

А. ДРАКЧЕВ

НОВЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД
И РУД

СИНТЕЗА ВОССТАВКА



А.Д.РАКЧЕЕВ

НОВЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД
И РУД

СПРАВОЧНИК

5167



МОСКВА "НЕДРА" 1989



ББК 26.303

Р 19

УДК 552.1

Рецензент д-р геол.-минер. наук *А. А. Годовиков*

Ракчев А. Д.

Р 19 Новые физико-химические методы изучения минералов, горных пород и руд: Справочник.— М.: Недра, 1989.— 230 с.: ил.

ISBN 5—247—00664—X

Рассмотрены экспериментальные и расчетные методы, позволяющие характеризовать оптические, электрофизические и другие свойства рудных и нерудных минералов. Дана характеристика главнейших типов дефектов кристаллической структуры природных кристаллов, показана зависимость этих дефектов от условий образования минералов. Описаны методы оценки кислотноосновных свойств минералов, горных пород с помощью электрохимических потенциалов.

Для геологов и геохимиков, занимающихся изучением минералов, горных пород и руд.

Р $\frac{1804020200-050}{043(01)-89}$ 51—89

ББК 26.303

Справочное издание

Ракчев Анатолий Дмитриевич

НОВЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

Заведующий редакцией *В. А. Крыжановский*
Редактор издательства *А. П. Хуповка*
Технические редакторы *Е. Л. Финкельштейн, О. А. Колотвина*
Корректор *И. П. Розанова*

ИБ № 7287

Сдано в набор 05.01.89. Подписано в печать 06.04.89. Т-08465. Формат 60×88^{1/16}. Бумага офсетная № 2. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 14,21. Усл. кр.-отт. 14,21. Уч.-изд. л. 15,74. Тираж 3840 экз. Заказ 641/1408-2. Цена 1 р. 10 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3
Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валуевая, 28.

ISBN 5—247—00664—X

© Издательство «Недра», 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость написания настоящей работы, в которой дана сводка по характеристике ряда новых оптических, электрофизических и электрохимических методов, а также рассмотрены аспекты их использования в минералогии, петрографии и исследовании руд, вызвана следующими обстоятельствами.

Во-первых, эти методы позволяют получить дополнительную информацию о типоморфизме минералов и их генетических особенностях.

Во-вторых, параметры и константы минералов, получаемые с помощью этих методов, во многих случаях можно использовать для технологической оценки минерального сырья, а также и для решения ряда минералогических, петрографических и геологических задач.

За последние годы эти методы стали все больше и больше внедряться в практику работ специалистов-геологов, изучающих рудное вещество, однако, к сожалению, какой-либо справочной литературы по этой тематике издано пока мало.

В настоящее время хорошо известно, что и искусственные и природные кристаллы по своим электрическим, термоэлектрическим, оптическим и другим свойствам являются типичными полупроводниками. Свойства таких кристаллов в значительной степени зависят от их предыстории, от условия их образования. Об этом свидетельствует огромный материал, накопленный за последние годы физиками и химиками. К сожалению, как физики, так и химики мало интересуются природными процессами минералообразования, а результаты их работ по искусственным соединениям мало известны геологам.

Экспериментальный материал, накопленный за последние 15—20 лет с помощью использования специальных физических и физико-химических методов, вскрывает не только особенности полупроводниковой энергетической структуры некоторых природных кристаллов, но и зависимость их физических и электрохимических параметров от условий образования. Данные, полученные при таком подходе к изучению минерального вещества, позволяют оценивать свойства среды минералообразования и физико-химические условия петро- и рудогенеза. Они дают возможность на новой качественной основе начать разработку как теории рудо- и петрогенеза, так и методов прогнозирования и технологической оценки полезных ископаемых. Именно по этой причине в последние годы в СССР и за рубежом значительно повысился интерес геологов к работам по изучению физических и электрохимических свойств рудных и нерудных минералов.

Настоящая книга представляет одну из попыток ознакомить геологов, занимающихся изучением природного кристаллического вещества, с рядом новых оптических и электрофизических методов

исследования минералов, горных пород и руд и путем решения некоторых проблемных вопросов современной минералогии, петрологии и учения о полезных ископаемых показать возможности этих методов.

Автор ставил перед собой задачу описать такие методы изучения кристаллического вещества и такие параметры природных кристаллов, которые не только хорошо выявляли бы их типоморфные особенности и разновозрастные генерации минералов, но и позволяли бы судить об их формационной принадлежности и условиях образования. Весьма удобен в этом отношении новый метод эллипсометрии. С его помощью для одного минерала можно получить пять-шесть разных оптических констант, которые не только хорошо выявляют типоморфизм природных кристаллов, но и способствуют составлению уравнения множественной регрессии для определения их химизма, что показано на примере минералов переменного состава.

Большое внимание в книге уделено электрофизическим методам изучения минералов (эффект Холла, термо-эдс и др.), позволяющим получать параметры, обладающие не только числовым значением, но и знаком. Весьма удобны и перспективны методы изучения минералов с помощью величин реальных потенциалов. По значениям этих потенциалов можно судить о кислотно-основных свойствах минеральных фаз, устанавливать равновесные минеральные ассоциации и решать проблемы, связанные с ролью литологического фактора в образовании гидротермальных сульфидных руд и вертикальной зональности в рудных телах и околорудных метасоматитах. Этим методам в книге уделено много внимания.

Материал изложен по схеме, несколько отличающейся от принятой во многих руководствах, где описываются главным образом сущность метода, используемая аппаратура, ошибки и ничего или очень мало говорится об аспектах и результатах использования той или иной методики. По мнению автора, наилучшей характеристикой любого метода являются его возможности и результаты применения при решении конкретных петрологических или минералогических задач и проблем.

Поскольку в книге рассматриваются новые методы и в соответствии с этим приводится много новых терминов и понятий, в начале работы помещена специальная глава, касающаяся основ зонной теории твердого тела, с позиций которой наилучшим образом объясняются многие свойства кристаллических веществ. Во второй главе дано определение физической и термодинамической сущности химического, электрохимического и реального потенциалов, работы выхода электрона. В последующих главах автор описывает методы, аппаратуру, свойства минералов и использование этих свойств при решении некоторых петрологических и минералогических задач.

При определении оптических и электрофизических констант рудных минералов предварительно проводился контроль фазовой однородности и однородности свойств их кристаллов или зерен. Такой

контроль осуществляется с помощью нанесения на полированную поверхность минерала тонкой электрохимической или напыленной в вакууме пленки, наличие которой окрашивает разнородные участки зерна минерала в разные интерференционные цвета. Кроме того, фазовая неоднородность образцов выявлялась путем изучения температурной зависимости термо-эдс минералов. Образцы с выявленной фазовой неоднородностью браковались, и измерения на них не производились. Определение электронного сродства осуществлялось на свежих неокисленных сколах минералов.

В процессе подготовки к изданию большую помощь оказали автору консультациями и советами чл.-корр. АН СССР А. А. Маракушев, д-р геол.-минер. наук М. Б. Бородаевская, чл.-корр. АН ГрузССР Л. Н. Джапаридзе, д-р физ.-мат. наук Г. В. Спивак и др.

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ, ТОЧЕЧНЫЕ, ЛИНЕЙНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Последние три-четыре десятилетия характеризуются интенсивным развитием физики твердого тела, и в частности физики и физико-химии кристаллов. Совершенствование технологии выращивания кристаллов с заданными свойствами и физических приемов их изучения способствовало совершенствованию теории твердого тела. Расчетные методы с использованием ЭВМ позволили характеризовать электронно-энергетические спектры реальных кристаллов в рамках зонной теории твердого тела не только качественно, но и количественно. Этой теории посвящено много статей и монографий, начиная с основополагающей работы Л. Бриллюэна, опубликованной в 1931 г., и известного обзора Г. Бете и А. Зоммерфельда, появившегося в печати в 1938 г.

Зонная теория твердого тела наилучшим образом объясняет многие свойства кристаллов. В настоящее время она превратилась в хорошо разработанное учение, которое объединило несколько разных подходов к исследованию кристаллов с неодинаковым типом химической связи (ионной, ковалентной, металлической). При этом во всех случаях электроны кристалла подразделены на две группы: 1) электроны, заполняющие законченные оболочки, рассматриваемые как одно целое с ядром — «атомный остов»; 2) электроны внешних уровней, обуславливающие связи между остовами, занимающими узлы кристаллической решетки. Атомные остовы располагаются так, что образуют в пространстве дальний порядок, и являясь активными материальными центрами, создают периодическое потенциальное поле кристаллической решетки. Электроны первой группы экранируют заряд ядра, влияют на потенциал поля и очень слабо на характер химической связи. Электроны второй группы, наоборот, определяют характер химической связи, кислотно-основные и другие свойства кристаллов.

Основные представления об энергетическом строении кристалла могут быть получены из рассмотрения упрощенной стационарной схемы, в которой не исследуется поведение системы во времени. При этом решают так называемое стационарное волновое уравнение Шредингера: $H\psi_0 = E_n\psi_0$, где H — функция Гамильтона (гамильтониан), E_n — полная энергия системы частиц кристалла, ψ_0 — волновая функция системы частиц в стационарном состоянии, зависящая от координат всех электронов и ядер ($\approx 10^{22}$). Однако решение этого уравнения,

содержащего 10^{22} переменных, в общем виде в настоящее время невозможно, поэтому прибегают к ряду упрощений, которые сводятся к следующему. Во-первых, учитывается, что масса ядер значительно больше массы электронов, вследствие чего скорости их движения сильно отличаются. Поскольку за время, необходимое для изменения состояния электронов, состояние ядер остается практически неизменным, то кристалл можно рассматривать как систему, представленную двумя независимыми подсистемами: быстрых электронов и практически покоящихся ядер. Движение электронов происходит в поле неподвижных ядер. Это так называемое, адиабатическое приближение. Тепловое движение атомов решетки и связанные с ним незначительные колебания ядер можно считать малыми возмущениями, не влияющими на энергетическое состояние электронов. Роль движения сводится к тому, что оно обуславливает обмен энергией внутри кристаллической решетки и тем самым способствует установлению термодинамического равновесного распределения электронов по состояниям. Таким образом, задача о системе электронов и ядер сводится к более простой задаче о состоянии только электронов.

Во-вторых, одноэлектронное приближение, используемое при решении стационарного уравнения Шредингера, сводится к тому, что энергия взаимодействия данного электрона с остальными электронами заменяется энергией взаимодействия его с некоторым стационарным электрическим полем, которое создается усредненным в пространстве зарядом всех других электронов и ядер (самосогласованное поле). По этой причине отпадает необходимость исследовать взаимодействие каждой пары электронов и можно рассматривать электронный газ как систему независимых частиц. Усредненное поле электронов имеет тот же период, что и поле ядер. Таким образом, задача сводится к исследованию поведения одного электрона в некотором периодическом потенциальном поле U , складывающемся из поля ядер и усредненного поля электронов и имеющем период, равный постоянной кристаллической решетки.

Адиабатическое и одноэлектронное приближения позволяют записать уравнение Шредингера для одного электрона в кристалле в виде

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \Delta + U \right] \psi_0 = E \psi_0,$$

где ψ_0 — волновая функция электрона; U — потенциальная энергия электрона; E — полная энергия электрона в кристаллической решетке; Δ — оператор Лапласа; \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; m_e — масса электрона.

Как было показано Ф. Блохом, волновую функцию в периодической решетке можно искать в виде $\psi_0 = \varphi e^{ikx}$, где φ — некоторая периодическая функция с периодом, равным периоду решетки; k — волновой вектор; e — основание натурального логарифма.

Точное определение U представляет большие трудности, и для анализа поведения электрона в кристалле обычно прибегают к

упрощенным моделям. В частности, рассматривают два крайних возможных случая взаимодействия электронов с решеткой, обусловленные связью электронов с ядрами и их кинетической энергией. Приближение слабой связи предполагает, что потенциальная энергия взаимодействия электрона с периодическим полем решетки много меньше его кинетической энергии и валентные электроны слабо связаны с ядрами. В этом случае к уравнению Шредингера прибегают при рассмотрении движения почти свободных электронов, возмущенного периодическим потенциалом решетки.

Приближение сильной связи, наоборот, предполагает, что энергия взаимодействия электронов с ядрами значительно выше кинетической энергии, и состояние электрона в этом случае мало отличается от его состояния в изолированном атоме. Если первое приближение наилучшим образом отражает поведение валентных электронов, слабо связанных с ядрами, то второе отвечает поведению электронов внутренних уровней, сильно связанных с ядрами.

В результате упрощений уравнение Шредингера оказывается разрешимым и это дает возможность определить электронно-энергетический спектр кристалла. Отметим главные выводы, к которым приводят конкретные решения волнового уравнения Шредингера, и дадим основные понятия, касающиеся энергетических зон кристалла.

Если атомы находятся друг от друга на больших расстояниях, как, например, в сильно разреженном газе, то их электрические поля не взаимодействуют. В кристалле, где атомы расположены на близких расстояниях друг от друга и к тому же упорядоченно, их электрические поля взаимодействуют друг с другом. В результате внутри кристалла создается электрическое поле и каждый энергетический уровень прежде изолированного атома расщепляется на большое количество (N) близких по энергии, но все же различных энергетических уровней кристалла. На каждом из этих уровней может находиться не более двух электронов с разными спинами (принцип запрета Паули). Совокупности этих уровней образуют энергетическую зону (рис. 1). Если число подгрупп ($s_{l=0}, p_{l=1}, d_{l=2}, f_{l=3}$ и т. д.) в каждой группе или серии K, L, M и т. д. равно значению главного квантового числа n , а число элементарных уровней (орбиталей) в каждой подгруппе атома равно $2l+1$, где l — орбитальное квантовое число, то соответствующие им энергетические зоны в кристалле будут состоять из $N=(2l+1)$ элементарных подуровней. Так уровень S дает в кристалле зону, состоящую из N подуровней и способную вместить $2N$ электронов, уровень p дает зону, состоящую из $3N$ подуровней и способную вместить $6N$ электронов и т. д.

Энергетическое расстояние между подуровнями в зонах кристалла очень мало. В 1 см^3 кристаллического вещества содержится $\approx 10^{23}$ атомов. При ширине зоны около 1 эВ энергетическое расстояние между уровнями в зоне равно 10^{-22} эВ , т. е. оно столь ничтожно, что энергетический спектр в пределах каждой зоны практически является

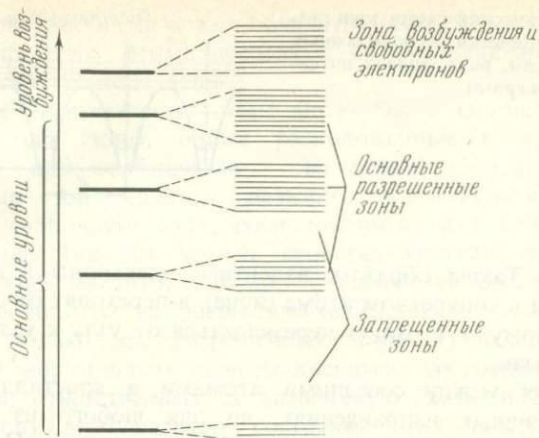


Рис. 1. Образование энергетических зон в результате расщепления энергетических уровней атомов в кристалле

непрерывным и электроны могут свободно перемещаться и переходить с одного уровня на другой, не выходя за пределы зоны. Если все уровни заняты электронами, то последние могут лишь меняться местами. Для сравнения можно указать, что средняя тепловая энергия атома, равная $\frac{3}{2}RT$ при комнатной температуре, составляет величину около 0,04 эВ, т. е. величину, во много раз бóльшую, чем расстояние между соседними уровнями в зоне.

Наибольшее расщепление претерпевают внешние уровни, т. е. уровни высоких энергий, в том числе и валентные. Ширина энергетических зон кристалла растет при удалении от ядер. При сильном сближении атомов зоны могут перекрываться.

Изменение энергетического состояния атомов при их сближении иллюстрирует схема, показанная на рис. 2. Каждый свободный атом на этой схеме изображен в виде потенциальной ямы, т. е. пространственной фигуры, показывающей зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния его от ядра атома. Электроны могут находиться только внутри этой ямы на определенных энергетических уровнях в пределах подгрупп $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ и т. д. При небольшом сближении ($d > 10^{-9}$ м) атомы остаются изолированными друг от друга энергетическим барьером E , который препятствует переходу электронов к соседнему атому. При дальнейшем сближении ($d < 10^{-9}$ м) внешние энергетические зоны перекрываются, что снижает этот барьер. В результате валентные электроны, имеющие энергию больше, чем этот барьер, могут свободно перемещаться от одного атома к другому. Это так называемый туннельный переход, вероятность которого велика для валентных электронов и предельно мала для электронов внутрен-

Рис. 2. Энергетическая схема кристалла в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами



них уровней. Таким образом, валентные электроны в кристалле не локализованы в конкретном атоме (ионе), а переходят от одного атома (иона) к другому, т. е. могут перемещаться от узла к узлу кристаллической решетки.

Расстояния между соседними атомами в кристалле не одинаковы в различных направлениях, но для любого из направлений они строго одинаковы (периодичность структуры). По этой причине энергетическую схему кристалла (для определенного в нем направления) часто изображают в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами (см. рис. 2).

Таким образом, состояния валентных электронов образуют относительно широкую энергетическую зону, состоящую из большого числа тесно примыкающих друг к другу более мелких энергетических подуровней. Аналогичные зоны получаются и из возбужденных уровней валентных электронов. Разрешенные зоны чередуются с зонами запрещенных энергий (запрещенными зонами). В идеальном бездефектном кристалле электроны не могут обладать энергией, соответствующей для диапазона запрещенных зон. Чем выше по шкале энергии расположен разрешенный атомный уровень, тем более размытой оказывается соответствующая разрешенная энергетическая зона. Ширина же запрещенных зон по мере увеличения энергии, наоборот, становится все меньшей. Размытость зон обусловлена межатомным расстоянием, характерным для данного кристалла (см. рис. 1). Ширина каждой энергетической зоны не зависит от размеров последнего, а определяется природой атомов, из которых кристалл состоит, и межатомными расстояниями в нем.

Для изображения энергетического спектра электронов в кристалле используют обычно упрощенную зонную схему, на которой откладывают по вертикали энергию, а по горизонтали расстояние вдоль некоторого направления в кристалле. Энергетические зоны на таких схемах часто изображают сплошными полосами. Горизонтальное направление здесь символизирует нелокализованный характер электронов.

Особо отметим, что понятие «энергетическая зона», так же как и «энергетический уровень», отображает энергетическую, а не геометрическую сторону вопроса. Эти понятия свидетельствуют о том, что

каждый электрон кристалла может обладать энергией, заключенной в определенных пределах. Этими пределами являются нижняя (дно) и верхняя (потолок) границы зоны.

Разрешенные энергетические зоны могут быть заполнены электронами полностью (зоны, ближе расположенные к ядрам атомов), частично или свободны от электронов. Самую верхнюю из заполненных зон принято называть валентной зоной, а ближайшую свободную зону, расположенную над ней,— зоной проводимости. Так как многие свойства кристаллов (электрические, оптические, магнитные и др.) объясняются состоянием валентных электронов, то на энергетических зонах схемах изображают обычно только две разрешенных зоны: 1) валентную, соответствующую нормальным (невозбужденным) состояниям валентных электронов, ответственных за химическую связь, и 2) ближайшую к ней зону возбужденных состояний этих электронов—зону проводимости. Название последней зоны обусловлено тем, что в отсутствие внешних возбуждений в ней нет электронов, а когда, получив извне необходимую энергию, в эту зону перейдут электроны, то они смогут здесь свободно двигаться под действием внешнего электрического поля, т. е. эти электроны будут свободными носителями тока и участвовать в проводимости кристалла.

Если валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной, т. е. интервалом запрещенных энергетических состояний электронов, то при температурах, близких к абсолютному нулю, и при отсутствии внешних возбуждений кристалл будет не электропроводен. Ширина запрещенной зоны, разделяющей валентную зону и зону проводимости, обозначается обычно как E_g или ΔE_g и определяется в электронно-вольтах или реже в других энергетических единицах. Она является важнейшей энергетической характеристикой любого кристалла. Зная величину E_g , можно предсказать многие свойства минерала. По степени заполнения разрешенных зон и величине E_g все твердые кристаллические тела делятся на три большие группы: металлы, полупроводники и диэлектрики,—различающиеся по характеру электронно-энергетических спектров и физическим свойствам. У металлов $E_g=0$, у полупроводников $0 < E_g < 3$ и у диэлектрических кристаллов эта величина варьирует в пределах от 3 до 10 эВ. Все силикаты, карбонаты и другие прозрачные (в видимой области света) минералы относятся к группе диэлектриков, большая часть рудных минералов является полупроводниками, и лишь самородные металлы имеют $E_g=0$.

Ширина запрещенной зоны кристалла E_g фактически показывает энергию, с которой удерживается один валентный электрон, участвующий в химической связи. Чтобы вырвать (возбудить) электрон из этой связи и перевести его в зону проводимости кристалла, нужно преодолеть энергетический барьер, равный по величине E_g . Это

возможно в том случае, когда внешнее энергетическое воздействие на кристалл (тепловая, световая и другие виды энергии) будет не меньше величины E_g .

В металлах к валентной зоне примыкает или перекрывает ее зона возбужденных уровней, свободная от электронов. В этом случае $E_g=0$ и появляется возможность легкого перехода валентных электронов с одного элементарного уровня на другой, так как энергетическое расстояние между ними не превышает 10^{-22} эВ. Это объясняет образование высокой концентрации свободных электронов в металлах, их повышенную электропроводность ($\delta > 10^6 \dots 10^7$ Ом·м) и многие другие свойства (металлический блеск, высокая отражательная способность и т. д.).

У полупроводниковых и диэлектрических кристаллов валентные зоны заполнены целиком и отделены от зоны проводимости бóльшим или меньшим энергетическим барьером. Внешнее электрическое поле, приложенное к таким кристаллам, не в состоянии изменить характер движения электронов в валентной зоне, поскольку оно не способно перевести валентные электроны в зону проводимости, потому что энергия такого перехода много больше энергии, приобретаемой электроном во время его свободного пробега. Средняя длина пробега электрона между столкновениями составляет около 10^{-8} м, и в электрическом поле напряженностью 10^4 В/м он приобретает энергию значительно меньшую, чем энергия, равная величине E_g . Внутри же валентной зоны, где все уровни заняты, внешнее электрическое поле может лишь вызвать перестановку электронов местами в пределах этой зоны. Несмотря на то что валентные электроны у полупроводников и диэлектриков принадлежат всем атомам кристалла и могут переходить от одного атома к другому, тем не менее электрическая проводимость в этом случае не возникает. Всякий переход валентного электрона от атома к атому в этом случае сопровождается одновременно встречным переходом электрона, поэтому приложенное внешнее электрическое поле не может создать направленного перемещения зарядов, т. е. электрического тока. Свободных же электронов в зоне проводимости полупроводников и диэлектриков в условиях очень низких температур нет. При повышении температуры тепловые колебания кристаллической решетки могут сообщить валентным электронам дополнительную энергию, которая может оказаться больше величины E_g . В этом случае часть валентных электронов может перейти в зону проводимости кристалла. В узкозонных полупроводниках такой переход осуществляется уже при комнатной температуре. Чем уже запрещенная зона кристалла, тем при более низких температурах такой переход может произойти. Поэтому полупроводниковые кристаллы при температурах, отличных от абсолютного нуля, обладают сравнительно хорошей электропроводностью (δ варьирует от 10^6 до 10^{-6} Ом·м).

Диэлектрики являются в большинстве случаев (при комнатной и более низких температурах) хорошими изоляторами, так как величина E_g у них относительно велика. Электропроводность их варьирует от 10^{-7} до 10^{-12} Ом·м.

Принципиальных различий между полупроводниками и диэлектриками нет, однако физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов заметно различаются. Полупроводники в отличие от диэлектриков обладают относительно хорошей электропроводностью, металлическим или полуметаллическим, реже алмазным блеском, относительно высокой отражательной способностью (R варьирует от 16 до 65% и более). Они, как правило, непрозрачны или полупрозрачны в видимой области спектра. Диэлектрические кристаллы, наоборот, в этом спектральном диапазоне в тонких срезах (шлифах) почти все прозрачны, обладают стеклянным блеском и являются часто хорошими изоляторами. Различия в этих свойствах обусловлены главным образом количеством свободных электронов в зоне проводимости кристаллов. С ростом температуры их число здесь заметно возрастает по формуле

$$n = Ae^{-\Delta E/2kT},$$

где n — число свободных носителей; ΔE — энергия, необходимая для перевода электрона в зону проводимости; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; A — коэффициент, определяемый видом кристалла, который, в свою очередь, также зависит от температуры по закону $A \approx T^{3/2}$. Из этой формулы видно, что и полупроводники и диэлектрики с ростом температуры увеличивают свою электропроводность, тогда как металлы, наоборот, уменьшают ее, поскольку у последних с ростом температуры заметно увеличивается удельное сопротивление. Кроме того, посторонние элементы примеси, входящие в состав металлов, в большинстве случаев уменьшают их электропроводность, а в полупроводниках и диэлектриках, наоборот, что будет показано далее при рассмотрении влияния дефектов кристаллов на их свойства.

Появление в зоне проводимости возбужденных валентных электронов вызывает образование в валентной зоне кристалла положительно заряженных дырок (электронных вакансий). В этом случае при наложении внешней разности потенциалов в кристалле возникнут электронный и одновременно с ним дырочный токи. Первый — это движение электронов в зоне проводимости, а второй — движение дырок в противоположную сторону в валентной зоне. Эти два тока в определенной мере компенсируют друг друга, однако вследствие того, что подвижность электронов в зоне проводимости обычно выше, чем подвижность дырок в валентной зоне, полупроводниковый кристалл в конечном итоге будет обладать электронной проводимостью. Электропроводность, обусловленная одновременным участием в ней электро-

нов и дырок, называется собственной проводимостью кристалла. Для каждого полупроводника или диэлектрика существует определенная температура наступления собственной проводимости. Диэлектрические кристаллы приобретают такую проводимость лишь при очень высокой температуре, тогда как узкозонные полупроводники — уже при комнатной температуре.

Дефекты кристаллов. До настоящего времени при рассмотрении движения электрона в периодическом поле кристалла было принято, что кристаллическая решетка идеальна и состоит из одних и тех же ионов, содержащихся в количестве, строго удовлетворяющем стехиометрическому соотношению. Предполагалось также, что в кристалле отсутствуют чужеродные элементы-примеси и все атомы (ионы) занимают свои равновесные положения в узлах кристаллической решетки. Однако любой реальный и тем более природный кристалл (минерал) всегда содержит много различных дефектов: чужеродные элементы-примеси, катионные или анионные вакансии, дислокации и другие, которые заметно искажают его электронно-энергетический спектр и оказывают весьма существенное влияние на структурно-чувствительные свойства кристаллического вещества. В одной из следующих глав будет показано, что дефектные кристаллы термодинамически более устойчивы, чем идеальные. Последние в природе вообще существовать не могут при любой конечной температуре.

Для металлов электронные переходы легко совершаются (в пределах одной зоны), поэтому дефекты решетки служат лишь дополнительными центрами рассеяния электронов и влияют только на их подвижность, уменьшая электропроводность металла. В полупроводниках и диэлектриках дефекты играют значительно более важную, а иногда и решающую роль при возникновении у них целого ряда физических свойств. Решение уравнения Шредингера у таких кристаллов с дефектами приводит к появлению ψ_0 -функций, отличных от нуля, только в местах расположения дефектов. Основной характер зонного спектра в этих случаях не меняется, однако дополнительно возникают локальные уровни, попадая на которые электроны не перемещаются по кристаллу, а сосредотачиваются вблизи дефекта. По этой причине на зонной диаграмме такие уровни изображают в виде коротких горизонтальных черточек. Энергетические уровни, связанные с дефектами, обычно располагаются в пределах запрещенной зоны кристалла, хотя в отдельных случаях (например, при очень высокой концентрации примесей) они могут находиться и в пределах разрешенных зон (валентной или проводимости). При большой концентрации примесных атомов в кристалле их взаимное влияние может проявиться в виде расщепления примесных уровней с образованием примесных энергетических зон. Примесные уровни могут располагаться как вблизи зоны проводимости или валентной зоны (мелкие уровни), так и далеко от

границ указанных зон (глубокие уровни), в пределах запрещенной зоны кристалла.

Дефекты в кристаллах принято классифицировать по их размерам: точечные (нульмерные), линейные (одномерные) и поверхностные (двухмерные). Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины. У поверхностных дефектов толщина мала, а ширина и длина больше ее на несколько порядков.

Появление объемных дефектов соответствует выделению второй фазы и, следовательно, нарушению монокристалличности образца. В этом случае создается гетерогенная система, в которой выделяющаяся фаза не оказывает непосредственного влияния на структурно-чувствительные свойства материнской фазы, хотя свойства образца в целом претерпевают заметные и часто резкие изменения.

Точечные дефекты. К самым простым точечным дефектам кристалла относятся чужеродные элементы-примеси, входящие в кристаллическую решетку по схеме замещения или внедрения, катионные и анионные вакансии и межузельные атомы.

Так как атомы примеси отличны обычно от атомов основного вещества кристалла, а нередко и по иному расположены в кристаллической решетке, то вследствие этого туннельный переход их валентных электронов затруднен, но очень легко происходит тепловой отрыв электрона атома-примеси, поскольку связь его с этим атомом значительно ослаблена полем кристаллической решетки. Энергия ионизации примесных атомов в кристалле во многих случаях составляет десятые, а иногда и сотые доли электрон-вольта, тогда как даже первые потенциалы ионизации у свободных атомов этих же элементов обычно составляют несколько единиц, а иногда и более 10 эВ. Причина того, что электроны с такой легкостью отрываются от примесных атомов в кристалле, заключается в том, что в твердой (так же как и в жидкой) фазе проявляются ее диэлектрические свойства и эффективные радиусы электронных оболочек связанных атомов-примесей возрастают в ϵ раз (где ϵ — диэлектрическая постоянная среды). По этой причине ионизационный потенциал атома-примеси в кристалле уменьшается соответственно в ϵ^2 раз. В определенной мере это сказывается и на энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости кристалла.

Если дефектные примесные уровни близки ко дну зоны проводимости, то энергия ионизации соответствующих примесных атомов очень мала и уже при комнатной температуре часть электронов перейдет в свободную зону, что скажется на свойствах кристалла. Элементы-примеси, поставляющие электроны в зону проводимости, получили название *доноров* (латинское *donare* — дарить, жертвовать), а соответствующие им энергетические уровни называются *донорными уровнями*. При переходе электрона в зону проводимости на дефектном примесном уровне образуется локализованная положительно заряженная дырка.

Некоторые примесные атомы не только не отдают, но и, наоборот, могут захватывать электроны из валентной зоны кристалла, заряжаясь при этом отрицательно. В этом случае в валентной зоне возникают свободные положительно заряженные дырки, которые могут участвовать в дырочной проводимости кристалла. Такие атомы-примеси получили название акцепторов (латинское *acceptor* — получатель, приемщик), а соответствующие им энергетические уровни — акцепторных уровней. Часто такие уровни расположены вблизи потолка валентной зоны.

Кристаллы, обладающие электронной проводимостью, относятся к так называемому *n*-типу (от латинского *negative* — отрицательный), а если проводимость дырочная, то к *p*-типу (от латинского *positive* — положительный).

При глубоких энергетических уровнях атомов-примесей в широкозонных кристаллах такие примеси обычно не обеспечивают высокой электропроводности кристаллического вещества. Наоборот, когда эти уровни мелкие, т. е. расположены вблизи разрешенных зон (валентной или зоны проводимости), то такие примеси могут обусловить появление полупроводниковых свойств у широкозонного кристалла. В качестве примера, где наблюдаются оба эти варианта, можно привести природные алмазы ($E_g = 5,3$ эВ), большинство из которых имеют примеси, характеризующиеся энергетическими уровнями, расположенными в области, близкой к середине запрещенной зоны, что исключает возможность возникновения примесной электропроводности и определяет их высокое удельное сопротивление ($10^{15}—10^{16}$ Ом·см) при комнатной температуре. Гораздо реже встречаются природные алмазы, имеющие высокую электропроводность (удельное сопротивление $10^{-1}—10^{-5}$ Ом·см) с полупроводниковой зависимостью ее от температуры. Измерения гальваномагнитных эффектов в таких алмазах показали, что их полупроводниковые свойства обусловлены сравнительно большой концентрацией акцепторных примесей.

Влияние чужеродных примесей на энергетический спектр электронов различно в зависимости от числа валентных электронов в примесном атоме. При изовалентном изоморфизме не происходит непосредственных искажений энергетического спектра электронов в кристалле. Влияние такой примеси имеет косвенный характер и сводится в основном к некоторому изменению ширины энергетических зон, подвижности электронных дефектов и т. п., без изменения качественной картины.

Существенные изменения энергетического спектра электронов происходят при гетеровалентном изоморфизме. Рассмотрим влияние гетеровалентных примесей в типичном диэлектрическом кристалле MgO (периклаз). В чистом кристалле, отвечающем точному стехиометрическому составу, число валентных электронов равно числу разрешенных уровней в валентной зоне. При этом значение истинного заряда ионов и связанная с ним доля ионной связи не играют особой роли. При образовании кристалла MgO из нейтральных атомов магния

и кислорода каждый атом магния вносит с собой два валентных электрона. При частичном гетеровалентном замещении магния трехвалентным алюминием число электронов, вносимых каждым примесным атомом, будет не два, а три, из которых один окажется избыточным, и поэтому соответствующий ему энергетический уровень в основном невозбужденном состоянии будет лежать в запрещенной зоне кристалла. При возбуждении этот электрон может перейти в зону проводимости, а дефект замещения Mg на Al при этом получит положительный эффективный заряд. Если двухвалентный магний будет замещен примесным атомом с одним валентным электроном (например, литием), то недостаток одного электрона приведет к образованию одной ненасыщенной связи, т. е. к дефекту в энергетической структуре кристалла. Однако тепловая энергия может один из электронов в верхней части валентной зоны возбудить и дополнить недостающее звено химической связи. В результате этого в валентной зоне образуется положительно заряженная дырка. Дефект такого рода будет иметь природу акцептора, так как электрон из валентной зоны он принимает на себя, переводя связанную на нем ранее дырку в валентную зону. Таким образом, если примесный атом имеет в нейтральной форме больше валентных электронов, чем замещаемый, то примесь обладает свойствами донора, если меньше, то свойствами акцептора.

5167 К числу точечных дефектов можно отнести также вакансию — узел кристаллической решетки, в котором отсутствует атом. Различают два типа вакансий: по Френкелю и по Шотки. Первые образуются путем отрыва атома из узла кристаллической решетки и перехода его в междоузельное пространство. Установлено, что такие «пары Френкеля» могут возникать только при жестком облучении кристалла, т. е. когда энергия, необходимая для такого перехода, будет не менее 5—6 эВ. Это связано с тем, что переход атома из узла кристаллической решетки в междоузельное пространство требует сравнительно больших энергетических затрат, так как размеры междоузлия обычно невелики и чтобы в него «втиснуться» крупному иону, необходимо потеснить атомы, находящиеся в непосредственном соседстве с междоузлем.

В полупроводниковых и диэлектрических кристаллах более вероятны вакансии, образующиеся по механизму, предложенному В. Шотки. В этом случае атомы, покидающие узлы в кристаллической решетке, уходят на какие-либо стоки. Стоками вакансий могут служить дислокации, поверхность кристалла и границы блоков. Физическая природа таких вакансий связана с тепловыми колебаниями атомов. Амплитуда колебания последних при умеренных температурах может достигать нескольких процентов от атомного расстояния. Колеблющиеся вокруг центров равновесия (узлов решетки) атомы имеют разные скорости: от очень малых до весьма больших. Это означает, что отдельные атомы могут обладать скоростью, а следовательно, и кинетической энергией, превышающей среднюю кинетическую энергию, присущую большинству атомов кристалла при данной температуре.

