. В., Гасоян М. С. Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 6.
137. Дудкин О. Б. Поглощение редкоземельных минералов в видимой области спектра.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова, вып. 4. М.— Л., «Наука», 1965.
138. Дудкин О. Б. Об использовании поглощения лантаноидов в видимой области спектра при изучении редкоземельных минералов.— ДАН СССР, 1965, т. 165, № 5.
139. Дудкин О. Б. О природе характерной окраски некоторых минералов в щелочных породах и пегматитах.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова, Л., «Наука», 1967.
140. Дудкин О. Б., Кравченко-Бережной Р. А. Об оценке окраски минералов с

- помощью спектрофотометра СФ-2М.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова, вып. 2. Апатиты, Изд. КФ АН СССР, 1962.
141. Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фродел К. Система минералогии, т. II, полутом 2. М., ИЛ, 1953.
 142. Дяткина М. Е., Михайлов Ю. Н. Строение уранила и его аналогов.— Журн. структур. хим., 1962, т. 3, № 6.
 143. Евграфова Л. А., Гайнуллина Н. М., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М. О природе электронного и дырочных центров в монокристалле фенакита.— В кн.: Физика минералов, вып. 3. Изд-во Казанского ун-та, 1971.
 144. Егоров Б. Л., Дара А. Д., Сендерова В. М. Мелковит — новый фосфато-молибдат из зоны окисления.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 2.
 145. Елисейев Э. Н. Окраска амазонита.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1949, ч. 87, вып. 1.
 146. Ельшиевич М. А. Спектры редких земель. М., Гостехиздат, 1953.
 147. Ермилова Л. П., Сендерова В. М. Бетпакдалит — новый минерал из зоны окисления вольфрамитового месторождения Караоба.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 4.
 148. Ерьоменко Г. К. Забарвлення та плеохроїзм мінералів групи лазуліту.— ДАН УРСР, сер. Б., 1971, № 6.
 149. Ерьоменко Г. К. Спектри оптичного поглинання мінералів групи аксиніту.— ДАН УРСР, сер. Б., 1971, № 9.
 150. Жиров К. К., Стишов С. М., Рыжиков Б. Д. О происхождении окраски амазонита.— Геохимия, 1969, № 8.
 151. Завадовская Е. К., Лисицына Л. А., Лисицын В. М. Условия образования двух типов спектров в облученных кристаллах СаF₂.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1968, т. 169.
 152. Завадовская Е. К., Лисицына Л. А., Лисицын В. М. Исследования природы полос поглощения спектра Смакулы в кристаллах СаF₂.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1968, т. 169.
 153. Завадовская Е. К., Лисицына Л. А., Лисицын В. М. Оптическое поглощение монокристаллов СаF₂.— Изв. АН СССР, сер. физ., 1969, т. 33, № 5.
 154. Зарилов М. М., Новожилков А. И., Самойлович М. И., Сергеев-Бобр А. А., Степанов В. Г. ЭПР ионов Ti³⁺ в синтетическом фторфлогопите.— Геохимия, 1969, № 3.
 155. Зубов В. И. Морфология кристаллов киновари ртутного оруденения Северо-Западного Кавказа.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, вып. 3, № 20.
 156. Ивантишин М. Н. Топазы в коростенских пегматитах.— Геол. журн., 1955, № 4.
 157. Извозчиков В. А. Оценка ширины запрещенной зоны для непрямых переходов в окиси свинца по спектрам диффузного отражения.— Журн. прикл. спектроскопии, 1966, т. 4, № 3.
 158. Извозчиков В. А., Косман М. С. Фотоэлектрические и оптические свойства окиси свинца.— Изв. вузов, физика, 1963, № 4.
 159. Икорникова Н. Ю. Искусственные кристаллы родохрита и сферокобальтита.— Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 5.
 160. Илюхин В. В., Свиридов Д. Т., Белов Н. В. Зависимость окраски минералов от их кристаллической структуры.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1967, вып. 2, № 21.
 161. Иоффе В. А., Янчевская И. С. Исследование электронного парамагнитного резонанса и термолуминесценции облученных кристаллов алюмосиликатов NaAlSi₃O₈ и LiAlSiO₄.— Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 2.
 162. Исаков М. Г. Амазонит из Вишневых гор.— Тр. Свердловск. горн. ин-та, 1960, вып. 37.
 163. Искандеров Н. Н., Драбкин И. Е., Емельянова Л. Т., Ксендзов Я. М. Исследование спектра поглощения монокристаллов MnO.— Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 8.
 164. Кавич И. В., Илькин Г. М. Зависимость энергетического спектра электронов сульфида ртути от примесей.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966.
 165. Камерон Ю. Н. Рудная микроскопия. М., «Мир», 1966.
 166. Карпус А. С., Батарунас И. В. Зависимость электрических и оптических

- свойств монокристаллов Sb_2S_3 от стехиометрии и химической связи.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Минск, «Наука и техника», 1965.
167. *Климовская Л. К., Туркевич В. В.* О спектрах поглощения, обусловленных ионами меди.— Доп. та повід. Львівськ. ун-та, 1955, т. 5, № 2.
 168. *Корнетова В. А., Васильева З. В.* О розовом апатите из пегматитовой линзы.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 11.
 169. *Корягин В. Ф., Гречушников Б. Н.* Фоточувствительные парамагнитные центры в кристаллах кальцита.— Кристаллография, 1970, т. 15, № 5.
 170. *Комов И. Л.* Геохимия и методы перспективной оценки гидротермальных месторождений горного хрусталя.— Автореф. докт. дис. М., 1975.
 171. *Костылева Е. Е.* К вопросу о химическом составе цирконов.— ДАН ССР, 1939, т. 23, № 2.
 172. *Костылева Е. Е., Владимировна М. Е.* Циркон.— В кн.: Минералогия СССР, серия А, вып. 2, М., Изд-во АН СССР, 1934.
 173. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969.
 174. *Кравченко Г. Т.* Об окраске монацитов.— Геология и геофизика, 1970, № 7.
 175. *Красильщикова О. А., Платонов А. Н., Таращан А. Н.* О центрах окраски в природных флюоритах.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1973, т. 26, вып. 2.
 176. *Крейнгольд Ф. И.* Оптические свойства черной сернистой ртuti.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 2.
 177. *Кюри Д.* Люминесценция кристаллов. М., ИЛ., 1961.
 178. *Лазаренко Е. К.* Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала.— Уч. зап. Львовск. ун-та, 1955, т. 35, вып. 8.
 179. *Лазаренко Е. К.* Основы генетической минералогии. Изд-во Львовск. ун-та, 1963.
 180. *Лашкарев В. Е., Рибалка В. В.* Фотопровідність та її інфрачервоне гасіння в кристалах сірчистої ртuti з домішками Cu та Ag.— Укр. фіз. журн., 1966, т. 9, № 4.
 181. *Лашкарев Г. В.* Халькогениды переходных металлов.— В кн.: Металловедение, М., «Наука», 1970.
 182. *Лебедева С. И.* Типоморфное значение твердости минералов.— В кн.: Типоморфизм материалов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.
 183. *Леммлейн Г. Г.* Спектрофотометрические исследования окрашенных кварцев.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1951, вып. 6.
 184. *Леммлейн Г. Г., Меланхолин Н. М.* Об окраске двухцветных кристаллов топаза.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1951, вып. 6.
 185. *Липилина И. И.* Уранил и его соединения. М., Изд-во АН СССР, 1959.
 186. *Литвин А. Л., Поваренных А. С.* О соотношении элементарной ячейки гетчелита ($AsSbS_3$) и аурипигмента (As_7S_3).— В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, «Наукова думка», 1967.
 187. *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп М., «Мир», 1967.
 188. *Макаров Е. С., Иванов В. И.* Структура метаотенита. — ДАН СССР, 1960, т. 132, № 3.
 189. *Макаров Е. С., Тобелко К. И.* Кристаллическая структура метаторбернита.— ДАН СССР, 1960, т. 131, № 1.
 190. *Максимова Г. В., Соболев А. А.* Оптические центры в кристаллах фторфосфатов кальция и стронция.— Тр. Физ. ин-та АН СССР, 1972, т. 60.
 191. *Максаков Б. И., Морозов А. М., Романова Н. Г.* Спектры поглощения и люминесценция молибдата свинца.— Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, вып. 2.
 192. *Марфунин А. С.* Проблема физики минералов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 1.
 193. *Марфунин А. С.* Электронное строение и свойства минералов.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., «Наука», 1967.
 194. *Марфунин А. С.* Введение в физику минералов. М., «Недра», 1974.
 195. *Марфунин А. С., Бершов Л. В.* Электронно-дырочные центры в полевых

- шпатах и их возможное кристаллохимическое и петрографическое значение.— ДАН СССР, сер. геол., 1970, № 3.
196. *Марфунин А. С., Бершов Л. В.* Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах.— В кн.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., «Наука», 1970.
 197. *Марфунин А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н., Нюссик Я. М., Платонов А. Н.* Оптическое и мессбауэровские спектры поглощения железа в турмалинах.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 2.
 198. *Марфунин А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н., Нюссик Я. М., Платонов А. Н.* Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в некоторых слоистых силикатах.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, № 7.
 199. *Марфунин А. С., Минеева Р. М., Мкртчян А. Р., Нюссик Я. М., Федоров В. Е.* Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в пороодообразующих силикатах.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1967, № 10.
 200. *Марфунин А. С., Платонов А. Н., Федоров В. Е.* Оптический спектр Fe^{2+} в сфалерите.— Физика твердого тела, 1967, т. 9, № 12.
 201. *Меланхолин Н. М.* Об окраске магнезиально-железистых слюд.— Тр. Лаб. кристаллографии АН СССР, 1940, вып. 2.
 202. *Меланхолин Н. М.* Кривая поглощения окисного железа в минералах.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1946, ч. 75, вып. 2.
 203. *Меланхолин Н. М.* Два типа окрасок железистых полевых шпатов.— ДАН СССР, 1948, т. 60, № 4.
 204. *Меланхолин Н. М.* Об окрасках слюд.— Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1948, вып. 4.
 205. *Меланхолин Н. М.* Об окраске амфиболов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1956, ч. 85, вып. 2.
 206. *Мирослаевский В. К., Шкляревский И. О.* Использование эффекта Бурштейна — Мооса для определения параметров энергетического спектра CdO .— Физика и техника полупроводников, 1971, т. 5, № 5.
 207. *Минералы (справочник)*, т. I—III. М., «Наука», 1967—1972.
 208. *Мозгова Н. Н., Демидова Н. Г.* О кристаллах киновари Тибского месторождения (Кавказ).— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1963, ч. 92, № 9.
 209. *Мокеров В. Г., Раков А. В.* Оптические свойства и зональная структура монокристаллов двуокиси и пятиокиси ванадия.— Физика твердого тела, 1969, т. 11, вып. 1.
 210. *Москвин А. В.* Катодолюминесценция. М.— Л., ГИТТЛ, 1949.
 211. *Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. М., ИЛ, 1961.
 212. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
 213. *Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М.* Электронный парамагнитный резонанс ионов V^{4+} в лазулите.— Геохимия, 1969, № 1.
 214. *Никитина Е. И., Сотников В. И., Щербакова М. Я.* Люминесцирующие апатиты из гранитоидов и грейзеновых образований Горного Алтая.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 5.
 215. *Новожилов А. И., Самойлович М. И., Микульская Е. К., Парусникова А. А.* О природе синей окраски кристаллов группы канкринита.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 6.
 216. *Нюссик Я. М.* Оптические спектры поглощения никельсодержащих минералов.— Изв. АН СССР, сер. геол. 1969, № 3.
 217. *Нюссик Я. М.* Исследование оптических спектров поглощения ионов группы железа в минералах. Автореф. канд. дис., М., 1969.
 218. *Овсянкин В. В., Феофилов П. П.* Кооперативная люминесценция в кристаллах с редкоземельными активаторами.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1970.
 219. *Онопко Д. Е.* Расчет расщепления уровней Er^{3+} в кристалле LaF_3 .— В кн.: Спектроскопия твердого тела, № 4, Л., «Наука», 1969.
 220. *Овчаренко В. К., Юр'ев Л. Д.* До люмінесценції апатитів України.— ДАН УРСР, сер. Б, 1971, № 11.
 221. *Оргел Л. Е.* Введение в химию переходных металлов. М., «Мир», 1964.