Атомы с наибольшей энергией могут сорваться со своих равновесных положений и диффундировать в объеме кристалла до тех пор, пока не удалятся на поверхность или иной сток. Энергия образования вакансии по Шотки обычно составляет 1—2 эВ.

Процесс образования вакансий по Шотки носит вероятностный характер, поэтому их концентрация определяется по формуле

$$N_v = Ae^{-W/kT},$$

где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от общего числа атомов в единице объема кристалла и от числа пустых мест, в которые может перескочить данный атом; W — энергия образования вакансии; k — постоянная Больцмана; T — температура. Из этой формулы видно, что концентрация вакансий является функцией температуры. Чем выше температура, тем больше вакансий в кристалле и наоборот. Однако здесь следует сделать одну оговорку. Обычно в момент образования кристалла при той или иной температуре устанавливается термодинамическое равновесие между растущим кристаллом и средой минералообразования. В этом случае приведенная формула справедлива. Чем выше температура образования кристалла, тем больше в момент его образования возникает в нем вакансий. Однако температура кристалла после его образования обычно уменьшается и вследствие этого уменьшается скорость перемещения (диффузии) вакансии. Существует конкретная температура, ниже которой вакансии уже не могут перемещаться по кристаллу и фактически «замораживаются».

Известно, что большинство природных и искусственных полупроводниковых и диэлектрических кристаллов при комнатной и более высокой температурах содержат на много порядков больше вакансий, чем следовало бы ожидать по приведенной выше формуле. Это указывает на то, что температура, при которой начинают «замораживаться» дефекты кристалла, не очень сильно отличается от температуры его образования. При более низких температурах кристалл не всегда будет находиться в равновесии с окружающей средой. Об этом может свидетельствовать и зональность роста кристаллов, когда разные зоны их нередко отличаются как по составу, так и по свойствам.

Следует отметить, что образование вакансий в кристалле — функция не только температуры. Их число и характер (катионные или анионные) могут зависеть также от давления пара компонентов в газовой фазе, от концентрации и активности соответствующих компонентов в среде, в которой рос кристалл, от кислотно-основных свойств этой среды и т. д. При росте кристалла на его поверхности в большем или меньшем количестве возникают сначала своеобразные ямки (в определенной подрешетке) и бугорки. В образовавшиеся ямки из глубины кристалла перемещаются атомы, а покинутые этими атомами узлы кристаллической решетки становятся вакансиями. Кислые и окислительные среды благоприятствуют появлению катионных вакансий, а основные и восстановительные — возникновению анионных вакансий.

В полупроводниковых и диэлектрических кристаллах вакансии, так же как и примесные атомы, электрически активные и могут быть или донорами, или акцепторами электронов. Вакансии анионные являются обычно донорами, а катионные — акцепторами. Они могут создать определенный тип проводимости кристаллов, а количество вакансий может сильно сказаться на электропроводности и ряде других физических (оптических, термоэлектрических и др.) свойств. При этом их электрическая активность в кристалле не зависит от характера химических связей и проявляется одинаково в ионных и ковалентных кристаллах. Проанализируем это на примере сфалерита ZnS . Если будем условно считать сфалерит чисто ионным образованием, то в этом случае он должен быть представлен ионами Zn^{2+} и S^{2-} . Извлечем из кристалла нейтральный атом серы и перенесем его в газовую фазу. В кристалле тогда останутся нейтральная вакансия V_s^* и два электрона, расположенные вблизи нее. Эти электроны могут быть последовательно возбуждены и переведены в зону проводимости, т. е. вакансия в этом случае будет играть роль донора. Если считать гПnP × сфалерит чисто ковалентным образованием, то установление тетраэдрической связи в нем обеспечивается конфигурацией электронов *sp*. В этом случае атом серы связан с четырьмя соседними атомами цинка восемью электронами. Если извлечь из кристалла нейтральный атом серы и перевести его в газовую фазу, то он унесет шесть из восьми электронов связи. Поэтому вблизи образовавшейся вакансии, как и в первом случае, останутся два электрона, которые могут быть локализованы на одном из атомов или же «размазаны» по целой группе атомов, окружающих вакансию.

Если вакансии, так же как и атомы-примеси, распределены в кристалле статистически (отсутствует упорядочение), то некоторое их количество может быть сближено. В этом случае возможны ассоциации дефектов. Так, например, вакансии могут объединяться в пары или более крупные ассоциированные комплексы.

Как примесные дефекты, так и вакансии могут находиться при определенных температурах в термодинамическом равновесии в кристалле. В этом случае они повышают его энтропию и снижают свободную энергию, что ведет к термодинамической устойчивости кристалла. Более подробно об этом будет сказано в следующих главах.

Линейные дефекты кристаллов представлены краевыми и винтовыми дислокациями. Дислокации — это геометрические нарушения типа обрыва или сдвига атомных плоскостей в кристалле. Если каждый атом на одном из плоскостей скольжения сдвинется в направлении вектора сдвига на одно межатомное расстояние (единица скольжения), то, как показывает опыт, перемещения атомов по плоскости скольжения в кристалле будут неравномерными, т. е. сдвиг произойдет только на одной части плоскости (рис. 3, 4). Линия *AD*, расположенная внутри кристалла, является границей между этими двумя частями кристалла и называется краевой дислокацией. Она перпендикулярна к вектору сдвига и представляет край «лишней»

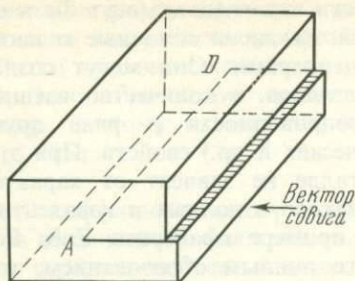


Рис. 3. Схема образования краевой дислокации в кристалле

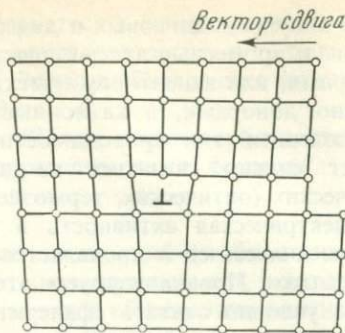


Рис. 4. Расположения атомов вокруг краевой дислокации

полуплоскости в кристалле. Если линия дислокации параллельна вектору сдвига, то такую дислокацию называют винтовой.

Начала и концы дислокационных линий лежат на внешних поверхностях кристалла и в дислокационных узлах — точках пересечения трех дислокаций. Дислокации в кристаллах обычно образуют пространственные сетки, однако иногда они встречаются в виде замкнутых петель. Плотность дислокаций измеряют числом дислокационных линий, пересекающих площадку 1 см^2 . В полупроводниковых кристаллах она равна 10^4 — 10^5 см^2 . При деформации кристалла плотность дислокаций заметно возрастает.

Вокруг дислокаций решетка упруго искажена и имеет повышенную энергию, однако вопрос о влиянии этого дефекта на энергетический спектр кристалла является сложной теоретической задачей, поскольку дислокации могут значительно нарушать как кристаллическую решетку, так и внутрикристаллическое периодическое поле. Экспериментальных данных по исследованию влияния дислокаций на энергетический спектр носителей заряда в кристаллах еще очень мало, и они пока не могут служить основой для окончательного суждения о характере этого спектра.

В отличие от точечных дефектов, дислокации не могут существовать в термодинамическом равновесии в кристалле при конечной температуре. Они являются метастабильными образованиями, возникающими при росте кристаллов, при их механической деформации или последующем нагревании.

Дислокации наряду с другими дефектами участвуют в фазовых превращениях, рекристаллизации, служат центрами выпадения второй фазы из твердого раствора. Вдоль дислокаций скорость диффузии на несколько порядков выше скорости диффузии через кристаллическую решетку без дефектов. Дислокации служат местом концентрации примесных атомов, в особенности примесей внедрения, поскольку это уменьшает искажения кристаллической решетки. В таких местах примесные атомы образуют зону повышенной концентрации — так

называемую атмосферу Котрелла, которая мешает перемещению дислокаций и упрочняет кристалл.

Дислокации могут заметно влиять на электрические и другие свойства кристаллических веществ, однако поскольку дислокации не относятся к числу равновесных дефектов кристалла, более мы их рассматривать не будем.

Поверхностные дефекты кристаллов часто выражены в виде границ микроблоков и двойников, дефектов упаковки и дефектов на внешних поверхностях кристаллов.

Иногда в кристаллах возникают небольшие разориентировки их смежных частей. Они могут образоваться как в процессе роста кристалла, так и при его последующей пластической деформации. В данном случае кристаллы состоят из мельчайших блоков (субзерен), которые могут быть ориентированы по отношению друг к другу под углами от нескольких секунд до нескольких градусов (не более 5°).

Границы между такими блоками называют малоугловыми (рис. 5). На этих границах часто скапливаются примесные атомы и возникают микропустоты, разрыхляющие в целом весь кристалл. Одним из видов разориентации является образование двойников в кристалле.

Дефект упаковки представляет часть атомной плоскости, в пределах которой нарушен нормальный порядок чередования атомов. Такие дефекты обычно тесно связаны с дислокациями. Они влияют на электропроводность и некоторые другие свойства кристалла и, конечно, так же как и разориентировки при микроблочном строении, могут сказаться на характере электронно-энергетических спектров кристаллов, однако с этой точки зрения последние практически еще не исследованы.

Кристаллы имеют конечную протяженность и ограничены внешними поверхностями. На их поверхности имеется большое количество дефектов кристаллической решетки. Вероятность встретить дефект в приповерхностном узле решетки гораздо больше, чем в узле, лежащем в глубине кристалла. Элементы-примеси и вакансии при росте последнего вначале концентрируются на его поверхности, откуда они могут диффундировать в глубину кристаллического вещества. Говоря о поверхности кристалла, имеют обычно в виду приповерхностный слой некоторой конечной толщины со свойствами, отличающимися от объемных свойств кристалла. Решение уравнения Шредингера, с учетом нарушения периодичности структуры на поверхности кристалла, показывает, что в приповерхностной зоне возникают дополнительные разрешенные энергетические уровни, получившие название уровней Тамма, а также уровни Шокли, возникающие в связи с наличием оборванных и нескомпенсированных валентных связей на поверхности кристалла. Однако во многих реальных кристаллических веществах основную роль здесь играют уровни, обусловленные искажением потенциала решетки за счет адсорбированных на поверхности атомов или ионов примеси, а также дефектов, связанных с воздействием

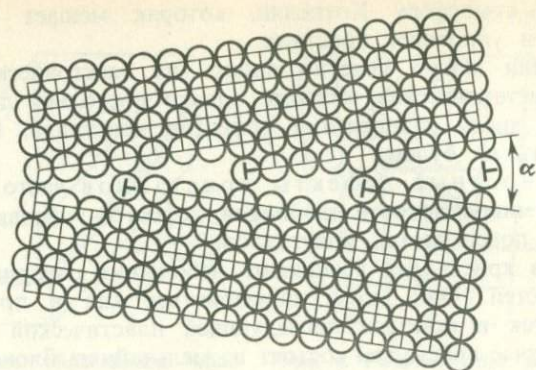


Рис. 5. Схема строения малоугловой границы между субзернами: α — угол разориентировки соседних блоков

внешней среды (окисление поверхности и т. п.). При большой концентрации дефектов поверхностные уровни расщепляются с образованием поверхностной энергетической зоны. В целом количество уровней в поверхностной зоне кристалла соизмеримо с числом поверхностных атомов, что на много меньше объемной плотности атомов, так что в целом зонная структура кристалла не изменяется.

Ловушки. Зонные диаграммы природных кристаллов содержат большое число локальных энергетических уровней, в запрещенной зоне связанных с дефектами кристаллической решетки и способных захватывать электроны или положительно заряженные дырки. Ловушки электронов вблизи зоны проводимости или дырок вблизи валентной зоны называются центрами или уровнями захвата. Подобные центры захвата хорошо выявляются с помощью термолюминесцентного метода и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), используемых в настоящее время геологами при изучении природных кристаллических образований.

Роль ловушек электронов и дырок могут играть вакантные узлы, дислокации и другие дефекты кристаллов. При тепловом возбуждении захваченные в ловушки электроны и дырки могут быть освобождены и переведены в зону проводимости (электроны) или валентную зону (дырки).

Наряду с центрами захвата имеются уровни, расположенные ближе к середине запрещенной зоны, способные длительно удерживать электроны до момента их рекомбинации (воссоединения) с дырками.

Электрон зоны проводимости, захваченной такой ловушкой, через некоторое время переходит на свободный уровень в валентную зону. Таким образом, эти ловушки служат центрами рекомбинации электронов и дырок.

Все изложенное показывает, что любой реальный кристалл имеет довольно сложный дискретный электронно-энергетический спектр, обусловленный составом, структурой и различными дефектами этого кристалла. По характеру таких спектров все кристаллические вещества делятся на три большие группы, в пределах каждой из которых наблюдаются значительные вариации в деталях энергетического спектра, что в конечном итоге объясняет и широкие вариации физических и физико-химических свойств кристаллических веществ. Эти вариации особенно велики у природных кристаллов (минералов), обладающих дефектностью, обусловленной разнообразием условий их формирования и их дальнейшей предьсторией. Познавая с помощью тех или иных методов характер этих спектров, можно в какой-то мере реставрировать условия образования минералов, пород и руд. Именно этому посвящены некоторые последующие разделы настоящей работы.

Глава 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ И РЕАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ, РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛАХ

Электроны проводимости и свободные дырки в кристалле при температурах выше абсолютного нуля относятся к категории электронных дефектов. В основном квантовом состоянии (при нуле градусов Кельвина), отвечающем строго регулярному строению кристаллической решетки, все разрешенные уровни энергии в валентной зоне заняты электронами, в то время как в зоне проводимости все уровни свободны. При абсолютном нуле все электроны располагаются на наименьших из возможных разрешенных энергетических уровнях. Это приводит к локализованному характеру распределения электронов, исключающему участие их в электропроводности. Поэтому неметаллические кристаллы при температуре, близкой к абсолютному нулю, являются изоляторами. Однако при температурах выше нуля по Кельвину за счет энергии теплового движения определенное количество электронов может возбуждаться и переходить на более высокие энергетические уровни, что будет нарушать регулярное строение электронных оболочек ионов и приводить к электронной разупорядоченности, т. е. к созданию электронных дефектов.

Еще в известной классической работе В. Шотки и Ц. Вагнера, опубликованной в 1930 г., было убедительно показано, что соотношение концентраций различных дефектов в твердом теле можно достаточно точно описать, если исходить из представлений теории химического равновесия и закона действующих масс.

В настоящее время в теории химического, и особенно электрохимического равновесий, электроны проводимости и дырки выступают

как самостоятельные химические единицы и как компоненты системы (Ф. Крегер, Н. Хенней и др.). Только в металлах они не рассматриваются таковыми, поскольку концентрации этих частиц имеют тот же порядок, что и число атомов, и не зависят ни от присутствия, ни от концентрации дефектов в металле. В диэлектрических и полупроводниковых кристаллах, наоборот, концентрация свободных электронов и дырок обычно зависит от присутствия дефектов. В таких твердых телах электроны и дырки можно рассматривать как самостоятельные химические единицы и как компоненты системы.

Свободная энергия (изобарный потенциал) любой системы состоит из трех слагаемых: $G = E - TS + pV$, где E — энергия системы; T — абсолютная температура; S — энтропия; p — давление; V — объем системы. Для конденсированных систем, в том числе и для кристаллов, последним слагаемым (pV) обычно пренебрегают и считают изобарный потенциал практически равным изохорному потенциалу F , тогда

$$G \approx F = E - TS.$$

Каждый кристалл можно рассматривать как самостоятельную термодинамическую систему, которая будет стремиться к наиболее низкому энергетическому состоянию. Это выразится прежде всего в том, что все электроны проводимости и дырки в кристалле будут стремиться занять наиболее низкие энергетические уровни. Такая картина, как уже указывалось, будет наблюдаться лишь при температуре абсолютного нуля. В этом случае изменение энергии системы δE может происходить как за счет изменения свободной энергии G , так и за счет изменения числа частиц (n), входящих в нее (электронов или дырок), и тогда $dE_{T=0} = dG + \mu_e dn$, где μ_e — химический потенциал электрона, n — число электронов (дырок).

Если считать, что никаких изменений энергии нет, т. е. $dE = 0$, то величина μ_e определяется как $|\mu_e| = dG/dn$ или, точнее, $\mu_e = (\partial G / \partial n)_{T, p, V}$ и представляет собой ту часть изменения свободной энергии, которая происходит при изменении числа частиц на одну единицу. Химический потенциал μ_e показывает возможность изменения свободной энергии кристалла путем обмена электронами с внешней средой. Однако электрон помимо массы обладает еще и электрическим зарядом, поэтому следует учитывать также и изменение энергии системы за счет изменения количества зарядов, т. е. член ϕdq (где q — общий заряд, равный произведению заряда электрона e на их число n , а коэффициент ϕ представляет ту долю работы, которая приходится на единицу заряда) называется электростатическим или внутренним электрическим потенциалом. При учете этого $\bar{\mu}_e = \mu_e + e\phi$, где $\mu_e + e\phi$ представляет алгебраическую сумму химического и электростатического потенциалов и имеет название электрохимического потенциала электрона, обозначаемого как $\bar{\mu}_e$. Численно он равен работе, которую надо затратить, чтобы изменить число электронов в кристалле на единицу.

Электростатический, или внутренний электрический, потенциал фазы можно представить в виде суммы двух слагаемых [27]: $\varphi = \psi + \varepsilon$, где ψ — внешний электрический потенциал, представляющий работу, которая должна быть затрачена при переносе заряда в вакууме из бесконечно удаленной точки в точку, расположенную у поверхности кристалла, но вне предела достигаемости так называемых «сил зеркального изображения», возникающих вследствие индукционного наведения на поверхности кристалла фиктивных зарядов под влиянием приближающейся заряженной частицы. Расстояние от этой точки до поверхности кристалла мало по сравнению с размерами последнего ($\approx 10^{-4}$ см).

Второй член ε представляет так называемый поверхностный электрический потенциал, соответствующий работе, которую надо затратить при преодолении скачка в двойном электрическом слое на поверхности кристалла, т. е. при перенесении заряда внутрь кристалла из точки с внешним потенциалом.

Таким образом, электрохимический потенциал фазы $\bar{\mu}_e = \mu_e + e(\varepsilon + \psi) = \mu_e + e\varepsilon + e\psi$. Сумма двух первых слагаемых в правой части этого равенства представляет собой так называемый реальный потенциал $\eta_e = \mu_e + e\varepsilon$, поэтому $\bar{\mu}_e = \eta_e + e\psi$.

Внешний электрический потенциал фазы ψ равен нулю, если фаза не заряжена и отсутствует внешнее электрическое поле. Поэтому реальный потенциал отождествляется с электрохимическим потенциалом электрона в незаряженной фазе, т. е. $\bar{\mu}_e = \eta_e$ [27]. Реальный потенциал доступен экспериментальному определению. Он равен по величине, но противоположен по знаку работе выхода электрона из твердого тела $\eta_e = -\Phi$.

Электрохимический потенциал электрона в кристалле можно определить с помощью следующего термодинамического выражения:

$$\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_e^0 + k T \ln \left(\frac{\gamma n}{N} \right),$$

где n — число электронов в N возможных энергетических состояниях; γ — коэффициент активности; k — постоянная Больцмана; $\bar{\mu}_e^0$ — электрохимический потенциал в стандартном состоянии. При рассмотрении степени заполнения примесных уровней (например диссортных), N является концентрацией таких уровней. Для зоны проводимости, или валентной зоны, величина N соответствует плотности энергетических состояний в зоне (степени заполнения энергетических уровней).

Если степень заполнения электронных уровней невелика, то для определения $\bar{\mu}_e$ обычно применяют статистику Больцмана. При значительной степени заполнения уровней используют статистику Ферми — Дирака. Критерием применимости той или иной статистики служит величина коэффициента активности γ . Статистика Больцмана применяется тогда, когда $\gamma \approx 0,1$, а степень состояний в разрешенных зонах (n/N) невелика. При более высоких концентрациях и соответственно более высоких степенях заполнения энергетических уровней

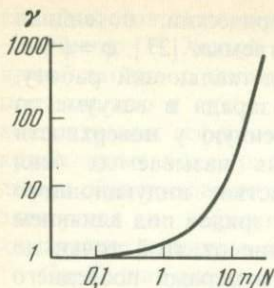


Рис. 6. Коэффициент активности электронов и дырок в кристалле как функции от n/N . По А. Розенбергу.

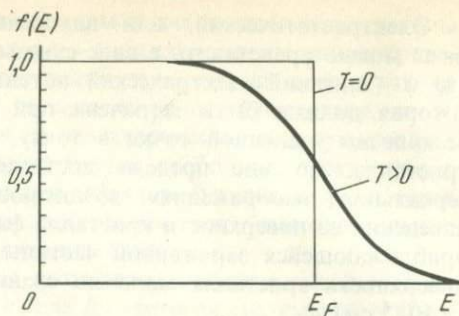


Рис. 7. Функция вероятности Ферми—Дирака $f(E)$ в зависимости от энергии для конечной температуры и абсолютного нуля температур

возбужденными электронами величина γ становится значительно больше единицы и в этом случае необходимо воспользоваться статистикой Ферми—Дирака. Расчет величины γ как функции степени заполнения (n/N) показывает, что γ становится больше единицы уже при $n/N=0,1$ (рис. 6).

Эксперименты показывают, что в природных (так же как и в искусственных) полупроводниковых кристаллах число свободных носителей велико и обычно варьирует при комнатной температуре от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} и отношение n/N всегда больше единицы. Распределение электронов по энергиям в таких кристаллах рассматривается с помощью статистики Ферми—Дирака [26].

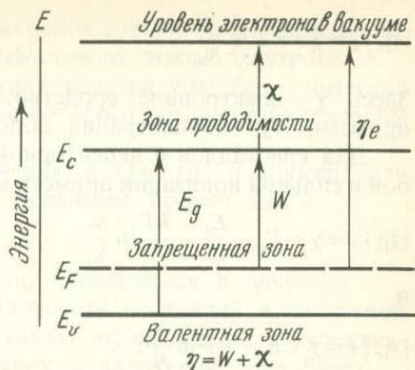
Функция распределения Ферми—Дирака

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}$$

выражает вероятность того, что квантовое состояние с энергией E при температуре T занято электроном. Вид функции $f(E, T)$, т. е. зависимости вероятности заполнения от энергии, показан на рис. 7 для $T=0$ и $T>0$. На рис. 7 видно, что при всех температурах, за исключением абсолютного нуля, функция $f(E, T)=0,5$, так как при $E = E_F$. Здесь E_F —так называемый уровень Ферми, вероятность заполнения которого при $T>0$ равна 0,5. Понятие уровень Ферми широко используется в теории твердого тела. В условиях равновесного распределения свободных носителей тока в кристалле уровень Ферми представляет собой не что иное, как работу выхода электрона, если отсчет энергии ведется в общей для электронов и дырок системе. За условный нуль отсчета энергии в этом случае принимают уровень энергии электрона, покоящегося в вакууме.

Рис. 8. Энергетическая диаграмма кристалла.

E_g — ширина запрещенной зоны, E_c — верхний край валентной зоны, E_v — нижний край зоны проводимости, E_F — уровень Ферми, W — внутренняя работа выхода электрона (химический потенциал электрона), χ — электронное сродство (внешняя работа выхода электрона), η_e — реальный потенциал (полная термодинамическая работа выхода)



Энергию (уровень) Ферми часто выражают в виде суммы двух слагаемых $W + \chi$, где W — энергия удаления электрона с уровня Ферми в зону проводимости кристалла (внутренняя работа выхода); χ — электронное сродство, представляющее энергию удаления электрона со дна зоны проводимости в вакуум в бесконечно удаленную точку, где электрическое поле равно нулю. Сумма $W + \chi$ характеризует полную термодинамическую работу выхода электрона из кристалла Φ , которая, как уже указывалось, при электронейтральности фазы и отсутствии внешнего электрического поля равна по величине, но противоположна по знаку реальному потенциалу — $\Phi = \eta_e$. Следовательно, $\eta_e = -\Phi = E_F$. Знак минус указывает лишь на то, что ось энергии направлена вверх, а отсчет ведется вниз от уровня энергии, принятого за нуль, т. е. от уровня электрона, покоящегося в вакууме. Внутренняя работа выхода W представляет собой химический потенциал электрона в кристалле μ_e , также взятый с обратным знаком, т. е. $W = -\mu_e$. В данном случае нулевой уровень — дно зоны проводимости кристалла (рис. 8).

Если в кристалле число электронов в зоне проводимости равно числу дырок в валентной зоне, т. е. когда возбужденные электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости ($n = p$), то

$$|\eta_e| = \chi + \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_v}$$

и при $T = 0$ $|\eta_e| = \chi + \frac{E_g}{2}$, где E_g — ширина запрещенной зоны; N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, т. е. фактическое число уровней, занятых электронами; N_v — плотность состояний в валентной зоне.

Для кристаллов с донорной примесью

$|\eta_e|_T = \chi + \frac{E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_d}$ при слабой ионизации примеси, а при сильной ионизации

$$|\eta_e|_T = \chi + kT \ln \frac{N_c}{N_d}$$

Здесь χ — электронное сродство; E_d — энергия ионизации донорной примеси; N_d — концентрация донорной примеси.

Для кристаллов с акцепторной примесью соответственно для слабой и сильной ионизации примеси величина реального потенциала будет

$$|\eta_e|_T = \chi + E_g - \frac{E_a}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_a}$$

и

$$|\eta_e|_T = \chi + E_g - kT \ln \frac{N_c}{N_a},$$

где N_a — концентрация акцепторной примеси; E_a — энергия ионизации акцепторной примеси.

Из приведенных соотношений следует, что численная величина $|\eta_e|$ у кристаллов с акцепторной примесью (p -тип) значительно больше, чем у кристаллов с донорной примесью (n -тип).

Если отсчет энергий производить от нуля, за который принимается дно зоны проводимости, то уровню Ферми (E_F) в этом случае будет соответствовать уровень химического потенциала μ , характеризующего энергию электрона внутри кристалла (внутренняя работа выхода) без учета условий на поверхности кристалла, где возникает двойной электрический слой. Химический потенциал электрона обычно используют при рассмотрении внутренних процессов в кристалле, не связанных с переходом электронов через его внешнюю поверхность. При изучении выхода электрона из твердого тела следует прибегнуть к величинам $\bar{\mu}_e = \eta_e + e\psi$ или $\eta_e = -\Phi$, если $\psi = 0$.

Для расчетов положения уровня Ферми в полупроводниковых кристаллах обычно используют величину $\mu_e^* = \frac{\mu_e}{kT}$, которая является безразмерной и называется приведенным уровнем Ферми или приведенным химическим потенциалом.

Положение уровня Ферми в кристалле зависит от числа свободных носителей тока, т. е. от концентрации электронов в зоне проводимости или положительно заряженных дырок в валентной зоне кристалла. Выражение, связывающее концентрацию электронов в зоне проводимости n_e с энергией уровня Ферми, выглядит в общем случае следующим образом:

$$n_e = N_c F_{1/2}(\mu_e^*), \quad (1)$$

где $N_c = 4\pi \left(\frac{2m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ характеризует эффективную плотность состояний в зоне проводимости в случае относительно высокой концентрации свободных носителей (наличие вырождения) и $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ при

низкой концентрации свободных электронов (отсутствие вырождения), где h — постоянная Планка; m_e^* — эффективная масса электрона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $F_{0,5}$ — интеграл Ферми половинного индекса, значения которого обычно табулированы для разных величин μ_e^* .

Если подставить числовые значения в (1), то, например, для комнатной температуры ($T=300$ К) уравнение примет вид

$$N_c = 2,38 \cdot 10^{19} (m_e^*/m_0)^{3/2}, \quad (2)$$

где m_0 — масса свободного электрона, покоящегося в вакууме.

Для определения эффективной плотности состояний в валентной зоне N_v вместо m_e^*/m_0 в (2) нужно вставить m_p^*/m_0 , где m_p^* — эффективная масса дырки. Концентрация дырок в валентной зоне будет

$$n_p = N_v F_{1/2}(-E_g^* - \mu_e^*),$$

где E_g^* — приведенная ширина запрещенной зоны кристалла, $E_g^* = E_g/kT$.

Из уравнений видно, что если в исследуемых минералах известно число свободных носителей (n_e или n_p) и их эффективные массы m_e^* или m_p^* , то, используя табулированные значения интегралов Ферми, легко определить и значение приведенного уровня Ферми в минерале, а следовательно, и величины — $\mu_e = W$.

Помимо указанного способа для выявления величин μ_e можно использовать специальную номограмму Ж. Панкова и Е. Аннаведдера (см. гл. 3). Для нахождения величины η_e необходимо знать и значение χ (электронное сродство). О методике определения этого параметра будет также сказано в следующей главе.

Глава 3

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время существует несколько методов определения энергии (уровня) Ферми в кристалле. Большая часть их используется при изучении полупроводниковых кристаллов. Труднее оценить энергию Ферми в кристаллах-диэлектриках. Рассмотрим некоторые методы получения энергетических и физических констант минералов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА И ИХ ЭФФЕКТИВНЫХ МАСС В РУДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Для определения энергии (уровня) Ферми, а следовательно, μ_e и W необходимо знать число свободных носителей (n_e или n_p) и их эффективные массы m_e^* или m_p^* . Известно много способов эксперимен-

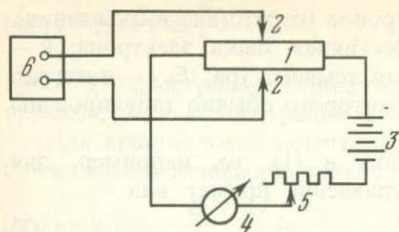


Рис. 9. Принципиальная блок-схема установки для измерения R_H :

1— испытуемый образец; 2— зонды для измерения V_H ; 3— источник постоянного тока; 4— амперметр; 5— реостат для регулировки тока через образец; 6— потенциометр с вспомогательной батареей, нормальным элементом Вестона и гальванометром

тального обнаружения этих параметров. Обзор их дается в сводной работе Г. Буша и У. Винклера, опубликованной в русском переводе в 1959 г.

Концентрация свободных носителей (n_e и n_p) выявлялась автором путем измерения постоянной Холла (R_H) в небольших монокристаллических прямоугольных пластинках размером $0,5 \times 0,3 \times 0,1$ см, специально изготовленных из наиболее крупных минералов.

Физическая сущность эффекта Холла заключается в появлении разности потенциалов в образце, помещенном в магнитное поле, если через образец пропускать электрический ток. Эта разность потенциалов называется эдс Холла и направлена перпендикулярно к линиям тока и магнитного поля. Возникновение ее обусловлено отклоняющим действием магнитного поля на движущиеся носители тока: электроны отклоняются в одну сторону, а дырки—в другую. Это позволяет установить как знак, так и эдс Холла V_H :

$$V_H = R_H \frac{IH}{d},$$

где R_H — постоянная (коэффициент) Холла; I — сила тока; H — напряженность магнитного поля; d — длина грани пластинки, параллельная направлению поля.

Путем определения V_H вычислялась постоянная Холла R_H , пропорциональная концентрации свободных носителей тока. Для минералов,

обладающих электронной проводимостью (n -тип) $R_H = -\frac{A}{qn_e}$, а для

минералов p -типа $R_H = \frac{A}{qn_p}$, где A — коэффициент, который может

изменяться в пределах от 1 до 2 в зависимости от степени вырождения полупроводникового кристалла (т. е. от концентрации носителей) и механизма рассеяния носителей заряда; q — заряд электрона; n_e и n_p концентрации электронов (n_e) и дырок (n_p). Рудные минералы обычно содержат большое число свободных носителей ($10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и соответствуют часто вырожденным полупроводникам. В таких случаях $A=1$.

Принципиальная схема измерения постоянной Холла показана на рис. 9. Образец минерала в виде прямоугольной пластинки укреплялся в специальном фарфоровом держателе. Электроды Холла представля-

ют собой вольфрамовые острия, прижимающиеся к образцу. Так как при контакте вольфрамовых электродов с образцом могут возникнуть переходные сопротивления, то для исключения их напряжение между контактами определялось методом компенсации с использованием потенциометра. Измеряемая эдс в потенциометре сравнивалась с известной эдс элемента Вестона. Разность потенциалов (эдс Холла) измерялась при противоположных направлениях магнитного поля, чтобы исключить побочные явления, связанные, например, с установкой электродов. Это позволяет отличить истинную V_H . При заданном направлении магнитного поля разность потенциалов будет равна $V_1 = V_H + V_R$, где V_H — истинная эдс Холла, а V_R — падение напряжения, вызванное неправильной установкой электродов Холла. При противоположном направлении магнитного поля измеренная разность потенциалов — $V_2 = -V_H + V_R$. Из двух измерений находилась истинная $V_H = (V_1 + V_2)/2$.

По найденной V_H , величине тока и напряженности магнитного поля H определялась постоянная Холла R_H , а затем и число носителей заряда в образце.

При измерениях использовался магнит ФЛ-2 с плоскими наконечниками и с постоянной величиной зазора между ними. Напряженность поля достигала 640 000 А/м.

Определение эффективной массы носителей заряда m_e^* и m_p^* проводилось оптическим путем по спектральному ходу коэффициента отражения минералов по способу В. Спитцера и Г. Фена. Сущность этой методики заключается в следующем.

Свободные носители (электрона и дырки) вносят большой вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла, что влияет и на значение коэффициента отражения R , связанного с оптическими константами вещества известной формулой Бера:

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

где n — показатель преломления, а k — коэффициент экстинкции (поглощения). Если концентрация свободных носителей заряда в минерале достаточно велика, то величина действительной части диэлектрической постоянной ϵ может быть весьма значительной в инфракрасной области спектра за длинноволновым краем основного поглощения вещества, тогда как поглощение здесь сравнительно невелико и выполняется условие $(n-1)^2 \gg k^2$. В этом случае $n^2 \approx \epsilon_1$ и $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ и, следовательно,

$$\epsilon_1 = \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right)^2.$$

В работах В. Спитцера и Г. Фена, В. К. Субашиева, А. А. Кухарского и др. было показано, что в области прозрачности, т. е. за

длинноволновым краем основного поглощения, действительная часть диэлектрической постоянной ϵ_1 может быть представлена как

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - 4\pi \frac{n_{e,p} q^2}{m_{e,p}^* \omega^2},$$

где ϵ_0 — составляющая действительной части диэлектрической проницаемости, соответствующая всем иным видам поляризации и поглощения кроме вклада, связанного со свободными носителями (электронами или дырками); $n_{e,p}$ — концентрация свободных носителей (электронов или дырок); q — заряд электрона; ω — круговая частота падающей световой волны; $m_{e,p}^*$ — эффективная масса свободных носителей (электронов или дырок).

Учитывая, что $\omega = 2\pi C/\lambda$ (где λ — длина волны падающего на образец света, а C — скорость света), можно записать

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - \frac{n_{e,p} q^2}{\pi m_{e,p}^* C^2} \lambda^2.$$

Эта формула и лежит в основе метода Спитцера и Фэна по определению эффективной массы носителей тока — $m_{e,p}^*$. Из нее видно, что ϵ_1 линейно зависит от λ^2 , поэтому, построив по результатам измерений дисперсии коэффициента отражения минерала R график $\epsilon_1 = \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right)^2 = f(\lambda^2)$ (рис. 10) и экстраполируя прямую до $\lambda = 0$, получим значение ϵ_0 . Угол наклона этой прямой к оси абсцисс (φ) характеризуется отношением $n_{e,p}/m_{e,p}^*$. Тогда

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\lambda^2} = \frac{n_{e,p}}{\pi m_{e,p}^*},$$

откуда

$$m_{e,p}^* = \frac{n_{e,p} q^2}{\pi \operatorname{tg} \varphi}.$$

Подставляя в эту формулу значения n_e или n_p , полученные путем измерений постоянной Холла, а также найденное значение $\operatorname{tg} \varphi$ и

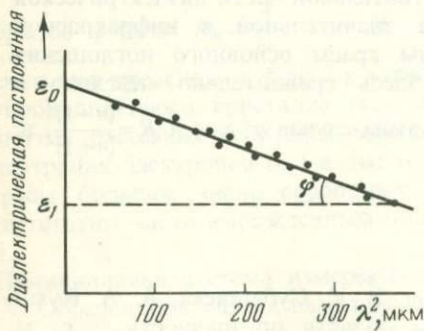


Рис. 10. Экспериментальная зависимость действительной части диэлектрической постоянной кристалла от λ^2

величины q и π , можно определить эффективную массу свободных носителей заряда в минерале, т. е. m_e^* или m_p^* .

Изучение спектров отражения R в инфракрасной области производилось на приборе ЗМР-2 со специальной заводской приставкой для зеркального отражения и автоматической регистрации результатов измерения на самописце. Монохроматичность светового пучка была постоянной по всему спектру и составляла около 4 нм, что достигалось автоматической регулировкой раскрытия коллиматорных щелей прибора ЗМР-2. Измерения производились в обычных полированных шлифах на наиболее крупных выделениях минерала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СРОДСТВА, ХИМИЧЕСКОГО И РЕАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОНА В МИНЕРАЛАХ

Зная величины $n_{e,p}$ и $m_{e,p}^*$, легко определить значения μ_e или W , используя табулированные значения интеграла Ферми [26]. Для нахождения μ_e применяют также номограмму Ж. Панкова и Е. Аннаведдера [26] (рис. 11). С помощью этой номограммы графически можно найти любой из параметров ($n_{e,p}$, μ_e^* , μ_e , $m_{e,p}^*$ и температура), если известны значения остальных трех. Отсчет энергий при этом ведется от дна зоны проводимости. Так, например, если даны n_e и $m_{e,p}^*/m_0$, то нужно провести прямую линию через точки на соответствующих шкалах (см. рис. 11). Затем через точку пересечения этой прямой с осью X нужно провести прямую линию к заданному значению T и найти величину μ_e^* на левой шкале μ_e^* . Перенося эту величину на правую шкалу μ_e , проводим еще одну прямую линию в точку заданной температуры и определяем значение μ_e . Если μ_e^* отрицательно, то уровень Ферми лежит в запрещенной зоне кристалла.

Для определения полной термодинамической работы (A) выхода электрона или значения реального электрохимического потенциала электрона в минерале необходимо знать еще внешнюю работу выхода или электронное сродство χ .

Для простых бинарных соединений (минералов) χ можно рассчитать по формуле

$$\chi = \frac{a_M e^2}{R} - \alpha(R) - 0,5e\phi + E_{cp} - E_g,$$

где в правой части равенства сумма всех членов, кроме последнего, представляет работу, необходимую для выведения электрона из валентной зоны в некоторую бесконечно удаленную точку вне кристалла, а E_g соответствует энергии, необходимой для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости кристалла. Первый член выражает энергию кулоновского взаимодействия между катионом и анионом. Здесь a_M — константа Маделунга; e — заряд электрона; R — кратчайшее расстояние между ядрами ионов противоположного знака. Второй член в правой части равенства $\alpha(R)$ соответствует энергии электростатического отталкивания электронных облаков. Величина

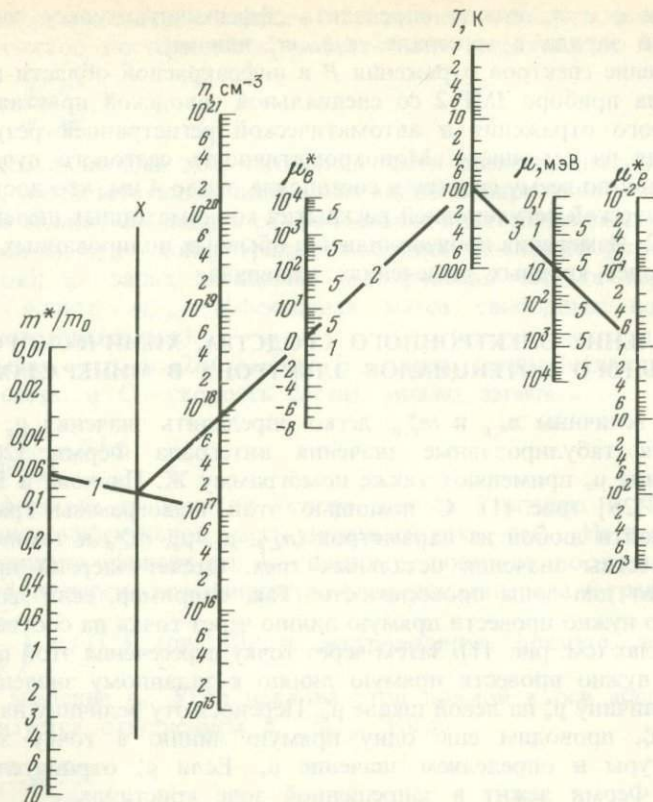


Рис. 11. Номограмма для определения потенциалов μ_e^* и μ_e по значениям $m_{e,p}^*$ и $n_{e,p}$. По Ж. Панкову и Е. Аниаведлеру.

этой энергии составляет около 10% от энергии кулоновского взаимодействия. Третий член отвечает энергии, связанной с явлениями поляризации ионов. Электростатический потенциал может быть рассчитан по формуле

$$\phi = \frac{e}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right),$$

где r — величина, зависящая от расстояния между ионами, а ϵ — диэлектрическая постоянная вещества [2]. Для кристаллов с $E_g < 1,7$ эВ величина $0,5e\phi \approx 4,6$, при $E_g > 1,7$ эВ она составляет 3,7, а E_{cp} соответствует средству аниона к электрону.

В табл. 1 приведены значения χ для ряда соединений, полученные экспериментальным путем и рассчитанные по приведенной формуле. Наблюдается относительно хорошая сходимость экспериментальных и расчетных значений.

Электронное сродство некоторых полупроводниковых соединений

Соединение	$E_{\text{ср}}$, эВ	$\chi_{\text{эксп}}$, эВ	$\chi_{\text{расч}}$, эВ	$E_{\text{ср}}$, эВ	К. ч.	a_M
CaAsS	1,43	4,07	4,0	1,08	4	1,638
CaP	2,25	4,3	3,9	0,80	4	1,638
CaSb	0,68	4,95	4,8	2,0	4	1,638
AlSb	1,6	3,65	3,8	2,0	4	1,638
InAs	0,36	4,9	4,2	1,08	4	1,638
InSb	0,17	4,6	4,8	2,0	4	1,638
ZnS	3,58	3,9	3,9	2,07	4	1,638
ZnSe	2,67	4,09	4,4	2,02	4	1,638
ZnTe	2,26	3,5	4,1	2,0	4	1,638
CdTe	1,44	4,28	3,8	2,0	4	1,638
PbTe	0,29	4,7	4,6	2,0	6	1,748
PbS	0,4	4,2	4,4	2,07	6	1,748
CdS	2,48	4,5	4,2	2,07	4	1,638
CdSe	1,7	4,95	4,8	2,02	4	1,638

Примечание. Значения E_g и $\chi_{\text{эксп}}$ заимствованы из работы А. Миллс и Д. Фойхт «Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник». (М., Мир, 1975), а значения $E_{\text{ср}}$ из книги «Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону» (М., Наука, 1974). К. ч. — координационное число.

Для определения электронного сродства у минералов сложного состава, а также у минералов-диэлектриков (кварц, карбонаты) был использован метод задерживающего поля в сферическом конденсаторе, разработанный П. И. Лукирским и С. С. Прилежаевым.

Для этой цели использовалась специальная вакуумная установка, блок-схема которой показана на рис. 12. Порошковую пробу минерала насыпали тонким слоем на металлической подложке катода К. Свет, поступающий из монохроматора ДМР-4, попадал на исследуемую пробу и при определенной пороговой длине волны падающего монохроматического света выбивал с поверхности минерала электроны. Последние собираются на коллекторе А, представляющем покрытую металлом внутреннюю поверхность шара, изготовленного из кварцевого стекла. При этом подложка на катоде К заряжается положительно, а стенки шара (коллектор А), покрытые изнутри металлом, — отрицательно. При нулевом напряжении на коллекторе относительно катода в замкнутой цепи появится ток выбитых с поверхности порошковой пробы фотоэлектронов, которые достигают коллектора благодаря наличию у них начальных скоростей. При подаче на коллектор тормозящего напряжения его поверхности достигают лишь те электроны, начальная кинетическая энергия которых была достаточна для преодоления тормозящего поля. Изменяя тормозящее напряжение и фиксируя одновременно величину фототока, можно получить распределение по энергиям фотоэлектронов, удаляемых с поверхности минерала при внешнем фотоэффекте. По зависимости фототока от длины волны падающего на образец монохроматического света определялась красная (пороговая) граница внешнего фотоэффекта. Указанная методика позволяла найти энергию удаления электрона из кристалла в вакуум. Вакуум в шаре создавался с помощью электронно-вакуумного поста ЭВП-2 и достигал величины $133 \cdot 10^{-5}$ Па.

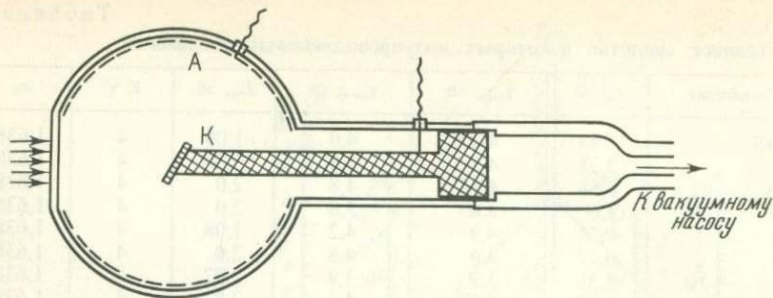


Рис. 12. Блок-схема вакуумной установки для определения электронного сродства и работы выхода электрона в минералах

Если известны для минерала значения энергии Ферми E_F^* и E_g , то, учитывая, что фотоэлектрическая работа выхода электрона E_Φ при отсутствии вырождения всегда больше термоэлектронной на величину, равную расстоянию от уровня Ферми до наивысшего энергетического уровня, с которого возбуждаются электроны, можно определить и значение χ . Для невырожденных полупроводниковых кристаллов n -типа электронное сродство $\chi = E_\Phi - 2E_F$, а для кристаллов p -типа или с собственной проводимостью $\chi = E_\Phi - E_g$.

Если минерал имеет большое число свободных носителей заряда (наблюдается вырождение), то в кристаллах n -типа уровень Ферми будет лежать внутри зоны проводимости выше ее дна на величину ξ и в этом случае $\chi = E_\Phi + \xi_n$. Для дырочного полупроводникового минерала с большим числом свободных носителей ($10^{18} - 10^{20} \text{ см}^3$) уровень Ферми расположен ниже потолка валентной зоны на величину ξ_p и тогда $\chi = E_\Phi - E_g - \xi_p$.

В табл. 2 приведены значения χ для ряда полупроводниковых минералов, полученные по методу П. Лукирского и С. Прилежаева. Здесь же показаны величины электронного сродства кварца и различных карбонатов. В отличие от сульфидов для этих диэлектрических минералов предварительно устанавливалась красная граница

Таблица 2

Значения параметра χ для некоторых полупроводниковых и диэлектрических минералов, полученные методом задерживающего поля в сферическом конденсаторе

Минерал	E_g , эВ	χ , эВ	Минерал	E_g , эВ	χ , эВ
Пирит	1,15—1,31	4,9	Антимонит	1,7	4,5
Пирротин	0,1—0,25	4,6	Кальцит	6,4	1,5
Халькопирит	0,4—0,6	4,7	Доломит	6,3	1,6
Галенит	0,4—0,6	4,7	Сидерит	6,2	1,9
Сфалерит	3,6—3,9	4,0	Кварц	8,1	1,2
Борнит	0,25—0,35	4,6			

* Отсчет энергий при определении E_F ведется от дна зоны проводимости.

внутреннего фотоэффекта (фотопроводимости) и при этом подбирались образцы, у которых внешний фотоэффект проявлялся в доступной области спектра. По сравнению с полупроводниковыми кристаллами, у которых величина χ варьирует от 3,5 до 5,0 эВ, у минералов-диэлектриков (кварц, карбонаты) значения χ много меньше. Это отвечает и литературным данным, согласно которым у широкозонных диэлектрических кристаллов величины χ часто не превышают 2 эВ, а иногда и менее 1 эВ, как, например, у щелочно-галогидных кристаллов.

По данным Р. Вильямса, опубликованным в 1965 г., для кварца $\chi = 0,9$ эВ. Результат, полученный нами, немного расходится с данными этого исследователя.

В табл. 2 показаны также и значения E_g этих минералов. Для кварца величина E_g была заимствована у Р. Вильямса, а для карбонатов она определялась автором экспериментально по длинноволновому краю основного поглощения.

Светопоглощение прозрачных кристаллических веществ оценивается обычно с помощью известной формулы Ламберта—Бугера: $I = I_0 e^{-kd}$, где I_0 —интенсивность света, падающего на кристаллическую пластинку; I —интенсивность света, прошедшего через нее; d —толщина кристаллической пластинки; k —коэффициент поглощения, см^{-1} ; e —основание натурального логарифма. Произведение kd называют оптической плотностью D . Иногда измеряют светопропускание (прозрачность кристалла) $T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$.

Карбонаты обладают весьма сильной анизотропией оптических свойств, поэтому изучение их светопоглощения в тонких параллельных пластинках со специально ориентированными срезами представляет определенные трудности. Они заключаются в том, что не все природные образцы обладают большими размерами монокристаллов, чтобы из них можно было изготовить такие ориентированные срезы. Кроме того, для получения количественных параметров кристалла, которые можно было бы сравнивать с параметрами других образцов, лучше иметь одно статистически усредненное значение поглощения для всего кристалла. Такое значение может быть получено путем измерения поглощения тонкоизмельченной порошковой пробы анизотропного кристалла в простом неполяризованном свете. Полученная таким способом единственная кривая спектрального поглощения хорошо воспроизводится и является прекрасной характеристикой минерала, отражающей его типоморфные особенности. По указанным причинам сравнение спектров поглощения порошковых проб анизотропных минералов имеет определенные преимущества.

При падении света на порошковую пробу образца световые лучи проникают в мелкие кристаллики, лежащие близко к поверхности, и отражаются обратно на гранях, плоскостях трещин и спайности этих кристаллов. Часть световой энергии поглощается кристаллическим веществом, поэтому фотометрируя интенсивность падающего и отраженного света, можно оценить и поглощение. Однако в отраженном в

этом случае свете имеются две компоненты: зеркальная и диффузная. В сильно поглощающих кристаллах (рудные минералы) резко преобладает первая, в диэлектрических (прозрачных) кристаллах — вторая. При отражении от порошковых проб обычно получают так называемую функцию Кубелки — Мунка:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s},$$

где R_{∞} — отражение относительно непоглощающего стандарта; k — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния, практически не зависящий от длины волны и связанный в основном с размером зерен. Вследствие того что s не зависит от длины волны падающего света, положения минимумов на спектрах диффузного отражения совпадают с максимумами оптической плотности на спектральных кривых.

Измерение светопропускания T и оптической плотности D монокристаллических и порошковых проб минералов в диапазоне спектра от 186 до 1200 нм можно проводить на спектрофотометре СФ-16, который является однолучевым прибором. Измерение производят компенсационным способом. В монохроматический поток излучения поочередно вводят контрольные (эталонные) и измеряемые образцы. При введении контрольного образца стрелку миллиамперметра приводят регулировкой ширины коллиматорной выходной щели на центральный штрих шкалы прибора и величину установившегося при этом светового потока принимают за 100% пропускания. При введении в поток излучения измеряемого образца отклонившуюся стрелку миллиамперметра приводят снова в нулевое положение шкалы — вращением рукоятки отсчетного потенциометра. Величины светопропускания T и оптической плотности D отсчитывают по шкале потенциометра, отградуированной в процентах светопропускания и величинах D пропорционально сопротивлению потенциометра.

Измерения D и T производят по методу сравнения исследуемого образца, устанавливаемого на пути пучка световых лучей, с эталоном. Отражательную способность эталона принимали за 100%. Показания значений оптической плотности получали со шкалы потенциометра прибора СФ-16. Для снятия поглощения в области наиболее коротких длин волн (186—210 нм) спектрофотометр СФ-16 продувают сухим азотом, так как в этом диапазоне спектра кислород воздуха в отличие от азота очень сильно поглощает световые лучи. Для такой продувки в приборе СФ-16 имеются специальные приспособления.

Для минералов-диэлектриков определение реального потенциала η_e во многих случаях затруднено, поскольку, с одной стороны, неизвестны значения E_g и, с другой — в оптических спектрах зафиксировано много полос поглощения, природу которых установить не всегда просто. В таких случаях автор использует более простой, хотя и несколько приближенный способ расчета значений η_e [22]. Этот расчетный метод позволяет получить значения η_e минералов, близкие к экспериментальным. Величины η_e в этом случае рассчитывают по

значениям электрохимических потенциалов атомов, слагающих минералы. Однако прежде чем изложить сущность расчетного метода, необходимо сделать несколько вводных замечаний и остановиться на физическом смысле электрохимических потенциалов атомов.

За последние двадцать—тридцать лет при решении многих практических и даже теоретических задач физики твердого тела оказался весьма плодотворным физико-химический подход, основанный на представлениях об электроотрицательности свободных и связанных атомов. Такой подход позволил производить качественные и количественные оценки, делать важные выводы с помощью несложных вычислений, используя известные табличные значения электроотрицательности атомов и работы выхода электрона. Это сделало в ряде случаев ненужными более сложные квантово-механические решения, которые к тому же нередко допускают весьма грубые просчеты, связанные с некорректной постановкой квантово-механической задачи в самом начале. Именно такой подход был использован Р. Сандерсеном, Р. Ицковским и Ж. Мэргрэйва, Ж. Хинце и Х. Джаффе, В. А. Фогелем и др.

При образовании кристаллов из разнородных атомов одни атомы приобретают отрицательный эффективный заряд $-q_{эфф}$, а другие — положительный $+q_{эфф}$ за счет перераспределения электронного облака, образующего химическую связь. Способность атома в кристалле перетягивать или, наоборот, отдавать часть электронного облака количественно принято характеризовать его электроотрицательностью (Э). В последнее время создано много разных шкал и систем электроотрицательности, между которыми, к сожалению, нередко отсутствует четкая связь и часто эта величина в системах разных авторов не имеет одинаковой размерности. Все это привело к тому, что понятие электроотрицательности атомов стали подвергать существенной критике (Ю. М. Голушин, В. П. Спиридонов, В. М. Татевский, Н. С. Ахметов, А. А. Годовиков и др.). У многих исследователей появились сомнения в том, что можно ли каждому элементу в таблице Д. И. Менделеева приписать определенное значение электроотрицательности, так как эта величина существенно зависит не только от свойств элемента, но и от его партнеров по кристаллу. Однако другая группа исследователей, продолжая развивать концепцию электроотрицательности, попыталась найти более строгое теоретическое обоснование этого понятия и использования его в теории твердого тела. В этом направлении за последние два десятилетия наметился заметный прогресс.

В работах Р. П. Ицковского и Ж. Мэргрэйва, Ж. Хинце и Х. Джаффе, В. А. Фогеля и других исследователей было показано, что если рассматривать энергию ионизации атома $E_{ион}$ как функцию от числа валентных электронов n , то можно представить ее в виде степенного ряда

$$E_{ион} = \frac{\partial E}{\partial n} \Delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \Delta n^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial n^3} \Delta n^3 \dots$$

или с некоторым приближением полная энергия валентных электронов может быть представлена как функция от их числа в виде многочлена $E = a + bn + cn^2 + dn^3 + \dots$, где a, b, c, d не зависящие от n коэффициенты, которые определяют по экспериментальным значениям E .

Электроотрицательность атома можно рассматривать как парциальный потенциал электронного облака в атоме, т. е.

$$|\chi| = \left| \frac{\partial E}{\partial n} \right| = |\mu_{e, \text{ат}}|,$$

где $\mu_{e, \text{ат}}$ — химический потенциал электрона в изолированном нейтральном атоме.

Так как электроны являются заряженными частицами, то обычно различают два парциальных потенциала: химический μ_e и электрохимический $\bar{\mu}_{e, \text{ат}}$, — отличающихся друг от друга на величину электростатической энергии dU_3 , где U_3 — электростатический потенциал на внешней границе атома.

Значение μ_e с некоторым приближением можно считать постоянной величиной, не зависящей от степени ионизации атома и соответствующей табличному значению электроотрицательности или химическому потенциалу нейтрального атома.

Потенциал U_3 представляет собой внешний потенциал $U_3^{\text{вн}}$ и собственно потенциал $U_3^{\text{вн}}$. Последний характеризуется эффективностью заряда и размером атома. Эффективные заряды возникают при взаимодействии атома с внешней средой и при образовании ионов. На основе этого

$$\bar{\mu}_{e, \text{ат}} = \mu_{e, \text{ат}} + U_3^{\text{вн}} + U_3^{\text{вн}}.$$

При отсутствии внешних электрических полей $U_3^{\text{вн}} = 0$. Для нейтральных атомов и при отсутствии эффективных зарядов

$$\bar{\mu}_{e, \text{ат}} = \mu_{e, \text{ат}}.$$

Рассчитанные значения $|\chi| = |\mu_{e, \text{ат}}|$ для нейтральных атомов оказались близкими к экспериментально полученным величинам работы выхода для элементарных веществ в их кристаллическом (металлическом) состоянии, что было показано В. А. Фогелем в 1975 г. Это обусловлено тем, что в таких кристаллах

$$\bar{\mu}_{e, \text{ат}} = \mu_{e, \text{ат}},$$

т. е. $U_3^{\text{вн}} = 0$, так как каждый атом здесь сближен с такими же атомами и поэтому на границах сближенных атомов не возникает эффективных электростатических зарядов, в отличие от кристаллов более сложного состава.

Величины работы выхода электрона у элементарных веществ в их кристаллическом состоянии меньше значений первых потенциалов ионизации атомов, приводимых обычно в справочниках и полученных для газообразного состояния. Это обусловлено прежде всего различием величин потенциальной и кинетической энергий у атомов в газообразном и конденсированном состояниях. Потенциальные барьеры для

Значения $\bar{\mu}_{e_{at}} = \mu_{e_{at}} = |\mathcal{E}|$ для нейтральных атомов

Атомы	$\bar{\mu}_{e_{at}} = \mu_{e_{at}} = \mathcal{E} $, эВ	Атомы	$\bar{\mu}_{e_{at}} = \mu_{e_{at}} = \mathcal{E} $, эВ	Атомы	$\bar{\mu}_{e_{at}} = \mu_{e_{at}} = \mathcal{E} $, эВ
H	5,4	Fe	4,2	In	3,9
Li	2,4	Co	4,3	Sn	4,6
Be	4,1	Ni	4,4	Sb	4,5
B	4,0	Cu	4,6	Te	5,1
C	4,1	Zn	4,6	I	6,6
N	6,0	Ga	4,5	Cs	1,8
O	6,9	Ge	4,5	Ba	2,5
F	10,2	As	5,0	La	3,3
Na	2,3	Se	5,6	Hf	3,5
Mg	3,0	Br	7,5	Ta	4,0
Al	3,8	Rb	2,1	W	4,7
Si	4,6	Sr	2,3	Re	4,9
P	5,4	Y	3,1	Os	4,7
S	6,1	Zr	3,9	Ir	4,7
Cl	8,1	Nb	4,0	Pt	4,8
K	2,2	Mo	4,3	Au	5,2
Ca	2,7	Tc	4,2	Hg	4,5
Sc	3,3	Ru	4,6	Tl	3,8
Ti	4,5	Rh	4,7	Pb	4,2
V	3,9	Pd	4,8	Bi	4,2
Cr	4,0	Ag	4,7	Po	4,7
Mn	3,8	Cd	4,5		

электрона, движущегося в периодическом поле кристалла, значительно ниже потенциальных барьеров в изолированном атоме, находящемся в газообразном состоянии.

В табл. 3 приведены значения $|\mathcal{E}| = \mu_{e_{at}} = \frac{\partial E}{\partial n}$ для нейтральных атомов, рассчитанные по методу В. А. Фогеля и по наиболее вероятным (рекомендованным) величинам работы выхода электрона элементарных веществ в их кристаллическом состоянии, приведенным в справочнике «Таблицы физических величин», изданном в 1976 г.

Если представлять кристалл как равновесную термодинамическую систему, то при его образовании электрохимические потенциалы каждого из слагающих кристалл атомов должны выравниваться, что является необходимым условием любого равновесного состояния.

В изолированных атомах полная энергия валентных электронов E изменяется обычно дискретно, тогда как в твердых телах она имеет возможность изменяться плавно за счет перераспределения электронной плотности между взаимодействующими атомами. Такое перераспределение происходит до тех пор, пока электрохимические потенциалы их не станут равными и не наступит равновесное состояние, т. е.

$$\bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \bar{\mu}_{e_{мин}}$$

При таком выравнивании потенциалов взаимодействующих атомов последние приобретают равноименные эффективные заряды и между ними возникает разность электростатических потенциалов, обуславливающих химическую связь в кристаллах.

Если минеральная фаза не заряжена и отсутствует внешнее электрическое поле, то $\bar{\mu}_{e_{\text{мин}}} = \eta_{e_{\text{мин}}}$ (см. гл. 2) и в этом случае за величину $\eta_{e_{\text{мин}}}$ следует принимать выравненное значение $\bar{\mu}_{e_{\text{ат}}}$. С помощью сравнительно простых уравнений можно выполнить такое выравнивание. Для этого необходимо найти значения эффективных зарядов взаимодействующих в кристалле атомов, при которых их электрохимические потенциалы станут равными. Для простых бинарных соединений и минералов эти уравнения имеют вид

$$\bar{\mu}_{e_{\text{ат}_1}} = \bar{\mu}_{e_{\text{ат}_2}} = \eta_{e_{\text{мин}}}, \quad q_1 + q_2 = 0,$$

где q_1 и q_2 — значения эффективных зарядов взаимодействующих атомов в кристалле. Электрохимический потенциал электрона в минерале в этом случае при отсутствии внешних электрических полей будет иметь вид

$$\bar{\mu}_{e_{\text{мин}}} = \eta_{e_{\text{мин}}} = \mu_{e_{\text{ат}}} \pm q \frac{q_{\text{эфф}}}{n \cdot r_{\text{орб}}},$$

где $\mu_{e_{\text{ат}}}$ — химический потенциал электрона соответствующего атома; q — заряд электрона; $r_{\text{орб}}$ — орбитальный радиус атома по Дж. Уэберу и Д. Кромеру. Второй член в правой части равенства отвечает электростатическому потенциалу, возникающему в результате перераспределения электронного облака при взаимодействии атомов в кристалле. Если $\eta_{e_{\text{ат}}}$ соответствует более электроотрицательному атому, который в результате взаимодействия становится анионом, между первым и вторым членами в правой части равенства должен быть знак минус, если $\eta_{e_{\text{ат}}}$ отвечает более электроположительному атому, то знак плюс. Эффективные заряды $q_{\text{эфф}}$ находятся из равенства

$$\eta_{e_{\text{ат}(к)}} + q \frac{q_{\text{эфф}}}{n_{\text{к}} \cdot r_{\text{орб}}} = \eta_{e_{\text{ат}(а)}} - q \frac{q_{\text{эфф}}}{n_{\text{а}} \cdot r_{\text{орб}}},$$

где $n_{\text{к}}$ и $n_{\text{а}}$ — соответственно число катионов и анионов в формуле соединения или минерала.

Различия в координационном положении атомов в кристалле и вариации межатомных расстояний в однотипных видах химической связи катион — анион не вызывают обычно значительных расхождений в определении выравненной величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Эксперименты по определению эффективных зарядов атомов в структурных модификациях минералов с одинаковым химизмом (кианит, силлиманит, андалузит и др.) показывают, что различия в этих зарядах у одних и тех же ионов или отсутствуют, или сравнительно невелики и не превышают 0,02—0,03 (К. И. Нарбут и др.). Слабое влияние координационного числа на эффективный заряд объясняют тем, что увеличение положительного сдвига соответствующего уровня атома с возрастанием положительного заряда (с ростом координационного числа) в значительной мере компенсируется за счет увеличения моделунговского сдвига. Только в таких контрастных высоко- и низкобарических структурных модификациях кремнезема, как стишовит и кварц,

различия в эффективных зарядах одноименных атомов более заметны: у стшиовита $q_{эфф} = 0,74$ и $q_{эфф_{Si}} = 1,48$, а у кварца $q_{эфф_{O}} = 0,54$ и $q_{эфф_{Si}} = 1,03$ (К. И. Нарбут). Если при вычислении $\eta_{e_{мин}}$ сделать поправку на эти различия, то даже в этом случае $\eta_{e_{мин}}$ изменится всего лишь на одну десятую для кремния и несколько сотых долей электрон-вольта для кислорода. Геологам в основном не приходится иметь дело с такими контрастными модификациями, но даже и в таких вариантах величиной ошибки можно пренебречь.

Электростатические заряды у разных катионов, образующих химические связи с одним и тем же анионом, должны быть по логике изложенного неодинаковы. Однако в термодинамически равновесном кристалле $\bar{\mu}_e$ будут выравнены в каждой катион-анионовой паре, на основе чего можно рассчитать величину η_e у минерала любой сложности, если его кристаллическая решетка отвечает равновесному состоянию. Для такого расчета необходимо знать его химизм. Чем больше минерал содержит электроположительных атомов, тем меньше его $\eta_{e_{мин}}$, и, наоборот, потенциал возрастает с увеличением содержания электроотрицательных атомов в минерале.

Химическую формулу сложного минерала следует представить в виде простых оксидов или простых бинарных сульфидов, арсенидов и т. п., по которым можно легко рассчитать $\bar{\mu}_e$ в каждом типе химической связи катион-анион, а затем, выровняв их, можно определить $\eta_{e_{мин}}$. Величины потенциалов $\eta_{мин}$ обычно меньше среднеарифметических или среднегеометрических величин $\mu_{e_{ат}}$ атомов, слагающих минерал. Это обусловлено тем, что значения $\mu_{e_{ат}}$ обратно пропорциональны атомным радиусам и зависимость $\bar{\mu}_e$ от величины заряда сильнее у атомов с малым радиусом, чем с большим, так как у атомов малых размеров существеннее вклад электростатического потенциала. Поэтому результирующая величина $\eta_{e_{мин}}$ всегда смещена в сторону атома с относительно меньшим значением $\eta_{e_{ат}}$ (табл. 4).

Принцип выравнивания и усреднения электроотрицательностей атомов, слагающих кристаллы, был впервые использован Р. Сандерсоном в 1960 г., позднее Ж. Хинце и Х. Джаффе, Ц. Йоргенсенем, Г. Клопманом, Ж. Хухи, Л. А. Рудничким и др.

Ниже приводятся примеры расчета η_e для некоторых оксидов, PbS и тремолита $Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$.

$$CaO \quad \mu_{e_{Ca}} = 2,7 \text{ эВ}, \quad r_{орб_{Ca}} = 1,69 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\mu_{e_{O}} = 6,9 \text{ эВ}, \quad r_{орб_{O}} = 0,45 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$2,7 + \frac{4,8 \cdot q_{эфф} \cdot 10^{-20}}{1,69 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 6,9 - \frac{4,8 \cdot q_{эфф} \cdot 10^{-20}}{0,45 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}};$$

$$2,7 \text{ эВ} + 1,777 \cdot q_{эфф} = 6,9 \text{ эВ} - 6,666 \text{ эВ} \cdot q_{эфф};$$

$$8,44 \cdot q_{эфф} = 4,2 \text{ эВ}; \quad q_{эфф} = 0,50;$$

$$2,7 + 1,777 \cdot 0,5 = 6,9 - 6,666 \cdot 0,5;$$

$$3,59 = 3,59; \quad \eta_{e_{CaO}} = 3,59 \text{ эВ}.$$

* Множитель $1,6 \cdot 10^{-12}$ необходим для перевода энергии, выраженной в эргах в электрон-вольты.

Потенциалы η_e главнейших оксидов

Оксиды	η_e		Оксиды	η_e	
	эВ	кДж/моль		эВ	кДж/моль
Li ₂ O	2,96	285,61	CoO	5,01	483,14
BeO	4,95	477,62	NiO	5,11	493,06
H ₂ O	5,30	511,40	CuO	5,15	496,92
B ₂ O ₃	5,35	516,22	Cu ₂ O	4,92	474,73
CO ₂	5,76	555,78	ZnO	5,07	489,20
NO ₂	6,57	633,94	As ₂ O ₃	5,77	556,74
Na ₂ O	2,83	273,07	Rb ₂ O	2,53	244,12
MgO	4,01	386,92	SrO	3,20	308,77
Al ₂ O ₃	4,86	468,94	ZrO ₂	4,97	479,55
SiO ₂	5,63	543,24	Nb ₂ O ₅	5,21	502,71
Pb ₂ O ₅	5,98	577,01	MoO ₃	5,52	532,62
SO ₂	6,52	629,11	Mo ₃ O ₈	5,45	525,87
SO ₃	6,60	636,83	CdO	5,16	497,89
K ₂ O	2,64	254,73	SnO	5,21	502,71
CaO	3,59	346,40	SnO ₂	5,57	518,15
Sc ₂ O ₃	4,06	391,75	Sb ₂ O ₃	5,37	537,44
TiO ₂	5,38	519,12	CS ₂ O	2,22	214,21
Cr ₂ O ₃	4,92	474,73	BaO	3,29	317,45
MnO	4,61	444,82	Ta ₂ O ₅	5,29	510,43
Mn ₂ O ₃	4,86	468,94	WO ₃	5,81	560,61
MnO ₂	5,08	490,17	PbO	4,93	472,83
FeO	4,93	475,69	HgO	4,96	478,59
Fe ₂ O ₃	5,15	496,92	Bi ₂ O ₃	5,13	494,99

$$\text{Na}_2\text{O} \quad \mu_{e\text{Na}} = 2,3 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбNa}} = 1,713 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\mu_{e\text{O}} = 6,9 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбO}} = 0,45 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$2,3 + \frac{4,8 \cdot q_{\text{эфф}} \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 1,713 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 6,9 - \frac{4,8 \cdot 10^{-20}}{0,45 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}};$$

$$2,3 + 0,875 \cdot q_{\text{эфф}} = 6,9 - 6,666 \cdot q_{\text{эфф}};$$

$$7,54 q_{\text{эфф}} = 4,6 \text{ эВ}; \quad q_{\text{эфф}} = 0,61 \text{ эВ};$$

$$2,3 + 0,875 \cdot 0,61 = 6,9 - 6,666 \cdot 0,61;$$

$$2,83 = 2,83; \quad \eta_{e\text{Na}_2\text{O}} = 2,83 \text{ эВ}.$$

$$\text{SiO}_2 \quad \mu_{e\text{Si}} = 4,6 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбSi}} = 1,068 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\mu_{e\text{O}} = 6,9 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбO}} = 0,45 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$4,6 + \frac{4,8 \cdot q_{\text{эфф}} \cdot 10^{-20}}{1,068 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 6,9 - \frac{4,8 \cdot q_{\text{эфф}} \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 0,45 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}};$$

$$4,6 + 2,807 \cdot q_{\text{эфф}} = 6,9 - 3,333 q_{\text{эфф}};$$

$$6,14 q_{\text{эфф}} = 2,3 \text{ эВ}; \quad q_{\text{эфф}} = 0,37 \text{ эВ};$$

$$4,6 + 2,807 \cdot 0,37 = 6,9 - 3,333 \cdot 0,37 \quad \eta_{e\text{SiO}_2} = 5,63 \text{ эВ}.$$

$$\text{PbS} \quad \mu_{e\text{Pb}} = 4,2 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбPb}} = 1,215 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\mu_{e\text{S}} = 6,1 \text{ эВ}, \quad r_{\text{орбS}} = 0,81 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$4,2 + \frac{4,8 \cdot q_{\text{эфф}} \cdot 10^{-20}}{1,215 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 6,1 - \frac{4,8 \cdot q_{\text{эфф}} \cdot 10^{-20}}{0,81 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}};$$

$$4,2 + 2,469 q_{\text{эфф}} = 6,1 - 3704 q_{\text{эфф}};$$

$$6,17q_{эфф} = 1,9 \text{ эВ}; \quad q_{эфф} = 0,308 \text{ эВ};$$

$$4,4 + 2,469 \cdot 0,308 = 6,1 - 3,704 \cdot 0,308;$$

$$\eta_{ермс} = 4,96 \text{ эВ.}$$

$$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}] \quad \eta_{еСаО} = 3,59 \text{ эВ.}$$

$$\eta_{еMgO} = 4,01 \text{ эВ}, \quad \eta_{еH_2O} = 5,3 \text{ эВ},$$

$$\eta_{еSiO_2} = 5,63 \text{ эВ.}$$

Представляем формулу тремолита в виде

$$2\text{CaO} \quad 2 \times 3,59 = 7,18$$

$$5\text{MgO} \quad 5 \times 4,01 = 20,05$$

$$8\text{SiO}_2 \quad 8 \times 5,63 = 45,04$$

$$1\text{H}_2\text{O} \quad 1 \times 5,3 = 5,3$$

$$\Sigma_1 = 16 \quad \Sigma_2 = 77,57 \quad 77,57 : 16 = 4,85$$

$$\eta_{егрм} = 4,85 \text{ эВ.}$$

Рассчитать $\eta_{е_{мин}}$ сложного по составу минерала можно и из данных его химического анализа. Пример такого расчета приводится в табл. 5, где вычисляется $\eta_{е_{мин}}$ сине-зеленой роговой обманки амфиболового гнейса из района Южной Кузнечихи (Средний Урал).