222. Ормонт Б. Ф. Физическая химия полупроводников. М., «Знание», 1964.
223. Осико В. В. Физико-химическая теория оптических центров в кристаллах флюорита с примесью редкоземельных элементов.— В кн.: Рост кристаллов, М., «Наука», 1965.
224. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М., ИЛ, 1956.
225. Пащковский М. В., Рыбалка В. В., Савицкий И. В. Процессы проводимости монокристаллов сернистой ртути.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, вып. 7.
226. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. М., «Наука», 1951.
227. Петровская Н. В. Пегматиты Мамско-Витимского слюдоносного района. Иркутск, 1936.
228. Петрунина А. А., Максимов Б. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура стефанита Ag_3SbS_4 .— ДАН СССР, 1969, т. 188, № 2.
229. Петрусенко С., Падера К. Розов клинозонит от Центральные Родопи.— Изв. Геол. ин-та, сер. геохим., мин., петрограф., 1970, т. XIX.
230. Писарев Р. В. Спектр поглощения ортоферрита $YFeO_3$.— Физика твердого тела. 1964, т. 6, вып. 8.
231. Платонов А. Н. Исследование физических свойств, политипии и изоморфных замещений в природных сфалеритах.— Автореф. канд. дис. М., 1968.
232. Платонов А. Н., Беличенко В. П. Окраска и термолюминесценция вольтских топазов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1965, вып. 4, № 18.
233. Платонов А. Н., Беличенко В. П. Исследование природы окраски канкринита из Приазовья.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1965, вып. 2, № 19.
234. Платонов А. Н., Беличенко В. П., Таращан А. Н., Зия-Зада А. К., Поваренных А. С. Об окраске бадахшанских лазуритов.— ДАН СССР, сер. Б, 1971, № 10.
235. Платонов А. Н., Красильщикова О. А., Таращан А. Н. Центры окраски в природных апатитах.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 7, Киев, «Наукова думка», 1973.
236. Платонов А. Н., Марфуни А. С. Теория кристаллического поля и спектры поглощения сфалерита.— Тез. докл. на II Совещ. по новым методам исслед. минералов и горных пород. М., 1967.
237. Платонов А. Н., Марфуни А. С. Оптические спектры поглощения сфалеритов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1968, вып. 3.
238. Платонов А. Н., Поваренных А. С., Таращан А. Н. Оптические спектры поглощения и окраска минералов меди.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1973, с. 102, вып. 3.
239. Платонов А. Н., Поваренных А. С., Таращан А. Н., Бондарь В. В. Окраска уранилсодержащих минералов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1972, ч. 101, вып. 6.
240. Платонов А. Н., Польшин Э. В., Таращан А. Н., Воробьев И. Б. Мессбауэровская и оптическая спектроскопия железа в некоторых природных фосфатах.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1972, вып. 3, № 26.
241. Платонов А. Н., Таращан А. Н. О красной фотолуминесценции природных сфалеритов.— ДАН СССР, 1967, т. 177, № 2.
242. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Беличенко В. А., Поваренных А. С. Спектроскопическое исследование серы в природном гаюине.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1970, т. 24, № 3.
243. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С. Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 5, Киев, «Наукова думка», 1971.
244. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Поваренных А. С. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. II. Спектры оптического поглощения ванадатов со сложными радикалами.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 6, Киев, «Наукова думка», 1972.
245. Платонов А. Н., Таращан А. Н., Поваренных А. С., Захарова Г. М. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. I. Спектры оптического поглощения природных ортованадатов.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 5, Киев, «Наукова думка», 1971.

246. *Платонов А. Н., Шаддун Т. Н., Полякова С. П., Добровольская М. Г.* О полиптинии природных сфалеритов и ее типоморфном значении.— Геология рудн. месторожд., 1969, т. 11, № 12.
247. *Платонов А. Н.* Экспериментальное и теоретическое исследование природы и типоморфного значения окраски минералов.— Автореф. докт. дис., М., 1973.
248. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
249. *Поваренных А. С.* Основные черты кристаллохимии минералов меди и серебра.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., «Наука», 1967.
250. *Поваренных О. С.* Про причини різного забарвлення малахіту і азуріту.— ДАН УРСР, сер. Б. 1969, № 4.
251. *Попов С. П.* О керченитах.— Изв. Геолкома, 1929, г. 48, № 10.
252. *Портнов А. М., Горбоец Б. С.* Люминесценция апатита из различных типов пород.— ДАН СССР, 1969, т. 184, № 1.
253. *Принсгейм П.* Флюоресценция и фосфоресценция. М. ИЛ., 1951.
254. *Проценко Е. Г., Сливко М. М.* Красная цинковая обманка Мангазейского месторождения.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
255. *Пурцеладзе И. М., Хитарцивили Л. С., Чиковани Р. И., Школьник А. Л.* Исследование оптических свойств трехокси молибдена MoO_3 .— Тр. Тбилисск. ун-та, 1960, № 86.
256. *Пишбрам К.* Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, М., 1959.
257. *Пьезокарварцевые пегматиты Воьлини.* Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
258. *Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . М., «Наука», 1968.
259. *Ракчев А. Д.* Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному $Cu - Zn$ оруденению в районе Южно-Кузнецкихинского месторождения на Среднем Урале.— Сов. геология, 1956, № 51.
260. *Рейтеров В. М., Корнеева Э. Н.* Об окрашивании кристаллов флюорита в процессе выращивания.— Оптика и спектроскопия, 1966, т. 21, № 5.
261. *Рекалова Г. И.* Некоторые оптические и фотоэлектрические свойства аурипигмента (As_2S_3).— Журн. теорет. физики, 1952, т. 22, вып. 1.
262. *Рибалка В. В.* Вплив власномішккового збудження на характеристики фотопровідності та інфрачервоного гасіння.— Укр. фіз. журн., 1966, т. 11, № 4.
263. *Риз А.* Химия кристаллов с дефектами. М., ИЛ, 1956.
264. *Рожкова К. В., Горбатов Г. А.* К вопросу о типоморфизме минералов.— В кн.: Физические методы исследования минералов и горных пород. М., «Наука», 1966.
265. *Рыскин А. И., Хилько Г. И., Максаков Б. И., Дубинский К. К.* Спектр поглощения иона Mn^{2+} в монокристаллах ZnS .— Оптика и спектроскопия, 1964, т. 16, № 2.
266. *Самойлович М. И.* Исследования спектров ЭПР молекулярных ионов-радикалов и оптического поглощения в радиационно-окрашенных кристаллах кальцита.— В кн.: Физика минералов, вып. 2, Изд-во Казанск. ун-та, 1970.
267. *Самойлович М. И.* Неорганические радикалы и окраска минералов.— В кн.: Физика минералов, вып. 3, Изд-во Казанск. ун-та, 1971.
268. *Самойлович М. И., Андрусенко Н. И.* Об одном парамагнитном центре в кальците.— Журн. структур. химии, 1967, т. 8, № 6.
269. *Самойлович М. И., Лушиков В. Г.* О природе желтой окраски кальцита.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 4.
270. *Самойлович М. И., Новожиллов А. И.* Электронный парамагнитный резонанс в облученном топазе.— Журн. структур. химии, 1965, № 6.
271. *Самойлович М. И., Новожиллов А. И., Барсанов Г. П.* Электронный парамагнитный резонанс в облученных кристаллах циркона с различными примесями.— Геохимия, 1968, № 4.
272. *Самойлович М. И., Новожиллов А. И., Бершов Л. В., Андрусенко Н. И.* ЭПР на радиационных центрах в целестине.— Радиохимия, 1968, т. 10, № 4.

273. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Центры окраски в кварце.— В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М., ВИНТИ, 1968.
274. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Особенности радиационных центров окраски и микрозоформизм в кристаллах.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 4.
275. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н.* О природе радиационной цитриновой окраски кварца.— Кристаллография, 1968, т. 13, № 4.
276. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н.* Особенности дымчатой окраски природных кристаллов кварца — мориона.— Кристаллография, 1970, т. 15, № 3.
277. *Самсонов Г. В., Оганесян В. Х.* Исследование природы химической связи полупроводниковых сульфидных фаз переходных металлов IV—VI групп Периодической системы.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск, «Наука и техника», 1966.
278. *Самсонова Н. С., Фекличев В. Г.* Гидденит из гранитных пегматитов Сибири.— Тр. ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 8.
279. *Сауков А. А.* Геохимия ртути.— Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1946, вып. 78, № 18.
280. *Сафин И. А., Пеньков И. Н.* Ядерный квадрупольный резонанс в стибните.— ДАН СССР, 1962, т. 147, № 2.
281. *Свешникова О. Л., Ракчеев А. Д.* К вопросу о составе и свойствах прустита и пираргирита.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1971, вып. 20.
282. *Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Грум-Гржимайло С. В.* Ионы Cr^{3+} в тригональном поле.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1970.
283. *Севченко А. Н., Володько Л. В., Умрейко Д. С., Комяк А. И.* Систематика спектров поглощения и электронных состояний в ураниловых соединениях.— Вест. Белорусск. ун-та, сер. 1, 1969, № 3.
284. *Сергеев В. М.* Природа и типоморфность дефектной окраски кальцита. Автореф. канд. дис. М., 1973.
285. *Скубенко А. Ф., Лаптий С. В.* Оптические свойства монокристаллов Sb_2S_3 .— Физика твердого тела, 1962, № 4, вып. 2.
286. *Сливко М. М.* Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР, Изд-во Львовск. ун-та, 1955.
287. *Смит Р.* Полупроводники. М., ИЛ, 1962.
288. *Соболев В. В.* Спектры отражения и поглощения кристаллов группы A^2B^6 .— Оптика и спектроскопия, 1965, т. 18, № 5.
289. *Соболев В. В.* Спектры отражения некоторых минералов.— В кн.: Исследования по полупроводникам, Кишинев, «Штиинца», 1968.
290. *Соболев В. В., Сырбу Н. Н., Шутов С. Д.* Энергетическая структура зон некоторых соединений групп II—V, V—VI и III—VI.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика, Минск, «Наука и техника», 1966.
291. *Соболев В. В., Сырбу Н. Н., Попов Ю. В.* Энергетическая структура зон халькогенидов германия, олова и свинца.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск, «Наука и техника», 1966.
292. *Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов.— Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
293. *Соболев В. С.* Зависимость свойств силикатов от их структуры.— Геохимия, 1956, № 6.
294. *Соболева М. В., Пудовкина И. А.* Минералы урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.
295. *Соколов А. В.* Оптические свойства металлов. М., Физматгиз, 1961.
296. *Сорокин Г. П., Папшев Ю. М., Оуш П. Т.* Фотопроводимость Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te .— Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 7.
297. *Сорокин Ю. П.* Некоторые дефекты кристаллической структуры аметиста.— В кн.: Геология и полезн. ископаемые Урала, Свердловск, 1971.
298. *Стишов С. М.* Об окраске минералов, связанной с дефектами их структуры.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 2.
299. *Таращан А. Н., Марфунин А. С.* О природе люминесценции апатитов.— Изв. АН СССР, сер. геол. 1969, № 3.
300. *Таращан А. Н., Серебрянников А. И., Платонов А. Н.* Особенности люмине-

- сценции ионов свинца в амазоните.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 7. Киев, «Наукова думка», 1973.
301. *Таращан А. Н., Платонов А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С.* О природе электронно-колебательных спектров люминесценции некоторых каркасных алюмосиликатов, содержащих серу.— ДАН УССР, сер. Б, 1970, № 3.
 302. *Файф У.* Введение в геохимию твердого тела. М., «Мир», 1967.
 303. *Фаянс К.* Деформация электронных оболочек и ее влияние на свойства солеобразных соединений.— Успехи физ. наук, 1925, т. 5, вып. 4—5.
 304. *Феофилов П. П.* Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита.— Оптика и спектроскопия, 1956, т. 1, вып. 8.
 305. *Феофилов П. П.* О природе зеленой окраски флюорита.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1959, ч. 85, вып. 5.
 306. *Ферсман А. Е.* Драгоценные и цветные камни СССР. Л., Изд. Рос. АН. 1925.
 307. *Ферсман А. Е.* Цвета минералов. М., Изд-во АН СССР, 1936.
 308. *Ферсман А. Е.* Исследования в области окраски минералов.— ДАН СССР, 1937, т. 17, № 4.
 309. *Ферсман А. Е.* Пегматиты, т. I. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940.
 310. *Ферсман А. Е.* Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1940.
 311. *Ферсман А. Е.* Очерки по истории камня, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.
 312. *Филипп Дж.* Оптические спектры твердых тел. М., «Мир», 1968.
 313. *Флоровская В. Н., Теплицкая Т. А., Зезин Р. Б., Овчинникова Л. И.* Об окраске и люминесценции гакманита.— ДАН СССР, 1965, т. 163, № 2.
 314. *Франк-Каменецкий В. А.* Структурный типоморфизм и современная минералогия.— Тр. докл. Юбил. сессии, посвященной 150-летию Всесоюз. мин. об-ва, Л., «Наука», 1967.
 315. *Халезова Е. Б.* О типоморфизме циркона из щелочных пород Вишневых и Ильменских гор.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
 316. *Харрисон У.* Теория твердого тела. М., «Мир», 1972.
 317. *Хасабов А. Г., Никифоров И. Я.* Зонная структура сегнетоэлектрика — полупроводника Sb_2S_3 .— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 1.
 318. *Хасанов Р. А., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М.* ЭПР дефектных сульфатных центров в ангидрите.— В кн.: Физика минералов. Изд-во Казанск. ун-та, 1972.
 319. *Худоба К. Ф.* О некоторых взаимоотношениях между причинами окраски аметиста, дымчатого кварца и цитрина с точки зрения современных научных познаний.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
 320. *Цинобер Л. И., Самойлович М. И.* Структурные дефекты в кристаллах как чувствительные индикаторы особенностей процесса минералообразования.— В кн.: Минералогия и минерал. кристаллограф. Свердловск, 1971.
 321. *Чесноков Б. В.* Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных Ti^{3+} .— ДАН СССР, 1959, т. 129, № 3.
 322. *Чесноков Б. В.* К вопросу о спектральном поглощении веществ, окрашенных трехвалентным титаном.— Изв. вузов, геология и разведка, 1959, № 7.
 323. *Ченцова Л. Г.* К вопросу о природе красящих центров дымчатого кварца.— Кристаллография, 1956, т. I, вып. 4.
 324. *Ченцова Л. Г., Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Колодиева С. В.* Исследование кварца с аметистовой окраской.— Кристаллография, 1966, т. 11, № 2.
 325. *Чирва Е. Ф.* Пироморфит.— В кн.: Минералогия Союза, сер. А, вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1935.
 326. *Чирва Е. Ф.* Ванадинит.— В кн.: Минералогия Союза, сер. А, вып. 7. М., Изд-во АН СССР, 1936.
 327. *Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
 328. *Чухров Ф. В.* Типоморфизм — важнейшая проблема современной минералогии.— В кн.: Типоморфизм минералов, М., «Наука», 1969.
 329. *Чухров Ф. В.* Некоторые вопросы типоморфизма минералов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.
 330. *Чухров Ф. В., Ермилова Л. П.* Новые данные о керченитах.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956.