В табл. 6 приведены значения $\eta_{е_{мин}}$, рассчитанные указанным способом для 132 минералов. Величины $\eta_{е_{мин}}$ соответствуют здесь химическим формулам минералов, однако в любом из них величина $\eta_{е_{мин}}$ может варьировать, отклоняясь в ту или иную сторону от приведенных значений. Это связано как с непостоянством содержаний основных компонентов минерала, так и с наличием в нем элементов-примесей, катионных или анионных вакансий, которые, к сожалению, в

Таблица 5

Расчет $\eta_{е_{мин}}$ сине-зеленой роговой обманки

Оксиды	Массовая доля, %	Молекулярные количества	Молекулярные количества $\times \eta_{е_{окси}}$
SiO ₂	41,35	689	689 \times 5,63 = 3879
TiO ₂	0,82	10	10 \times 5,38 = 53,8
Al ₂ O ₃	17,60	173	173 \times 4,86 = 840,7
Fe ₂ O ₃	5,37	34	34 \times 5,15 = 175,1
FeO	14,83	206	206 \times 4,93 = 1015,6
MnO	0,20	3	3 \times 4,61 = 13,83
MgO	6,68	166	166 \times 4,01 = 665,66
CaO	11,38	203	203 \times 2,83 = 728,77
Na ₂ O	1,12	18	18 \times 2,83 = 50,94
K ₂ O	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,55	31	31 \times 5,30 = 164,3
Сумма	99,90	1533	7587,7

$$7587,7 : 1533 = 4,95$$

$$\eta_{е_{рог. обм.}} = 4,95 \text{ эВ}$$

большинстве случаев не имеют отражения в химических формулах минералов, но которые обуславливают различные положения уровня Ферми в минерале, а следовательно, и вариации значений. При гетеровалентном изоморфном вхождении в минерал элементов-примесей могут появляться свободные радикалы и разнообразные электронно-дырочные центры. Примером служит примесный Al^{3+} в кварце, изоморфно замещающий Si^{4+} . В этом случае, когда в кварце отсутствуют одновалентные катионы—компенсаторы (Na, Li и др.), могут возникать дырочные центры типа O^- , $Si-O^-$ —Al, $Al-O^-$ —Al и при расчетах $\eta_{e_{мин}}$ следовало бы учитывать изменившуюся валентность кислорода. Образование дырочных центров повышает значение $\eta_{e_{мин}}$, и они будут создавать акцепторные уровни в кристаллической решетке. В тех случаях, когда замещение происходило по схеме $(R^+ + Al^{3+}) \rightarrow Si^{4+}$, где R^+ —одновалентные катионы (Na, Li и т. п.), изоморфная примесь уменьшает величину $\eta_{e_{мин}}$ и в кварце возникают донорные уровни.

Приведенная методика расчета величин $\eta_{e_{мин}}$ дает хорошие результаты для минералов переменного состава (пироксен, амфиболы, биотиты, гранаты и др.), у которых величина $\eta_{e_{мин}}$ обусловлена в основном их химизмом. Последний зависит от свойств минералообразующей среды (см. гл. 5), однако она не в состоянии учесть влияние точечных и электронных дефектов в минерале. Здесь решающую роль должен играть эксперимент, хотя для минералов-диэлектриков он затруднен, так как очень мало данных по значениям E_g и χ для таких минералов.

Таблица 6

Потенциалы $\eta_{e_{мин}}$ главнейших породообразующих и рудных минералов

Минерал	$\eta_{e_{мин}}$	
	эВ	кДж/моль
<i>Силикаты</i>		
Форстерит $Mg_2[SiO_4]$	4,55	439,03
Фаялит $Fe_2[SiO_4]$	5,16	497,89
Монтichelлит $CaMg[SiO_4]$	4,41	425,52
Ларнит $Ca_2[SiO_4]$	4,27	412,01
Мервинит $Ca_3Mg[Si_2O_8]$	4,34	418,77
Пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	4,82	495,08
Альмандин $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	5,22	503,68
Спессартин $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	5,08	490,17
Гроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	4,64	447,71
Андрадит $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	4,69	452,54
Уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	4,65	448,68
Циркон $Zr[SiO_4]$	5,41	522,01
Фенакит $Be[SiO_4]$	5,29	510,43
Топаз $Al_2(F, OH)_2[SiO_4]$	5,74	553,85

Минерал	$\rho_{\text{мин}}$	
	эВ	кДж/моль
Андалузит Al_2SiO_5	5,24	505,61
Кианит Al_2SiO_5	5,24	505,61
Силлиманит Al_2SiO_5	5,24	505,61
Титанит CaTiSiO_5	4,86	468,94
Ставролит $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$	5,20	501,74
Везувиан $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$	4,59	442,89
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	4,41	425,52
Волластонит $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$	4,61	444,82
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	5,35	516,22
Дравит $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]$	5,02	484,38
Шерл $\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]$	5,19	500,78
Кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	5,10	492,10
Энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,82	465,08
Гиперстен $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}[\text{Si}_2\text{O}_6] \\ \text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_6] \end{array} \right.$	4,98	480,52
Ферросилит $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,28	509,47
Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,71	454,47
Салит $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,82	465,08
Геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,94	479,66
Эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,05	487,27
Жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,00	482,45
Сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,06	488,24
Грюнерит $\text{Fe}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	5,30	511,40
Купферит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,90	472,80
Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,85	467,98
Актинолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,96	478,59
Роговая обманка $\text{NaCaMg}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}(\text{OH}) \times$ $\times [\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,83	466,04
Глаукофан $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	5,00	482,45
Рибекит $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2^+(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	5,22	503,68
Арфведсонит $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2^+(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	5,36	517,19
Клиноцоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$	4,85	467,98
Эпидот $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$	4,88	470,87
Эвклаз $\text{BeAl}[\text{SiO}_4](\text{OH})_2$	5,22	503,68
Пренит $\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{S}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$	4,89	471,84
Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,44	524,90
Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	5,34	515,26
Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4](\text{OH})_2$	5,48	528,76
Мусковит $\text{KAl}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,13	494,99
Парагонит $\text{NaAl}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,14	495,96
Лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{2,5}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,14	495,96
Флогодит $\text{KMg}_3\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,74	495,96

Минерал	$\gamma_{\text{мин}}$	
	эВ	кДж/моль
Биотит $\text{KMg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,91	473,76
Аннит $\text{KFe}_3\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,08	490,17
Сидерофиллит $\text{KFe}_{2,5}\text{Al}_2[\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,04	486,31
Циннвальдит $\text{KLiFeAl}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,96	478,59
Серпентин $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,84	467,01
Хлорит $\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	4,99	481,48
Нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	4,69	452,54
Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	4,93	475,70
Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	5,18	499,82
Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	5,16	497,89
Цельзиан $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,85	467,98
Анальцим $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	5,03	485,34
Натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,02	484,38
Содалит $\text{Na}_8\text{Cl}_2[\text{AlSiO}_4]_6$	4,80	463,15
Гаюин $\text{Na}_3\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_3(\text{SO}_4)$	4,83	466,05
Мейонит $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3$	4,74	457,36
Мариалит $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}]\text{Cl}$	5,17	498,85
Канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,79	462,19

Оксиды и гидроксиды

Периклаз MgO	4,01	386,92
Вюстит FeO	4,93	475,69
Куприт Cu_2O	4,96	478,59
Цинкит ZnO	5,19	500,78
Корунд Al_2O_3	4,86	468,94
Гематит Fe_2O_3	5,15	496,92
Ильменит $\left\{ \begin{array}{l} \text{FeTiO}_4 \\ \text{Fe}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{TiO}_3 \end{array} \right.$	4,97	479,55
Гейкилит MgTiO_3	4,69	452,54
Пирофанит MnTiO_3	4,99	481,48
Перовскит CaTiO_3	4,48	432,27
Рутил TiO_2	5,38	519,11
Касситерит SnO_2	5,57	537,45
Кварц SiO_2	5,63	543,24
Шпинель MgAl_2O_4	4,43	427,45
Герцинит FeAl_2O_4	4,89	471,83
Магнезиоферрит MgFe_2O_4	4,58	441,92
Магнетит Fe_3O_4	5,04	486,31
Хромит FeCr_2O_4	4,92	474,73
Хризоберилл BeAl_2O_4	4,90	472,80
Диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,08	490,17
Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$	4,16	401,40

Карбонаты

Кальцит CaCO_3	4,67	450,61
Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	4,78	461,22

Минерал	$\eta_{\text{мин}}$	
	эВ	кДж/моль
Магнезит MgCO_3	4,88	470,87
Сидерит FeCO_3	5,34	515,25
Брейнерит $\text{Fe}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{CO}_3$	5,02	484,38
Родохрозит MnCO_3	5,18	499,82
Анкерит $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{CO}_3)_2$	4,89	471,84
Смитсонит ZnCO_3	5,47	527,80
Церуссит PbCO_3	5,32	513,33

Сульфаты, вольфрамиты и др.

Ангидрит CaSO_4	5,09	491,13
Барит BaSO_4	4,95	477,62
Целестин SrSO_4	4,90	472,80
Англезит PbSO_4	5,32	513,33
Ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	5,45	525,87
Шеелит CaWO_4	4,70	453,50
Гюбнерит MnWO_4	5,21	502,71
Вольфрамит $\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{WO}_4$	5,30	511,40
Ферберит FeWO_4	5,37	518,15
Флюорит CaF_2	5,01	483,41
Фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	4,25	410,08

Сульфиды

Троилит FeS	4,96	478,59
Пирротин $\text{Fe}_{0,871}\text{S}$	5,01	483,41
Пирит FeS_2	5,28	509,47
Халькопирит CuFeS_2	5,96	488,24
Сфалерит (клеюфан) ZnS	5,28	509,47
Галенит PbS	5,19	500,78
Аргентит Ag_2S	5,24	505,61
Молибденит MoS_2	5,58	538,41
Антимонит Sb_2S_3	5,31	512,36
Киноварь HgS	5,17	498,85
Халькозин Cu_2S	4,98	480,52
Ковеллин CuS	5,20	501,75
Борнит Cu_5FeS_4	5,00	482,45
Энаргит Cu_3AsS_4	5,28	509,47
Теннантит Cu_3AsS_3	5,23	504,64
Прустит Ag_3AsS_3	5,30	511,40
Пираргирит Ag_3SbS_3	5,23	504,64
Бурнонит PbCuSbS_3	5,17	498,85
Буланжерит $\text{Pb}_6\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	5,22	503,68
Станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	5,14	495,96

Примечание. Значения $\eta_{\text{мин}}$ рассчитаны по указанным химическим формулам, однако в любом минерале величина $\eta_{\text{мин}}$ может варьировать в определенных пределах, отклоняясь в ту или иную сторону от приведенных значений. Это связано как с непостоянством содержания основных компонентов минерала, так и с наличием в нем элементов-примесей, катионных или анионных вакансий, которые не отражены в формулах минералов, но которые могут обусловить различные положения уровня Ферми в кристалле.

Следует отметить, что спектры поглощения порошковых проб кварца с примесью алюминия и при отсутствии натрия (табл. 7) показывают максимум поглощения в ультрафиолетовой области в диапазоне длин волн около 280 нм. Образцы кварца с примесью

алюминия и натрия, а также и относительно чистый кварц таких максимумов не имеют. На основании этого, а также и литературных данных (А. Н. Платонов, В. С. Балицкий и др.) можно полагать, что природа указанного максимума связана с образованием дырочного центра $Al-O^- - Al$. На спектрах поглощения порошковых проб относительно химически чистого кварца (см. табл. 7, образцы 2, 4) наблюдается сравнительно большой максимум в наиболее коротковолновом диапазоне спектра ($\lambda = 188-190$ нм). Максимум этот сохраняется после отжига образцов при температуре $400-500^\circ C$ и является, по-видимому, ростовым. Возможно, что этот максимум поглощения связан с дырочными центрами $Si-O^- - Si$, которые в кварце установлены [17] и дают полосы поглощения в ультрафиолетовой области (А. Н. Платонов). В этом случае мостиковый кислород имеет иной, чем обычно, заряд и также увеличивает $\eta_{e_{мин}}$ кварца. Спектры поглощения этих же проб кварца после их облучения γ -лучами*, а также после их отжига в течение 1 ч при температуре $500^\circ C$ показали, что высота максимума в наиболее коротковолновой части спектра ($\lambda \approx 190$ нм) несколько уменьшилась, но при этом образовался максимум в диапазоне длин волн $350-360$ нм. При отжиге последний максимум исчез, а коротковолновый максимум снова стал большим. Это свидетельствует о том, что при облучении, вероятно, происходило частичное разрушение ростового дырочного центра $Si-O^- - Si$ и создание нового радиационного центра, обусловившего появление полосы поглощения в диапазоне 360 нм. Этот центр термически не стабилен, и поэтому при отжиге он исчезает. Отжиг возвращает кристалл в более равновесное первично-ростовое состояние, перераспределяя электроны в нем и восстанавливая ростовой центр $Si-O^- - Si$. Некоторое возрастание максимума ($\lambda \approx 190$ нм) по сравнению с первоначальным состоянием (до отжига) связано, по-видимому, с тепловым освобождением части электронов из ловушек (уровней захвата), куда они могли попадать под действием природной радиации. Подтверждением этому служит термолюминесценция образцов кварца.

Зная величины E_g и χ для кварца, а также положение в ультрафиолетовой области спектра значительного и единственного максимума поглощения, связанного с первично-ростовыми дырочными центрами, можно определить положение уровня Ферми, а затем и величину $\eta_{e_{мин}}$. Учитывая, что фотоэлектрическая работа выхода $A_{фот}$ больше термоэлектронной (термодинамической) на величину, равную расстоянию от уровня Ферми до уровня, с которого возбуждаются фотоэлектроны (А. Н. Арсеньева-Гейль, П. С. Киреев, 1975 г. и др.), можно записать

$$A_T = |\eta_{e_{мин}}| = E_g - 0,5E_a + \chi, \text{ где } E_a = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1,24}{0,19 \text{ мкм}} = 6,5 \text{ эВ};$$

h — постоянная Планка; C — скорость света. Подставляя числовые значения величин, получим

* При облучении использовалась кобальтовая медицинская пушка.

Химические анализы жильного кварца некоторых месторождений Урала

Оксиды	1	2	3	4	5
SiO ₂	99,47	99,73	99,07	99,84	99,87
TiO ₂	0,03	0,02	0,01	0,04	0,05
Al ₂ O ₃	0,35	Не обн.	0,41	0,02	0,06
Fe ₂ O ₃	0,03	»	0,05	Не обн.	0,02
FeO	Не обн.	»	Не обн.	»	Не обн.
MnO	»	»	»	Сл.	»
MgO	»	»	»	Не обн.	0,02
CaO	»	Сл.	0,02	»	Не обн.
Na ₂ O	0,01	Не обн.	0,30	0,02	»
K ₂ O	Не обн.	»	0,04	Сл.	Сл.
Li ₂ O	»	»	Не обн.	Не обн.	Не обн.
H ₂ O ⁺	»	»	»	»	»
Сумма	99,89	99,75	99,90	99,92	100,02

Примечание: Образцы: 1—Суховязское месторождение (В. Уфалейский район), 2, 4, 5—рудноносная зона Карабашских медно-колчеданных месторождений, 3—из зоны метасоматических альбитов (район Карабаша, Серебрянская сланцевая полоса).

Химические анализы выполнены Е. Д. Семеновой.

$$|\eta_{e_{\text{мин}}}| = 8,1 - 0,5 \cdot 6,5 + 1,2 = 6,05 \text{ эВ.}$$

Значение $\eta_{e_{\text{SiO}_2}}$ больше, чем у кварца, не имеющего после отжига никаких полос поглощения в исследуемой части спектра. Для такого «бездефектного» кварца

$$|\eta_{e_{\text{SiO}_2}}| = 0,5E_g + \chi$$

$$\text{или } \eta_{e_{\text{SiO}_2}} = 0,5 \cdot 8,1 + 1,2 = 5,25 \text{ эВ.}$$

Измерения светопоглощения производились при комнатной температуре. Поправка на нулевую температуру будет незначительной, если учесть слабую зависимость E_g и η_e кристаллов от температуры $\approx 10^{-4}$ эВ/°С (Р. Бьюб, В. С. Фоменко и др.) При этом с ростом температуры в кристалле обычно увеличивается число свободных носителей и одновременно растет их эффективная масса, что в итоге мало сказывается на величине $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Ошибка без поправки на нулевую температуру будет лежать в пределах ошибки эксперимента. В этом заключается одно из преимуществ параметров E_g и $\eta_{e_{\text{мин}}}$.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ СИЛЬНОПОГЛОЩАЮЩИХ И ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время описано много методов определения оптических констант прозрачных слабопоглощающих минералов в видимой и ближайших к ней областях спектра. Преимущественно эти методы основаны на изучении взаимодействия света с минералом при прохождении светового пучка через кристаллическое вещество. Для многих рудных минералов эти методы не пригодны, так как в видимой

и ближайших к ней областях спектра такие минералы непрозрачны. Область прозрачности у них наблюдается при значительно больших длинах волн, за длинноволновым краем основного поглощения вещества.

Иногда делаются попытки изучать оптические свойства сильно-поглощающих веществ в сверхтонких средах или пленках. Однако получение таких срезов не всегда возможно, а главное — в этом случае оптические свойства поглощаемого вещества не соответствуют объемным оптическим свойствам, что неоднократно отмечалось в литературе.

Непрозрачные сильнопоглощающие минералы исследуются обычно в отраженном свете. В настоящее время в большинстве случаев минералогии изучают лишь отражательную способность минералов R (коэффициент отражения, %), которая измеряется с помощью эталонов в белом или монохроматическом свете в пределах видимой области спектра. Методика измерения R неоднократно была описана в руководствах по минераграфии и рудной микроскопии в СССР и за рубежом, поэтому в настоящей работе она не приводится. Однако следует отметить, что величина R является функцией как показателя преломления, так и показателя поглощения минерала:

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

где n — показатель преломления; κ — показатель поглощения, а k — коэффициент экстинкции, равный $n\kappa$. Дисперсия величин n и κ у рудных минералов разная и величина R , а также характер ее дисперсии являются как бы усредненными и хуже, чем n , κ и k , характеризуют типоморфные признаки минералов, особенно на ограниченном участке спектра.

Метод определения показателей преломления n и поглощения κ рудных минералов заключается в измерении их отражательной способности в двух средах: в воздухе и иммерсионной жидкости с известным показателем преломления. Впервые этот метод был предложен Ж. Орседем. Затем в работах Т. А. Кравца, Н. Н. Прибытковой и Л. С. Агроскина, И. С. Волынского и С. Л. Яснопольского, К. Гелена и Х. Пиллера предложена его детальная разработка и дан анализ ошибок. К сожалению, для сильнопоглощающих кристаллов этот метод можно использовать лишь в том случае, когда измерение отражательной способности R производится с абсолютной ошибкой, не превышающей 0,1%. Такой точности измерения отражения добиться невозможно. Можно достичь лишь воспроизводимости результатов измерений R с такой точностью, тогда как абсолютная ошибка в определении R минералов обычно составляет не менее 1%, если учесть ошибки, связанные с измерением R эталона, с характером полировки образца, установкой последнего и т. д. Поэтому ошибки в определении n и κ с помощью этого метода могут достигать огромной величины, особенно в краевых частях спектра, что практически делает его мало

пригодным для изучения оптических констант сильно поглощающих минералов. Получаемые с помощью этой методики дисперсионные кривые показателей преломлений и поглощения часто лишены физического смысла и не увязываются между собой. Примером этого могут служить данные К. Гелена и Х. Пиллера [44] по пирротинам, где в краевых частях видимого спектра оптические константы пирротинов сильно искажены.

В настоящее время существует ряд безталонных способов получения таких оптических констант сильнопоглощающих кристаллов, как показатели преломления, показатель поглощения и ряд других оптических параметров. Хороший обзор этих методов дан А. В. Соколовым, А. П. Пришивалко и В. А. Кизелем. Одни из этих методов основаны на измерении коэффициентов отражения при наклонном падении при одном или двух углах падения света, другие — на основе анализа эллиптичности отраженного света. Наилучшие результаты и возможности дает метод эллипсометрии.

Метод эллипсометрии

Эллипсометрия — это новый весьма чувствительный и точный поляризационно-оптический метод, основанный на изучении изменения поляризации света при его взаимодействии с поверхностью твердого тела.

За последние 10—15 лет интерес к нему значительно возрос со стороны самого широкого круга специалистов, особенно работающих в области физики тонких пленок, оптики монокристаллических полупроводников и металлов, а также в других областях науки и техники [1, 14, 19, 25, 29, 30], в том числе и в минералогии [3, 13, 16, 17, 20].

Теоретические основы эллипсометрии были заложены еще в прошлом веке А. Коши, П. Друде и др., а сам термин «эллипсометрия» появился лишь в 1944 г. Развитие этого метода длительное время задерживалось главным образом из-за отсутствия необходимой аппаратуры. Лишь в последние годы эллипсометрия получила дальнейшие теоретические разработки. В настоящее время в СССР и за рубежом налажен серийный выпуск эллипсометров различных марок и систем. У нас появились эллипсометры как с ручным, так и с автоматическим управлением (модели Э-1, Э-2, ЛЭМ-2, ЛЭФ-М и др.). За рубежом известны модели эллипсометров фирмы Гертнер, а также уникальные конструкции, используемые в тех или иных лабораториях, в том числе и минералогических.

Существует много модификаций метода оптической эллипсометрии. Автор использовал эллипсометрический метод, предложенный У. Вустером в 1958 г., т. е. оптические константы минералов определялись по главному углу падения и главному азимуту в пределах видимой и ближней областей спектра. Вычисления оптических констант минералов производились с помощью специальных номограмм (см.

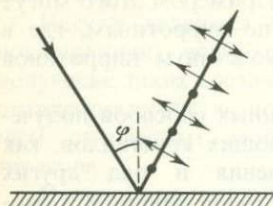


Рис. 13. Поляризация света при отражении от полированной поверхности минерала

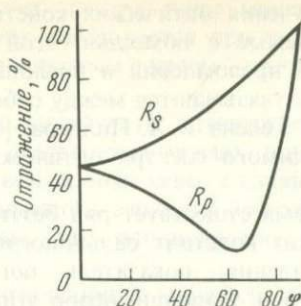


Рис. 14. Интенсивность R_s и R_p -компонент отраженного света в функции угла падения светового луча

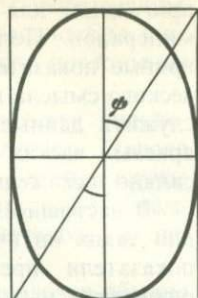


Рис. 15. Эллипс поляризации отраженного света

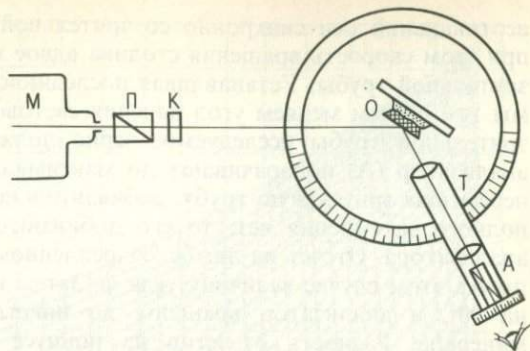
рис. 17), вычисленных по относительно простым, но достаточно точным и пригодным для полупроводниковых кристаллов формулам. Физическая сущность используемого метода эллипсометрии заключается в следующем.

Если линейно поляризованный свет будет падать на полированную поверхность минерала и если при этом плоскость поляризации наклонена над углом 45° к плоскости падения, то при отражении от поверхности возникнут две световые волны с взаимно перпендикулярным направлением колебаний электрического вектора. У так называемой R_s -компоненты колебания будут совершаться перпендикулярно к плоскости падения, у R_p -компоненты они будут параллельные ей (рис. 13).

В каждом сильно поглощающем кристалле, а к ним относится большинство рудных минералов, между R_s - и R_p -компонентами возникает разность фаз, величина которой зависит от свойств минерала и угла падения светового луча ϕ . Две световые волны, отразившиеся от полированной поверхности минерала и различающиеся по фазе и направлению колебаний, взаимодействуя между собой, обуславливают эллиптический характер поляризации отраженного света. Интенсивность каждой компоненты последнего будет меняться в зависимости от угла падения света (рис. 14). Значение R_s -компоненты непрерывно возрастает по мере увеличения угла ϕ , тогда как значение R_p -компоненты сначала падает, а затем начинает возрастать. Угол, при котором разность фаз между R_s - и R_p -компонентами равна $\pi/2$ и вблизи которого R_p -компонента становится минимальной, называется главным углом падения $\bar{\phi}$. У прозрачных кристаллов угол $\bar{\phi}$ соответствует углу Брюстера, тангенс которого равен показателю преломления кристаллического вещества. У сильно поглощающих кристаллов этот угол также в основном зависит от светопреломления вещества, в меньшей мере на него влияет поглощение кристалла. При

Рис. 16. Блок-схема эллисометра.

М — монохроматор, П — поляризатор, А — анализатор, К — поворотный слюдяной компенсатор, Т — зрительная труба, О — исследуемый образец



угле $\bar{\phi}$ одна из осей эллипса поляризации отраженного света лежит в плоскости падения светового луча (Р. Дитчберн).

Если на пути светового луча поместить компенсатор и таким образом превратить падающий свет в циркулярно-поляризованный, то отраженный от полированной поверхности минерала свет из эллиптически-поляризованного превратится в линейно-поляризованный, но при этом плоскость поляризации отраженного луча будет повернута на некоторый угол по отношению к плоскости падения. Угол ψ , образованный между плоскостью восстановленных линейных колебаний и перпендикуляром к плоскости падения светового луча, принято называть азимутом восстановленной линейной поляризации или иногда просто азимутом. Если угол ψ измерен при главном угле падения $\bar{\phi}$, тогда он называется главным азимутом $\bar{\psi}$ (рис. 15). Главный азимут является мерой светопоглощения и электропроводности кристалла. Чем больше $\bar{\psi}$, тем больше светопоглощение и электропроводность минерала. При измерениях обычно определяют угол $2\bar{\psi}$, а не $\bar{\psi}$, так как именно $2\bar{\psi}$ связан формулами с показателями поглощения κ и светопреломления n .

Оптическая схема эллисометра показана на рис. 16. На пути параллельного пучка монохроматического света, прошедшего через поляризатор (П), поставлен слюдяной поворотный компенсатор (К), который создает круговую поляризацию света, падающего на образец (О). Отразившись от полированной поверхности образца, свет с восстановленной линейной поляризацией попадает в зрительную трубу (Т), в конце которой помещен поворотный анализатор с верньером (А).

Образец в виде обыкновенного полированного шлифа закрепляется с помощью пластилина и минераграфического прессика на предметном столике, вращающемся вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Установка шлифа производится таким образом, чтобы полированная поверхность его совпадала с оптической осью системы. Это достигается с помощью специальной кремальеры, позволяющей перемещать предметный поворотный столик вдоль горизонтальной оси его вращения. Контроль установки образца осуществляется с помощью зрительной трубы. Предметный столик с образцом вращается вокруг

вертикальной оси синхронно со зрительной трубой эллисометра, но при этом скорость вращения столика вдвое меньше скорости вращения зрительной трубы. Устанавливая последнюю в то или иное положение, мы тем самым меняем угол падения светового луча φ . При наведении зрительной трубы исследуемое зерно должно быть в фокусе. Затем анализатор (А) поворачивают до максимального затемнения зерна и, перемещая зрительную трубу, добиваются полного погасания его. Если полного затемнения нет, то его добиваются дальнейшим поворотом анализатора. Отсчет на лимбе, закрепленном вокруг вертикальной оси, дает в этом случае величину угла $\bar{\varphi}$. Затем поляризатор поворачивают на 90° , а анализатор вращают до нового погасания исследуемого минерала. Разность отсчетов на нониусе поворотного анализатора дает величину угла $2\bar{\psi}$. Определив углы $\bar{\varphi}$ и $2\bar{\psi}$ для разных длин волн монохроматического света, по специально составленной с помощью ЭВМ номограмме (рис. 17) или по формулам вычисляются показатели преломления n и поглощения κ , а затем отражательная способность

$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\kappa^2}{(n+1)^2 + n^2\kappa^2}$ (рис. 18) и показатель экстинкции $k = n\kappa$, связанный с

коэффициентом поглощения $K = \frac{4\pi k}{\lambda}$, где λ — длина волны света.

Известные формулы Френеля при переходе к поглощающим средам сохраняют свой вид, с той лишь разницей, что действительный показатель преломления здесь заменяется комплексным $(n - ik)$, где k — коэффициент экстинкции (затухания); n — вещественная часть показателя преломления.

П. Друде, В. Кениг, У. Вустер и другие исследователи вывели ряд громоздких и сложных, но относительно точных формул, связывающих показатели преломления n и поглощения κ кристаллического вещества с разностью фаз компонент отраженного света, с азимутом восстановленной линейной поляризации и углом падения светового луча. Для использования эти формулы неудобны, так как расчеты по ним отнимают много времени. Если соблюдается условие $(n - ik \gg 1)$, а измерения производить при главном угле падения $\bar{\varphi}$ и определять главный азимут $\bar{\psi}$, то громоздкие и сложные формулы можно заметно упростить:

$$n = \sin \bar{\varphi} \operatorname{tg} \bar{\varphi} \cdot \cos 2\bar{\psi} \quad \text{и} \quad \kappa = \operatorname{tg} 2\bar{\psi}.$$

В таком виде эти формулы впервые были предложены А. Коши в 1849 г. Обычно их используют в металлооптике. К сожалению, условие $n - ik \gg 1$ выполняется хорошо лишь для металлов и при вычислении оптических констант многих полупроводниковых кристаллов по этим относительно простым формулам могут возникать ошибки, превышающие точность эксперимента. Автором сделана попытка математически упростить громоздкие формулы для вычисления n и κ . Суть этих упрощений сводится к следующему.

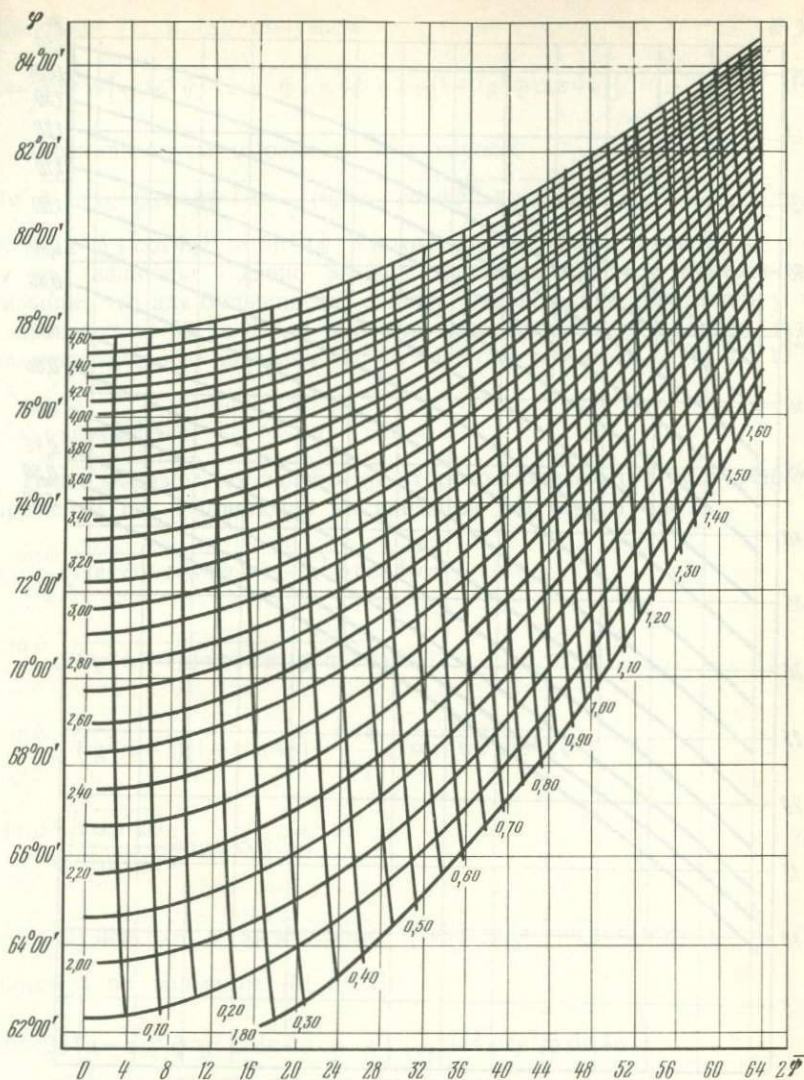


Рис. 17. Номограмма для определения показателей преломления n и поглощения k по углам $\bar{\varphi}$ и $2\bar{\psi}$.

Известно, что углы $\bar{\varphi}$ и $\bar{\psi}$ связаны с оптическими постоянными поглощающего кристалла со следующими уравнениями:

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \bar{\varphi} \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi} + \sin^2 \bar{\varphi}; \quad (1)$$

$$2nk = \sin^2 \bar{\varphi} \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \sin 4\bar{\psi}, \quad (2)$$

где $k = n\kappa$.

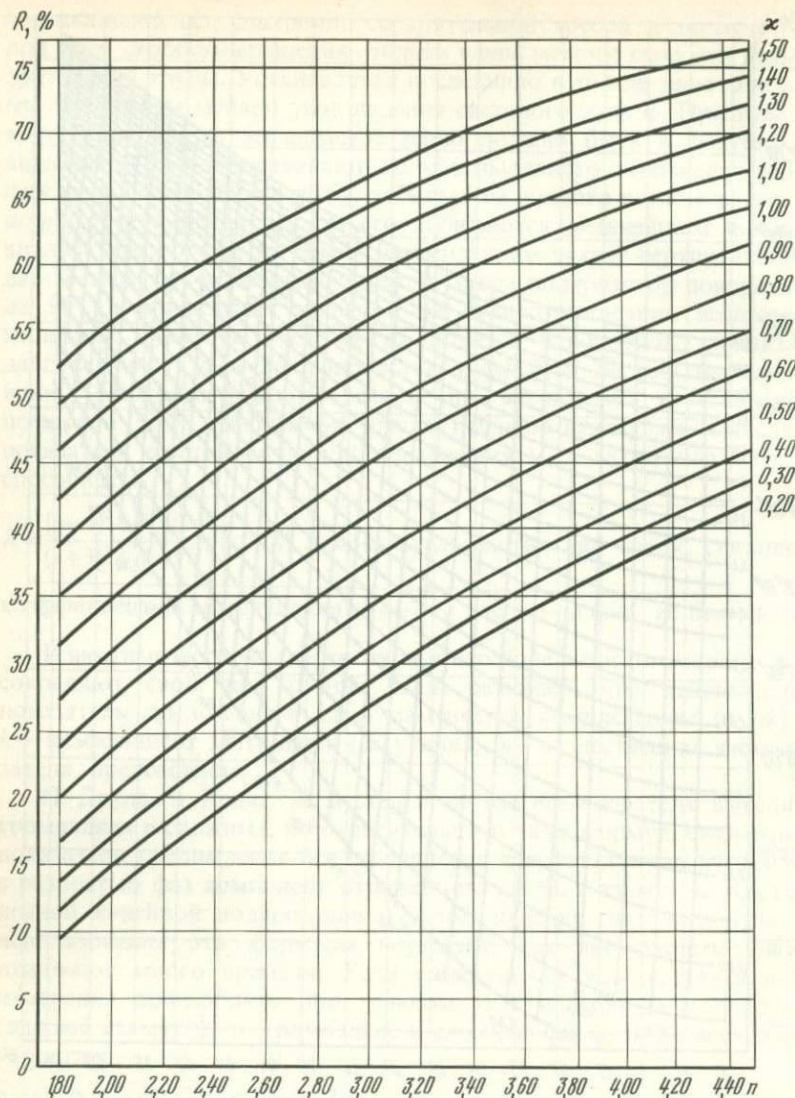


Рис. 18. Номограмма для определения отражательной способности R по значениям n и x

Если уравнения (1) и (2) возвести в квадрат и затем сложить, то получим

$$(n^2 + k^2)^2 = \sin^4 \bar{\varphi} (\operatorname{tg}^4 \bar{\varphi} + 2 \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \cdot \cos 4\bar{\psi} + 1);$$

$$n^2 + k^2 = \sin^2 \bar{\varphi} \sqrt{\operatorname{tg}^4 \bar{\varphi} + 2 \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi} + 1}. \quad (3)$$

Складывая (1) и (3), получаем

$$n^2 = \frac{1}{2} \sin^2 \bar{\varphi} [\sqrt{\text{tg}^4 \bar{\varphi} + 2 \text{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi} + 1} + (1 + \text{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi})]. \quad (4)$$

Проанализируем выражение под корнем:

$$\sqrt{\text{tg}^4 \bar{\varphi} + 2 \text{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi} + 1} = \sqrt{(\text{tg}^2 \bar{\varphi} + \cos 4\bar{\psi})^2 + \sin^2 4\bar{\psi}}. \quad (5)$$

Здесь $(\text{tg}^2 \bar{\varphi} + \cos 4\bar{\psi})^2 \gg \sin^2 4\bar{\psi}$, поэтому $\sin^2 4\bar{\psi}$ можно пренебречь, так как его величина обычно меньше единицы. Следует принять во внимание, что для большинства сильно поглощающих кристаллов угол $\bar{\varphi}$ варьирует от 65 до 85°, а величина первого члена под корнем даже при максимальном значении $\sin^2 4\bar{\psi} = 1$ будет меняться от 16 до 130°, т. е.

$$(\text{tg}^2 \bar{\varphi} + \sin 4\bar{\psi})^2 \gg 1.$$

Таким образом, избавляясь от второго слагаемого в подкоренном выражении (5) и принимая во внимание (4), будем иметь

$$\begin{aligned} n &= \frac{\sin \bar{\varphi}}{\sqrt{2}} \sqrt{\text{tg}^2 \bar{\varphi} + \cos 4\bar{\psi} + 1 + \text{tg}^2 \bar{\varphi} \cos 4\bar{\psi}} = \\ &= \frac{\sin \bar{\varphi}}{\sqrt{2}} \sqrt{(\text{tg}^2 \bar{\varphi} + 1) + \cos 4\bar{\psi} (\text{tg}^2 \bar{\varphi} + 1)} = \\ &= \frac{\sin \bar{\varphi}}{\sqrt{2}} \sqrt{(\text{tg}^2 \bar{\varphi} + 1)(1 + \cos 4\bar{\psi})} = \frac{\sin \bar{\varphi}}{\sqrt{2}} \sqrt{\sec^2 \bar{\varphi} 2 \cos^2 2\bar{\psi}} = \\ &= \frac{\sin \bar{\varphi}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2 \cos^2 2\bar{\psi}}{\cos^2 \bar{\varphi}}} = \text{tg} \bar{\varphi} \cos 2\bar{\psi}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если перейти к вычислению показателя поглощения $\kappa = \frac{k}{n}$, то, принимая во внимание (6) и (2),

$$\begin{aligned} 2nk = 2n^2 \kappa &= \sin^2 \bar{\varphi} \text{tg}^2 \bar{\varphi} \sin 4\bar{\psi} \quad \text{и} \quad \kappa = \frac{1}{2n^2} \sin^2 \bar{\varphi} \text{tg}^2 \bar{\varphi} \sin 4\bar{\psi} = \\ &= \frac{\sin^2 \bar{\varphi} \text{tg}^2 \bar{\varphi} 2 \sin 2\bar{\psi} \cdot \cos 2\bar{\psi}}{2 \text{tg}^2 \bar{\varphi} \cos^2 2\bar{\psi}} = \sin^2 \bar{\varphi} \text{tg} 2\bar{\psi}. \end{aligned} \quad (7)$$

Эти формулы весьма просты и показывают хорошую сходимость данных, полученных по ним и по полным несокращенным формулам. В качестве примера приведены результаты расчета оптических констант пирита по точным формулам У. Вустера:

$$n^2 = \frac{1}{2} \text{tg}^2 \bar{\varphi} [1 - 2 \sin^2 \bar{\varphi} \cdot \sin^2 \bar{\psi} + \sqrt{1 - \sin^2 2\bar{\varphi} \cdot \sin^2 2\bar{\psi}}],$$

$$\chi^2 = \frac{\sqrt{1 - \sin^2 2\bar{\varphi} \cdot \sin^2 2\bar{\psi}} - (1 - 2 \sin^2 \bar{\varphi} \sin^2 2\bar{\psi})}{\sqrt{1 - \sin^2 2\bar{\varphi} \sin^2 2\bar{\psi}} + (1 - 2 \sin^2 \bar{\varphi} \sin^2 2\bar{\psi})}$$

а также по упрощенным формулам Коши и по формулам (6) и (7).

За исходные данные взяты величины $\bar{\varphi} = 76^\circ 48'$ и $2\bar{\psi} = 44^\circ 00'$, полученные У. Вустером для кристалла пирита FeS_2 . В результате определяем значения n и χ по формулам У. Вустера ($n = 3,07$; $\chi = 0,91$), А. Коши ($n = 2,97$; $\chi = 0,97$) и формулам (6) и (7) ($n = 3,06$; $\chi = 0,91$).

Приведенные данные показывают, что величины показателей преломления и поглощения, рассчитанные с помощью упрощенных формул (6) и (7), практически не отличаются от величин, полученных по несокращенным и точным формулам У. Вустера.

При определении оптических констант анизотропных минералов каждый исследуемый кристалл ориентируется сначала так, чтобы одно из его главных сечений совпадало с плоскостью падения светового луча и чтобы направление световых колебаний R_p -компоненты отраженного луча совпадало с направлением в кристалле, которое необходимо охарактеризовать. Выбор нужного разреза и ориентировка кристаллов в этом случае контролируются по методике акад. Ф. Н. Федорова. При правильном выборе разреза анизотропного кристалла сохраняется его погасание при разных углах падения светового луча.

Измерения в ближней инфракрасной области спектра производились с помощью электронно-оптического преобразователя, который устанавливался на пути светового луча при выходе его из зрительной трубы эллипсометра.

Определение оптических констант минералов осуществлялось в обычных полированных шлифах. Минимальный размер зерен, доступный для изучения, составлял 0,1—0,2 мм по диаметру зерна.

Ошибки, возникающие при измерении углов $\bar{\varphi}$ и $2\bar{\psi}$, а следовательно, и других констант зависят не только от характера поверхности образца, но и от правильности юстировки эллипсометра и установки на нем образца. У изотропных рудных минералов величина ошибки при оценке n составляла в видимой области спектра $\pm 0,02$ и в инфракрасной $\pm 0,08$, а для χ —в видимой части спектра $\pm 0,01$ и в ближней инфракрасной $\pm 0,02$. Показатели преломления у анизотропных минералов в видимой области спектра определялись с ошибкой $\pm 0,03$ и в ближней инфракрасной области $\pm 0,09$, а χ находилась в видимой области с ошибкой $\pm 0,01$ и $\pm 0,03$ для $\lambda = 1010$ нм.

Для прозрачных кристаллов точность определения показателя преломления с ошибкой во втором знаке после запятой сравнительно невелика, если учесть, что все прозрачные минералы имеют сравнительно слабую нормальную дисперсию светопреломления и различия по величине n у большинства из них незначительны. Для рудных минералов, относящихся к сильнопоглощающим веществам, оценка необходимой точности измерения показателей преломления должна быть иной. Это связано с тем, что в области фундаментального

(основного) поглощения показатель преломления обычно сильно изменяет свою величину на сравнительно небольшом участке спектра, обладая чаще аномальной дисперсией. У многих рудных минералов величина показателей преломления в пределах одной видимой области спектра может изменяться не только в третьем или во втором знаке после запятой, но даже в целых числах до запятой (например, от 1,5 до 3,5 и т. п.). Как по величине, так и по характеру дисперсии n и x сильно поглощающие кристаллы в отличие от прозрачных могут заметно отличаться друг от друга. В этих условиях нет необходимости добиваться высокой точности определения n и x , так как при изучении сильно поглощающих минералов более важное значение имеют не столько колебания абсолютной величины каждой из указанных констант во втором или в третьем знаке после запятой, сколько положение характерных максимумов и минимумов на дисперсионных кривых. Именно это позволяет лучше диагностировать и выявлять типоморфизм минералов, а также делать количественные энергетические расчеты с целью прогнозирования других свойств минерала и для получения информации об условиях его образования.

Преимущества эллипсометрии перед другими оптическими методами изучения сильно поглощающих кристаллов в области их непрозрачности заключаются не только в высокой чувствительности метода, но и в возможности получения в обычных полированных шлифах одновременно пяти-шести оптических констант. Это метод прямого безэталоного получения оптических параметров. С его помощью можно определять показатели преломления как рудных, так и нерудных минеральных фаз с относительно высоким светопреломлением.

Возможности метода эллипсометрии большие. Прежде всего его можно применять не только для диагностики минеральных фаз, но и для выявления их типоморфизма и химического состава, так как этот метод позволяет получать несколько оптических констант ($\bar{\varphi}$, $2\bar{\psi}$, n , x , k , R и др.), каждая из которых обладает своим характером дисперсии и может варьировать в значительных пределах. Углы $\bar{\varphi}$ и $2\bar{\psi}$ являются прекрасными характеристиками рудных минералов, которые можно использовать для диагностики и выяснения их типоморфных особенностей. Это обусловлено тем, что значения этих величин у разных минералов варьируют в очень широких пределах: $\bar{\varphi}$ от 60 до 80°, $2\bar{\psi}$ от 0 до 87°. Угол $2\bar{\psi}$ одновременно является хорошей характеристикой электропроводности минералов. Чем ниже удельное сопротивление (ρ) минералов, тем больше значение угла $2\bar{\psi}$, и наоборот. Это можно видеть из табл. 8, где минералы расположены в порядке возрастания их электропроводности.

Автор в 1965 г. рекомендовал использовать величины $\bar{\varphi}$ и $2\bar{\psi}$ в качестве самостоятельных оптических констант рудных минералов. Последующие работы с использованием этих параметров при изучении сульфоселей, оксидов, природных ферритов и других минералов показали их удобство и перспективность.

Оптические константы минералов с разной электропроводностью ($\lambda = 579$ нм) Таблица 8

Минерал	Оптические константы						Удельное сопротивление ρ , Ом·м
	ϕ	2ψ	n	κ	k	$R, \%$	
Шпинель	59°45'	0°00'	1,72	0,00	0,00	6,9	$2,3 \cdot 10^{13}$
Клейофан	67 03	1 30	2,37	0,02	0,06	16,5	$3,4 \cdot 10^5$
Марматит	67 45	6 00	2,45	0,09	0,22	18,0	$2,3 \cdot 10^2$
Теннантит	73 07	12 06	3,22	0,20	0,71	28,0	$4 \cdot 10^{-1}$
Магнетит	68 53	17 30	2,46	0,27	0,66	21,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Галенит	76 30	25 24	3,76	0,45	1,69	41,1	$9,6 \cdot 10^{-3}$
Борнит	66 50	35 36	1,90	0,60	1,14	22,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Пирит	79 46	43 00	4,10	0,83	3,47	56,8	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Халькопирит	72 10	56 30	1,72	1,31	2,25	45,5	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Платина	78 30	65 10	2,06	2,07	4,26	70,1	$9,8 \cdot 10^{-8}$
Медь	71 35	77 54	0,64	4,09	2,62	73,2	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Золото	72 18	83 18	0,37	7,62	2,82	85,1	$2 \cdot 10^{-8}$
Серебро	75 42	87 10	0,18	20,39	3,67	95,3	$1,5 \cdot 10^{-8}$

Каждая из оптических констант, измеренных методом эллипсометрии, в стандартных условиях (при одной и той же длине волны света, при одном и том же сечении анизотропного минерала и т. п.) обычно варьирует в определенных пределах не только при переходе от одного минерала к другому, но даже и у одного минерального вида. В последнем случае такие вариации особенно значительны у минералов переменного состава, что при учете возможности получения нескольких констант позволяет составлять уравнения множественной регрессии и определять химизм таких минералов по оптическим свойствам. Это было показано рядом исследователей на примере изучения изоморфных рядов магнетит—якобсит и шпинель—хромит—магнетит, а также на примере вольфрамитов с разным содержанием марганца, колумбо-танталитов, пирротинов и других минералов.

Определив с помощью эллипсометрии химический состав минералов переменного состава, можно рассчитать и величины их реальных потенциалов. Покажем это на примере изучения изоморфного ряда шпинель—хромит—субальюмоферрихромит.

Природные хромшпинелиды представляют собой сложные оксиды типа $(Mg, Fe)^{2+}(Cr, Al, Fe)_{\frac{3}{2}}^3 O_4$, обладающие шпинелевой структурой, которую обычно характеризуют степенью обращенности, т. е. долей трехвалентных катионов, занимающих тетраэдрические позиции. Хромшпинелиды можно рассматривать как твердые растворы магниезальных и железистых членов трех серий: шпинели, хромита и магнетита, вследствие чего они обнаруживают значительные вариации физических, физико-химических и оптических свойств.

Автором совместно с Т. А. Смирновой методом эллипсометрии была изучена дисперсия шести оптических констант 25 химически

анализированных образцов со следующими вариациями массовых содержаний (%): Cu_2O_3 от 0 до 62,33; Al_2O_3 от 38 до 67,87; Fe_2O_3 от 1,19 до 64,69; FeO от 0 до 27,90. Из них 22 образца относятся к хромшпинелидам разного состава (от хромпикотита до хромита и субальоферрихромита по номенклатуре Н. В. Павлова) из ультраосновных пород и хромитовых руд Кемпирсайского и Хабаровинского массивов Южного Урала, один образец из ультраосновных пород п-ова Камчатка и два образца серии шпинель-герцинит из метаморфических пород архейского комплекса Южного Прибайкалья. Для сравнения приводятся данные по магнетиту из руд Магнетитового месторождения Бурятии (А. Д. Ракчеев, Г. С. Румянцев).

Химические анализы указанных минералов после исключения соответствующих примесей пересчитаны на чистое вещество шпинелида в процентах (массовые содержания) и атомах, приходящихся на одну элементарную ячейку (на 32 атома кислорода). Химический состав изученных образцов показан в табл. 9.

Изучение дисперсии оптических констант минералов производилось в интервале длин волн от 450 до 690 нм. Источником монохроматического света служил монохроматор ЗМР-2 с автоматическим раскрытием коллиматорных щелей. Монохроматичность светового пучка по всему спектру составляла 4 нм. Оптические константы (φ , $2\bar{\Psi}$, n , χ , R) приведены в табл. 10. Сюда же помещены и значения реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{min}}}$, рассчитанные на основании данных химических анализов хромшпинелидов по ранее указанной методике.

Установив корреляцию состав—свойство хромшпинелидов, можно определять их химический состав по оптическим константам. С этой целью полученные данные были обработаны на ЭВМ Минск-2 по программам многомерного корреляционного и регрессионного анализов.

Для определения состава хромшпинелидов по их оптическим константам были рассчитаны уравнения множественной регрессии типа $M=f(\chi, n, R)$, где M —количество атомов катиона в элементарной ячейке на 32 атома кислорода. Для выбора уравнений, имеющих наибольшую точность, сравнивались коэффициенты корреляции для трех участков спектра: 690, 546 и 450 нм.

Максимальные значения имеют коэффициенты множественной корреляции $r_M(\chi, n, R)$. Трех констант достаточно для решения пятикомпонентной системы хромшпинелидов, так как эта система с тремя неизвестными: достаточно определить содержание одного A -катиона и двух B -катионов, чтобы рассчитать содержание остальных по разности, согласно формуле $A_8B_{16}O_{32}$.

Для всей совокупности шпинелидов коэффициенты множественной корреляции $r_M(\chi, n, R)$ имеют максимальные значения в длинноволновой области видимого спектра, для которой и рассчитаны уравнения множественной регрессии $M=f(\chi, n, R)_{690}$ (табл. 11).

Химический состав (массовая доля, %) природных хромшпинелидов

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	0,27	—	0,93	4,50	1,47	0,39	0,37	1,25	0,47	1,33	0,48
TiO ₂	0,04	—	0,13	0,28	0,52	0,43	0,43	0,10	0,16	0,25	0,16
Al ₂ O ₃	67,87	67,28	38,30	32,89	32,82	25,75	21,84	18,52	12,32	10,30	9,28
Cu ₂ O ₃	—	—	27,30	30,57	32,67	39,92	45,62	46,22	55,59	57,07	59,17
Fe ₂ O ₃	3,44	3,66	3,20	2,51	4,20	3,53	3,96	2,32	2,71	4,14	2,92
FeO	—	7,20	8,83	13,40	11,60	12,80	12,23	18,21	15,45	12,06	15,01
MnO	0,02	Сл.	0,12	0,15	0,13	0,19	0,17	0,25	0,22	0,20	0,20
MgO	27,90	21,42	19,45	14,90	16,62	16,34	15,30	12,11	13,06	14,02	12,92
CaO	0,01	—	0,60	—	0,10	—	—	0,05	—	—	—
NiO	—	—	0,19	0,11	0,08	0,10	0,11	0,05	0,06	—	—
CoO	—	—	0,09	0,06	—	—	—	0,17	—	—	—
V ₂ O ₅	—	—	0,11	0,06	0,07	0,16	0,17	0,22	0,06	0,05	0,05
P ₂ O ₅	—	—	0,09	0,03	0,04	—	0,03	0,05	—	0,03	0,03
H ₂ O ⁻	0,20	—	1,05	—	—	0,28	—	0,04	0,24	0,70	0,20
H ₂ O ⁺	—	—	—	0,63	—	0,30	—	0,29	—	—	—
Na ₂ O	0,16	—	—	—	0,17	0,10	0,08	—	—	—	—
K ₂ O	0,16	—	—	—	0,05	0,03	0,08	—	—	—	—
Сумма	100,07	99,56	99,79	100,18	100,57	100,32	100,39	99,85	100,34	100,21	100,42

Вычисленный состав в пересчете на 100%

Al ₂ O ₃	68,60	67,75	39,84	33,31	27,72	26,92	22,51	19,52	12,85	11,02	9,65
Cr ₂ O ₃	—	—	28,40	34,99	39,07	41,07	46,04	48,46	57,05	59,31	60,21
Fe ₂ O ₃	3,49	1,10	3,64	1,83	4,90	3,70	3,94	2,52	2,78	2,91	2,97
FeO	—	9,60	9,19	16,08	13,38	13,27	12,57	19,09	15,97	13,61	15,37
MgO	27,91	21,50	18,93	13,79	14,93	15,00	14,94	10,41	11,35	13,15	11,80

Число атомов катионов в элементарной ячейке на 32 атома кислорода

Al ³⁺	15,50	15,84	10,40	9,20	7,76	7,57	6,45	5,81	3,89	3,34	2,98
Cr ³⁺	—	—	4,99	6,48	7,35	7,72	8,84	9,71	11,57	12,08	12,45
Fe ²⁺	0,50	0,16	0,61	0,32	0,89	0,71	0,71	0,48	0,54	0,58	0,57
Fe ³⁺	—	1,35	1,69	3,15	2,67	2,64	2,55	4,05	3,42	2,92	3,36
Mg ²⁺	8,00	6,65	6,31	4,85	5,33	5,36	5,45	3,96	4,58	5,08	4,64

Примечание. Определялось суммарное количество Fe₂O₃, которое рассчитано на оксид железа (III), исходя из стехиометрического соотношения R₂O₃/RO=1.

1—25— номера образцов.

Шпинели ($\eta_{\text{Fe}} = 44,40 - 4,53$ эВ): 1— месторождение Слюдянка; 2— Южное Прибайкалье, р. Талач, метаморфические породы архейского комплекса. Хромикотиты из хромитовых руд (4,55—4,63 эВ): 3— Хабаринский массив, левый берег р. Урал; 4— Кемпирсайский массив, месторождение Ивановское; 5, 6— рудопроявление в районе р. Тагаша-Сай. Алюмохромиты (4,60—4,69 эВ): 7— хромитовая руда, проявление Батамшинского рудного поля; 8— акцессорный хромшпинелид из энстатитового дунита, Кемпирсайский массив, месторождение Александровское; 9— рудный прожилок в дуните, месторождение XII Геофизическое, там же. Хромиты (4,59—4,70 эВ): 10— рудопроявление к западу от пос. Хром-

Аналогичные уравнения, рассчитанные для рядов шпинель—хромит и хромит—магнетит, имеют большую точность, что определяется более высокими значениями коэффициентов множественной корреляции. Для указанных выборок эти коэффициенты также наиболее высоки для $\lambda = 690$ нм, за исключением $r_{\text{Fe}^{3+}}$ ($n \times R$) минералов обоих рядов и $r_{\text{Al}^{3+}}$ (n , x , R) минералов второго ряда, наиболее высоких для $\lambda = 546$ нм.

С помощью этих уравнений можно определять состав хромшпинелидов, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим химическим анализам. Как видно из табл. 11, величины коэффициентов вариации

$V = \frac{\sigma}{M} \cdot 100\%$, как правило, не уступают таковым количественного

спектрального анализа. Используя уравнения, предварительно целесообразно определить принадлежность минерала к конкретному ряду

Таблица 9

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0,36	1,24	1,20	4,93	0,23	0,26	0,59	0,10	1,91					1,04
0,13	0,13	0,16	0,17	0,29	0,29	0,10	0,28	0,56	0,54				
9,86	7,34	8,35	7,75	8,50	8,40	8,78	7,30	16,80	12,21	7,01	7,42	7,19	0,38
59,24	60,14	58,90	57,65	62,33	62,15	60,63	63,10	42,10	43,68	46,59	45,54	39,38	—
2,31	3,82	1,19	2,48	2,89	2,96	1,89	3,05	7,63	12,61	43,20*	46,68*	21,42	64,69
13,94	14,07	17,78	13,36	10,14	10,64	11,70	11,55	20,00	22,22			26,26	27,94
0,17	0,20	0,24	0,16	0,16	0,17	0,17	0,29	0,28	0,50	—	—	—	0,32
13,21	13,21	12,62	12,60	15,60	15,25	15,50	14,45	9,80	7,17	5,08	3,20	3,56	0,53
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	—	0,07	0,05	0,12	0,09	0,06	—	0,091	0,07	—	—	—	—
0,09	—	0,16	0,05	—	—	—	—	0,034	—	—	—	—	—
0,05	0,09	0,04	0,01	0,11	0,10	0,09	—	0,24	0,10	—	—	—	—
0,10	—	0,09	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,44	0,07	0,71	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,46	—	0,76	0,15	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,01	—	0,05	—	0,02	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,05	0,05	0,06	—	0,03	—	—	—	—	0,09
100,00	100,77	99,51	100,04	100,58	100,53	99,62	100,12	99,47	99,10	101,88	102,84	99,71	99,05
10,03	7,73	8,56	8,60	8,94	8,47	9,19	7,56	18,26	12,86	7,07	7,50	7,36	—
60,60	61,68	61,82	61,94	62,69	62,68	62,72	63,66	44,36	47,03	47,03	45,80	40,25	—
2,36	3,93	1,72	2,67	3,11	3,23	2,07	3,08	8,29	12,83	15,65	15,40	21,46	68,86
14,12	14,46	18,66	14,35	10,34	10,89	12,10	12,11	20,95	22,93	25,12	28,10	27,29	31,11
12,69	12,20	9,71	12,44	15,02	14,73	13,92	13,50	8,24	7,30	5,13	3,20	3,64	—
3,12	2,40	2,76	2,63	2,70	2,67	2,79	2,34	5,56	4,02	2,51	2,50	2,46	—
12,43	12,82	12,95	12,83	12,71	12,71	12,79	13,06	9,15	9,39	10,30	10,24	8,99	—
0,45	0,78	0,27	0,54	0,59	0,62	0,42	0,60	1,29	2,59	3,27	3,26	4,55	16,00
3,00	3,18	4,13	3,14	2,22	2,33	2,61	2,62	4,84	5,10	5,81	6,64	6,44	8,00
4,94	4,82	3,87	5,86	5,78	5,67	5,39	5,38	3,16	2,90	2,12	1,36	1,56	—

Тау; 11—месторождение Алмаз-Жемчужина, там же; 12—рудопроявление в районе р. Кызылсу; 13—вкрапленный хромшпинелид в жиле дунита, месторождение VI Геофизическое, Кемпирсайский массив; 14—месторождение Алмаз-Жемчужина; 15—рудопроявление Беляевское, Кемпирсайский массив; 16—месторождение Алмаз-Жемчужина, Кемпирсайский массив; 17—месторождение 40 лет КазССР; 18—месторождение Алмаз-Жемчужина; 19—ультраосновные породы п-ова Камчатка. Железистые субферриалюмохромиты (4,74—4,77 эВ); 20—акцессорный хромшпинелид из дунита Кемпирсайского массива, скв. 6, гл. 730 м; 21—то же, скв. 9. Железистые субальюмоферрихромиты (4,82—4,87 эВ); 22—24—акцессорные хромшпинелиды из дунитов Кемпирсайского массива, скв. 9. Магнетит (5,09—5,15 эВ); 25—магнетитовая руда, месторождение Магнетитовое (Бурятия). Образцы и их химические анализы предоставлены: 1 и 2—П. В. Калинин, 3—Н. В. Павловым, 19—Н. В. Луцкиной, 20—24 анализированы в лаборатории ВИМС, 25—по данным А. Д. Ракчеева и Г. С. Румянцева.

шпинелидов, т. е. оценить содержание в нем оксида железа (III). Минералы серии шпинель—хромит, содержащие менее двух ионов трехвалентного железа в ячейке, обычно просвечивают в шлифах нормальной толщины. Показатель поглощения их κ для $\lambda=546$ нм менее 0,05.

Определив по оптическим свойствам химический состав хромшпинелидов, можно рассчитать по указанной выше методике и их реальные потенциалы η_e . Такой расчет значительно упрощается, если воспользоваться уравнениями множественной регрессии, непосредственно связывающими величины η_e с оптическими константами, значения которых зависят от химизма минералов. Такие уравнения были составлены автором с помощью ЭВМ «Электроника Д-3-28» как

Дисперсия оптических констант хромшпинелидов

λ , нм	1			2			3					
	$\bar{\varphi}$	n	R , %	$\bar{\varphi}$	n	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %
450	60°38'	1,78	7,9	60°10'	1,82	8,4	62°08'	2°20'	0,04	1,89	0,95	9,6
472	60 30	1,77	7,7	60 52	1,79	8,1	62 03	2 00	0,03	1,89	0,68	9,4
496	60 12	1,75	7,4	60 33	1,77	7,7	62 00	2 00	0,03	1,88	0,64	9,3
527	59 53	1,73	7,1	60 29	1,77	7,6	61 42	1 48	0,03	1,86	0,59	9,0
546	59 49	1,72	7,0	60 24	1,76	7,6	62 06	2 50	0,04	1,89	0,95	9,6
579	59 45	1,72	6,9	60 20	1,76	7,5	62 00	1 20	0,02	1,88	0,36	9,3
608	59 40	1,71	6,8	60 15	1,75	7,4	61 50	1 06	0,02	1,87	0,34	9,2
640	59 32	1,70	6,7	60 11	1,75	7,3	61 46	0 30	0,01	1,86	0,28	9,1
670	59 24	1,69	6,6	60 06	1,74	7,3	61 42	0 24	0,01	1,86	0,28	9,0
690	59 15	1,68	6,4	60 00	1,74	7,2	61 35	0 42	0,01	1,85	0,15	8,9

λ , нм	6						7					
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %
450	63°30'	4°00'	0,06	2,00	1,60	11,3	64°28'	2°42'	0,04	2,09	1,16	12,5
472	63 20	3 30	0,05	1,99	1,26	11,1	64 08	3 00	0,04	2,06	1,08	12,0
496	62 55	2 18	0,03	1,96	0,70	10,6	64 03	2 20	0,03	2,06	0,77	11,9
527	62 43	1 30	0,02	1,94	0,43	10,2	63 53	2 12	0,03	2,04	0,71	11,7
546	62 45	3 12	0,05	1,94	1,03	10,3	63 48	2 20	0,04	2,03	0,91	11,5
579	62 24	2 42	0,04	1,91	0,75	10,0	63 52	1 54	0,03	2,04	0,65	11,7
608	62 23	1 36	0,02	1,91	0,36	9,8	63 50	1 50	0,03	2,04	0,64	11,6
640	62 21	2 12	0,03	1,90	0,51	9,8	63 45	1 12	0,02	2,03	0,38	11,5
670	62 17	1 42	0,03	1,90	0,48	9,7	63 40	1 23	0,02	2,02	0,36	11,4
690	62 15	1 10	0,02	1,90	0,31	9,6	63 30	1 29	0,02	2,02	0,35	11,3

λ , нм	10						11					
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %
450	65°30'	3°00'	0,05	2,20	1,61	14,2	65°39'	2°50'	0,04	2,21	1,30	14,3
472	65 23	4 45	0,07	2,17	2,09	13,8	65 23	2 18	0,03	2,20	0,92	14,1
496	65 13	2 30	0,04	2,16	1,13	13,5	65 29	1 47	0,02	2,19	0,58	14,0
527	64 40	1 36	0,02	2,11	0,51	12,8	65 20	2 13	0,03	2,18	0,81	13,8
546	64 27	2 00	0,03	2,09	0,72	12,5	65 10	2 48	0,04	2,16	1,02	13,5
579	64 28	1 36	0,02	2,09	0,45	12,4	65 02	2 08	0,03	2,15	0,72	13,4
608	64 22	1 20	0,02	2,08	0,43	12,3	64 54	1 35	0,02	2,14	0,75	13,2
640	64 15	1 20	0,02	2,07	0,40	12,2	64 50	1 25	0,02	2,13	0,42	13,1
670	64 15	1 00	0,01	2,07	0,19	12,1	64 45	1 15	0,02	2,12	0,40	12,9
690	64 13	0 50	0,01	2,07	0,19	12,1	64 39	1 16	0,02	2,11	0,39	12,8

λ , нм	14						15					
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\Psi}$	κ	n	$\sigma \cdot 10^{14}$	R , %
450	65°55'	2°50'	0,04	2,24	1,33	14,7	65°57'	2°52'	0,04	2,24	1,33	14,7
472	65 47	2 25	0,03	2,22	0,94	14,4	65 49	2 20	0,03	2,23	0,95	14,6
496	65 42	1 58	0,02	2,21	0,59	14,2	65 40	1 51	0,02	2,21	0,56	14,3
527	65 35	2 02	0,03	2,20	0,82	14,1	65 31	2 00	0,02	2,20	0,55	14,1
546	65 28	2 50	0,04	2,19	1,05	14,0	65 22	3 00	0,04	2,18	1,04	13,8
579	65 20	2 12	0,03	2,18	0,74	13,8	65 15	2 30	0,04	2,17	0,97	13,7
608	65 12	2 00	0,03	2,16	0,69	13,5	65 11	1 55	0,03	2,16	0,69	13,5
640	65 05	1 45	0,02	2,15	0,43	13,4	65 08	1 37	0,02	2,16	0,43	13,5
670	64 57	1 20	0,02	2,14	0,40	13,2	65 00	1 28	0,02	2,15	0,41	13,3
690	64 44	1 21	0,02	2,12	0,39	12,9	64 52	1 30	0,02	2,13	0,39	13,1

Таблица 10

4						5					
$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
62°05'	2°36'	0,04	1,89	0,95	9,6	62°57'	3°10'	0,04	1,96	1,02	10,5
61 56	2 23	0,03	1,87	0,67	9,2	62 45	3 42	0,05	1,94	1,19	10,2
61 49	2 10	0,02	1,87	0,63	9,2	62 35	2 29	0,04	1,93	0,90	10,1
61 42	1 50	0,03	1,86	0,39	9,1	62 15	2 20	0,03	1,90	0,61	9,6
61 38	2 00	0,02	1,86	0,57	8,9	62 23	2 30	0,04	1,91	0,80	9,8
61 32	1 42	0,02	1,84	0,35	8,7	62 45	2 00	0,03	1,94	0,58	10,2
61 30	1 20	0,02	1,84	0,33	8,7	62 38	1 48	0,02	1,93	0,37	10,1
61 30	0 58	0,02	1,84	0,32	8,7	62 28	1 40	0,02	1,92	0,34	9,9
61 30	0 42	0,01	1,84	0,15	8,7	62 18	1 30	0,02	1,91	0,33	9,8
61 30	0 45	0,01	1,84	0,15	8,7	62 15	1 28	0,02	1,90	0,31	9,6
8						9					
$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
64°52'	4°30'	0,07	2,12	2,09	13,2	65°22'	3°00'	0,05	2,18	1,58	13,8
64 47	3 00	0,05	2,12	1,34	13,1	65 15	3 40	0,05	2,16	1,49	13,6
64 42	2 25	0,04	2,11	1,07	12,9	64 57	2 25	0,04	2,14	1,11	13,2
64 31	2 06	0,03	2,10	0,75	12,7	64 39	2 02	0,03	2,11	0,76	12,7
64 20	3 00	0,04	2,08	0,95	12,4	63 30	2 32	0,04	2,10	0,97	12,6
64 00	3 30	0,05	2,05	1,09	11,9	64 30	1 50	0,03	2,10	0,63	12,5
64 50	2 40	0,05	2,03	1,02	11,7	64 30	1 39	0,02	2,09	0,43	12,5
64 06	2 00	0,03	2,06	0,59	12,1	64 17	1 30	0,02	2,08	0,40	12,2
63 50	1 40	0,02	2,03	0,37	11,6	64 14	1 17	0,02	2,07	0,38	12,2
63 30	1 14	0,02	2,01	0,35	11,3	64 12	1 31	0,02	2,07	0,37	12,2
12						13					
$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
65°45'	2°47'	0,04	2,22	1,29	14,4	65°36'	3°00'	0,05	2,20	1,61	13,8
65 40	2 00	0,03	2,21	0,93	14,3	65 30	3 55	0,06	2,19	1,83	13,6
65 35	1 43	0,02	2,20	0,58	14,1	65 15	2 26	0,04	2,17	1,14	13,5
65 29	1 57	0,03	2,19	0,82	14,0	65 06	2 10	0,03	2,15	0,79	13,3
65 21	2 45	0,04	2,18	1,04	13,8	65 39	2 31	0,04	2,11	0,98	12,7
65 12	2 12	0,03	2,16	0,72	13,5	64 32	1 55	0,03	2,10	0,68	12,6
65 04	1 54	0,03	2,15	0,68	13,4	64 25	1 40	0,02	2,09	0,43	12,0
64 54	1 31	0,02	2,14	0,43	13,2	64 40	1 31	0,02	2,10	0,41	12,6
64 50	1 18	0,02	2,13	0,40	13,1	64 31	1 18	0,02	2,10	0,39	12,6
64 37	1 18	0,02	2,11	0,39	12,8	64 28	1 32	0,02	2,09	0,38	12,5
16						17					
$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
66°00'	3°20'	0,05	2,25	1,68	14,8	65°58'	3°18'	0,05	2,24	1,67	14,7
65 50	4 00	0,06	2,23	1,89	14,5	65 50	4 00	0,06	2,23	1,89	14,5
65 45	2 36	0,04	2,22	1,17	14,4	65 44	2 35	0,04	2,22	1,19	14,4
65 30	2 12	0,03	2,19	0,82	13,9	65 28	2 19	0,03	2,19	0,82	13,9
65 24	2 36	0,04	2,18	1,04	13,8	65 22	2 28	0,04	2,18	1,04	13,8
65 20	2 00	0,03	2,18	0,74	13,8	65 19	2 00	0,03	2,17	0,73	13,7
65 14	1 54	0,03	2,17	0,70	13,6	65 13	1 55	0,03	2,16	0,70	13,6
65 08	1 40	0,02	2,16	0,44	13,5	65 07	1 38	0,02	2,17	0,44	13,5
65 05	1 20	0,02	2,15	0,41	13,3	65 00	1 18	0,02	2,14	0,41	13,2
64 45	1 36	0,02	2,12	0,39	12,9	65 43	1,35	0,02	2,12	0,39	12,9

λ , нм	18						19					
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
450	66°00'	2°50'	0,04	2,24	1,33	14,9	66°02'	6°00'	0,09	2,24	3,01	14,9
472	65 55	2 33	0,03	2,24	0,96	14,8	66 50	5 00	0,07	2,22	2,19	14,3
496	65 51	2 16	0,03	2,23	0,90	14,6	65 40	4 00	0,06	2,21	1,77	14,3
527	65 40	1 50	0,02	2,21	0,55	14,3	65 30	3 00	0,04	2,19	1,09	14,0
546	65 30	2 30	0,04	2,20	1,06	14,2	65 12	2 12	0,03	2,16	0,77	13,5
579	65 20	1 30	0,02	2,18	0,49	13,8	64 53	3 00	0,04	2,13	0,94	13,1
608	65 14	1 25	0,02	2,17	0,46	13,7	64 50	2 30	0,03	2,13	0,67	13,1
640	65 06	1 18	0,02	2,16	0,44	13,6	64 42	2 00	0,03	2,11	0,62	12,8
670	64 57	1 20	0,02	2,14	0,41	13,3	64 29	2 08	0,03	2,11	0,59	12,4
690	64 48	1 28	0,02	2,12	0,39	13,0	64 15	2 16	0,03	2,07	0,56	12,2

λ , нм	22						23					
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
450	67°48'	6°30'	0,10	4,44	3,96	18,0	68°30'	10°00'	0,15	2,50	6,24	19,3
472	67 42	6 17	0,09	2,43	3,37	17,8	68 15	8 30	0,13	2,46	4,99	18,5
496	67 30	5 30	0,08	2,42	2,83	17,5	67 45	6 30	0,10	2,43	3,96	17,8
527	67 15	4 00	0,06	2,38	1,93	16,8	67 15	4 40	0,07	2,38	2,25	16,9
546	67 00	3 36	0,05	2,36	1,53	16,5	67 00	4 30	0,07	2,35	2,13	16,4
579	67 00	1 36	0,02	2,36	0,52	16,4	67 22	3 00	0,04	2,40	1,19	17,0
608	66 30	2 00	0,03	2,30	0,78	15,6	66 53	3 45	0,04	2,34	1,62	16,0
640	66 10	2 30	0,03	2,26	0,72	15,0	66 30	2 06	0,03	2,30	1,03	15,6
670	65 40	2 50	0,04	2,21	0,87	14,3	66 21	2 00	0,03	2,28	0,70	15,3
690	65 00	3 30	0,05	2,14	0,99	13,3	66 15	5 00	0,07	2,27	1,57	15,2

Примечание: 1—25—образцы (см. табл. 9)

для всей совокупности хромшпинелидов, так и для изоморфных рядов шпинель—хромит и хромит—субальмоферрихромит. В расчет закладывались значения, приведенные в табл. 9 и высчитанные из данных химических анализов, а также оптические константы, измеренные при $\lambda=690$ нм. Уравнения имеют следующий вид:

а) для ряда шпинель—хромит—субальмоферрихромит (вся совокупность) $\eta_e = -1,825 + 4,837\kappa + 5,029n - 0,332R$;

б) для ряда шпинель—хромит $\eta_{e_{\text{мин}}} = -3,218 + 2,034\kappa + 6,121n - 0,399R$;

в) для ряда хромит—субальмоферрихромит $\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,384 - 0,698\kappa - 0,069n + 0,045R$.