331. *Шабынин Л. И.* Виридин из Южной Якутии.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1948, ч. 77, вып. 3.
332. *Шабынин Л. И., Перцев Н. Н.* Варвикит и серендибит из скарнов Южной Якутии.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1956, ч. 85, вып. 4.
333. *Шадлун Т. Н., Добровольская М. Г., Нестерова Ю. С., Арапова Г. А.* Особенности сфалеритов свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах (Восточное Забайкалье).— В кн.: Типоморфизм минералов, М., «Наука», 1969.
334. *Шадлун Т. Н., Добровольская М. Г., Лебедева С. И., Рябева Е. Г.* Типоморфные особенности сфалеритов из месторождений различных рудных формаций.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.
335. *Шафрановский И. И.* Цирконы Вишневых Гор.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1933, ч. 62, вып. 1.
336. *Щербакова М. Я., Гилинская Л. Г., Годовиков А. А.* Некоторые парамагнитные центры в структуре апатита.— Кристаллография, 1968, т. 13, № 2.
337. *Щербакова М. Я., Годовиков А. А., Гилинская Л. Г., Васильева З. В.* Исследование апатитов различного генезиса методом электронного парамагнитного резонанса.— В кн.: Исследование структурных особенностей минералов современными физико-хим. методами. Новосибирск, «Наука», 1970.
338. *Шмакин Б. М.* Типоморфизм и типохимизм минералов.— В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М., «Наука», 1971.
339. *Шокли В.* Электронная теория полупроводников. М., ИЛ, 1953.
340. *Штурм А. А.* Главные основания минералогии. Спб., 1835.
341. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., «Мир», 1970.
342. *Юдин Д. М.* Центры окраски в стеклах. Прикладная спектроскопия, ч. 10. М., «Наука», 1969.
343. *Юрк Ю. Ю., Ерьоменко Г. К., Захарова Г. М.* Оптичні спектри мінералів групи гелвініну.— ДАН УРСР, сер. Б., 1970, № 6.
344. *Юшкин Н. П.* Проблема типоморфизма минералов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1972, ч. 101, вып. 2.
345. *Юшкин Н. П.* Теория типоморфизма минералов и пути ее развития.— Материалы IV Комиссии республ. научн. конф. Сыктывкар, 1970.
346. *Юшко С. А.* Методы лабораторного исследования руд. М., «Недра», 1966.
347. *Юшко С. А., Юшко-Захарова Ю. Е., Лебедева С. И., Максимюк И. Е.* Диагностические свойства рудных минералов. М., «Недра», 1969.
348. *Ягвдик В. В.* Об окислении вивианита.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1952, № 6.
349. *Adams J. W.* The visible region absorption spectra of rare earth minerals.— Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 3—4.
350. *Agrawal M. D., Rao K. V.* Optical absorption and thermoluminescence of manganese-doped CaF₂ single crystals irradiated with X-rays.— Phys. status solidi, 1970, vol. 3, N 1.
351. *Allen G. C., Hush N. S.* Intervalence-transfer absorption. Part 1. Qualitative evidence for intervalence-transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state.— Progr. Inorgan. Chem., 1967, vol. 8.
352. *Amman E. O., Garborough J. H.* Optical parametric oscillation in proustite.— Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, N 6.
353. *Apple E. F.* ZnS phosphors with P, As, Sb coactivators.— J. Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, N 3.
354. *Apple E. F., Williams T. E.* Associated donor-acceptor luminescent centers in zinc sulphide phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, № 3.
355. *Arends J.* Color centers in additively colored CaF₂ and BaF₂.— Phys. status solidi, 1964, vol. 7, N 3.
356. *Arnold G. W.* Color centers in smoky quartz.— J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, № 3.
357. *Arsenev P. A., Medvedeva V. K.* Mn³⁺ ions properties in the lattice of rare earth aluminium garnets.— Kristall. und Techn., 1970, 5, N 2, K-25-K-27.
358. *Atkinson L., Day P.* Charge-transfer in mixed — valence solids. Part IV. Ele-

- ctronic spectra of hexachlorantimonates (III, V).— *J. Chem. Soc. A*, 1969, N 16.
359. ASTM, XRDC, 1965 (13—191).
360. *Baar C. A., Hodenberg R., Kühn R.* Gelbes lichtempfindliches Steinsalz von Esterhazy (Saskatchewan) und gelber, lichtempfindlicher Boracit von Lehrte (Neidorsachsen).— *Kali und Steinsalz*, 1971, Bd. 5, N 13.
361. *Bachman H. G., Barnes W. H.* The crystal structure of sodium-calcium variety of Metaheawettite.— *Canad. Miner.*, 1962, vol. 7, p. 2.
362. *Ballhausen C. J.* Studies of Absorption Spectra. II. Theory of Copper (II) Spectra.— *K. dansk. vied. Selsk., Mat.-fys. Medd.*, 1954, vol. 29, N 4.
363. *Ballhausen C. J., Gray H. B.*— *Inorg. Chem.*, 1962, vol. 1, N 1.
364. *Ballhausen C. J., Gray H. B.* Molecular Orbital Theory. Benjamin, New York, 1964.
365. *Ballhausen C. J., Liehr A. D.* Intensities in inorganic complexes. Part II. Tetrahedral Complexes.— *J. Mol. Spectrosc.*, 1958, vol. 2, N 2.
366. *Banks E., Greenblatt M., Holt S.* 80° K crystal spectrum of $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$.— *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 49, N 3.
367. *Barry T. J., McNamara P., Moore W.* Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 47, N 7.
368. *Barth T. F. W.* Crystallographic studies in the vivianite group.— *Amer. Miner.*, 1937, vol. 22.
369. *Bartholomew R. F., Fiscer R. E.* Copper (II) spectra in nitrate-containing glasses.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1970, vol. 53, N 3.
370. *Bartram R. H., Swenberg C. E., Fournier J. T.* Theory of Trapped-Hole Centers in Aluminum Oxide.— *Phys. Rev.*, 1965, vol. 139, N 3.
371. *Bates C., White W. B., Roy R.* The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{++} and Fe^{++} in tetrahedral fields.— *J. Inorg. C. Nucl. Chem.*, 1966, vol. 28.
372. *Bayley P. L.* X-rays colouration of kunzite and hiddenite.— *Phys. Rev.*, 1927, vol. 29, N 1.
373. *Bayley P. L.* The effect of X-rays in the infra-red absorption of kunzite and hiddenite.— *Phys. Rev.*, 1928, vol. 31, N 4.
374. *Bell P. M., Mao H. K.* Crystal-field determination of F^{3+} . Carnegie Inst. Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab., 1971—1972 Repr., Washington, 1972.
375. *Bell P. M., Mao H. K.* Crystal-field studies of lunar samples. Carnegie Inst. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., 1971—1972. Repr., Washington, 1972.
376. *Belford R. L., Calvin M., Belford G.* Bonding in Copper (II) helates: solvent effect in their visible absorption spectra.— *J. Chem. Phys.* 1957, vol. 26, N 5.
377. *Bedon H. D., Horner S. M., Tyree S. J.* A Molecular Orbital Treatment of the spectrum of Hexafluoratitanum (III) Anion.— *Inorg. Chem.*, 1964, vol. 3, N 5.
378. *Bergman L., Hönslér J.* Lichtelectrische Untersuchungen an Halbleitern.— *Zs. Phys.*, 1936, N 100.
379. *Berry L. G.* Recent advances in sulfide mineralogy.— *Amer. Miner.*, 1965, vol. 50, N 1—2.
380. *Bethe H.* Termaufspaltung in Kristallen.— *Ann. Phys., Lpg.* 1929, vol. 3, N 5.
381. *Bjerrum J., Ballhausen C. J., Jørgensen C. K.* Studies of absorption Spectra. I. Results of calculations of the spectra and configuration of copper (II).— *Acta Chem. Scand.*, 1954, vol. 8, N 7.
382. *Bill H.* Investigation on colour centers in alkaline earth fluoride.— *Helv. phys. acta*, 1969, vol. 42, N 5.
383. *Bill H., Sierro J., Lacroix R.* Origin of coloration in some fluorites.— *Amer. Miner.*, 1967, vol. 52, N 7—8.
384. *Binnenberg H., Weil J.* EPR studies of $\text{Tl}^{3+}\text{-H}^+$ centers in X-irradiated α -quartz.— *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 56, N 5.
385. *Bither T. A., Bouchard R. J., Gloud W. H., Donohue P. C., Siemons W. J.* Transition metal dichalcogenides. High pressure synthesis and correlation of properties.— *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7.
386. *Bishop D. M., Randic M., Morton J. R.* Electronic structure of sulphate, thio-sulphate and related ions.— *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, N 6.

387. *Borgström L. H.* Hackmanit ett nytt mineral in sodalitgruppen.— Geol. För., Stockholm, 1901, N 23.
388. *Bradley J. E. S., Bradley O.* Observations on the colouring of pine and green tourmaline.— Miner. Mag., 1953, vol. 30, N 220.
389. *Brahms S., Nikitine S., Dahl J. P.* On the band structure and the absorption spectrum of Cu_2O .— Phys. Letters, 1966, vol. 22, N 1.
390. *Brilluin L.* Wave propagation in periodic structure. New York, 1946.
391. *Broek J., van der.* Optical absorption of red lead monoxide.— Philips Res. Repts., 1967, vol. 22, N 1.
392. *Burns R. G.* Electronic spectra of silicate minerals: applications of crystal field theory to aspects of geochemistry. Ph. D. Diss, Univ. Calif, Berkley, 1965.
393. *Burns R. G.* Origin of optical pleochroism in orthopyroxenes.— Miner., Mag., 1966, vol. 35.
394. *Burns R. G.* Optical absorption in silicates. In Runcorn, SK, ed. The application of modern physics to the earth and planetary interior.— J. Wiley and Sons, New York, 1968.
395. *Burns R. G.* Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge University Press, 1970.
396. *Burns R. G., Clark M. S., Stone A. J.* Vibronic polarization in the electronic spectra of gillespite — a mineral containing iron (II) in square planar coordination.— Inorg. Chem., 1966, vol. 5.
397. *Burns R. G., Fyfe W. S.* Crystal field theory and the geochemistry of transition elements. In Abelson, P. H. eg., Researches in Geochemistry 2.— J. Willey and Son., New York, 1967.
398. *Burns R. G., Strens R. G. J.* Structural interpretation of the polarized absorption spectra of Al-Fe, Mn-Cr epidotes.— Miner. Mag., 1967, vol. 36, N 278.
399. *Burns R. G., Vaughan D. J.* Interpretation of the reflectivity behaviour of ore minerals.— Amer. Miner., 1970, vol. 55, N 9—10.
400. *Burr K. F., Strange A. E. I., King R. G., Penhale L. G.* Charge compensated O^{2-} in CaF_2 : Y.— Phys. Letters, 1967, A 24, N 1.
401. *Byström A. M., Wilhelmi K. A., Brotzen O.*— Acta Chem. Scand., 1950, vol. 4.
402. *Calas G., Curien H., Farge Y., Maury R.* Cinétique de guérison des centres colorés de la fluorite jaune de Valzergues (Aveyron). Principe d'un thermomètre géologique.— C. r. Acad. Sci., 1972, D 274, N 6.
403. *Campbell J. A.* Spectral evidence for interionic forces in crystals — chromates and dichromates.— Spectrochimica Acta, 1965, vol. 21, N 7.
404. *Cardona M.* Fundamental Reflectivity and Band Structure of ZnTe, CdTe and HgTe.— Phys. Rev., 1963, vol. 131, N 1.
405. *Cardona M., Greenway D. L.* Optical properties and band structure of group IV-VI and group V materials.— Phys. Rev., 1964, vol. 133, N 6.
406. *Cardona M., Harbeke G.* Optical properties and band structure of wurtzite type crystals and rutile.— Phys. Rev., 1965, vol. 137, N 5.
407. *Carrington A., Ingram D. J. E., Lott K. A. K., Schonland D. S., Symons M. C. R.* Electron resonance studies of transition metal oxyions. I. Experimental results for the manganate, hypomanganate, and ferrate ions.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1960, vol. 254.
408. *Carrington A., Schouband D., Symons M. C. R.* Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure.— J. Chem. Soc., 1957, N 2.
409. *Carrington A., Symons M. C. R.* Structure and reactivity of oxyanions of transition metals. Part I. The manganese oxyanions.— J. Chem. Soc., 1956, N 6.
410. *Carrington A., Symons M. C. R.* Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IX. Electronic Structure.— J. Chem. Soc., 1960, N 2.
411. *Cesbron F., Vachey H.* La lenoblite, nouvel oxyde hydrate de vanadium (IV).— Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1970, vol. 93, N 2.
412. *Christ C. L., Clark T. R.* Crystal structure of murchisonite.— Amer. Minerl., 1955, vol. 40, N. 9—10.
413. *Chudoba K. F.* Zur allochromatischen Färbung von Mineralien durch Chrom.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. 1957, Bd 91, N 1—3.