Метод оптической эллипсометрии настолько чувствителен, что позволяет выявлять различия даже у таких минералов, как пирит, галенит, и других минеральных фаз относительно постоянного состава. Здесь различия оптических свойств обусловлены или отклонением состава минералов от стехиометрического, или наличием в них значительного количества элементов-примесей, что, в свою очередь, связано с условиями образования минералов. Вакансии и элементы примеси в минералах сильно сказываются на числе свободных носителей тока в них, а это влияет не только на изменение их электропроводности, но и на величину оптических констант.

20						21					
ϕ	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	ϕ	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
66°00'	9°15'	0,07	2,22	2,30	14,6	67°30'	4°50'	0,08	2,41	2,71	17,3
65 45	5 00	0,05	2,21	1,55	14,3	67 00	4 30	0,07	2,35	2,45	16,4
65 30	3 00	0,04	2,19	1,16	13,9	66 45	4 00	0,06	2,33	1,97	16,0
65 05	2 42	0,04	2,15	1,05	13,4	65 00	3 30	0,05	2,24	1,43	14,8
64 55	1 00	0,01	2,14	0,25	13,2	65 42	3 00	0,04	2,21	1,07	14,2
64 37	0 30	0,01	2,11	0,23	12,7	65 30	2 42	0,04	2,20	1,00	14,1
64 10	1 10	0,02	2,07	0,42	12,1	64 50	1 30	0,02	2,13	0,45	13,1
63 45	2 06	0,03	2,03	0,58	11,6	64 30	2 00	0,03	2,09	0,41	12,5
63 38	1 30	0,02	2,02	0,36	11,4	64 23	2 30	0,03	2,08	0,58	12,3
63 30	1 00	0,01	2,01	0,17	11,2	64 15	2 00	0,03	2,07	0,56	12,2
24						25					
ϕ	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$	ϕ	$2\bar{\psi}$	κ	n	$\sigma, \times 10^{14}$	$R, \%$
68°00'	7°30'	0,11	2,46	4,43	18,3	69°43'	21°00'	0,34	2,52	14,38	23,0
67 47	6 30	0,10	2,44	3,78	18,0	69 36	19 30	0,33	2,50	13,10	22,6
67 40	5 45	0,08	2,42	2,83	17,5	69 15	19 00	0,30	2,49	11,24	21,8
67 28	5 36	0,08	2,40	2,62	17,2	69 03	18 40	0,29	2,48	10,14	21,4
67 02	4 30	0,07	2,35	2,12	16,4	68 55	18 00	0,28	2,47	9,38	21,1
67 07	3 30	0,05	2,37	1,45	16,6	68 53	17 30	0,27	2,46	8,46	21,0
67 35	1 42	0,02	2,42	0,58	17,3	68 33	16 57	0,26	2,44	7,63	20,3
66 15	2 30	0,03	2,28	0,73	15,3	68 25	16 08	0,25	2,43	6,91	19,9
66 00	2 30	0,03	2,24	0,67	14,7	68 23	16 30	0,26	2,42	6,37	20,0
65 30	3 30	0,05	2,19	1,04	14,0	68 22	17 10	0,27	2,41	6,81	20,1

С помощью эллипсометрии легко измерить один из важнейших энергетических параметров минерала—ширину запрещенной зоны кристалла E_g , если, конечно, ее величина не больше энергии падающего света. Параметр E_g чутко реагирует на небольшие изменения химизма минерала (вакансии, примеси). Во многих случаях в рудных минералах число электронов или дырок может заметно меняться в зависимости от условий образования минеральных фаз и содержание их в минерале может достигать сравнительно высоких концентраций (10^{18} — 10^{21} см $^{-3}$). В таких случаях наступает вырождение и электронные переходы между краями разрешенных энергетических зон в минерале отсутствуют вследствие очень высокой плотности состояний у дна зоны проводимости кристалла. По этой причине энергетический барьер, который необходимо преодолевать электронам при межзонных переходах, начинает расти, что и приводит к изменению экспериментально измеряемой величины E_g . В литературе это явление получило название сдвига Бурштейна—Мосса. Количество вакансий и элементов-примесей в минералах зависит от условий образования последних. Отсюда следует, что параметр E_g в случае высокой концентрации свободных носителей в минерале, может также выявлять генетические особенности его, что далее будет показано на примере пирита.

Уравнения множественной регрессии для определения химического состава хромшпинелидов

Длина волны λ , нм	Коэффициент множественной корреляции	Уравнения множественной регрессии	Среднее квадратное отклонение $\pm \sigma$	Коэффициент вариации V , %
690	0,964	<i>Группа итштели</i> (вся совокупность) $Al^{3+} = 39,135 + 40,269\kappa - 9,379n - 1,354R$	1,04	20
	0,949	$Cr^{3+} = -8,678 - 115,521\kappa - 3,088n + 2,344R$	1,26	13
	0,982	$Fe^{3+} = -15,338 + 75,875\kappa + 13,186n - 1,041R$	0,43	26
	0,894	$Fe^{2+} = -100,415 + 77,499\kappa + 80,506n - 5,302R$	0,70	20
	0,894	$Mg^{2+} = 109,172 - 78,023\kappa - 81,118n + 5,345R$	0,70	15
<i>Ряд итштель — хромит</i>				
690	0,987	$Al^{3+} = 236,11 - 99,327\kappa - 167,673n + 9,593R$	0,60	10
690	0,957	$Cr^{3+} = -240,45 + 48,46\kappa + 181,804n - 10,278R$	0,67	7
546	0,632	$Fe^{3+} = -19,839 + 10,265\kappa + 16,352n - 1,135R$	0,13	24
690	0,763	$Fe^{2+} = -123,617 + 32,813\kappa + 98,704n - 6,439R$	0,61	22
690	0,763	$Mg^{2+} = 131,649 - 32,811\kappa - 98,729n + 6,440R$	0,61	11
<i>Ряд хромит — магнетит</i>				
546	0,998	$Al^{3+} = 46,159 - 21,754\kappa - 25,492n + 1,116R$	0,09	3
690	0,999	$Cr^{3+} = -182,942 + 144,707\kappa + 165,523n - 12,695R$	0,12	1
546	0,997	$Fe^{3+} = 25,705 + 34,034\kappa - 21,289n + 1,578R$	0,46	9
690	0,992	$Fe^{2+} = -1,028 - 11,252\kappa - 1,122n + 0,735R$	0,13	2
690	0,992	$Mg^{2+} = 9,028 + 11,252\kappa - 1,122n + 0,735R$	0,13	7

Метод зеркального отражения при двух углах падения светового луча (метод Шимона)

Метод основан на измерении коэффициентов зеркального отражения минерала при двух углах падения светового луча на полированную поверхность исследуемого минерала. Первые попытки его использования для определения величин показателей преломления и коэффициента экстинкции ($k = n\kappa$) кристаллических веществ были предприняты в 1929 г. Ц. Бохнером и позднее в 1939—1943 гг. Р. Тоусеем и Я. Коллинсом. Наиболее полно метод разработан и использован И. Шимон в начале 50-х годов.

По методу Шимона величины оптических постоянных n и k находят путем решения системы двух уравнений типа $R_{p_1} = f(\varphi_1, n, k)$, $R_{p_2} = f(\varphi_2, n, k)$, откуда $n = n(R_{p_1}, R_{p_2}, \varphi_1, \varphi_2)$ и $k = k(R_{p_1}, R_{p_2}, \varphi_1, \varphi_2)$. Обычно используют графические способы решения этих уравнений, составляя соответствующие номограммы. И. Шимон вычислил значения коэффициентов отражения для углов падения светового луча 20 и 70° для n от 0,1 до 100 и k в пределах от 0,1 до 10. Им построена серия кривых $R(n)$ при различных значениях k для естественного и линейно поляризованного света и составлены соответствующие номограммы, позволяющие определять по R_1 и R_2 значения n и k . Однако номограммы Шимона не удобны для использования, так как, во-первых, они опубликованы в очень малом масштабе и, во-вторых, в этом случае необходимо использовать одновременно два громоздких графика.

Дальнейшее развитие этой методики получило в трудах Я. Рейтцеля, Н. Нейрота, А. П. Пришивалко, К. Ихигуро, Т. Сасаки, Б. И. Степанова и др. Эти исследователи попытались найти наилучшие условия для обеспечения большей точности определения величин n и k и составили ряд новых и более удобных для пользования номограмм и таблиц.

Метод Шимона—это более простой метод определения n и k кристаллических веществ, чем многие варианты метода эллипсометрии, однако он предпочтительнее для минералов с умеренным поглощением. Для кристаллических веществ с металлической (или близкой к ней) проводимостью точность получаемых результатов снижается. Однако, как показали расчеты, проведенные А. П. Пришивалко [18], и в этом случае в значительном интервале значений n и k метод Шимона дает погрешности измерения коэффициента отражения ΔR не более 0,005 (или ΔR составляет не более 0,5%). Сравнительно хорошие результаты n и k могут быть определены с относительной погрешностью $\Delta n/n$ и $\Delta k/k$, не превышающей 5—7,5%. Точность получаемых результатов зависит от условий эксперимента. При увеличении угла падения φ от 0 до 30° коэффициент отражения изменяется очень медленно и поэтому в качестве одного из углов падения светового луча можно брать любой угол этого интервала. Если второй угол падения брать больше 70—80°, то погрешность Δn резко возрастет и поэтому обычно второй угол падения чаще всего берут в интервале 70—80°.

На рис. 19 показаны номограммы, составленные А. П. Пришивалко [18] для двух углов падения светового луча $\varphi_1=20^\circ$ и $\varphi_2=70^\circ$ и $\varphi_1=20^\circ$, $\varphi_2=80^\circ$. Падающий свет здесь линейно поляризован, и колебания электрического вектора совершаются параллельно плоскости падения света, т. е. определяется R_p -компонента отраженного луча. Номограммы представляют два семейства кривых. Сплошные кривые проведены через точки с одинаковыми значениями коэффициента экстинкции (показателя поглощения), пунктирные—через точки с одинаковыми значениями показателя преломления. Двум измеренным значениям R_1 и R_2 соответствует определенная точка номограммы. Значения n и k , соответствующие этой точке, находят путем интерполирования между кривыми. Точность получаемых результатов с помощью номограмм зависит и от масштаба, в котором они построены, и от густоты кривых.

Измерения оптических констант минералов методом Шимона можно производить как в полированных пластинках, так и в обычных аншлифах. Если выделения минералов сравнительно крупные (по диаметру не менее 2 мм), то для определения констант наряду с монохроматором и фотоэлектрическим приемником света можно использовать приставку для зеркального отражения ПЗ0-1 отечественной фирмы ЛОМО, предварительно поставив на пути падающего света поляризатор. Для более мелких кристаллов можно использовать любую гониометрическую установку, снабженную объективом, окуляром, поляризатором и фотоприемником отраженного света, или

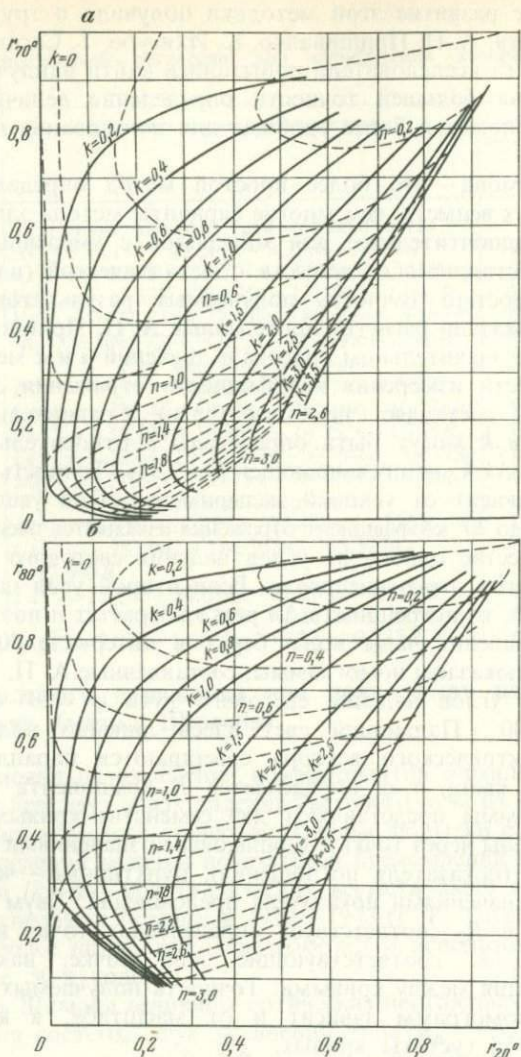


Рис. 19. Номограмма для определения n и k при $\varphi_1 = 20^\circ$, $\varphi_2 = 70^\circ$ (а) и $\varphi_2 = 80^\circ$ (б). По А. П. Пришивалко [18].

Падающий свет поляризован (электрический вектор колеблется в плоскости падения). Пунктирные кривые соответствуют постоянным значениям n , сплошные — $k = nk$.

эллипсометр, позволяющий производить измерения при разных углах падения светового луча.

Автор использовал метод Шимона для определения оптических констант касситеритов разных формационных типов с целью выявления типоморфных особенностей этого минерала. Измерения светопре-

Оптические константы касситерита из разных формаций, определенные методом Шимона при $\varphi_1 = 20^\circ$ и $\varphi_2 = 70^\circ$ и по углу Брюстера ($\lambda = 450, 579, 691$ нм), $\chi = \frac{k}{n}$

Формация	Окраска минерала	λ , нм	Метод Шимона				По углу Брюстера	
			n_o	n_e	χ_o	χ_e	n_o	n_e
<i>Месторождение Гора Луковая</i>								
Касситерит-пегматитовая	Черная	450	2,00	2,12	0,06	0,08	1,99	2,10
		579	1,98	2,10	0,05	0,07	1,97	2,08
		691	1,96	2,08	0,06	0,06	1,95	2,06
<i>Месторождение Этькинское</i>								
Касситерит-полевошпат-кварцевая	Черная	450	2,07	2,11	0,04	0,05	2,05	2,10
		579	2,00	2,06	0,03	0,04	1,98	2,04
		691	1,97	2,04	0,03	0,04	1,95	2,03
<i>Месторождение Ималжинское</i>								
Касситерит-полевошпат-кварцевая	Коричневая	450	1,93	1,98	0,03	0,05	1,92	1,96
		579	1,96	2,01	0,02	0,04	1,94	2,00
		691	2,00	2,03	0,01	0,03	1,99	2,01
Касситерит-полевошпат-кварцевая	Розовая	450	2,05	2,08	0,06	0,07	2,03	2,03
		579	1,98	2,03	0,05	0,06	1,96	2,01
		691	1,93	2,00	0,05	0,06	1,92	1,98
<i>Месторождение Шумиловское</i>								
Касситерит-кварцевая	Темно-коричневая	450	2,03	2,06	0,04	0,05	2,01	2,04
		579	2,00	2,03	0,03	0,04	1,98	2,01
		691	1,98	2,00	0,02	0,03	1,95	1,98
<i>Месторождение Баджираевское</i>								
Касситерит-кварцевая	Темно-коричневая	450	2,02	2,06	0,06	0,07	2,01	2,06
		579	1,98	2,02	0,05	0,06	1,97	2,01
		691	1,96	2,00	0,04	0,05	1,95	1,99
<i>Месторождение Приваловское</i>								
Касситерит-кварцевая	Темно-коричневая	450	2,05	2,07	0,04	0,05	2,05	2,06
		579	2,00	2,02	0,03	0,04	1,99	2,00
		691	1,96	2,00	0,02	0,03	1,94	1,99
<i>Месторождение Ушмунское</i>								
Касситерит-кварцевая	Темно-коричневая	450	2,02	2,05	0,04	0,05	2,01	2,04
		579	2,00	2,03	0,03	0,04	1,98	2,01
		691	1,97	2,00	0,02	0,03	1,95	1,98
<i>Месторождение Будюмканское</i>								
Касситерит-кварцевая	Темно-коричневая	450	2,01	2,07	0,02	0,04	1,99	2,05
		579	1,98	2,04	0,01	0,03	1,96	2,02
		691	1,94	2,02	0,01	0,02	1,92	2,00
<i>Месторождение Средне-Иппатинское</i>								
Касситерит-кварцевая	Белая	450	2,00	2,06	0,03	0,03	2,01	2,07
		579	1,95	2,04	0,02	0,02	1,96	2,05
		691	1,91	1,99	0,02	0,02	1,92	2,00

Формация	Окраска минерала	λ , нм	Метод Шимона				По углу Брюстера	
			n_o	n_e	κ_o	κ_e	n_o	n_e
<i>Месторождение Шерлова гора</i>								
Касситерит-кварцевая	Винно-коричневая	450	2,03	2,11	0,05	0,08	2,01	2,10
		579	2,00	2,06	0,04	0,07	1,98	2,05
		691	1,97	2,04	0,03	0,06	1,96	2,03
<i>Месторождение Ханчеранга</i>								
Касситерит-сульфидная	Коричневая и медово-желтая	450	2,18	2,24	0,06	0,10	2,17	2,23
		579	2,05	2,14	0,05	0,09	2,03	2,12
		691	1,98	2,07	0,04	0,08	1,96	2,05

Примечание. Месторождения расположены в Забайкалье, за исключением Средне-Ишпатинского (Дальний Восток).

ломления производились как методом Шимона при $\varphi_1 = 20^\circ$ и $\varphi_2 = 70^\circ$, так и по углу Брюстера, на эллипсометрической установке, описанной в предыдущем разделе этой главы. Измерения осуществлялись на ориентированных сечениях касситерита в монохроматическом свете ($\lambda = 450, 579$ и 691 нм), источником которого служил монохроматор ЗМР-2. Полученные результаты сведены в табл. 12.

Сравнение величин показателей преломления, измеренных двумя способами, показывает относительно хорошую сходимости их. У всех касситеритов наблюдается нормальная дисперсия светопреломления, что обусловлено положением полосы основного поглощения в ультрафиолетовой области ($E_g = 4,3$ эВ). Этим же объясняются и сравнительно малые величины показателей поглощения κ , которые были вычислены из значений коэффициента экстинкции k .

По величинам показателей преломления касситериты наиболее четко различаются в коротковолновой области спектра. Наибольшим светопреломлением обладают образцы касситерит-сульфидной ($n_{e_{450\text{нм}}} = 2,24$), касситерит-кварц-сульфидной ($n_{e_{450\text{нм}}} = 2,11$) и касситерит-пегматитовой ($n_{e_{450\text{нм}}} = 2,12$) формаций. Образцы касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций имеют более низкое светопреломление ($n_{e_{450\text{нм}}} = 2,07—2,02$); исключение составляет лишь черный касситерит из Этыкинского месторождения ($n_{e_{450\text{нм}}} = 2,11$), относительно обогащенный марганцем и титаном, что установлено Е. И. Долмановой.

Наибольшее поглощение характерно для образцов касситерит-сульфидной ($\kappa_{e_{579\text{нм}}} = 0,09$, $\kappa_{o_{579\text{нм}}} = 0,05$), касситерит-пегматитовой ($\kappa_{e_{579\text{нм}}} = 0,07$, $\kappa_{o_{579\text{нм}}} = 0,05$) и касситерит-кварц-сульфидной ($\kappa_{e_{579\text{нм}}} = 0,07$, $\kappa_{o_{579\text{нм}}} = 0,04$) формаций. Образцы касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций имеют более низкие показатели поглощения ($\kappa_{e_{579\text{нм}}} = 0,06—0,03$, $\kappa_{o_{579\text{нм}}} = 0,05—0,01$). Приведенные

данные показывают, что оптические свойства хорошо выявляют типоморфные особенности касситерита и метод Шимона, так же как и эллипсометрию, можно использовать для определения формационных и генетических особенностей высокопреломляющих и поглощающих минералов.

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМО-ЭДС МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Если в проводящем кристалле возникает градиент температуры, то в тех участках, где температура выше, увеличивается число свободных носителей (электронов или дырок), которое определяется формулой

$$n = Ae^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$
 где n — количество свободных носителей; A — коэффициент

пропорциональности; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура; E — энергия активации. Увеличивается здесь и кинетическая энергия свободных носителей. Если одна часть кристалла будет нагрета, а другая будет находиться при более низкой температуре, то свободные носители начнут диффундировать из горячей области, где их концентрация и кинетическая энергия больше, в холодную. Такое перемещение заряженных частиц приведет сравнительно быстро к избытку положительных зарядов в одних участках кристалла и отрицательных в других. Однако появление объемных зарядов противоположного знака в разных частях кристалла влечет за собой образование внутреннего электрического поля. По мере роста зарядов возрастает и разность потенциалов между нагретой и холодной частями кристалла. Увеличивающееся электрическое поле будет постепенно замедлять диффузию носителей тока, что в конечном итоге приведет к установившемуся равновесию: потоки зарядов в обоих направлениях сравняются. Возникшая при таком равновесии разность потенциалов называется термоэлектродвижущей силой кристалла (термо-эдс). Если носители тока имеют положительный заряд (дырки), то термо-эдс также имеет положительный знак, а заряд у горячей части кристалла будет отрицательным. Если носителями тока в кристалле служат электроны, то знак термо-эдс отрицательный, а заряд в нагретой части кристалла будет положительным.

Термо-эдс, возникающую в кристалле при наличии градиента температур Δt , называют интегральной термо-эдс ΔU . Она увеличивается с ростом Δt . При сопоставлении термоэлектрических свойств минералов обычно используют приведенную или дифференциальную

$$\text{термо-эдс } \alpha = \lim \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right).$$

Измерения термо-эдс рудных минералов производились в обычных аншлифах в однородных по свойствам зернах или в отдельных зонах их на специальной установке, смонтированной на базе микроскопа с отраженным светом. Микроэлектроды изготавливались из вольфрамовой проволоки и заострялись путем электролитического травления в

30%-ном растворе КОН. Нагреватель горячего электрода выполнен из нихромовой проволоки. Регулировку температурного режима осуществляли за счет блока питания, в который входит лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) и понижающий трансформатор.

Выбранное для измерения зерно минерала устанавливали в центре поля зрения микроскопа. Контакт электродов с минералом осуществлялся с помощью специальных пружин, прижимающих электроды всегда с одинаковым усилием к полированной поверхности минерала. Электрический контакт в измерительной цепи регистрировался специальным блоком контроля полярности и контакта. Температура горячего и холодного электродов фиксировалась двумя термопарами, находящимися в контакте с ними вблизи поверхности исследуемого образца. Измерительная часть схемы работала в двух режимах: электрометрическом и потенциометрическом. В первом режиме в качестве нуля-прибора использовался электрометр типа ЭД-05М. Высокое входное сопротивление и стабильность нуля электрометра (дрейф не превышает 0,2 мВ в сутки) позволили измерять термо-эдс до 1000 мВ. Во втором режиме применялся полуавтоматический потенциометр Р-348 с усилителем Ф-305.2, предназначенный для измерения постоянных напряжений от 1 мкВ до 0,21 В.

При определении температур горячего и холодного электродов использовались переключатель P_2 и милливольтметр. Холодные спаи термопар были термостатированы.

Исследования зерен с размерами от 0,2 мм и более показали, что ошибка при измерениях термо-эдс составляла 5—10% в зависимости от величины Δt . Установка для измерения термо-эдс предварительно градуировалась по отношению к свинцу, так как последний обладает нулевым значением термо-эдс.

Измерения термо-эдс диэлектрических кристаллов (силикаты и т. п.) производились при относительно высоких температурах ($> 400^\circ \text{C}$).

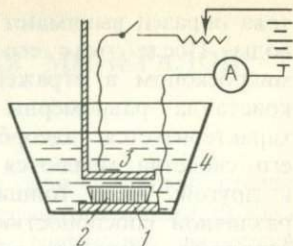
При этом образцы имели вид небольших прямоугольных брусочков стандартного размера. Их распиловка осуществлялась алмазной дисковой пилой. В торцевых частях прямоугольные кварцевые брусочки прижимались к титановым электродам с плоским сечением. Электроды имели разную температуру. Градиент составлял 20°C . Образцы вместе с электродами помещали в специальную печь, в которой температура могла изменяться от комнатной до 900°C и более. Температурный градиент на концах электродов во всем интервале температур оставался постоянным. Измерения проводились в электрометрическом режиме, с использованием высокоомного электрометра ЭД-05М.

ВЫЯВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СВОЙСТВ ЗЕРЕН РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТОНКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКА

Кристаллы или зерна многих минералов обладают зональным (иногда секториальным) строением и при этом одна зона (роста или перекристаллизации) может существенно отличаться от другой как по

Рис. 20. Блок-схема установки для электрополировки рудных минералов и для нанесения на их поверхность тонкой электрохимической пленки.

1—металлическая подложка; 2—образец; 3—катодная металлическая пластина; 4—стеклянный сосуд



составу, так и по свойствам. У прозрачных минералов такую зональность (неоднородность) легко заметить в обычных петрографических шлифах под микроскопом. У рудных минералов в аншлифах она выявляется гораздо труднее и далеко не всегда.

Выявление зональности и изучение состава и свойств каждой зоны кристалла может значительно облегчить понимание процессов рудообразования или послерудного метаморфизма. Наоборот, при недоучете существующей неоднородности можно получить усредненные или искаженные константы, что неизбежно приведет к потере нужной информации или, что еще хуже, к неверным выводам.

Автором предложена методика выявления неоднородности свойств зерен рудных минералов в аншлифах с помощью тонких электрохимических пленок, образующихся на поверхности минерала после частичного анодного растворения его в специально подобранном электролите.

Сущность метода заключается в следующем. Образец в виде обычного аншлифа, помещенный в специально подобранный для данного минерала электролит, служит анодом. Катодом была металлическая пластинка, помещенная в этот же электролит над поверхностью исследуемого зерна. Через минерал, электролит и катодную пластинку пропускают постоянный электрический ток (рис. 20). Например, при выявлении неоднородности свойств зерен пирита в качестве электролита был использован раствор медного купороса. Время пропускания электрического тока устанавливают экспериментально. Оно определяется характером электролита, свойством минерала и величиной приложенного напряжения. После отключения электрического тока в течение 0,5—1 мин на поверхности минерала должна осадиться тонкая химическая пленка, вызывающая появление интерференционных окрасок первого или второго порядков. Если дать возможность пленке образоваться в течение более длительного времени, то в этом случае ее толщина увеличивается и интерференционные окраски будут более высокого порядка, что нежелательно, так как это затушевывает различия в свойствах разных зон и участков кристалла. При этом необходимо следить за тем, чтобы во время эксперимента, и особенно после отключения электрического тока, электролит не перемешивался. Спустя 0,5—1 мин после отключения

тока образец вынимают из электролита и промывают в слабой струе воды. После этого его высушивают на воздухе и наблюдают под микроскопом в отраженном белом свете. Если свойства зерна или кристалла равномерны по всей его поверхности, то последняя характеризуется адсорбционной пленкой равной толщины. Если его свойства меняются от участка к участку или от одной зоны к другой, то и толщина пленки также меняется. Это связано с различной способностью соответствующих участков кристалла подвергаться анодному растворению при пропускании электрического тока и, главное, адсорбировать на поверхности вещества образующейся пленки. Адсорбционная способность, так же как и растворимость минерала (отдельных зон), зависит от характера проводимости (n - или p -тип), числа свободных носителей и вещества пленки.

В зависимости от толщины образовавшейся пленки при падении света на поверхность минерала, покрытую тонкой пленкой, и при отражении его от подложки (минерала) возникает интерференция световых волн и каждая зона окрашивается в разные интерференционные цвета.

Электролитический способ можно использовать и для электрополировки рудных минералов. Впервые такой метод был применен в России Е. Шпитальским в 1909 г. для металлов. В настоящее время этот способ широко используют для получения прецизионных глянцевогой поверхностей металлов и полупроводников.

Сущность электролитической полировки заключается в анодном растворении всех неровностей поверхности, предварительно отполированной механически. Образец в виде нормального аншлифа или специально приготовленного брикета помещают в стеклянную ванну с электролитом. К минералу подводят постоянный электрический ток. Катодом служит металлическая пластинка, помещенная в электролите над образцом. Время электрополировки, состав электролита и напряжение постоянного тока подбирают экспериментально для определенных групп минералов. Отклонение от подобранных условий полировки может привести к электролитическому травлению образцов. Регулируя напряжение, а следовательно, и силу тока, можно добиться режима, при котором будет происходить структурное травление минералов, что представляет самостоятельный интерес при изучении рудных минералов. Электролитами могут служить разбавленные кислоты HNO_3 , HCl , HBr , H_2SO_4 и др., а также NH_4OH , раствор медного купороса и другие водные растворы солей. Например, пирит хорошо полируется разбавленной HNO_3 , предварительно использованной в анодном растворении какого-либо металла или этого же минерала, поскольку свежий электролит всегда агрессивен и обычно вызывает травление образцов даже при слабом напряжении. Режим полировки, так же как и структурного травления, подбирают экспериментально для каждого образца или группы образцов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ИХ НЕСТЕХИОМЕТРИЮ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Все природные кристаллы в большей или меньшей степени дефектны, часто содержат катионные или анионные вакансии, обладая нестехиометричностью состава. Результаты тончайших физических экспериментов, проведенных за последние три-четыре десятилетия, оказались поразительны и заставили переосмысливать многие устоявшиеся представления, считавшиеся ранее незыблемыми. В настоящее время большинство химиков и физиков считают, что нестехиометрия присуща всем реальным кристаллам и это является одним из важнейших достижений современной химии и физики твердого тела. Р. Колонг представляет нестехиометрию химических соединений как одно из проявлений общих законов природы. Однако далеко не все исследователи разделяют этот взгляд. Многие минералоги, реже химики, до сих пор пытаются рассматривать состав и строение минералов с позиций стехиометрии, с позиции закона постоянства состава. Такой подход приводит к непониманию вариаций многих физических параметров у веществ, относящихся к одному минеральному виду. Это порождает многочисленные и часто ненужные дискуссии.

К сожалению, в отечественной литературе, и особенно в геологической, вопрос о явлениях, формах и природе нестехиометрии в минералах освещен весьма слабо, хотя необходимость этого диктуется общим развитием науки о природных кристаллах.

В учении о нестехиометрии кристаллических веществ в настоящее время наметились три разных подхода к объяснению этого явления: химический, физико-химический и кристаллохимический. Нестехиометрию рассматривают и как некоторый дисбаланс в содержании атомов в катионной и анионной частях кристалла, и как явление наличия в кристаллической решетке вакансий, способствующих термодинамической устойчивости кристаллического вещества. С позиций структурной кристаллохимии нестехиометрия может обуславливаться также смещением микроблоков первичной структуры и срастаниями структурно сходных микродоменов разного состава [12].

В любом случае нестехиометрия связана прежде всего с количественными соотношениями компонентов, слагающих кристаллическое вещество. Если рассмотреть, например, минерал с формулой M_aX_b , то отношение числа узлов в кристаллической решетке, занятых атомами M , к числу узлов, занятых атомами X , т. е. a/b , должно быть постоянным, если минерал отвечает стехиометрическому составу, и переменным в случае его нестехиометричности.

Длительное время в минералогии и химии господствовали представления Ж. Пруста и Дж. Дальтона о строгом постоянстве состава и

стехиометричности химических соединений и минералов. В начале XIX в. произошел знаменитый спор между К. Бертолле и Ж. Прустом о существовании соединений переменного состава. Известно, что в этом споре победил Ж. Пруст, который считал, что любое вещество независимо от его происхождения обладает строго определенным составом. Это утверждение стало основным законом химии — законом постоянства состава или законом кратных отношений в соединениях (закон Пруста — Дальтона). Справедливость этого закона подтверждалась в то время результатами химических анализов простейших химических соединений и минералов, таких, как, например, пирит. Закон постоянства состава и стехиометричности веществ считали неизблемым и результаты исследований старались подчинить ему. Даже в настоящее время некоторые химики и минералоги (Г. Куллеруд, Х. Иодер и др.) придерживаются этих взглядов, а наблюдающиеся отклонения от стехиометрии пытаются объяснить аналитическими ошибками или недостаточной чистотой анализируемого материала.

Триумф идеи Ж. Пруста и Дж. Дальтона о строго стехиометрическом составе химических соединений был обусловлен, во-первых, тем, что в то время еще отсутствовали строгие представления о твердом веществе как о бесконечном трехмерном кристалле и, во-вторых, бурным развитием органической химии и химии простых молекул. Сформулированный закон постоянства состава больше подходил для простых газообразных молекул, состоящих из небольшого числа атомов. Действительно, установление химических связей между атомами с образованием несложных молекул подчиняется закону о простых и кратных соотношениях, т. е. всякое такое соединение характеризуется целым числом атомов. Любое изменение числа, природы или взаимного расположения атомов соответствует образованию новой молекулы с новыми свойствами. Когда образуется кристалл, то атомы стремятся расположиться в кристаллической решетке так, чтобы обеспечивался минимум свободной энергии, электронейтральность и некоторое количество геометрических соотношений. Однако в отличие от простых молекул соотношение атомов-компонентов в кристалле не всегда строго постоянно. Когда образуется кристалл, то полное насыщение связей между огромным числом атомов не является единственным фактором, определяющим его устойчивость. Наличие в кристаллах вакансий и других точечных дефектов указывает на то, что в них может осуществляться перераспределение электронного облака таким образом, чтобы обеспечивалось локальное, а следовательно, и суммарное отклонение от стехиометрии.

Совершенство методики химического исследования, физико-химический анализ диаграмм плавкости и другие методы исследования твердых фаз в конечном итоге подтвердили правоту представлений Бертолле о существовании соединений переменного состава — бертоллидов. В настоящее время установлено, что и дальтониды — соединения «постоянного» состава могут образовывать с компонентами

сравнительно протяженные области твердых растворов (Б. Ф. Ормонт, Н. Н. Сирота, Р. Коллонг и др.). Нестехиометричность многих соединений стала хорошо понятной уже в 1920—1930 гг., когда было установлено, что в кристалле существует равновесие, подчиняющееся законам статистической термодинамики.

В настоящее время нестехиометричность многих химических соединений и минералов хорошо доказана новейшими аналитическими методами и может быть обоснована термодинамически. Казалось бы, возникновение таких дефектов, как вакансии, должно приводить к увеличению энергии кристалла, поскольку на их образование требуется затратить некоторое количество работы, которая определяется их энтальпией образования H_v . Однако при $T > 0^\circ \text{K}$ свободная энергия кристалла будет минимальной при концентрации вакансий, обусловленной балансом энергетической и энтропийной составляющих.

Образование в кристалле n вакансий сопровождается появлением некоторой энтропии смешения $S_{v,cm}$. Происходящее при этом изменение свободной энергии $\Delta G = n\Delta H_v - T(n\Delta S_v + S_{v,cm})$, где ΔS_v — изменение вибрационной энтропии, вследствие нарушения геометрии расположения атомов, окружающих вакансию, и изменения частоты их колебаний. Свободная энергия G кристалла будет понижаться при образовании вакансий и достигнет минимума при некоторой равновесной концентрации вакансий, с превышением последней она снова будет возрастать.

Равновесная концентрация вакансий может быть найдена из условия $\frac{\partial G}{\partial n} = 0 = \Delta H_v - T\Delta S_v + RT \ln \frac{n}{N+n}$, откуда $\frac{n}{N+n} = e^{\Delta S_v/R} e^{-\Delta H_v/RT}$, где N — число атомов, расположенных в N нормальных узлах кристаллической решетки; e — основание натурального логарифма; R — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. При $n \ll N$, атомную долю вакансий можно определить формулой $n/N = e^{\Delta S_v/R} \cdot e^{-\Delta H_v/RT}$ (А. Уббелоде, А. Дамаск, Дж. Динс, С. А. Медведев).

В большинстве реальных кристаллов концентрация вакансий не превышает равновесную. На основе сказанного можно сделать заключение, что нестехиометричный кристалл, содержащий вакансии, обладает минимумом свободной энергии и термодинамически более стабилен.

Одним из признаков нестехиометрии твердых веществ является закономерная изменчивость их физических свойств. В настоящее время известно, что она происходит даже при самых малых отклонениях от стехиометрического состава. Так, Б. Ф. Ормонт в 1969 г. указывал, что вакансии в структуре полупроводника влияют на формирование свойств сильнее, чем атом основного состава или примеси. Создается химия незанятых мест, дырок в решетке — явление неслыханное в старой классической химии.

Б. Ф. Ормонт особо обратил внимание исследователей на то, что состав и свойства твердых кристаллических соединений в значительной степени зависят от путей их синтеза, условий образования, и указал на

необходимость изучения этой зависимости. Однако в 1976 г. появилась монография В. Б. Алесковского «Стехиометрия и синтез твердых соединений», в которой была сделана попытка вновь возродить закон Пруста—Дальтона. Автор этой работы, не считая с уже достигнутыми и проверенными теорией и практикой результатами современной науки и не приводя при этом ни термодинамических, ни каких-либо других строгих доказательств, попытался утверждать, что все вещества без исключения подчиняются законам строгой стехиометрии. По мнению В. Б. Алесковского, добавление к обычной формуле закона постоянства состава слов о том, что состав соединений зависит от условий его образования, лишает закон постоянства состава его смысла. В. Б. Алесковский считает, что этот закон работает и имеет общее значение, что состав и свойства любых твердых веществ не зависят от условий их образования. По его мнению, любое кристаллическое вещество создается путем простой «химической сборки» соответствующих структурных единиц на матрице, которой служит поверхность твердого тела, путем возникновения между ними межатомных, межмолекулярных или ван-дер-ваальсовских связей, независимо от способа их образования. Вряд ли кто из современных и прогрессивно мыслящих минералогов или петрологов согласится с таким мнением. Такие взгляды подрывают все учение о типоморфизме минералов и противоречат многим фактам, которые известны геологам.

В. Б. Алесковский считает, что не кристаллическая решетка, а остов—непрерывная цепь, сеть или каркас межатомных связей—является наиболее общей характеристикой природы вещества, поскольку остов имеют все вещества, во всех агрегатных состояниях; кристаллической же решеткой могут характеризоваться только твердые вещества периодического строения. Тип строения вещества, в том числе и кристаллического, определяется мерностью остова. Возражать против этого вряд ли кто будет. Однако это определяет именно наиболее общую характеристику, тип вещества. Если же речь вести о конкретных кристаллах, относящихся к одному типу, но образовавшихся в разных условиях, то здесь необходимо считаться уже с более тонкими особенностями их состава и внутреннего строения. Возьмем, например, дисульфид железа (пирит). В одних условиях синтеза возникают пириты с дырочной проводимостью (p -тип), а в других—с электронной (n -тип). Таких примеров можно привести много. Они описаны в литературе (Ф. Крегер, И. Блоэм, Я. А. Угай и др.), и их следовало бы учесть В. Б. Алесковскому. Одним изменением валентного состояния атомов такие различия не объяснишь.

Большинство исследователей считает нестехиометрию функций парциального давления равновесных паров летучего компонента: серы (для сульфидов), кислорода (оксиды, силикаты и т. п.), хлора (галогидные соединения) и др. В зависимости от парциального давления летучего компонента минералообразующей среды в минерале могут возникать катионные или анионные вакансии. Примером этого может

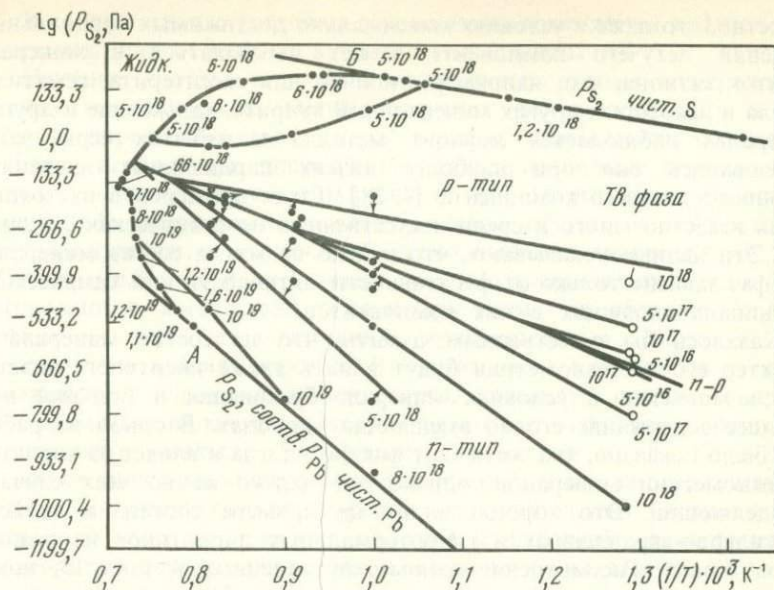


Рис. 21. $P-T$ диаграмма для PbS . По И. Блоэму и Ф. Крегеру

AB — трехфазная линия, указывающая область составов PbS , которые могут быть получены из жидкости, когда все три фазы (твердая, жидкая и газообразная) находятся в равновесии. Кривые линии внутри этой области соответствуют определенным составам PbS , равновесным при заданных значениях температуры и давления паров летучего компонента. Линия $n-p$ относится к кристаллам стехиометрического состава. Цифры указывают на число свободных носителей (электронов — для n -типа и дырок — для p -типа) в 1 см^3 PbS .

служить хорошо изученный природный и синтетический галенит [4], который устойчив в широком интервале величин фугитивности серы fS . При высоких значениях fS в среде галенит содержит вакансии свинца и отвечает p -типу, при низких — вакансии серы (рис. 21).

К числу таких же примеров могут быть отнесены вюрцит (дефицит серы) и сфалерит (дефицит цинка), описанные в работах С. Скотта и Г. Барнса в 1968—1972 гг. Политипия ZnS (по экспериментальным данным С. Скотта и Г. Барнса) и молибденита (по данным А. Кларка) также контролируется фугитивностью серы. Этот же фактор согласно экспериментальным данным и термодинамическим расчетам может определять и состав пирротинов.

Эксперименты по определению равновесного числа вакансий в минералах и неорганических соединениях проводились в большинстве случаев при сравнительно высоких температурах и давлениях ($t \geq 650-1350^\circ\text{C}$, $P \geq 1,0 \cdot 10^8$ Па), так как при меньших значениях этих параметров равновесное состояние между летучим компонентом и минералом не достигалось. В природе, особенно в условиях гидротермального процесса, такое равновесие наблюдается при значительно меньших температурах и давлениях и при этом далеко не всегда здесь главную роль играет фугитивность летучего компонента в растворе.

Известно, что даже в условиях максимально достижимых парциальных давлений летучего компонента может наблюдаться в минерале избыток катиона, что, например, типично для касситерита, гематита, рутила и некоторых других минералов. В куприте, халькозине и других минералах наблюдается дефицит металла и избыток серы, хотя образовались они при наиболее низких парциальных давлениях анионного летучего компонента [4, 28]. Таких примеров в настоящее время известно много и среди искусственных неорганических соединений. Эти данные показывают, что далеко не всегда состав минеральных фаз зависит только от фугитивности, активности или химического потенциала входящих в них компонентов.

Казалось бы естественным думать, что на состав минерала и характер его нестехиометрии будут влиять также инертность нелетучего компонента в условиях минералообразования и большее или меньшее содержание его во вмещающих породах. В одной из работ [22] было показано, что, хотя этот фактор иногда и влияет на характер нестехиометрии минералов, однако, он далеко не во всех случаях определяющий. Это хорошо видно на примере состава и свойств прожилково-вкрапленных и гидротермальных пирротинов из разных пород Урала. Рассмотрение данных, приведенных в табл. 13, показывает, что наименее железисты пирротины из габброидов, которые по сравнению с другими породами содержат наибольшее количество железа. Наоборот, более железистые разновидности пирротинов встречаются в породах с меньшим содержанием железа или вообще без него (доломиты).

Таблица 13

Состав и свойства пирротинов из разных пород Урала

Породы	$\lambda = 1010 \text{ нм}$				Термо-э.с. мкВ/°С	μ_e^*	Fe, %
	$n_{\parallel e}$	$n_{\perp e}$	$\kappa_{\parallel e}$	$\kappa_{\perp e}$			
Серпентиниты массива г. Карабаш	3,38	2,93	0,79	0,92	+16	-0,6	47,9
Серпентиниты массива Сугурских гор	3,30	2,88	0,83	0,95	+14	-0,9	47,5
Миаскиты Ильменских гор	3,16	2,81	0,87	0,97	+11	-1,3	47,2
Миаскиты Потаниных гор	3,13	2,80	0,89	0,99	+10	-1,5	47,1
Габбро-амфиболиты массива г. Маук	3,05	2,75	0,92	1,01	+8	-3,1	46,8
Габбро массива Таловских гор	3,01	2,74	0,93	1,01	+7	-3,4	46,7
Габбро массива Елизаветинского Увала	3,09	2,79	0,90	1,00	+9	-2,5	46,9
Габбро-диориты из района Тыелги	3,07	2,77	0,92	1,01	+8	-3,2	46,8
Доломиты гидротермальные, г. Крестовая	3,22	2,83	0,84	0,99	+12	-1,1	47,3
Графито-сланцевые сланцы Уралтау	3,18	2,81	0,85	0,97	+10	-1,4	47,2

В соответствии с составом закономерно изменяются и физические константы пирротинов, и в частности величины μ^* .

Изучение состава и свойств вкрапленных рудных минералов из разных магматических, метаморфических, метаморфических и осадочных пород показало, что в породах наибольшей основности (дуниты, перидотиты, пироксениты, фельдшпатоидные породы, мраморы, углисто-графитовые породы и др.) встречаются узкозонные ($E_g \leq 0,4$ эВ) полупроводниковые сульфиды обычно с дефицитом в катионной части и с дырочной проводимостью (пирротин, борнит, никелин, миллерит и др.), тогда как широкозонные сульфиды здесь наблюдаются значительно реже и при этом они обладают обычно дефицитом серы и электронной проводимостью (пирит и др.). В кварцсодержащих породах (гранитах и т. п.), наоборот, чаще развиваются широкозонные сульфиды, арсениды, оксиды и другие минералы (молибденит, киноварь, антимонит, прустит, пираргирит, аурипигмент, реальгар, вольфрамит, касситерит и др.). При этом полупроводниковые минералы-амфотеры (например, пирит, галенит) в кислых кварцсодержащих породах чаще обладают дефицитом в катионной части и относятся к *p*-типу с дырочной проводимостью. Наоборот, в породах повышенной основности они отвечают *n*-типу и характеризуются дефицитом серы.

Закономерное изменение состава и свойств вкрапленных сульфидов при переходе от кислых кварцсодержащих пород к породам с высокой основностью свидетельствует о том, что кислотно-основные свойства вмещающих пород могут влиять даже на состав и физические свойства минералов относительно постоянного состава.

Следовательно, особенности среды минералообразования, ее свойства сказываются на первично-ростовой дефектности минералов, и в частности на их нестехиометрии. Последняя, являясь как бы своеобразной геологической «памятью», влияла и на физические свойства минерала, так как от числа вакансий в его кристаллической решетке зависит количество квазисвободных электронов, которое будет расти с увеличением числа анионных вакансий в минерале и, наоборот, уменьшаться с ростом дефицита в катионной части. Это следует из принципа электронейтральности твердых тел в объеме и обуславливается электронным обменом между минерализующей средой и растущим минералом. Несмотря на существование в кристаллическом веществе свободных электронов, дырок, примесных ионов с зарядом различного знака, в целом это вещество остается незаряженным и количество отрицательно заряженных частиц равно количеству положительно заряженных. Этот принцип справедлив как для твердых, так и для жидких веществ. Между средой минералообразования (раствор, расплав) и растущим в ней минералом может происходить не только ионный, но и электронный обмен с установлением соответствующего равновесия.

Представим себе, что мы имеем кристалл галенита, в котором имеется 0,01% анионных вакансий, т. е. в узлах кристаллической

решетки отсутствуют ионы S^{2-} . Казалось бы, что в этом случае принцип электронейтральности нарушен и в кристалле будет избыток положительных зарядов. В 1 см^3 кристалла содержится примерно 10^{22} атомов. Если на долю вакансий приходится 0,01%, то число вакансий серы в 1 см^3 галенита будет 10^{20} . Если каждый ион серы будет иметь по два отрицательных заряда, то казалось бы, что в 1 см^3 галенита должен накопиться огромный положительный заряд. Однако в природе это никогда не реализуется. Твердое тело в объеме всегда электронейтрально. Это происходит потому, что, несмотря на отсутствие серы в определенных узлах кристаллической решетки галенита, электроны, которые должны были бы принадлежать отсутствующим анионам S^{2-} , в минерале все равно имеются, благодаря чему и сохраняется его электронейтральность. В галените в условиях комнатной и более высоких температур эти электроны находятся в зоне проводимости кристалла, обуславливая высокую электропроводность и отражательную способность этого сульфида. В минералах-диэлектриках в аналогичном случае эти электроны могут принадлежать отдельным электронным центрам, свободным радикалам и т. п., наличие которых в природных минералах установлено.

Если в минерале имеются катионные вакансии, то, чтобы не было избытка отрицательного заряда в его объеме, образуются положительно заряженные дырки, дырочные центры или свободные радикалы с меньшим отрицательным зарядом.

Все сказанное свидетельствует о том, что между средой и растущим в ней минералом происходит электронный обмен и устанавливается электронное равновесие. Если бы этого не было, то принцип электронейтральности, являющийся одним из основных законов природы, был бы нарушен. Однако следует заметить, что локальные нарушения электронейтральности могут иногда возникать в кристалле по причине крайней неупорядоченности кристаллической структуры минерала. В отдельных случаях создать локальное нарушение электронейтральности в минерале можно внешними воздействиями. Так, например, если один участок кристалла нагреть и создать градиент температуры в кристалле, то электронное равновесие и электронейтральность его могут быть нарушены, что ведет к накоплению заряда определенного знака в нагретой части кристалла и в конечном итоге к образованию термо-эдс минерала, о которой шла речь в предыдущей главе. Если минерал неравномерно освещать, то может возникнуть фото-эдс. Нарушение электронейтральности и электронного равновесия в кристаллическом веществе вызывают и механические силы (пьезо-эдс).

Если характер нестехиометрии минералов и элементов-примесей в них может быть обусловлен свойствами минералообразующей среды, то последняя определяет в значительной степени и их физические свойства, так как от числа и особенностей вакансий и элементов-примесей зависит также число и особенности свободных носителей тока в минералах, а это определяет электропроводность, термо-эдс и значения оптических констант минералов.

П. Друде, Н. Мотт и Х. Джонс и Г. Фэн установили количественную взаимосвязь числа свободных «делокализованных» электронов с оптическими константами поглощающих кристаллов. Вторичные световые волны, обусловленные колебаниями этих электронов, приводят в таких кристаллах к образованию сильной отраженной волны и, наоборот, относительно слабой волны, проходящей внутрь кристалла. Ввиду высокой плотности свободных носителей тока значительная часть падающей на минерал световой энергии отражается, а остальная часть, прошедшая внутрь кристаллического вещества, поглощается. Чем выше число свободных носителей, тем сильнее растет поглощение света (константы $2\bar{\psi}$, κ , k), отражательная способность и электропроводность минерала. Показатель преломления его находится в функциональной зависимости от указанных параметров, о чем уже шла речь в предыдущей главе. Если $k=n\kappa \geq 1$, то в слое кристалла толщиной в одну длину волны интенсивность света уменьшается в $e^{4\pi}$, т. е. примерно в 100 000 раз. М. Планк предложил считать поглощение «металлическим», если $k=n\kappa > 1$. У металлов коэффициент экстинкции k всегда больше единицы. С изменением числа свободных носителей меняется и положение уровня Ферми в кристалле, а следовательно, и величины химического и электрохимического потенциалов электрона.

Таким образом, дефектность минералов, обусловленная в значительной степени свойствами среды минералообразования, через число свободных носителей сильно влияет на оптические, электрофизические и электрохимические свойства минеральных фаз.

Для суждения о физико-химических условиях образования минералов необходимо изучать эти свойства, поскольку тогда будет легче познать и свойства среды минералообразования. Физические параметры, приведенные в таблицах 14, 15, показывают, как с изменением числа свободных носителей и других электрофизических констант у одного и того же минерала — пирита закономерно и сопряженно изменяются экспериментально определенные E_g и $\eta_{e_{\text{мин}}}$, которые являются показателями температуры и кислотности-основности среды минералообразования, о чем более подробно будет сказано в следующих главах. Однако, чтобы судить об условиях формирования минералов, надо быть уверенным в том, что состав и физические свойства минералов не изменились или изменились, но не существенно с момента их образования. Некоторые геологи склонны считать, что нельзя решать обратные задачи, т. е. судить о свойствах среды минералообразования по составу и свойствам минеральных фаз, так как состав и свойства минералов могли измениться за многие миллионы геологических лет. Однако большинство исследователей считает иначе. Нет сомнения в том, что в отдельных случаях изменения свойств и состава минералов действительно могли быть, но накопленный за последние годы экспериментальный материал свидетельствует о том, что минералы обладают своеобразной геологической «памятью», т. е. первичные свойства и состав минералов находятся в «замороженном» состоянии и их можно использовать для определения свойств

минералообразующей среды. Хороший пример такой «памяти» — естественная остаточная намагниченность минералов. Доказательством этого может служить и наличие в пределах одного зерна рудного минерала хорошо сохранившихся зон роста или перекристаллизации, контактирующих друг с другом и обладающих разным знаком термо-эдс, т. е. зон, находящихся в явно неравновесном состоянии, когда одна из них имеет дефицит, а другая — избыток электронов. Эти зоны в электропроводящем кристалле сохраняются благодаря наличию запирающего двойного электрического слоя, возникающего на границе двух неравновесных зон. Именно по этой причине в электропроводящем кристалле, несмотря на значительный возраст образцов, сохранились зоны с избытком и недостатком электронов и не произошло гомогенизации вещества. Только в тех случаях, когда осуществлялась сильная перекристаллизация вещества под воздействием более поздних растворов или общего интенсивного послерудного метаморфизма, такая гомогенизация свойств и состава сульфидов имеет место (см. гл. 8). В этом случае физические свойства минералов будут характеризовать свойства метаморфизующих растворов.

Другой вопрос, на который необходимо ответить прежде чем пытаться судить о физико-химических условиях минералообразования, сводится к следующему: наступает ли равновесие между растущим кристаллом и минералообразующей средой? В одной из последующих глав будет показано, что такое равновесие в большинстве случаев устанавливается. Если же рост минералов был неравновесным (резкое переохлаждение или пересыщение), то такие минералы не показывают равновесия и внутри их кристаллической решетки. Распределение в них примесей и дефектов будет хаотичным. Такие минералы для анализа физико-химических условий минералообразования непригодны. Их можно узнать по следующим признакам: они не показывают нормального закономерного хода температурной зависимости термо-эдс, постоянной Холла и не дают однородной интерференционной окраски при покрытии поверхности минерала тонкой электрохимической пленкой и др.

Рассмотрим подробнее зависимость физических свойств минералов от их состава и условий образования на примере широко распространенных и важных рудных (пирита и пирротинов) и некоторых нерудных минералов (граниты, хромшпинелиды).

Пирит относится к числу наиболее распространенных сульфидов. Его обнаруживают в магматических и метаморфических породах и месторождениях, низкотемпературных гидротермальных жилах, а также в анаэробных условиях на дне водных бассейнов. Такой широкий диапазон условий образования этого минерала не мог не отразиться на его составе и свойствах, которые варьируют в определенных пределах.

Структуру пирита можно рассматривать как структуру галита NaCl , в которой Na^+ замещен Fe^{2+} , а Cl^- ионом S_2^{2-} . Гантели S_2^{2-} ориентированы своими осями параллельно тройным осям элементарного куба. Межъядерные расстояния равны: Fe—S 0,226 нм; S—S

0,218; 0,366 нм; Fe—Fe 0,381 нм. Октаэдры с ионами Fe^{2+} в центре связаны друг с другом общими вершинами, образуя гранецентрированную кубическую решетку с ребром куба 0,542 нм, в отличие от другой полиморфной модификации FeS_2 — марказита, где октаэдры с Fe^{2+} связаны своими ребрами, образуя цепочки вдоль оси c .

Состав пирита близок к FeS_2 , так как может содержать вакансии серы и железа, а также изоморфные примеси, замещающие как катион, так и анион. Наиболее часто встречаются примеси Ni, Co, Mn и As. Никелистый пирит $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$ называется бравоитом, а изоструктурные с пиритом NiS_2 , CoS_2 и MnS_2 — соответственно ваэситом, каттьеритом и гауэритом.

По особенностям электронно-энергетического спектра пирит является относительно широкозонным полупроводниковым кристаллом ($E_g \approx 1,25$ эВ; см. табл. 23) с амфотерными свойствами (Я. А. Угай и др.). В одних случаях он имеет электронную проводимость и относится к n -типу, в других — дырочную проводимость и соответствует p -типу. Электроны проводимости примерно на два порядка подвижнее дырок, поэтому удельное сопротивление пиритов n -типа при одинаковом числе носителей обычно ниже, чем у пиритов p -типа. Концентрация свободных носителей в пиритах при комнатной температуре варьирует от 10^{14} (собственная проводимость) до 10^{21} см^{-3} .

Следует заметить, что пирит длительное время считался эталоном постоянства как состава, так и свойств. К сожалению, не мало еще исследователей, которые до сих пор придерживаются этой точки зрения. Многие термодинамические расчеты, связанные с пиритом и равновесно ассоциирующимися с ним минералами (пирротин и др.), проводились и проводятся с учетом постоянства его состава (Г. Куллеруд, Х. Иодер; Р. Арнольд; П. Тулмин, П. Бартон и др.). Однако накопившиеся за многие годы данные свидетельствуют, что представления о строгом постоянстве состава и свойств пирита неверны и что он, так же как и многие другие минералы относительно постоянного состава, обладает нестехиометрией и закономерно изменяет в зависимости от нее свои свойства.

Еще М. Бюргер в 1934 г. указывал на возможность существования различий отношения Fe/S в пирите и марказите. Н. Н. Сирота в 1970 г. убедительно показал, что результаты химического и рентгенографического анализов, а также анализ диаграммы состояния железо—сера свидетельствует о невозможности существования соединения FeS_2 строго стехиометрического состава. Действительно анализ данных по химизму природных пиритов показывает, что количества железа и серы в них в определенных пределах варьируют. Так, по данным Б. И. Вейц, в пиритах алтайских полиметаллических месторождений отношение атомных количеств железа и серы колеблется в пределах от 1:1,9 до 1:2,11.

Широкий диапазон условий образования пирита не мог не отразиться на его составе и свойствах, и это неоднократно отмечалось в литературе. В работах автора, В. Г. Прохорова, Т. Сузуки,

В. И. Красникова, В. А. Фаворова, Р. Шуя и других исследователей установлено, что данный минерал из относительно высокотемпературных месторождений, как правило, обладает некоторым дефицитом серы по отношению к стехиометрическому составу. Эксперименты по синтезу пирита в гидротермальных условиях в системе $\text{Fe—Zn—S—H}_2\text{O—NH}_4$, проведенные Л. В. Чернышевым в 1976 г. при разных температурах (от 250 до 500° С) и постоянном давлении, подтвердили эту закономерность.

Автором были изучены физические свойства 54 химически анализированных пиритов различного генезиса*. Известно, что наибольшие ошибки в количественном анализе главных компонентов сульфидов возникают при оценке содержания серы. При анализе пиритов определение серы производилось с ошибкой 0,1% массовой доли путем использования потенциометрического некомпенсационного метода Угольниковой—Галкина. Сущность его заключается в титровании сульфат-ионов 0,1 н. раствором азотнокислого свинца в спирто-водном растворе в присутствии ферро-феррицианидной окислительно-восстановительной системы, являющейся индикаторным электродом на ионы свинца. Эквивалентная точка титрования фиксировалась с помощью платино-серебряной биметаллической пары электродов. Перед растворением пирита его порошок (0,5 г) сплавливали с 5 г пероксида натрия.

Полученные результаты (табл. 14) показали, что содержания главных компонентов в пирите—серы и железа закономерно изменяются. Все пириты из относительно высокотемпературных месторождений обнаруживают некоторый дефицит серы, тогда как их аналоги из относительно низкотемпературных золотоносных кварцевых жил и полиметаллических руд, а также осадочно-диагенетические разности обладают некоторым избытком ее.

Что касается элементов-примесей, то во всех изученных пиритах количество их не превышало 0,1%. Наибольшие содержания Со и Ni зафиксированы в пиритах скарных ассоциаций, глубоко-метаморфизованных колчеданных руд и вкрапленных сульфидных руд, встречающихся в серпентинитах (Ново-Карабашское месторождение).

Физические свойства изученных пиритов, так же как и содержание главных компонентов в них, обнаруживают закономерные изменения (см. табл. 14). При переходе от низкотемпературных к высокотемпературным гидротермальным пиритам наблюдается увеличение углов $\bar{\phi}$ и показателей преломления n и, наоборот, уменьшение $2\bar{\psi}$, χ и k . Что же касается осадочно-диагенетических пиритов с наибольшим содержанием серы, то по оптическим свойствам они ведут себя, как и высокотемпературные пириты. Это определяется, по-видимому, сравнительно высокой концентрацией в них свободных носителей тока (дырок), определяемой числом вакансий железа.

* Анализировались мономинеральные фракции пиритов. Анализы провела химик-аналитик А. С. Тучкова.

Состав и оптические свойства пиритов разного генезиса ($\lambda = 579$ нм)

№ п/п	Генетический тип	S, %	Формула	ϕ	2ψ	n	x	k	R, %	E_g	Знак термо-эдс	Тип проводимости	$t, ^\circ\text{C}$
1	Пириты из прожилково-вкрапленных руд Сугурского скарнового месторождения	52,5	$\text{FeS}_{1,92}$	$79^\circ 50'$	$40^\circ 00'$	4,28	0,80	3,42	56,8	1,32	—	<i>n</i> -тип	340—380
2		52,6	$\text{FeS}_{1,93}$	$79 50$	$40 27$	4,25	0,81	3,44	56,9	1,31	—	<i>n</i> -тип	
3		52,7	$\text{FeS}_{1,94}$	$79 48$	$40 27$	4,24	0,81	3,43	56,7	1,31	✓	<i>n</i> -тип	
4		53,1	$\text{FeS}_{1,97}$	$78 55$	$46 00$	3,55	0,98	3,48	56,6	1,30	—	<i>n</i> -тип	
5	Пириты из прожилково-вкрапленных руд Гумешевского скарнового месторождения (Средний Урал)	52,4	$\text{FeS}_{1,91}$	$79 28$	$40 28$	4,26	0,81	3,45	56,9	1,32	—	<i>n</i> -тип	320—390
6		52,6	$\text{FeS}_{1,93}$	$79 54$	$41 10$	4,23	0,83	3,51	57,2	1,31	—	<i>n</i> -тип	
7		52,7	$\text{FeS}_{1,94}$	$79 25$	$41 30$	4,00	0,84	3,36	55,9	1,30	—	<i>n</i> -тип	
8		53,0	$\text{FeS}_{1,96}$	$79 23$	$42 01$	3,97	0,85	3,37	56,0	1,29	—	<i>n</i> -тип	
9	Пириты метаморфогенные из метаморфизованных руд Южно-Кузнецинского месторождения (Средний Урал)	52,4	$\text{FeS}_{1,91}$	$79 25$	$41 31$	4,03	0,84	3,38	56,0	1,29	—	<i>n</i> -тип	320—340
10		52,7	$\text{FeS}_{1,94}$	$79 26$	$41 23$	4,08	0,83	3,39	55,5	1,29	—	<i>n</i> -тип	
11		52,8	$\text{FeS}_{1,95}$	$79 40$	$40 30$	4,19	0,81	3,39	56,4	1,30	—	<i>n</i> -тип	
12		53,1	$\text{FeS}_{1,97}$	$79 40$	$41 25$	4,10	0,84	3,44	56,6	1,29	—	<i>n</i> -тип	
13	Пириты метаморфогенные из медно-пирротиновых руд Маукского месторождения (Средний Урал)	52,4	$\text{FeS}_{1,91}$	$79 45$	$39 30$	4,27	0,79	3,37	56,3	1,32	—	<i>n</i> -тип	320—390
14		52,6	$\text{FeS}_{1,93}$	$79 43$	$40 22$	4,21	0,81	3,41	56,5	1,32	—	<i>n</i> -тип	
15		52,7	$\text{FeS}_{1,94}$	$79 39$	$40 25$	4,09	0,81	3,31	55,6	1,29	—	<i>n</i> -тип	
16	Пириты, обладающие зональностью роста из массивных колчеданных руд Южного месторождения (Средний Урал, Карабаш)	53,1	$\text{FeS}_{1,97}$	$78 52$	$43 58$	3,67	0,91	3,34	55,4	1,26	—	<i>n</i> -тип	220—250
17		53,2	$\text{FeS}_{1,98}$	$78 32$	$42 00$	3,66	0,85	3,11	53,4	1,25	—	<i>n</i> -тип	
18		53,3	$\text{FeS}_{1,99}$	$78 43$	$42 31$	3,68	0,87	3,20	54,1	1,25	—	<i>n</i> -тип	

№ п/п	Генетический тип	S, %	Формула	$\bar{\phi}$	2ψ	n	κ	k	R, %	E_g	Знак термо-экс	Тип проводимости	$t, ^\circ\text{C}$
19	Пириты из массивных колчеданных руд. Рудник № 1 (Средний Урал, Карабаш)	53,2	FeS _{1,98}	78°47'	43°38'	3,64	0,90	3,28	54,9	1,24	—	<i>n</i> -тип	220—240 140
20		53,3	FeS _{1,99}	78 50	43 16	3,69	0,89	3,28	55,0	1,24	—	<i>n</i> -тип	
21		54,0	FeS _{2,04}	78 36	45 10	3,50	0,93	3,25	54,5	1,27	—	<i>p</i> -тип	
22	Пириты вкрапленных сульфидных руд Ново-Карабашского месторождения (Средний Урал)	53,2	FeS _{1,98}	78 50	43 59	3,64	0,91	3,31	55,1	1,25	—	<i>n</i> -тип	240
23		53,2	FeS _{1,96}	78 40	43 00	3,65	0,88	3,21	54,3	1,25	—	<i>n</i> -тип	
24		53,3	FeS _{1,99}	78 47	43 55	3,63	0,91	3,30	55,0	1,25	—	<i>n</i> -тип	
25	Пириты из карбонатно-кварцевых жил (Средний Урал, район г. Карабаша)	53,6	FeS _{2,01}	78 20	46 08	3,36	0,98	3,29	55,0	1,22	+	<i>p</i> -тип	120—210
26		53,8	FeS _{2,03}	78 02	46 02	3,25	0,99	3,22	54,3	1,26	+	<i>p</i> -тип	
27		54,0	FeS _{2,04}	77 32	46 50	3,10	1,00	3,10	53,0	1,27	+	<i>p</i> -тип	
28	Пириты из полиметаллических руд Южно-Кузнецинского месторождения (Средний Урал)	53,6	FeS _{2,01}	78 15	44 58	3,40	0,94	3,20	54,0	1,22	+	<i>p</i> -тип	200—210
29		53,7	FeS _{2,02}	78 04	45 30	3,31	0,96	3,18	53,8	1,23	+	<i>p</i> -тип	
30	Осадочно-диагенетические пириты из конкреции и прожилково-вкрапленных скоплений в юрских глинах Подмосковья	54,2	FeS _{2,06}	79 00	42 22	3,80	0,86	3,27	55,0	1,29	+	<i>p</i> -тип	Не опр.
31		54,3	FeS _{2,07}	79 12	41 58	3,90	0,85	3,31	55,7	1,30	+	<i>p</i> -тип	
32		54,4	FeS _{2,08}	79 37	40 50	4,12	0,82	3,38	56,1	1,31	+	<i>p</i> -тип	

Продолжение табл. 14

№ п/п	Генетический тип	S, %	Формула	ϕ	2ψ	n	x	k	R, %	E_g	Знак термо-эдс	Тип проводимости	$t, ^\circ\text{C}$
33	Пирит конкреций из меловых отложений Восточных Карпат	54,4	$\text{FeS}_{2,08}$	79°38'	40°30'	4,16	0,81	3,37	56,0	1,31	+	<i>p</i> -тип	Не опр.
34		54,4	$\text{FeS}_{2,08}$	79 40	40 00	4,20	0,80	3,36	56,2	1,32	+	<i>p</i> -тип	
35	Вкрапленный пирит из песчано-глинистых отложений чокракского горизонта среднего миоцена (Кавказ, Северная Осетия)	54,1	$\text{FeS}_{2,05}$	78 45	41 38	3,75	0,84	3,15	53,8	1,27	+	<i>p</i> -тип	Не опр.
36		54,2	$\text{FeS}_{2,06}$	79 01	41 17	3,87	0,83	3,21	54,5	1,29	+	<i>p</i> -тип	
37		54,3	$\text{FeS}_{2,07}$	79 25	41 32	4,00	0,84	3,36	55,9	1,30	+	<i>p</i> -тип	
38		54,4	$\text{FeS}_{2,08}$	79 37	40 52	4,11	0,82	3,37	56,1	1,31	+	<i>p</i> -тип	

Фиксируется также закономерная зависимость величины E_g от содержания в пирите серы, что позволило с помощью ЭВМ составить уравнения парной регрессии, количественно учитывающие эту зависимость для пиритов n - и p -типов. Массовое содержание $S(\%) = 66,08 - 10,3 E_g$ (n -тип). Массовое содержание $S(\%) = 52,62 + 1,1 E_g$ (p -тип).