414. *Claffy E. W.* Composition, terbescence and luminescence of spodumene minerals.— *Amer. Miner.*, 1953, vol. 38, N 11—12.
415. *Clark M. G., Burns R. G.* Electronic spectra of Cu^{2+} and Fe^{2+} square planar coordinated by oxygen in $\text{BaX Si}_4\text{O}_{10}$.— *J. Chem. Soc.*, 1967, N 5.
416. *Clark S. P.* Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared.— *Amer. Miner.*, 1957, vol. 42, N 1—2.
417. *Clogston A. M.* Interaction of magnetic crystals with radiation in the range $10^8 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$.— *J. Appl. Phys.*, 1960, vol. 31, N 5.
418. *Cockbain A. G.* Lead apatite solid-solution series.— *Mineral. Mag.*, 1968, vol. 36, N 2834.
419. *Cohen A. J.* Color centers in smoky quartz.— *J. Chem. Phys.*, 1955, vol. 23, N 4.
420. *Cohen A. J., Hassan F.* Ferrous and ferric ions in synthetic α -quartz and natural amethyst.— *Amer. Miner.*, 1974, vol. 59, N 7—8.
421. *Companion A. L.* The optical energy gap of scandium oxide.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, vol. 25, N 3.
422. *Companion A. L., Wyatt R. E.* The diffuse reflectance spectra of some titanium oxides.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, vol. 24, N 8.
423. *Cotton F. A.* Ligand field theory.— *Journ. Chem. Educ.*, 1964, vol. 41.
424. *Dake H. C.* Rare smoky beryl.— *Mineralogist*, 1954, vol. 22, N 2.
425. *Damour M. A.* Note sur l'Erythrozincoite.— *Bull. Soc. Mineral. France*, 1880, vol. 3.
426. *Day P., Hall J. D.* Charge transfer in mixed-valence solids. Part VI. Spectra and semiconductivity of mixed crystal of hexachlorolumbates (II, IV) and hexachloroindates (III).— *J. Chem. Soc., A*, 1970, N 16.
427. *Deb S. K.* Physical properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide.— *Proc. Roy. Soc.*, 1968, A 304, N 1477.
428. *Dennen W. H., Puckett A. M.* On the chemistry and color of rose quartz.— *Miner. Rec.*, 1971, vol. 2, N 5.
429. *Dennen W. H., Puckett A. M.* On the chemistry and colour of amethyst.— *Canad. Miner.*, 1972, vol. 11, p. 2.
430. *Des Cloizeau M.* Note sur les propriétés optiques de l'erythrozincoite, de la raimondite et de la copiapite.— *Bull. Soc. Mineral. France*, 1881, vol. 4, N 1—8.
431. *Dana J. D., Dana E. S.* System of Mineralogy, I, ed. 7, by C. Palache, H. Berman, C. Frondel, New York, 1944.
432. *Dickinson A. C., Moore W. J.* Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz.— *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, N 2.
433. *Diaz J., Farach H. A., Poole Ch. P.* An electron spin resonance and optical study of turquoise.— *Amer. Miner.* 1971, vol. 56, N 5—6.
434. *Dieke G. H., Duncan A. B. F.* Spectroscopic Properties of Uranium Compounds. New York, 1949.
435. *Dionne G. T.* Calculation of Crystal-Field Energy Levels of the Ti^{3+} Ion in $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.— *Phys. Rev.*, 1965, vol. 137, N 3A.
436. *Doelter C.* Das Radium und die Farben. Dresden, 1910.
437. *Doelter C.* Die Farben der Mineralien insbesondere der Edelsteine. Braunschweig, 1915.
438. *Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G.* Crystal Field Theory. Harper and Row, New York, 1965.
439. *Duffy J. A., Macdonald W. J. D.* Charge transfer absorption spectra of metal ions in sulphate.— *Phys. and Chem. Glasses.*, 1970, vol. 11, N 1.
440. *Edwards R. J., Paul A., Douglas R. W.* Spectroscopy and oxidation-reduction of iron in $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses.— *Phys. Chem. Glasses*, 1972, vol. 13, N 5.
441. *Farrell E. F., Newnham R. E.* Crystal field spectra of chrysoberyl, alexandrite, peridot and sinhalite.— *Amer. Miner.*, 1965, vol. 50, N 11—12.
442. *Farrell E. F., Newnham R. E.* Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite.— *Amer. Miner.*, 1967, vol. 52, N 3—4.
443. *Fair H. D., Ewing R. D., Williams F. E.* Electron paramagnetic resonance of

- photoexcited donor-acceptor pairs in zinc-sulphide crystals.— *Phys. Rev. Lett.*, 1965, vol. 15, N 8.
444. *Faye G. H.* The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates.— *Canad. Miner.*, 1968, vol. 9, N 3.
446. *Faye G. H.* The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe^{3+} in orthoclase.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, N 1.
447. *Faye G. H., Harris D. C.* On the origin of colour and pleochroism in andalusite from Brasil.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, p. 1.
448. *Faye G. H., Hogarth D. D.* On the origin of «reverse pleochroism» of a phlogopite.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, p. 1.
449. *Faye G. H., Manning P. G., Nickel E. H.* The polarized optical absorption spectra of tourmaline, cordierite, chloritoid and vivianite: ferrous-ferric electronic interaction as a source of pleochroism.— *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, N 7-8.
450. *Faye G. H., Nickel E. H.* The origin of pleochroism in erythrite.— *Canad. Miner.*, 1968, vol. 9, p. 4.
451. *Faye G. H., Nickel E. H.* On the origin of colour and pleochroism of kyanite.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, p. 1.
452. *Faye G. H., Nickel E. H.* The effect of charge-transfer processes on the colour and pleochroism of amphiboles.— *Canad. Miner.*, 1970, vol. 10, p. 4.
453. *Faye G. H., Nickel E. H.* On the pleochroism of vanadium-bearing zoisite from Tanzania.— *Canad. Miner.*, 1971, vol. 10, p. 5.
454. *Faye G. H., Manning P. G., Gosselin J. R., Trambly R. J.* The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge-transfer processes.— *Canad. Miner.*, 1974, vol. 12, p. 2.
455. *Feichtner J. D., Johannes R., Roland G. W.* Growth and optical properties of single crystal pyrrargyrite (Ag_3SbS_3).— *Appl. Opt.*, 1970, vol. 9, N 7.
456. *Feltham P., Andrews J.* Colour centres in alkaline earth fluorides.— *Phys. status solidi*, 1965, vol. 10, N 1.
457. *Ferguson J., Fielding P. E.* The origins of the colours of yellow, green and blue sapphires.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 10, N 3.
458. *Ferguson J., Fielding P. E.* The origins of the colour of natural yellow, blue and green sapphires.— *Austral. J. Chem.*, 1972, vol. 25, N 7.
459. *Ferguson J., Guggenheim H. J.* Electron-transfer states of pairs on unlike transition-metal ions in pervoskite fluorides.— *Phys. Rev., B. Solid State*, 1970, vol. 11, N 11.
460. *Ferguson J., Wood D. L., Knox K.* Crystal — field spectra of d^3 , d^7 ions. II, KCoF_3 , CoCl_2 , CoBr_2 and CaWO_4 .— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 39, N 2.
461. *Ferguson J., Wood D. L., Van Uitert L. G.* Crystal field spectra of d^3 , d^7 ions. V. Tetrahedral Co^{2+} in ZnAl_2O_4 spinel.— *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, N 7.
462. *Fischer E., Kleber W., Sommer J.* — *Chemie der Erde*, 1958, Bd 19.
463. *Ford R. A., Kauer E., Rabenau A., Brown D. A.* The electronic states of octahedral and tetrahedral Mn^{2+} in α - and β -manganian sulphide.— *Berichte Bunsengesellschaft, Phys. Chem.*, 1963, Bd 67, N 5.
464. *Fortin E., Wiechman F. L.* Photoconductivity in Ag_2O .— *Phys. Stat. Sol.*, 1964, vol. 5, N 3.
465. *Freund H.* (ed) *Applied Ore Microscopy. Theory and Technique.* Mac-Millan, New York, 1966.
466. *Frova A., Boddy P.* — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 153, N 3.
467. *Frova A., Boddy B. J., Chen G. S.* — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 157, N 4.
468. *Frueh A. J.* The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy.— *Amer. Miner.*, 1959, vol. 44, N 9—10.
469. *Gardner D. M., Franekel G. K.* Paramagnetic resonance of ultramarine.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77.
470. *Geserich H. P., Suppanz W.* Optical effects of free carriers in thin α - Ag_2S films.— *Phys. stat. solidi*, 1969, vol. 35, N 1.
471. *Görlich P., Karras H., Lehmann R.* Über die Verfärbung künstlicher CaF_2 Kristalle Reinheit.— *Phys. status solidi*, 1963, vol. 3, N 1.
472. *Görlich P., Karras H., Lüdke W., Mothes H., Reimann R.* Coloration of yttrium-

- doped CaF_2 and SnF_2 crystals by X-ray irradiation.— *Phys. status solidi*, 1963, vol. 3, N 3.
473. *Gourary B. S., Adrian E. J.*— *Solid State Phys.*, 1960, vol. 10, N 1.
474. *Gray J. M., Millman A. R.* Reflection characteristics of ore minerals.— *Econ. Geol.*, 1962, vol. 57, N 3.
475. *Grisafe D. A., Hummel F. A.* Pentavalent Ion Substitution in the Apatite Structure. Part B. Color.— *J. Solid State Chem.*, 1970, vol. 2, N 2.
476. *Grisafe D. A., Hummel F. A.* Crystal chemistry and color in apatites containing cobalt, nickel and rare-earth ions.— *Amer. Miner.*, 1970, vol. 55, N 7—8.
477. *Groth P.*— *Miner. Samml.*, 1878, N 25.
478. *Gumlich H. E., Schulz H. J.* Optical transitions in ZnS type crystals containing cobalt.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, vol. 27, N 1.
479. *Hanic F.* The crystal structure of metazeunerite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.— *Chapsovic fisichn.*, 1960, vol. 10, p. 3.
480. *Hintze C.* Handbuch der Mineralogie. Bd 1, H. 1, Leipzig, 1904.
481. *Hodgson W. G., Brinen J. S., Williams E. F.* Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites.— *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, N 10.
482. *Hoffman R.* Das Ultramarin. Braunschweig, 1902.
483. *Hofmann U., Herzenstiel E., Schönemann E., Schwarz K. H.* Ultramarin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, Bd 367.
484. *Holden E. F.* The cause of color in smoky quartz and amethyst.— *Amer. Miner.*, 1925, vol. 10.
485. *Holovey M. I., Olexeyuk I. D., Gurzan M. I., Res I. S., Panyko V. V., Voroshilov Yu. V., Rigan M. Yu., Ganeyev I. G., Bogdanova A. V.* Preparation and some properties of synthetic proustite single crystals.— *Krist. und Techn.*, 1971, vol. 6, N 5.
486. *Hordvik A., Schlossberg H. R., Stickely C. M.* Spontaneous paramagnetic scattering of light in proustite.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, vol. 18, N 10.
487. *Hurlbut C. S.* The wurtzite-greenockite series.— *Amer. Miner.*, 1957, vol. 42, N 3—4.
488. *Hurlbut C. S.* Gem zoisite from Tanzania.— *Amer. Miner.*, 1969, vol. 54.
489. *Hush N. S.* Intervalence-transfer absorption. Part 2. Theoretical consideration and spectroscopic data.— *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, vol. 8.
490. *Hutton D. R.* Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in amethyst and citrine quartz.— *Phys. Letters*, 1964, vol. 12, N 4.
491. *Hutton D. R.* Paramagnetic resonance of VO^{2+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} in zoisite.— *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 1971, vol. 4, N 10.
492. *Jaeger F. M.* Constitution and structure of ultramarine.— *Trans. Faraday Soc.*, 1929, vol. 25.
493. *Jaffe P. M., Banks E.* Iron activated ZnS phosphors.— *J. Electrochim. Soc.*, 1964, vol. 111, N 1.
494. *Jahn H. A., Teller E.* Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states.— *Proc. Royal. Soc. (London)*, A 161, 1937.
495. *Jenks W. F.* Pegmatites at Collins Hill, Portland Country.— *Amer. J. Sci.*, 1935, vol. 30, N 2.
496. *Johnson P. D., Prener J. S., Kingsley J. D.* Apatite: origin of blue color.— *Science*, 1963, vol. 141, N 3586.
497. *Jones G. D.* Jahn-Teller splittings in the optical absorption spectra of divalent iron compounds.— *Phys. Rev.*, 1967, vol. 155, N 2.
498. *Jones H.* Theory of Brillouin zones and electronic state in crystals. New York, 1960.
499. *Jorgensen C. K.* Comparative ligand field studies of vanadium (IV), titanium (III), molybdenum (V) and other systems with one d-electron.— *Acta Chem. Scand.*, 1957, vol. 11.
500. *Jorgensen C. K.* Comparative crystals field studies II. Nickel (II) and copper (II) complexes with polydentate ligands and behaviour of the residual places for coordination.— *Acta Chem. Scand.*, 1957, vol. 10, N 6.
501. *Jorgensen C. K.* Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Perg. Press, Oxford, 1962.
502. *Jorgensen C. K.* The nepheloauxetic series.— *Progr. Inorg. Chem.*, 1962, vol. 4.

503. *Joshi Jagdish Ch.* Crystalline field perturbation of uranyl ion.— Proc. Internat. Conf. Spectroscop., Bombay, 1967, vol. 1, s. 1.
504. *Ilse F. E., Hartmann H.* Das Termsystem eines Ions mit zwei d-Auselectronen in einem Feld Oktaedrischer simmetrie.— Z. Naturforsch., 1951, 6A, H. 12.
505. *Ilse F. E., Hartmann H.* Termsysteme elektrostatischer komplexionen der Übergangsmetalle mit einem d-Electron.— Z. Phys. Chem., 1951, Bd 197, H. 5—6.
506. *Kahn A. H., Levendecker A. J.* Electronic Energy Bands in Strontium Titanate.— Phys. Rev., 1964, vol. 135, N 5A.
507. *Kamikawa T., Kazumata Y., Kikuchi A., Osawa K.* The F-center in calcium fluoride.— Phys. Letters, 1966, vol. 21, N 2.
508. *Kamikawa T., Ozawa K.* Induced color centers in CaF_2 crystals irradiated with neutrons at liquid nitrogen temperature.— J. Phys. Soc. Japan, 1968, vol. 24, N 1.
509. *Kasai P. H.* Electron spin resonance. Studies of γ - and X-Ray-irradiated zeolites.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 9.
510. *Kazuko K.* Optical studies on electrochromically colored CaF_2 crystals.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, vol. 21, N 6.
511. *Keester K. L., White W. B.* Crystal-field spectra and chemical bonding in manganese minerals.— Papers and proceedings of the V-th general meeting of I. M. A., Min. Soc. London, 1968.
512. *Kenny N., Kannewurf C. R., Whitmore D. H.* Optical absorption coefficients of vanadium pentoxide single crystals.— J. Phys. Chem. Solids., 1966, vol. 27, N 8.
513. *Kessler R. R., Daneschfar P.* Optische Eigenschaften von natürlichen und künstlichen Bleichromateinkristallen.— Z. Naturforsch., 1968, Bd 23a, N 12.
514. *Kingsley J. D., Prener J. S., Segall B.* Spectroscopy of MnO_4^{3-} in calcium halophosphates.— Phys. Rev., 1965, vol. 137, N 1A.
515. *Kip A. K., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M.*— Phys. Rev. 1953, vol. 91, N 3.
516. *Kirk R. D.* The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite.— Amer. Miner., 1955, vol. 40, N 1—2.
517. *Kocman V., Rucklidge J.* The crystal structure of a titaniferous clinohumite.— Canad. Miner., 1973, vol. 12, p. 1.
518. *Kolbe E.* Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen.— Neues Jahrb. Miner., 1935, Bd 69, Abt. A, H. 2.
519. *Kolber W. F., Smakula A.* Anisotropy of color centers in calcite.— Phys. Rev., 1962, vol. 124.
520. *Kraatz-Koschlau K., Wöhler L.* Die natürlichen Färbungen der Mineralen.— Tschermak Min. Mitt., 1899, Bd 18.
521. *Kunz K.* Photoelektrische Eigenschaften von Antimontrisulfidschichten.— Ann. d. Phys., 1958, N 1.
522. *Lacroix A.*— Min. France, 1897, N 2.
523. *Lawrence L. J.* Multiple solid solution on sulphides in sphalerites.— Nature (Engl.), 1963, vol. 197, N 4863.
524. *Lawson K. E.* Optical studies of electronic transitions in hexa- and tetracoordinated Mn^{2+} crystals.— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, N 9.
525. *Leciejewicz T.* A neutron crystallographic investigation of lead molybdenum oxide, PbMoO_4 .— Zeit. Krist., 1965, Bd 121, N 2—4.
526. *Lee O. J.* A new property of matter: reversible photosensitivity in hackmanite from Bancroft, Ontario.— Amer. Miner., 1936, vol. 21.
527. *Lehmann G.* Zur Farbe von Rosen Quarz.— N. Jahrb. Miner., Monatsh, 1969, N 5.
528. *Lehmann G.* Ligand field and charge transfer spectra of Fe (III) — O complexes.— Z. Phys. Chem. (BRD), 1970, Bd 72, N 4—6.
529. *Lehmann G.* Yellow color centers in natural and synthetic quartz.— Phys. Kondens. Mater., 1971, vol. 13, N 4.
530. *Lehmann G., Harder H.* Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum.— Amer. Miner., 1970, vol. 55, N 1—2.
531. *Lehmann G., Moore W. J.* Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz.— J. Chem. Phys., 1966, vol. 44.

532. *Leroux P.* Absorption and pleochroism of tourmaline.— *Ann. Phys.*, 1945, vol. 20.
533. *Lever A. B. P., Ogden D.* Haloacetate complexes of cobalt (II), nickel (II) and copper (II), and the question of band assignments in the electronic spectra of six-coordinated cobalt (II) complexes.— *J. Chem. Soc., A.*, 1967.
534. *Liehr A. D., Ballhausen C. J.* Complete theory of Ni (II) and V (II) in cubic crystalline fields.— *Ann. Phys.*, 1959, vol. 6, N 1.
535. *Lietz J.* The colouration of zircon by radiation.— *Zeit. Kristallogr.*, 1937, Bd 97, N 2.
536. *Lin P. J., Kleinman L.* Energy bands of PbTe, PbSe and PbS. *Phys. Rev.* vol. 162, N 2, 1966.
537. *Lind E. L., Bube R. H.* Photoconductivity in cubic cadmium sulphide.— *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, N 10.
538. *Litter J. G. F., Williams R. J. P.* Electrical and optical properties of crocidolite and some other iron compounds.— *J. Chem. Soc.*, 1965, N 12.
539. *Lozykowski H., Wilson R. G., Holuj F.* ERP study of the hole centers in phenacite.— *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, N 6.
540. *Louat A., Gaume-Mahn F.* Spectres d'excitation comparés de quelques composés oxygénés activés par l'ion Mn^{4+} .— *C. R. Acad. Sci.*, 1967, vol. 265, N 21.
541. *Low W.* Paramagnetic and optical spectra of divalent nickel in cubic crystalline fields.— *Phys. Rev.*, 1958, vol. 109, N 2.
542. *Low W.* Paramagnetic and optical spectra of divalent cobalt in cubic crystalline fields.— *Phys. Rev.*, 1958, vol. 109, N 1.
543. *Low W., Dvir M.* Paramagnetic resonance and optical spectrum of Fe in beryl.— *Phys. Rev.*, 1960, vol. 119.
544. *Manca P., Raca F.* Thermal dependence of the absorption band edge in zincblende-type cadmium sulphide obtained in pressure experiments.— *Nature (Engl.)*, 1963, vol. 200, N 4909.
545. *Mangalam M. J., Nagaraja R. K., Rangarajan N., Suryanarayana C. V.* Preparation and characteristics of photoconductivity of silver sulphide layers.— *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1969, vol. 7, N 9.
546. *Manning P. G.* The optical absorption spectra of the garnets almandine, pyrope and spessartine and some structural interpretation of mineralogical significance.— *Canad. Miner.*, 1967, vol. 9.
547. *Manning P. G.* The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E (G) transition in octahedrally bonded Fe^{3+} .— *Canad. Journ. Earth. Sci.*, 1967, vol. 4.
548. *Manning P. G.* Optical absorption spectra of octahedrally bonded Fe^{3+} in vesuvianite.— *Canad. Journ. Earth. Sci.*, 1968, vol. 5.
549. *Manning P. G.* On the origin of colour and pleochroism of astrophyllite and brown clintonite.— *Canad. Miner.*, 1968, vol. 9.
550. *Manning P. G.* Absorption spectra of the manganese-bearing chain silicates pyroxamangite, rhodonite, bustamite and serandite.— *Canad. Miner.*, 1968, vol. 9, p. 3.
551. *Manning P. G.* Optical absorption spectra of grossular, andradite and uva-rovite.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 9, p. 5.
552. *Manning P. G.* An optical absorption studies of the origin of colour and pleochroism in pink and brown tourmalines.— *Canad. Miner.*, 1968, p. 9, N 5.
553. *Manning P. G.* Optical absorption spectra of chromiumbearing tourmaline and buergerite.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, p. 1.
554. *Manning P. G.* Racah parameters and their relationship to lengths and covalencies of Mn^{2+} and Fe^{3+} -oxygen bonds in silicates.— *Canad. Miner.*, 1970, vol. 10, N 4.
555. *Manning P. G.* Optical absorption spectra of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets.— *Canad. Miner.*, 1972, vol. 11, N 4.
556. *Manning P. G.* Effect of second-nearest-neighbour interaction on Mn^{3+} absorption in pink and black tourmalines.— *Canad. Miner.*, 1973, vol. 11, p. 5.
557. *Manning P. G., Harris D. C.* Optical-absorption and electron-microprobe studies of some high-Ti andradites.— *Canad. Miner.*, 1970, vol. 10, p. 2.

558. *Manning P. G., Nickel E. H.* A spectral study of the origin of colour and a pleochroism of a titanite from Kaiserstuhl and of a riebeckite from St. Peter's Dome, Colorado.— *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, p. 1.
559. *Marjunin A. S., Bershov L. W., Martirosjan V. O., Speransky A. V.* The Yttrium Stabilised Electron-Hole Centres in Anhydrite.— *Phys. Status solidi (b)*, 1971, vol. 44.
560. *Markham J.* F-Centers in Alkali Halides.— *Acad. Press*, 1966, N 4.
561. *Martinet J., Martinet A.* Pleochroism and structure of natural silicates.— *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, vol. 19.
562. *Marshall R., Mitra S. S.* Optical properties of cuprous sulphide.— *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, N 12.
563. *Marshall S. A., McMillan J. A., Serway P. A.* Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{2-} molecule-ion in single crystals calcite.— *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 12.
564. *Marshall S. A., Reinberg A. R., Serway R. A., Hadyes J. A.* Electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^{2-} molecule ions in single crystal calcite.— *J. Molec. Phys.*, 1964, vol. 8, N 1.
565. *Matsunaga Y.* Electron spin resonance absorption of boro-ultramarine.— *Canad. J. Chemistry*, 1960, vol. 38, N 2.
566. *McCarthy G. R.* Colors produced by iron in minerals.— *Amer. J. Sci.*, 1926, vol. 12, N 1.
567. *McClure D. C.* Optical spectra of transition-metal ions in corundum.— *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 36, N 10.
568. *McClure D. S.* Electronic spectra of molecules and ions in crystals. Part II. Spectra of ions in crystals.— *Solid State Phys.*, 1959, vol. 9.
569. *McGlynn S. P., Smith J. K.* The electronic structure, spectra and magnetic properties of actinyl bond. I. The uranyl ion.— *J. Molec. Spectr.*, 1961, vol. 6, N 1.
570. *McGlynn S. R., Smith J. K., Neely W. S.* Electronic structure, spectra and magnetic properties of oxocations. III. Ligation effect on the infrared spectrum of the uranyl ion.— *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, N 1.
571. *McLaughlan S. D., Marshall D. J.* Paramagnetic resonance of sulphur radicals in synthetic sodalites.— *J. Phys. Chem.*, 1970, vol. 74, N 6.
572. *Meehan J., Salomon R. E.* Crystal field studies on vanadium and chromium in zirconium oxide.— *J. Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, N 11.
573. *Medved D. B.* The optical properties of natural and synthetic hackmanite.— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21.
574. *Medved D. B.* Hackmanite and its tenebrescent properties.— *Amer. Miner.*, 1954, vol. 39, N 7—8.
575. *Meyer St.* The effect of Becquerel rays on kunzite. *Phys. Z.*, 1909, vol. 10.
576. *Mita Y.* Emission centers in indium-activated zinc sulphide crystals.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, vol. 18, N 12.
577. *Mita Y.* The long-wavelength emission of zinc sulphide activated with lead and tin.— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 3, N 6.
578. *Mollwo E.* The absorption spectrum of photochemically coloured alkali halide crystals.— *Nachr. Gas. Wiss. Göttingen*, 1931, N 1.
579. *Moore C. E.* Atomic Energy Levels.— *Nat. Bur. Stand. Circular*, N 467, 1960, vol. 1, N 11.
580. *Moore R. R., White W. B.* Intervalence electron transfer effects in the spectra of the melanite garnets.— *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, N 5—6.
581. *Mori H., Ito T.* The structure of vivianite and symplectite.— *Acta Cryst.*, 1950, vol. 3, N 1.
582. *Morton J. R.* Electron resonance spectrum of S_2^- in S-doped potassium bromide.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, N 9.
583. *Morton J. R.* Colloque Ampere XV. N-Holland (Amsterdam), 1969.
584. *Mott N. F., Jones H.* The theory of the properties of metals and alloys. Oxford, 1936.
585. *Mozgova N. N., Borodaeu Yu. S., Rakcheev A. D., Borishanskaya S. S.* On the diagnostics of lead sulphantimonides.— *Appl. Earth Sci.*, 1969, vol. 78, B — 57.

586. *Mukherjee B.* Colour of beryl.— *Nature*, Lond., 1951, vol. 167.
587. *Mulliken R. S.* Electronic structures of polyatomic molecules and valence. Electronic states. quantum theory of the double bond.— *Phys. Rev.*, 1933, vol. 43, N 3.
588. *Mücke A.* Scheibeit, ein neues Chromatmineral.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1970, N 6.
589. *Nassau K., Wood D. L.* An examination of red beryl from Utah.— *Amer. Miner.*, 1968, vol. 54, N 5—6.
590. *Narita S., Sugiyama S.* Some optical properties of zinc sulphide crystals.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, vol. 20, N 1.
591. *Negoiu D.* Spectrul de absorbtie al hexafluorotitanatului de amoniu $(\text{NH}_4)_3 \text{TiF}_6$ in teoria cimpului liganzitor.— *Studii si Cexetary de Chimie*, 1963, vol. 11, N 1.
592. *Neuhaus A.* Über die Jonenfarben der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbungen.— *Zeit. für Kristallograph.*, 1960, Bd 113.
593. *Newnham R. E., Santoro R. P.* Magnetic and optical properties of diopase.— *Phys. Stat. Sol.*, 1967, vol. 19, K-87.
594. *Nowacki W.* Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze.— *Schweiz. Mineralogische und Petrograph. Mitt.*, 1969, Bd 49, H. 1.
595. *O'Connor J. R., Chen J. H.* Color centers in alkaline earth fluorides.— *Phys. Rev.*, 1963, vol. 130, N 5.
596. *Ottmer R.* On the absorption spectra of photoelectric conducting alkali halides.— *Z. Phys.*, 1928, vol. 46.
597. *O'Connor J. R., Chen J. H.* Optical spectra of several d^1 -electron systems.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, vol. 24, N 11.
598. *Oftedal J.* Heating experiments of amasonite.— *Miner. Mag.*, 1957, vol. 31, N 236.
599. *Orgel L. E.* The effect of crystal fields on the properties of transition metal ions.— *Journ. Chem. Soc.*, 1952, N 10.
600. *Papike J. J., Clark J. R.* The crystal structure and cation distribution of glaucophane.— *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, N 9-10.
601. *Pappalardo R.* Absorption spectra of Cu^{2+} in different crystal coordination.— *J. Molec. Spectrosc.*, 1961, vol. 6.
602. *Paul A., Douglas R. W.* Ultraviolet absorption of chromium (VI) in some binary and ternary alkali and alkaline earth oxide glasses.— *Phys. and Chem. Glasses.*, 1968, vol. 9, N 1.
603. *Paul A., Rusin J. M.* Ultraviolet absorption of pentavalent vanadium in binary alkali borate glasses.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, vol. 52, N 12.
604. *Piña de Rubies S., Lopes de Azcona J. M.* Analisis espectral de la blenda por concentracion. *An. Soc. Espan. Jis. quim.*, N 1, 1936.
605. *Piller H.* Colour measurements in ore-microscopy.— *Mineralium Deposita*, 1966, vol. 1.
606. *Piper W. W., Kravitz L. C., Swank R. K.* Axially symmetric paramagnetic color centers in fluorapatite.— *Phys. Rev.*, 1965, vol. 138, N 6A.
607. *Poole C. P.* The optical spectra and colour of chromium containing solids.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, vol. 25.
608. *Povarennykh A. S., Platonov A. N., Belichenko V. P.* On the colour of ussingite from the Ilimaussaq (South Greenland) and Lovozero (Kola peninsula) alkaline intrusions.— *Bull. Geol. Soc. Danmark*, 1970, vol. 20.
609. *Prener J. S., Williams F. E.* Self-activated and self-coactivation in zinc sulfide phosphors.— *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 25, N 2.
610. *Quareni S., De Pieri R.* A three-dimensional refinement of the structure of crocoite, PbCrO_4 .— *Acta Crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 2.
611. *Ratham V. V.* On the colour centers and X-ray luminescence of calcium fluoride crystals.— *Phys. status solidi*, 1966, vol. 16, N 2.
612. *Räuber A., Schneider J.* Electrons spinresonance of a photosensitive $^2\text{S}_{1/2}$ -state gallium center in ZnS.— *Phys. Rev. Letters.*, 1966, vol. 16, N 24.
613. *Recker K., Neuhaus A., Leckebusch R.* Vergleichende Untersuchungen der Farb- und Lumineszenzeigenschaften natürlicher und gezüchteter, definiert

- dotierten Fluoriti. *Papars and Proc. 5-th Gen. Meet. Internat. Mineral. Assoc., Cambridge, 1966, London, 1968.*
614. *Roberts G. G., Lind E. L., Davis E. A.* Photoelectric properties of synthetic mercury sulphide crystals.— *J. Phys. Chem. Solids, 1969, vol. 30, N 4.*
615. *Robin M. B.*— *J. Inorg. Chem., 1962, vol. 1.*
616. *Robbins D. W., Strens R. G. J.* Polarisation-dependence and oscillators strengths of metal-metal charge-transfer bands in ions (II, III) silicate minerals.— *Chem. Comm., 1968, N 508.*
617. *Ross M., Evans H. T., Appleman D. E.* Studies of thornbernite minerals. II. The crystal structure of the metathornbernite.— *Amer. Miner., 1964, vol. 45, N 11—12.*
618. *Rössler U.* Energy bands of hexagonal II—VI semiconductors.— *Phys. Rev., 1969, vol. 184, N 3.*
619. *Sadebeck K.*— *Zeit. geol. Gessellsch., 1878, Bd 30, N 3.*
620. *Shaller H.*— *Amer. Journ. Sci., 1907, vol. 23, N 1.*
621. *Schlossmacher K.* Absorption und Lichtbrechung der roten, blauen und violetten Spinelle von Ceylon.— *Zeit. Krist., Abt. A., 1930, Bd 75.*
622. *Schmitz-DuMont O., Fendel H.* Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 9. Mitt. Die Lichtabsorption des zweivalenten Kupfers in System $Cu_xMg_{1-x}O$.— *Monatsh. Chem., 1965, Bd 96, N 2.*
623. *Schmitz-DuMont O., Kasper H.* Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. 10. Mitt. Die Lichtabsorption des zweivalenten Kupfers im Kupferindiumoxid und analogen Verbindungen mit Yttrium und einigen Lanthaniden.— *Monatsh. Chem., 1965, Bd 96, N 2.*
624. *Schmitz-DuMont O., Freibel C.* Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. 15. Die Lichtabsorption des Zweivalenten Kobalts in Silikaten von Olivintypus.— *Monatsh. Chem., 1967, Bd 98, N 4.*
625. *Schneider J., Dischler B., Räuber A.* Electron spin resonance of sulphur and selenium radicals in alkali halides.— *Phys. Stat. Sol., 1966, vol. 13, N 1.*
626. *Scholar R. B., Dixon J. R.* Optical constants of lead sulfide in the fundamental absorption edge region.— *Phys. Rev., 1965, vol. 137, N 2A.*
627. *Schottky W.* On the theory of thermal imperfections in crystals.— *Naturwiss., 1935, vol. 23.*
628. *Schulman J. H., Kirk D. D.* Luminescent sulfur centers in alkali halides.— *Solid State Comm., 1964, vol. 2.*
629. *Scouler W. J., Smakula A.* Coloration of pure and doped calcium fluoride crystals at 20° C and 190° C.— *Phys. Rev., 1960, vol. 120, N 4.*
630. *Segall B., Ludwig G. W., Woodbury H. H., Johnson P. D.* Electron spin resonance of a center in calcium fluorophosphate.— *Phys. Rev., 1962, vol. 128, N 1.*
631. *Seitz F.* Modern theory of solids. New York, 1940.
632. *Seitz F.* Colour centers in alkali halide crystals.— *Rev. Mod. Phys., 1946, vol. 18; 1954, vol. 26.*
633. *Selle B., Maege J.* Elektrische und optische Eigenschaften von Cu_2S -Aufdampfschichten.— *Phys. Status solidi, 1968, vol. 30, N 2.*
634. *Serway R. A., Marshall S. A.* Electron spin resonance absorption spectra of CO_3^- and CO_3^{2-} molecule-ion in irradiated single crystal calcite.— *J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, N 5.*
635. *Shentry A. W., Horfield R., Morton J. K., Rowlands J. R., Whiffen D. H.* The optical and electron resonance spectra of SO_3^- .— *J. Molec. Phys., 1962, vol. 5.*
636. *Siemsen K. J., Riccius H. D.* Preparation and optical properties of evaporated α -HgS films.— *Phys. Stat. Sol., 1970, vol. 37, N 1.*
637. *Singh V. B.* Photoconduction in HgO.— *Indian J. Pure and Appl. Phys., 1970, vol. 9, N 6.*
638. *Slater J. C.* Electronic structure of metals.— *Rev. Mod. Phys. 1934, vol. 6.*
639. *Staatz M. N., Murata K. J., Glass J. J.* Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite.— *Amer. Miner., 1955, vol. 40, N 9—10.*
640. *Street G. B., Gill W. D.* Photoconductivity and drift mobilities in single crystal realgar (As_4S_4).— *Phys. status sol., 1966, vol. 18, N 2.*

641. *Strens R. G. J., Robbins D. W.* Polarized absorption spectra of trioctahedral micas. Internat.— Mineral. Assoc. 6-th Gen. Meeting, Prague, Abstr. 46, 1968.
642. *Stuhlman O., Daniel A. F.* The X-ray phosphorescent and thermophosphorescent radiation of kunzite.— J. Opt. Soc. Amer., 1928, vol. 17, N 1.
643. *Swallow A. G., Ahmed S. R., Barnes W. H.*— Acta Crystallogr., 1966, vol. 21, p. 3.
644. *Swank R. K.* Color Centers in γ -irradiated Halophosphate crystals.— Phys. Rev., 1964, vol. 135, N 1A.
645. *Takeuchi Y., Sadanaga R.* Structural principles and classification of sulphosalts.— Zeit. Krist., 1969, Bd. 130, N 4—6.
646. *Tanabe Y., Sugano S.* On the absorption spectra of complex ions.— J. Phys. Soc. Japan, 1954, vol. 9.
647. *Tandon S. P., Gupta J. P.* Diffuse reflectance spectrum of arsenious oxide.— Indian J. Pure and Appl. Phys., 1969, vol. 7, N 12.
648. *Theissing H. H., Ewanizky T. F., Caplan P. J., Grosse D. W.* Y^{2+} as a color center in irradiated CaF_2 .— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 6.
649. *Tippins H. H.* Charge-transfer spectra of transition metal ions in corundum.— Phys. Rev., 1970, Bd 1, N 1.
650. *Tomita T.* Geological significance of the color of granite zircon and the discovery of the Pre-Cambrian in Japan.— Mem. Fac. Kyushu Univ., 1954, D. 4, N 2.
651. *Tonnet M. L., Jamada S., Ross J. G.* Metal — metal bond in binuclear copper (II) acetate. J. Metall., 1964, vol. 18, N 3.
652. *Townsend M. G.* On the dichroism of tourmaline.— J. Phys. Chem. Solids, 1970, vol. 31, N 11.
653. *Townsend M. G., Faye G. H.* Polarized electronic absorption spectrum of vivianite.— Phys. stat. solidi, 1970, vol. 38, N 1.
654. *Tsang T., Ghose S.* Electron paramagnetic resonance of V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and optical spectra of V^{3+} in blue zoisite $Ca Ca_3Al_3Si_3O_{12} (OH)$.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, N 3.
655. *Van Gool W.* Fluorescent centers in ZnS.— Phillips. Res. Rept., Suppl., 1961, N 3.
656. *Van Vleck J. H.* Valence strength and the magnetism of complex salts.— J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, N 12.
657. *Vendl A., Mandy T.* Über die blaue Farbe einiger Mineralien.— Acta mineral. petrogr. Szeged, 1958, vol. 11.
658. *Vultee J. V., Lietz J.* Über die Rolle des Titans als Färbungsursache von Blau- und Rosenquarzen.— N. Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, N 3.
659. *Walsh A. D.* The electronic orbitals, shapes and spectra of polyatomic molecule.— J. Chem. Soc., 1953, vol. 8, N 7.
660. *Weakliem H. A.* Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals.— J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 8.
661. *Weigel O.* Zircon from Mogok and Ceylon. Marburg-Leipzig, 1938.
662. *Weigel O., Habich G.* Die absorption rot gefärbter Mineralien im sichtbaren Teil des Spectrums.— N. Jahrb. Min., Geol. u. Paleont., Abt. A, 1928, Bd 57.
663. *Weigel O., Ufer H.* Die Absorption einiger rot gefärbter Mineralien und Künstlichen Präparaten im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spectrums.— N. Jahrb. Min., Geol. und Paleont., Abt. A, 1928, Bd 57.
664. *Weyl W. A.* Light absorption as a result of the interaction of two states of valency of the same element.— J. Phys. Coll. Chem., 1951, vol. 55.
665. *Wherry E. T.* Mineral determination by absorption spectra II.— Amer. Miner., 1929, N 2.
666. *White E. W., White W. B.* Electron probe and optical absorption study of kianite.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, vol. 48, N 1.
667. *Whitë W. B., Keester K. L.* Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates.— Amer. Miner., 1966, vol. 51, N 3—4.
668. *White W. B., Roy R., Crichton J.* The «alexandrite effect»; an optical study.— Amer. Miner., 1967, vol. 52, N 5-6.
669. *Wickersheim K. A., Lefever R. A.* Absorption spectra of ferric iron containing oxides.— J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 3.

670. *Wieninger L.* The question of the occurrence and origin of violet and blue colorations in natural rock-salt.— *Anz. Öst. Akad. Wiss.*, 1950.
671. *Williams E. F., Hodgson W. G., Brinen J. S.* Synthetic photochromic sodalite.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, vol. 52, N 3.
672. *Wolfsberg M., Helmholtz L.* The spectra and electronic structure of the tetrahedral ions MnO_4^- , CrO_4^{2-} , and ClO_4^- .— *Journ. Chem. Phys.*, 1962, vol. 20, N 5.
673. *Wood D. L., Fergusson L., Knox K., Dillio J. F.* Crystal-Field spectra of $d^{3,7}$ ions. III. Spectrum of Cr^{3+} in various octahedral crystal fields.— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 39, N 4.
674. *Wood D. L., Nassau K.* The characterisation of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy.— *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, N 5—6.
675. *Wright P. M., Weil J. A., Anderson J., Bush G.* Color centers in rose quartz.— *Nature*, 1963, vol. 197.
676. *Yamada S. H., Nakamura H., Tsuchida R.* Absorption spectra of binuclear complexes of copper (II).— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, vol. 33.
677. *Zwaan P. C.* On a zircon with an anomalous absorption spectrum.— *Proc. Koninkl. nederl. akad. wet.*, 1957, Bd 60, N 2.

Предметный указатель

- Абукумалит 185, 186
Авгит 109, 111, 112, 149—151
Агардит 176, 178
Адамин медьсодержащий 174—175, 177, 179
Азурит 167, 170—171, 177, 182
Айкинит 27
Акаганеит 155, 156
Акантит 42—43, 45—46
Аквамарин 96, 100
Аксинит 131, 150—151, 132—133, 136—137
Актинолит 149—151
Алабадин 27
Александрит 122, 124, 126—127
Алтант 27, 40
Альмандин 146, 152
Амазонит 103, 199, 216—217
Амблигонит 117—120
Аметист 102—103
Анапаит 148, 149—151
Анализ 64, 109—111
Ангидрит голубой 228, 230
— желтый 187, 189
— марганецсодержащий (розовый) 132—133, 135—136
— фиолетовый 199, 221
Андалузит 104—105
Андерсонит 190, 193
Андрадит 105, 109, 110, 111, 112, 152, 154, 156
Анкилит 185, 186, 189
Антимонит 42, 46—47
Антлерит 174—175, 177, 180
Аннабергит 164, 165
Апатит голубой 205, 210, 211
— желтый 211
— зеленый 189, 205, 207—208
— редкоземельный 185, 186, 187
— розовый 187, 188, 189, 221
— синий 132, 141—143
— фиолетовый 205, 206—207
Апофиллит ванадийсодержащий 117—120
— марганецсодержащий 139, 141
— редкоземельный 185, 186
Арденнит 132—133, 136—137
Арсениосидерит 155, 157, 158
Арсенолит 62
Арсенопирит 26, 27, 28
Арсенсульванит 29
Арфведсонит 98, 100
Астрофиллит 104—105
Атакамит 174—175, 177, 180
Аурипигмент 28, 42, 46—47
Аурихальцит 176, 178
Афганит 222, 223, 224, 225
Бандилит 182
Барит желтый 228
— зеленый 228
— коричневый 228
— синий 228, 230
— фиолетовый 228, 230
Бастнезит 185, 186
Батисит 104
Батлерит 155, 157
Бедантит 155, 157
Бейделлит 164, 165
Бейлдонит 176, 178, 181
Бенитоит 109—111
Бераунит 155, 157
Берилл 80
— голубой (аквамарин) 96, 100
— желтый (гелиодор) 149—151
— дымчатый 220
— зеленый 149—151
— розовый (красный) 138, 140
Бериллосодалит (тугтунит) 213, 214
Берцелианит 27, 28, 29
Берцелинит 132—133, 136—137
Бетпакалит 92
Беусит 132—133, 136—137
Биберит 159, 160, 162

- Биотит 98, 150—151
 Бирюза 169, 170—171, 178, 180, 183, 184
 Бисмит 62—63
 Борнит 27, 29
 Ботриоген 155, 157
 Бравойт 38
 Бракебушит 83—85, 91, 157
 Брейтгауптит 27, 29
 Бронзит 149—151
 Брошантит 172—173, 177, 180, 182
 Буланжерит 52, 54, 58
 Бунзенит 164, 165
 Бургерит (разн. турмалина) 149—151
 Бурнонит 52, 54
 Вавеллит голубой 117—118, 120
 — зеленый 117—118, 120
 Ваннадоксит 64—65, 94
 Ванединит 83—85, 91, 128—131
 Ванденбрандеит 190, 191
 Вануралит 190, 192
 Варисцит 117—120
 Ваэсит 37, 38
 Везувиян 153, 155, 156
 Весцелиит 176, 178
 Верделит 149—151
 Вивианит 80, 99, 101, 148, 149—151, 152
 Виллемит 134, 136
 Виллиоцит 212, 213
 Виолан 138, 140
 Висмутин 42, 46—47
 Вишневит 228, 230
 Вокеленит 86—88, 91, 174—175, 183
 Волконскоит 122, 124
 Вольнскит 27
 Вудрафтит 107
 Вульфенит 86—88, 91
 Вьюрюненит 132—133, 136—137

 Галлоинит 185, 186, 189
 Гакманит 212—215
 — термоокрашенные образцы 222
 Галит желтый 211, 212
 — синий 212
 — фиолетовый 212
 Галенит 26, 28, 40, 42, 44—45
 Галлуазит никельсодержащий 164, 165
 — хромсодержащий 122, 124, 126
 Ганит 153, 154, 156
 Гарниерит 164, 165
 Гастингсит 98, 100
 Гаусманит 107
 Гаюин 228, 230
 Геденбертит 149—151
 Гельвин 134, 135
 Гематит 78, 154, 156
 Гентгельвин 222, 223, 225
 Геокронит 52, 54, 57
 Германит 27, 29
 Герценбертит 42, 44—45
 Гетероморфит 52, 54, 58
 Гетит 78, 154, 156
 Гетчелит 42, 46—47
 Гиацинт 221—222
 Гидденит 117
 Гиперстен 149—151
 Гипс 228
 Глауконит 154, 157
 Глаукофан 98, 100
 Глаукохроит 132—133, 136—137
 Глет 62—63
 Годлевскит 27
 Грандидьерит 96
 Гринокит 42—43
 Грифит 132—133, 136, 137
 Гроссуляр 154, 156
 Грюнерит 149—151
 Гуммит 190, 191
 Гюбнерит 132—133, 136—137

 Данбурит 220
 Датолит 220
 Деклуазит 83—85, 91
 Дельвоксит 155, 157
 Демантоид 153, 156, 158
 Джайпурит 38
 Джиллеспит 146, 147
 Диаспор голубой 110
 Диопсид зеленый 149—151
 — голубой 96,
 — фиолетовый (виолан) 138, 140
 Диоптаз 168, 172—173, 177
 Доломит кобальтсодержащий 159, 160, 161, 162
 Дравит 104—105, 108
 Дуфтит 174—175, 177, 181
 Дюмортьерит голубой 109—111
 — розовый 138, 140
 Дюфренит 155, 157

 Заратит 164, 165
 Золото самородное 26, 27, 29

 Изумруд ванадиевый 117, 188
 — хромистый 122, 124
 Илезит 132—133, 136—137
 Индиголит 96
 Инезит 132—133, 136—137
 Иоганнит 184
 Иорданит 52, 54, 57
 Иридий 29

 Кайнозит 220
 Кокосенит 155, 157
 Каледонит 172—173, 177
 Каллаганит 182
 Кальцит голубой 228, 230
 — желтый 227

- розовый 227
- фиолетовый (сиреневый) 189, 221, 228
- марганецсодержащий 131, 132—133, 136—137
- железосодержащий 155, 157
- кобальтсодержащий 159, 160, 161, 162
- никельсодержащий 164, 165
- Канкринит желтый 227
- розовый 228
- Карнотит 190, 192, 196
- Карфосидерит 155, 157
- Катгьерит 37, 38
- Кварц фиолетовый (аметист) 102—103)
- дымчатый 218—219, 220
- густо-дымчатый (морион) 218—219
- розовый 219
- желтый (цитрин) 218—219
- Керолит 164, 165
- Керченит 99, 101, 150—151
- Кианит синий 96, 109, 122, 124, 126
- зеленый 154, 157
- Киноварь 42—44, 71—76
- Клаудетит 62
- Клаусталит 27, 40
- Клиногумит 104—105
- Клиноклаз 167, 172—173, 177, 182
- Клиноцоизит розовый 132—133, 136—137
- Клинтонит 104
- Ковеллин 26, 28, 29
- Козалит 52, 54
- Коловатит 164, 165
- Конихальцит 174—175, 177, 181
- Копиапит 155, 157
- Корвусит 114—116
- Кордиерит фиолетовый 96, 97, 150
- Корнубит 172—173, 177
- Корунд железосодержащий 79, 80
- хромсодержащий (рубин) 122, 124
- синий (сапфир) 107—108
- титансодержащий 110—111
- Кочубейт 122, 124
- Кренкит 168, 169, 170—171, 178, 180, 182
- Крокидолит 98
- Крокоит 86—88, 91
- Ксантоконит 60
- Ксенотим 186, 187
- Кубанит 27, 29
- Куммингтонит 149—151
- Кунцит 139, 141
- Куплетскит 104
- Купририваит 168, 169, 170—171, 176, 182, 183
- Куприт 62—63
- Купродеклуазит 84—85, 91, 174—175, 181, 183
- Кутнагорит 131, 132—133, 135—137
- Кюрит 190, 191, 195, 196
- Лабунцовит 104
- Лавендулан 176, 178
- Лазулит 97, 99, 101—102, 150—151
- Лазурит 222—226
- Лампрофиллит 104
- Лангит 176, 178
- Лейкофеницит 132—133, 136—137
- Лейтонит 176, 178
- Леноблит 114
- Лепидокрокит 78, 154, 156
- Лепидолит 131, 132—133, 136—137
- Либенгенит 167, 174—175, 177, 181
- Ливингстонит 52, 54
- Линарит 172—173, 177, 178, 182
- Линдгрениит 86—88, 91, 174—175
- Лимонит 154, 156
- Лироконит 168, 169, 170—171, 178
- Литиофиллит 132—133, 136—137
- Ловчоррит 185, 186
- Лорандит 52, 54
- Лудламит 149, 150—151
- Люсакит (кобальтставролит) 159, 160, 162
- Люционит 52, 57, 60
- Магнетит 26, 28
- Малахит 172—173, 177, 182
- Манганопатит 132, 141—143
- Манганозит 132—133, 136—137
- Манганофиллит 135, 138, 140
- Манганпектолит 132—133, 136—137
- Манганпиросмалит 132—133, 136—137
- Марказит 39
- Массиког 62—63
- Матильдит 60
- Маухерит 29
- Медь самородная 26, 29
- Меланохроит 86—88, 91
- Мелантерит 149—151
- Мелковит 92
- Мелонит 27, 29
- Менегинит 52
- Метаторбернит 170—171, 183
- Метациейнерит 170—171, 183
- Метахьюэтит 93, 95
- Метациннабарит 42
- Миаргрит 52, 54, 59, 60
- Микроклин 220
- Миксит 176, 178
- Миллерит 27, 29, 38
- Минасрагрит 114
- Миметезит 128—131
- Митридатит 155, 157, 158
- Молибденит 26
- Молибдит 64—65

- Монацит 185, 186
 Монтепонит 62—63
 Монтроидит 62—63
 Моренозит 164, 165
 Морион 218—219
 Моурит 106—107
 Мурманит 132, 138, 140
 Мусковит 80, 154, 157
- Натрохальцит 172—173, 177, 180
 Непунит 164, 165
 Никелин 26, 27, 29
 Нонтронит 153, 157, 158, 164, 165
- Оксикерченит 101, 155, 157
 Оливенит 167, 174—175, 177, 181
 Оливин 146, 147
 Ортит 189
 Отенит 190, 192, 193, 196, 197
- Павонит 60
 Палладий 29
 Папагоит 167, 168, 170—171, 178
 Парауранофан 190, 191
 Паризит 185, 186
 Парсонсит 190, 191
 Паскоит 93, 95
 Пентландит 29
 Персилит 168, 170—171, 178, 180
 Пизанит 169, 170—171, 178
 Пираргирит 52, 54, 57, 59, 60
 Пирит 26, 27, 29, 36—37
 Пироксмангит 132—133, 136—137
 Пироморфит 128—131
 Пироп 122, 124, 127, 152
 Пиростибит 42, 46—47
 Пиростильнит 52, 54, 60
 Пирофанит 132—133, 136—137
 Пирротин 26, 29
 Пицит 155, 157
 Плагионит 52, 54
 Планшеит 168, 170—171, 177
 Платина 27, 29
 Платнерит 62—63
 Полибазит 52, 54, 60
 Прустит 27, 29, 52, 54, 56, 57, 60
 Псевдомалахит 172—173, 177
 Псиломелан 107
 Пурпурит 138, 140
 Пухерит 93, 95, 115, 116
 Пьемонтит 132, 135, 138, 140
- Рабдофанит 185, 186
 Рамзаит 104
 Реальгар 42, 46—47
 Ренардит 190, 192, 195
 Реньерит 29
 Ретгерсит 164, 165
 Рибекит 98, 100
 Ринкит 185, 186
- Роговая обманка 149—151
 Родонит 131, 132—133, 136—137, 150—151
 Родохрозит 132—133, 136—137
 Родусит 98
 Розелит 159, 160, 162
 Роскоэлит 117—120
 Рубин 122, 124
 Рутил 64
 — голубой (фиолетовый) 109—111
- Салейт 190, 192
 Самплейт 176, 178
 Сапфир 107—108
 Сапфирий 96
 Севергинит 132—133, 136—137
 Сейлзит 174—175, 177
 Серандит 132—133, 136—137
 Сервантит 106
 Серебро самородное 28
 Сидерит 149—151
 Сильвин 212, 213
 Симплезит 101, 152
 Скаполит 215
 — синий (главколит) 228, 230
 — желтый (мейонит) 227
 Склодовскит 190, 191
 Скупит 190, 191, 195
 Смарагдит (хромсодержащий амфибол) 122, 124
 Смитит 60
 Смитсонит 169, 170—171
 Смоляниновит 159, 160, 162
 Содалит 215, 220, 228, 230
 Спанголит 176—178
 Спессартин 131, 132—133, 136—137
 Сподумен (кунциит) 131, 139, 141
 Ставролит 152
 — железосодержащий
 — кобальтсодержащий (люсакит) 159, 160, 162
 Станнин 27, 29
 Станнопаладинит 29
 Стефанит 52, 54, 59, 60
 Стихтит 122, 124
 Странскиит 182
 Сульванит 29, 52
 Сурик 106
 Сурасит 132—133, 136—137
 Сурьма самородная 28, 29
 Суссексит 132—133, 136—137
 Сфалерит 28, 42—44
 — желтый 146, 152
 — зеленый 159, 160, 161, 162, 163
 — коричневый 82, 146, 152
 — красный 66—71
 — оранжевый 66—71
 — фиолетовый 103
 Сферокобальтит 159, 160, 162

- Тавмавит (хромсодержащий эпидот) 122, 124
 Таленит 186, 187
 Тальк никельсодержащий 164, 165
 Танзанит 117, 118
 Тарапакаит 86—88, 91
 Тейнеит 182
 Тенардит 228, 230
 Теннантит 27, 52, 54, 57
 Тенорит 62—63, 167
 Тетраферрифлогопит 80, 98, 101, 150—151, 158
 Тетраэдрит 52, 54, 57
 Тефрит 132—133, 136—137
 Тинаксит 104
 Тинтикит 155, 157
 Тиролит 176, 178
 Титанит (сфен) 117
 — коричневый (плеохр.) 104—105
 — розовый 111
 Титанфассант 111
 Топаз голубой 112—114
 — дымчатый 112, 220
 — розовый (Ti) 112—114
 — розовый (Cr) 122, 124, 126
 Торбернит 190, 192, 193, 196, 197
 Торнебомит 185, 186, 189
 Тремолит голубой 98
 Трехманнит 60
 Триплит 132—133, 136—137, 149—151
 Триплоидит 132—133, 136—137, 150—151
 Трифилин 149—151
 Тронлит 38
 Туллит 132, 138, 140
 Тунгстит 64, 65
 Турмалин зеленый (верделит) 149—151
 — коричневый (дравит) 104, 105, 108
 — розовый (рубеллит) 131, 135, 138, 140
 — розовый выцветающий 220—221
 — синий (индиголит) 96
 — хромсодержащий 122, 124
 — черный (шерл) 108, 149—151
 Тюямунит 190, 192, 196

 Уваровит 122, 124
 Уранопилит 190, 193, 195
 Уранофан 190, 191
 Ураноцирцит 190, 192
 Уссингит 215, 228, 230

 Фаматинит 52, 57
 Фаялит 149—151
 Фенакит 220
 Фергусонит 186, 187
 Ферримолибдит 86—88, 91, 157
 Ферриортотоклаз 153, 158

 Ферроселит 39
 Флогопит 98, 101, 111, 150—151
 Флюорит 201—205
 — голубой 202—204
 — зеленый 187, 189
 — лиловый 202—205
 — розовый 221
 — синий 202—204
 — фиолетовый 202—205
 Флюоцерит 185, 186
 Фоглит 184
 Фольбортит 174—175, 183
 Форстерит 149—151
 Фосфоферрит 149—151, 152
 Фосфобиллит 149—151, 152
 Фосфуранилит 190, 192
 Франсвиллит 190, 192, 196
 Фриделит 132—133, 136—137
 Фробергит 29, 39
 Фрудит 27, 29
 Фуксит 122, 124
 Фурнесит 86—88, 91
 Фурмарьерит 196

 Халькантит 168, 169, 170—171, 178, 180
 Халькозин 27, 29, 42, 43, 45—46
 Халькоменит 167, 182
 Халькопирит 26, 27, 29
 Халькостибит 52, 54, 59, 60
 Халькофилит 176, 178
 Хаммерит 93, 95
 Харадаит 114—116
 Хизлевудит 29
 Хлорит 98, 150—151
 Ходжкансонит 131, 132—133, 136—137
 Холмквистит 98, 100
 Хризоберилл
 Хризолит (оливин) 149—151
 Хризотил 164, 165
 Хромдиоксид 122, 124—126
 Хьюэттит 93, 95, 115, 116

 Цейнерит 190, 192, 193, 196, 197
 Целестин 228, 230
 Цианотрихит 176, 178
 Цинкениит 52, 54, 58
 Цинкит 62
 — марганецсодержащий 132, 134, 136—137
 Циппеит 190, 193
 Циркон розовый, красный (гиацинт) — 221—222
 — зеленый 189
 Цитрин 218—219
 Цонзит 154, 156

 Шайбеит 92
 Шамозит 98, 150—151
 Шаттукит 167, 169, 170—171, 177

- Шеневиксит 176, 178, 183
Шпинель зеленая (ганит) 153, 154, 156
— розовая 122, 124, 126
— синяя 159, 160, 161, 162
Шрекингерит 190, 193
Штейгерит хромсодержащий 122, 124
Щербаковит 104
Эвдиалит 131, 135, 138, 140
Эвклаз 122, 124, 126
Эвколит 104
Эвхронит 172—173, 177, 182
Энаргит 52, 54, 60
Энстатит 149—151
Эосфорит 149—151
Эпидот марганецсодержащий (пьемонтит) 132, 135, 138, 140
— железосодержащий 153, 156, 158
Эритрин 159, 160, 162, 163
Эритросидерит 154, 156
Эриохальцит 167
Эритроцинкит 134, 136—137
Эсколаит 122, 124—126
Эшинит 189
Ягоит 154, 157
Янтинит 106
Ярозит 155, 157
Яхимовит 184, 190, 191

Оглавление

Предисловие	3
Глава I. Методологические аспекты окраски минералов	5
§ 1. Краткий очерк истории экспериментальных исследований в области окраски минералов	5
§ 2. Основные теории твердого тела, применяемые при интерпретации оптических спектров поглощения	7
§ 3. Систематика окрасок минералов по типам оптического поглощения	15
§ 4. Методы исследования окраски минералов	19
Глава II. Межзонные оптические переходы как основа идиохроматизма металлических и ковалентных соединений	25
§ 1. Окраска рудных минералов в отраженном свете	25
§ 2. Спектры оптического поглощения простых сульфидов непереходных металлов	41
§ 3. Кристаллохимическая корреляция ширины запрещенной зоны и окраски сложных сульфидов (сульфосолей)	51
§ 4. Окраска простых окислов непереходных элементов	61
Глава III. Оптические переходы с участием локальных (донорных и акцепторных) энергетических уровней	66
§ 1. Красная окраска сфалеритов	66
§ 2. Окраска природной киновари	71
Глава IV. Спектры переноса заряда	77
§ 1. Спектры поглощения окислов переходных металлов. Полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ как частный случай межзонных переходов	77
§ 2. Полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ в оптических спектрах поглощения природных минералов	79
§ 3. Спектры поглощения комплексов переходных элементов с конфигурацией d^0 (ванадаты, хроматы и молибдаты)	82
§ 4. Полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ как причина окраски и плеохроизма железосодержащих минералов	95
§ 5. Полосы переноса заряда $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$	103
§ 6. Другие полосы переноса заряда в оптических спектрах минералов	105

Глава V. Спектры кристаллического поля	109
§ 1. Спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным титаном	109
§ 2. Оптическая спектроскопия комплексов V^{4+} и V^{3+} в минералах	114
§ 3. Окраска хромсодержащих минералов	121
§ 4. Спектры поглощения марганецсодержащих минералов	131
§ 5. Спектры поглощения и окраска минералов железа	143
§ 6. Спектры поглощения кобальтсодержащих минералов	159
§ 7. Спектры поглощения никельсодержащих минералов	163
§ 8. Спектры поглощения и окраска минералов меди	166
§ 9. Оптическое поглощение редкоземельных ионов в минералах	184
§ 10. Окраска уранилсодержащих минералов	189
 Глава VI. Электронно-дырочные центры окраски	
§ 1. Типы электронно-дырочных центров в минералах	199
§ 2. F -центры и F -агрегатные центры окраски	200
§ 3. Примесные катионы, захватившие электрон или дырку	215
§ 4. Дырочный центр O^-	217
§ 5. Молекулярные ионы-радикалы S_3^- и S_2^-	222
§ 6. Неорганические радикалы и окраска минералов	226
 Литература	231
Предметный указатель	257

Алексей Николаевич Платонов

ПРИРОДА ОКРАСКИ МИНЕРАЛОВ

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов Академии наук УССР

Редактор С. А. Свердлова
 Художественный редактор Н. Ю. Слепцова
 Оформление художника А. Г. Комяхова
 Технический редактор Г. Р. Боднер
 Корректор Е. А. Михалец

Сдано в набор 2 III 1976 г. Подписано к печати 20.VIII 1976 г. БФ 07448. Зак. № 6—597. Изд. № 327. Тираж 1200. Бумага № 1, $60 \times 90^{1/16}$. Усл. печ. л. 16,5. Учетно-изд. л. 18,59. Цена 2 руб. 16 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Главное предприятие республиканского производственного объединения «Полиграф-книга» Госкомиздата УССР, г. Киев, ул. Довженко, 3.

1849



«НАУКОВА ДУМКА»