Приведенные в табл. 14 данные и составленные уравнения показывают противоположную зависимость концентрации серы от E_g для пиритов с электронной и дырочной проводимостью. Если для пиритов n -типа с ростом E_g содержание серы в них уменьшается, то для пиритов p -типа, наоборот, с увеличением E_g возрастает и количество серы в них. Объяснить это можно тем, что в пиритах n -типа с уменьшением концентрации серы растет число анионных вакансий, а в пиритах p -типа с ростом содержания серы увеличивается число катионных вакансий. И в том и в другом случаях рост вакансий сопровождается увеличением числа свободных носителей в пирите: в образованиях n -типа растет количество электронов проводимости, а в аналогах p -типа — положительно заряженных дырок. Это приводит к вырождению полупроводниковых кристаллов и к созданию высокой плотности состояний у дна зоны проводимости (n -тип) или в верхней части валентной зоны (p -тип). По этой причине энергетические барьеры, которые надо преодолевать электронам при переходе из валентной зоны в зону проводимости, будут меняться, что и вызывает изменение экспериментально определяемой величины E_g , (см. рис. 23). В этом случае наблюдается так называемый сдвиг Бурштейна — Мосса. Вероятно, по этой же причине происходит закономерное смещение в более коротковолновую область спектра главного максимума поглощения по мере перехода к пиритам более высокотемпературных месторождений и генераций.

Энергетическое вырождение полупроводниковых кристаллов, когда энергия свободных электронов или дырок в них почти не зависит от температуры, наступает обычно при относительно высоких концентрациях свободных носителей тока ($10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Для пиритов такие концентрации довольно характерны. Пирит относится к дисульфидам переходных металлов. Несвязывающие t_{2g} -орбитали у него заняты спаренными электронами и соответствуют дискретным уровням, а антисвязывающие e_g^* -состояния в условиях сильного кристаллического поля вследствие ковалентного смешения орбиталей Fe—S образуют зону, свободную от электронов и играющую роль зоны проводимости (Т. Бизер, Р. Боухард и др., И. Вильсон, А. Иоффе). Эта особенность энергетического строения пирита, на первый взгляд, вероятно, может объяснить его высокую, почти металлическую электропроводность такими примесями, как Co, Ni, обычно изоморфно замещающими железо. При замещении в кристаллической решетке пирита должно увеличиться число d -электронов и в зоне e_g^* окажутся неспаренные электроны, что в итоге должно усилить металлические свойства пирита и его электропроводность. Однако высокая электро-

проводность наблюдается также и у образцов, лишенных примеси Co и Ni , и, кроме того, эти два примесных элемента вообще не могут объяснить наличие высокой электропроводности в пиритах p -типа.

Большая концентрация свободных носителей тока в пиритах обусловлена не столько наличием в их составе тех или иных элементов-примесей, содержание которых в природных образцах в основном не превышает сотых или тысячных долей процента, сколько наличием анионных или катионных вакансий. Примеси с высокими содержаниями часто объясняются микровключениями других минеральных фаз (халькопирита, сфалерита, арсенопирита и др.), с трудом различимых при больших увеличениях в обычном микроскопе. При сравнительно небольшой подвижности свободных носителей тока в пирите ($U_s = 100 - 200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $U_d = 1 - 2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) (Дж. Маринейс, В. П. Жузе, Я. Агайев и Х. Ерниязов, Я. Угай, Р. Шуй и др.) почти металлическую проводимость синтетических пиритов, в которых элементы-примеси практически отсутствуют, и высокую концентрацию свободных носителей, безусловно, можно объяснить лишь наличием вакансий. Количество последних в пиритах не столь велико, чтобы вызвать большие отклонения от стехиометрии и ощутимые изменения параметра кристаллической решетки*, как, например, в пирротинах, однако оно достаточно для того, чтобы вызвать вырождение и сдвиг Бурштейна — Мосса.

Состав и свойства пирита, несомненно, зависят от условий их образования, в частности от температуры, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств среды минералообразования. При повышении температуры гидротермальных растворов активность ионов серы, HS^- или H_2S обычно уменьшается (А. Г. Бетехтин, А. А. Маракушев, Н. И. Безмен и др.). Как видно из приводимой диаграммы (рис. 22), рассчитанной автором для разной активности HS^- и H_2S , пирит при температурах выше 200°C и низкой активности сероводорода и HS^- образуется только в основной среде. При понижении температуры активность H_2S будет возрастать, и в этих условиях минерал может образоваться в кислой среде. Понижение температуры гидротермального раствора так же, как и возрастание его кислотности, способствует возникновению более окисленных форм серы в растворах, и в таких случаях легче появляются комплексированные ионы S_2^{2-} , входящие в кристаллическую решетку пирита. При этом обычно образуются пириты с некоторым избытком серы и дырочной проводимостью (p -тип). Повышение температуры рудообразующих растворов приводит к диссоциации комплексированного иона S_2^{2-} на два иона S^{2-} . Уменьшение в растворах концентрации S_2^{2-} и, наоборот, возрастание S^{2-} приводят сначала к появлению пирита с

* Г. Лепп установил уменьшение параметра элементарной ячейки пирита с уменьшением в нем содержания серы.

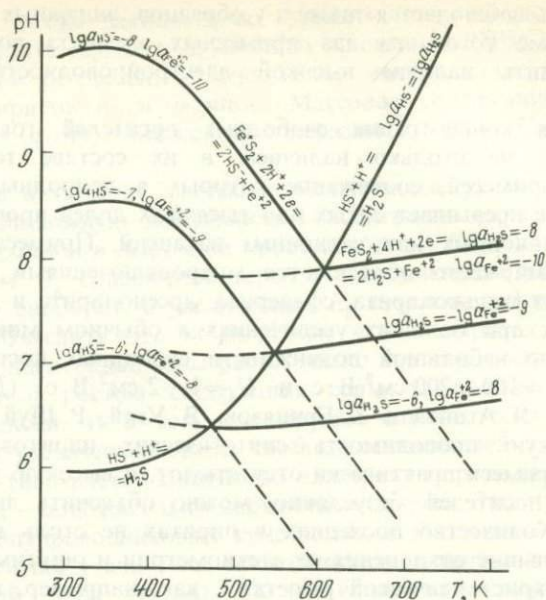


Рис. 22. Диаграмма pH—T для реакций образования пирита при разной активности HS^- , H_2S , Fe^{2+} .

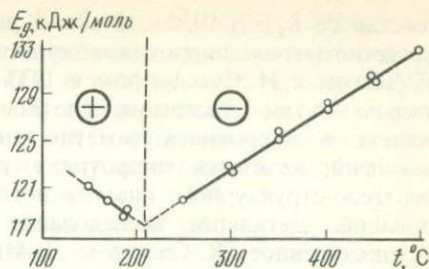
дефицитом серы (*n*-тип), а затем пирротина, содержащего ионы S^{2-} . Значительные концентрации иона S_2^{2-} при относительно высоких температурах минерализующей среды в природе обычно не реализуются. Именно по этой причине в высокотемпературных ликвационных сульфидно-медно-никелевых рудах пирит чаще всего отсутствует, а если он имеется, то, как правило, является более поздним, наложенным и более низкотемпературным.

На основе измерения величины E_g у пиритов, синтезированных при разных температурах*, был построен график, показывающий зависимость ширины запрещенной зоны пиритов от температуры их синтеза (рис. 23).

С помощью составленного графика сделана попытка оценить значения температур образования природных пиритов. При этом, безусловно, имелось в виду, что в природных условиях в результате влияния многих факторов, не учтенных здесь, зависимость могла оказаться более сложной. Рассмотрение данных по ряду месторождений показывает, что они не находятся в противоречии с геологическими наблюдениями и выводами. Из табл. 13 видно, что наиболее

* Образцы были синтезированы сначала Л. В. Чернышевым, а позднее и Т. С. Дубинко при разных температурах, но одинаковом давлении.

Рис. 23. Зависимость E_g пиритов n - и p -типов от температуры их синтеза



высокотемпературными (320—380° C) оказались пириты скарных месторождений и метаморфогенные разности, образовавшиеся в результате прогрессивного метаморфизма, который испытали как колчеданные руды, так и вмещающие их породы в районах Южно-Кузнечихинского и Маукского месторождений. Руды и вмещающие породы Карабашских месторождений не были затронуты высокотемпературным прогрессивным метаморфизмом орогенного этапа. Пириты здесь оказались низкотемпературными (230—260° C). Еще более низкотемпературные их разности обнаружены в поздних полиметаллических рудах Южной Кузнечи и карбонатно-кварцевых жилах района Карабаша (120—210° C).

Таким образом, вопреки мнению о постоянстве состава и свойств пирита, удалось установить, что этот минерал очень чувствителен к изменению свойств минералообразующей среды и весьма удобен для использования его в качестве индикатора условий рудообразования. Это обусловлено тем, что минерал является полупроводником с амфотерными свойствами. Он обладает высокой электропроводностью и разным типом проводимости. Ширина его запрещенной зоны доступна для измерения оптическим путем, а главные экстремумы на спектральных кривых оптических констант пирита лежат в видимой или близких к ней областях спектра. Кроме того, пирит является «сквозным» минералом во многих процессах рудообразования и диапазон условий его возникновения очень широк.

Пирротины относятся к весьма распространенным рудообразующим сульфидам железа, хотя встречаются значительно реже, чем пирит. Диапазон их условий образования, так же как и у пирита, сравнительно широк. В одних случаях пирротины формируются из магматического расплава, в других — из гидротерм. Они обнаружены в метеоритах, в составе метаморфогенных прожилково-вкрапленных образований в метаморфических породах, в оловоносных пегматитах, в золото-кварцевых жилах и т. д. Все это отражается как на составе, так и на свойствах пирротин.

Со времени появления статьи Р. Карпентера и Г. Десборо в 1964 г. под пирротинами обычно понимают три моносulfида железа: гексагональный троилит (состав близок к FeS), гексагональный пирротин (состав Fe_9S_{10} ; $Fe_{10}S_{11}$; $Fe_{11}S_{12}$) и моноклинный пирротин

(состав Fe_7S_8). В 1930 г. Ф. Лавес высказал предположение о том, что нестехиометрия пирротинов связана с наличием вакансий железа. Г. Хеггом и И. Суксдорфом в 1933 г. это было доказано экспериментально путем измерения плотности. С уменьшением содержания железа в пирротинах заметно снижается их плотность. Наличие вакансий железа в пирротинах подтверждено также с помощью рентгено-структурного анализа и электронно-микроскопических исследований. Детальное исследование синтетического соединения FeS , осуществленное Ж. Спаксом, Д. Митчеллом и Т. Комото в 1962 г., показало, что оно нестехиометрично и соответствует формуле $Fe_{1-x}S$, где x варьирует от 0,004 до 0,006. По-видимому, природные троилиты также обладают слабой нестехиометрией, поскольку они относятся к p -типу.

Все три моносульфида железа могут содержать изоморфные примеси, главным образом Ni, Co, Cu.

Пирротины—это наиболее узкозонные полупроводниковые минералы. Ширина запрещенной зоны их кристаллов варьирует от 0,1 до 0,25 эВ (см. табл. 23), что, наряду с высокой дефектностью этих минералов, обуславливает соответствующие оптические и электрофизические свойства.

По сравнению с пиритом пирротины образуются в большинстве случаев в относительно высокотемпературных, основных и восстановительных средах, когда активность ионов S_2^{2-} низка, а S^{2-} высока. Д. С. Коржинский впервые указал на ограниченность устойчивости пирротинов в условиях высокого потенциала кислорода. Позднее А. А. Маракушев и Н. И. Безмен отмечали, что в условиях низкого потенциала кислорода состав пирротинов находится в зависимости от режима кислорода и температуры. При этом характер этого изменения неодинаков в ассоциациях с пиритом и магнетитом, что отражено на составленной А. А. Маракушевым и Н. И. Безменом диаграмме двумя системами пунктирных линий фиксированного состава пирротинов. В равновесной ассоциации с пиритом состав пирротинов обусловлен преимущественно температурой, хотя эта зависимость и не очень строгая, если учесть, что с изменением температуры будет изменяться и состав пирита. Отношение Fe/S в пирротинах, ассоциирующих с магнетитом, определяется в какой-то степени температурой и главным образом химическим потенциалом кислорода.

Зависимость состава пирротинов от активности и химического потенциала серы, а также от температуры была показана П. Тулминым, П. Бартоном и Н. И. Безменом. Можно отметить еще один фактор, влияющий на состав пирротинов. Это—кислотно-основные свойства вмещающих пород.

Несмотря на то что троилит, гексагональный и моноклинный пирротины относятся к числу распространенных минералов, диагностика их в обычных полированных шлифах затруднена, так как они в пределах видимой области спектра обладают примерно равной отражательной способностью. Если моноклинный пирротин в полиро-

ванных шлифах легко установить с помощью магнитной суспензии, то троилиты и гексагональные пирротины до последнего времени удавалось идентифицировать лишь с помощью рентгеноструктурных методов по величине параметра C_0 или по межплоскостному расстоянию d (102). В работе К. Десборо и Р. Карпентера, опубликованной в 1965 г., дано указание на то, что отражательная способность моноклинного пирротина для $\lambda = 546$ нм на 1—2% выше, чем у его гексагональной разновидности. Однако если учесть, что ошибка при измерении отражательной способности нередко достигает таких же и даже больших значений, то эти различия не могут служить надежной основой для диагностики обоих пирротинов по величине отражения, особенно в узком интервале спектра и тогда, когда они встречаются не в сростаниях, а раздельно.

В статье К. Гелена и Х. Пиллера, опубликованной в 1965 г., для пирротина состава $\sim \text{Fe}_9\text{S}_{10}$ из месторождения Трепча (Югославия) приводится дисперсия показателей преломления и поглощения для видимой области спектра, рассчитанных по отражательной способности, измеренной в воздухе и масле. К сожалению, указанные авторы изучили только один гексагональный пирротин и использовали в качестве эталона карборунд с отражательной способностью, рассчитанной без учета его абсорбции. Кроме того, пирротины, обладающие в пределах видимой области спектра заметной аномальной дисперсией, имеют здесь весьма значительное поглощение, при котором вычисленные n и k по отражению в воздухе и масле приводит к весьма существенным ошибкам, особенно в краевых частях спектра. По-видимому, по указанным причинам спектральные кривые поглощения, светопреломления и отражательной способности, приводимые К. Геленом и Х. Пиллером, не увязываются между собой по физическому смыслу.

И. А. Брызгалов и А. Д. Ракчев [3] попытались подойти к диагностике пирротинов, изучая их оптические свойства методом эллипсометрии. При определении n и k каждый изученный кристалл выбирался и ориентировался так, чтобы одно из главных сечений его совпадало с плоскостью падения светового луча и чтобы направление колебаний электромагнитного вектора R_p -компоненты отраженного света в одном случае совпадало с осью c , а в другом — с направлением, перпендикулярным к ней. В первом положении измерялись углы $\phi_{\parallel c}$ и $2\psi_{\parallel c}$, а во втором — $\bar{\phi}_{\perp c}$ и $2\psi_{\perp c}$. Правильный выбор нужного разреза и ориентировка кристалла всегда контролировались по сохранению погасания выбранного зерна при разных углах падения светового луча.

Такая методика измерения оптических констант оправдана тем, что у сильно поглощающих веществ при углах падения светового луча, близких к главному углу падения $\bar{\phi}$, существенный скачок по фазе испытывает лишь R_p -компонента отраженного света, тогда как фаза R_s -компоненты изменяется очень слабо. Для гексагонального пирротина было рассчитано изменение фазы обеих компонент в направлении наименьшего показателя преломления при подстановке вместо n_0 и k_0

значений n_e и χ_e . При этом угол $\bar{\varphi}_{\perp c}$, соответствующий n_0 , оставался неизменным. Величины n_0 , n_e и χ_0 и χ_e для $\lambda = 589$ нм были заимствованы из работы К. Гелена и Х. Пиллера, поскольку для этой части спектра их константы близки к истинным.

Если представить амплитудные коэффициенты отражения в комплексной форме:

$$R_s = A_s + iB_s \text{ и } R_p = A_p + iB_p,$$

где A_s и A_p — вещественные, B_s и B_p — мнимые части амплитудных коэффициентов отражения, то расчет сдвига фазы каждой компоненты отраженного света можно производить по формулам [18]:

$$\sigma_s = \operatorname{arctg} \frac{B_s}{A_s} \text{ и } \sigma_p = \operatorname{arctg} \frac{B_p}{A_p},$$

$$\text{где } A_s = \frac{a^2 + b^2 - \cos^2 \varphi}{(a + \cos \varphi)^2 + b^2},$$

$$B_s = \frac{2b \cos \varphi}{(a + \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi)^2 + b^2},$$

$$A_p = \frac{a^2 + b^2 - \sin^2 \varphi - \operatorname{tg}^2 \varphi}{(a + \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi)^2 + b^2},$$

$$B_p = \frac{2b \sin \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi}{(a + \sin \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi)^2 + b^2},$$

$$a = \sqrt{0,5 \left[\sqrt{(n^2 - \chi^2 - \sin^2 \varphi)^2 + 4n^2 \chi^2} + (n^2 + \chi^2 - \sin^2 \varphi) \right]},$$

$$b = \sqrt{0,5 \left[\sqrt{(n^2 - \chi^2 - \sin^2 \varphi)^2 + 4n^2 \chi^2} - (n^2 - \chi^2 - \sin^2 \varphi) \right]},$$

φ — угол падения светового луча.

Расчеты показывают, что при $n_0 = 2,01$, $n_e = 2,13$ и $\chi_0 = 0,93$, $\chi_e = 1,00$; $\sigma_{s_1} = 170^\circ 55'$, $\sigma_{p_1} = 81^\circ 35'$ и $\sigma_{s_2} = 170^\circ 15'$, $\sigma_{p_2} = 77^\circ 34'$, откуда сдвиги фаз каждой компоненты отраженного света равны: $\sigma_{s_1} - \sigma_{s_2} = 0^\circ 40'$ и $\sigma_{p_1} - \sigma_{p_2} = 4^\circ 01'$. При этом заметный сдвиг по фазе испытывает в основном лишь R_p -компонента.

Расчеты по определению главных азимутов, т. е. $2\bar{\Psi}_{\parallel c}$ и $2\bar{\Psi}_{\perp c}$ при такой же подстановке и учете $\bar{\Psi} = \operatorname{arctg} \frac{R_p}{R_s}$, также показали, что ошибки при измерениях $\bar{\Psi}$, а следовательно, и χ , как и в предыдущем случае, не превышают ошибок самого эксперимента.

Были изучены природные троилиты и пирротины из месторождений различных генетических типов. Из них около 40 образцов представлены моноклинной модификацией, 31 — гексагональной фазой и 6 образцов оказались троилитами.

Все исследуемые образцы предварительно были диагностированы по рентгеновским данным или с помощью метода магнитной суспензии. Состав минералов определяли на микроанализаторе «Сатеса» в лаборатории физического факультета МГУ. Экспериментальные

данные по оптическим свойствам пирротинов и троилита показали, что по характеру дисперсии главного азимута $2\bar{\Psi}$ и главного угла падения $\bar{\varphi}$ наибольшие различия между тремя моносulfидами железа выявляются по направлению оси c кристалла, т. е. по $2\bar{\Psi}_{\parallel c}$ и $\bar{\varphi}_{\parallel c}$. Для троилитов свойствен резкий спад значений $2\bar{\Psi}_{\parallel c}$ в сторону длинноволновой части спектра. Дисперсия угла $2\bar{\Psi}_{\parallel c}$ у пирротинов в целом имеет более сложный характер, и значения этой константы не так резко, как у троилитов, спадают в сторону более длинных волн. При этом величины угла $2\bar{\Psi}_{\parallel c}$ у гексагональных пирротинов в длинноволновой части спектра несколько ниже, чем у моноклинных разностей.

По главному углу падения $\bar{\varphi}_{\parallel c}$ более или менее отчетливо обособляются лишь троилиты, обладающие максимальными по сравнению с двумя другими модификациями значениями этой константы по всему спектру [3].

В направлении, перпендикулярном к оси c кристаллов, различия между тремя модификациями sulfидов варьируют менее отчетливо. Наиболее четко троилиты, гексагональные и моноклинные пирротины различаются по спектрам показателей поглощения κ . Троилиты в отличие от пирротинов характеризуются минимальными значениями показателей поглощения, и на спектральных кривых последних четко фиксируется один максимум, расположенный для $\kappa_{\parallel c}$ в сине-фиолетовой и для $\kappa_{\perp c}$ в красной частях видимого спектра (рис. 24).

Моноклинные пирротины обладают максимальными значениями показателей поглощения по сравнению с троилитами и гексагональными пирротинами. При этом структура основной полосы поглощения заметно усложняется, что сказывается в появлении на дисперсионных кривых κ моноклинных пирротинов ряда дополнительных максимумов и минимумов (см. рис. 24). Усложнение структуры основной полосы поглощения обусловлено неровностями дна зоны проводимости, что, по-видимому, связано с увеличением дефектности кристаллической решетки sulfидов при переходе от троилита к пирротинам.

Гексагональные разности пирротинов обладают промежуточными значениями показателей поглощения и отличаются от моноклинных пирротинов более плавным характером дисперсии этой константы в пределах основной полосы поглощения.

Кривые дисперсии показателей поглощения троилитов в отличие от кривых пирротинов характеризуются более резким спадом в направлении длинноволновой части спектра. Вследствие смещения основного поглощения при переходе от троилита к пирротинам различия в показателях поглощения их становятся весьма ощутимыми. Это позволяет по величинам показателей преломления и поглощения, измеренных при $\lambda=1010$ нм, оценивать состав каждой фазы с точностью порядка $\pm 0,25\%$ (рис. 25).

Сдвиг края основного поглощения в длинноволновую область спектра обычно связан с уменьшением ширины запрещенной зоны кристалла, в связи с чем у последнего более отчетливо начинают проявляться полупроводниковые и металлические свойства. В примене-

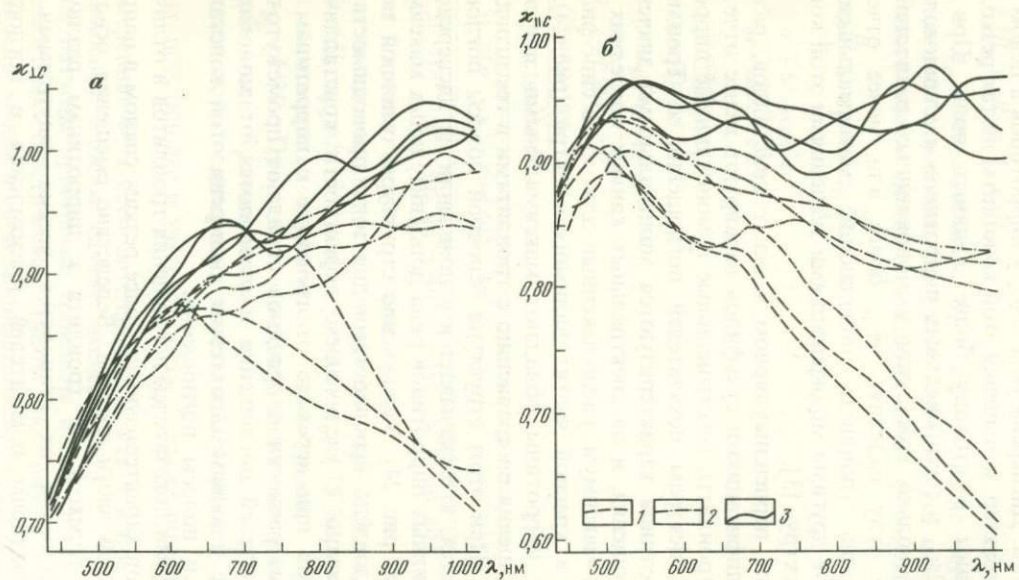


Рис. 24. Дисперсия показателей поглощения троилитов, гексагональных и моноклинных пирротитов:

1—троилиты; 2—гексагональные пирротиты; 3—моноклинные пирротиты. *a*—поглощение в направлении, параллельном оси c ; *b*—поглощение в направлении, перпендикулярном к оси c

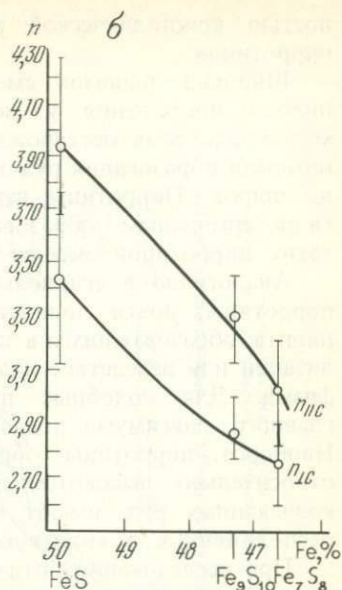
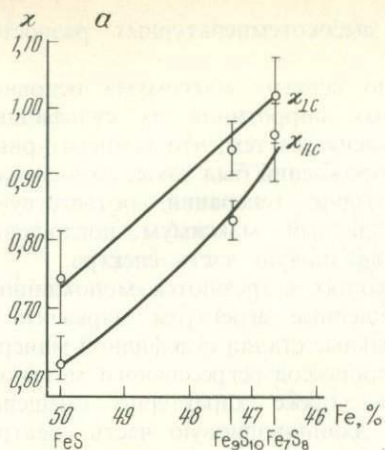


Рис. 25. Зависимость показателей поглощения x (а) и преломления n (б) от содержания железа в троилитах, гексагональных и моноклинных пирротинах ($\lambda = 1010$ нм)

нии к сульфидам железа это означает, что при переходе от троилитов к моноклинным пирротинам должна увеличиваться электропроводность вещества. Действительно, по данным ряда авторов, исследовавших электрические и магнитные свойства синтезированных и природных моносulfидов железа, моноклинные пирротины характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с троилитами.

Вследствие того что сульфиды железа обладают заметной анизотропией свойств оптические свойства не одинаковы по разным направлениям в троилите и пирротинах. Последние имеют нормальную дисперсию показателя поглощения по осям c и аномальную в перпендикулярном к ней направлении. Особенно наглядно это фиксируется у троилитов.

На характере спектров поглощения всех трех указанных модификаций моносulfидов железа сказываются и их генетические особенности. Так для пирротинизованных из сульфидных медно-никелевых месторождений на кривых дисперсии показателя поглощения наблюдается ряд дополнительных максимумов и минимумов, которые обычно отсутствуют на аналогичных кривых пирротинизованных гидротермального происхождения. При переходе от относительно низкотемпературных гидротермальных (медно-пирротинизованных и т. п.) к более высокотемпературным (скарновым, ликвидационным магматическим) ассоциациям главный максимум на кривых светопоглощения моноклинных пирротинизованных постепенно смещается в более коротковолновую область спектра. Такое смещение полосы основного поглощения по спектру обусловлено, по-видимому, как и у пирита, большей дефект-

ностью кристаллической решетки высокотемпературных разностей пирротинов.

Широкий диапазон смещений по спектру максимума основной полосы поглощения у моноклинных пирротинов из сульфидных медно-никелевых месторождений объясняется тем, что температурный интервал образования руд этих месторождений был также относительно широк. Пирротины наиболее поздних генераций соответствуют гидротермальным образованиям. Главный максимум поглощения таких пирротинов смещен в длинноволновую часть спектра.

Аналогично в скарновых ассоциациях встречаются моноклинные пирротины, почти полностью замещенные агрегатом марказита и пирита, образовавшихся в заключительные стадии сульфидной минерализации или вследствие наложения процессов регрессивного метаморфизма. Для подобных пирротинов также характерно смещение главного максимума поглощения в длинноволновую часть спектра. Наоборот, пирротины, образовавшиеся в стадию прогрессивного и относительно высокотемпературного метаморфизма более ранних колчеданных руд, имеют на дисперсионных кривых n максимумы, расположенные в коротковолновой области видимого спектра [3].

При исследовании оптических свойств гексагональных пирротинов различного генезиса намечаются те же закономерности, что и в случае моноклинных пирротинов, но проявляются они менее четко. Причина этого, возможно, заключается в менее постоянном составе гексагонального пирротина, чем у моноклинного. Кроме того, гексагональный пирротин состава $\sim \text{Fe}_9\text{S}_{10}$ может претерпевать два фазовых перехода при температурах около 200 (γ-превращение) и 320—325° С (β-превращение). Оценить влияние фазовых превращений на оптические константы гексагональных пирротинов в настоящее время не удастся, хотя в момент превращения скачком меняются электрические и магнитные свойства минерала.

При рассмотрении кривых дисперсии показателей преломления можно видеть, что в исследуемом интервале спектра все три модификации моносulfидов железа характеризуются аномальной дисперсией показателей преломления по оси c кристаллов и в перпендикулярном к ней направлении. Подобная дисперсия светопреломления обусловлена расположением в спектре главных максимумов поглощения вещества.

Троилиты в отличие от пирротинов обладают наивысшими значениями обоих показателей преломления (рис. 26). Гексагональные и моноклинные пирротины, имеющие близкие составы (Fe_9S_{10} и Fe_7S_8), характеризуются и близкими показателями преломления, вследствие чего разница между ними затушевывается колебаниями этой константы у пирротинов различного генезиса, особенно в видимой области спектра. Тем не менее при измерениях показателей преломления гексагональной и моноклинной фаз сульфидов железа, встреченных в пределах одного зерна и имеющих одинаковую оптическую ориентировку, удается оценить относительную разницу в

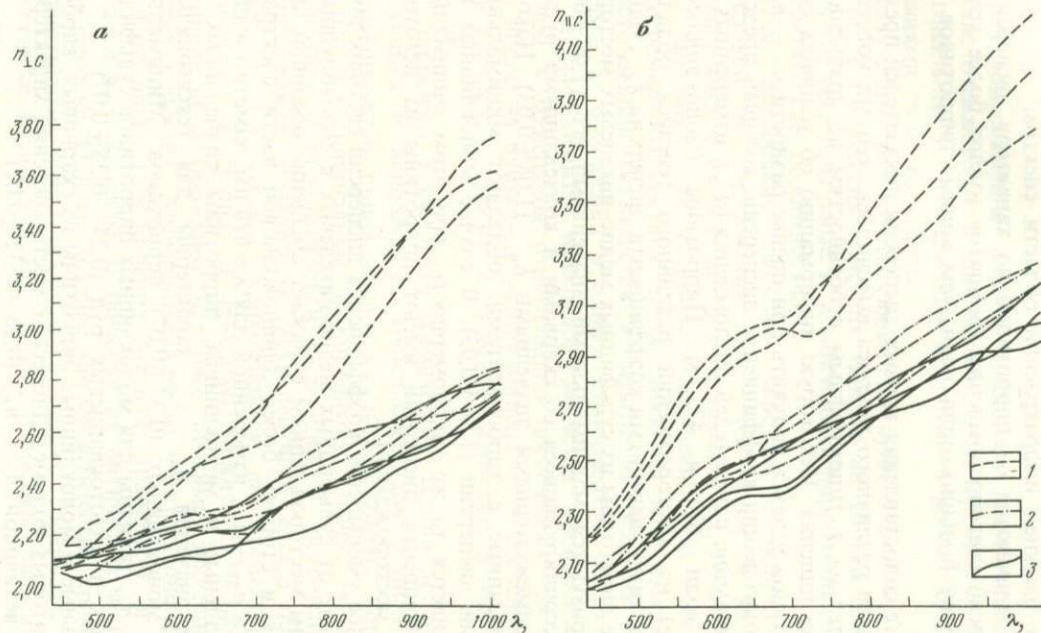


Рис. 26. Дисперсия показателей преломления троллитов, гексагональных и моноклиных пиррофанов:

1—троллиты; 2—гексагональные пиррофаны; 3—моноклинные пиррофаны. *a*—величины показателей преломления в направлении, параллельном оси *c*; *b*—величины показателей преломления в направлении, перпендикулярном к оси *c*

показателях преломлений той и другой модификации пирротина. Эта разница по нескольким замерам колеблется для $\lambda = 579$ нм от 0,06 до 0,10 по направлению $n_{\perp c}$ и от 0,14 до 0,21 по направлению $n_{\parallel c}$, причем моноклинные пирротины характеризуются более низкими значениями светопреломления по сравнению с гексагональной модификацией. Несколько отчетливее гексагональные и моноклинные пирротины разделяются в ближней инфракрасной области спектра.

Троилиты отличаются от пирротинов по характеру дисперсии n . Кривые дисперсии светопреломления троилитов имеют более крутой подъем в сторону больших длин волн, чем кривые пирротинов (см. рис. 26).

В результате сопоставления кривых дисперсии показателей преломления пирротинов различного генезиса выяснилось, что эта константа менее чувствительна к типоморфным особенностям по сравнению с показателем поглощения. Некоторую информацию об условиях образования пирротинов удастся получить при оценке разности $n_{\parallel c} - n_{\perp c}$, а также при использовании коэффициента дисперсии, который представляет собой отношение показателей преломления ($n_{\perp c}$), измеренных при двух длинах волн: 670 и 472 нм. Пирротины (моноклинные и гексагональные) из месторождений различного генезиса обладают достаточно близкими значениями коэффициента дисперсии $k_{n_{\perp c}}$, однако гексагональные пирротины из сульфидных медно-никелевых месторождений характеризуются максимальными значениями его ($1,09 \pm 0,03$). Пирротины, ассоциирующиеся со скарнами и колчеданными рудами, отличаются промежуточными значениями $k_{n_{\perp c}}$ ($1,08 \pm 0,03$). Наконец, пирротины, связанные с карбонатитами, обладают минимальными коэффициентами дисперсии ($1,06 \pm 0,03$). В случае моноклинных пирротинов сохраняется та же закономерность, при этом минимальные значения коэффициента дисперсии имеют пирротины из некоторых золоторудных месторождений.

Закономерное уменьшение коэффициента дисперсии светопреломления при переходе от сульфидных медно-никелевых к золоторудным и карбонатитовым месторождениям отражает смещение основной полосы поглощения в сторону более длинноволновой части спектра.

По разности $n_{\parallel c} - n_{\perp c}$, измеренной для $\lambda = 670$ нм, заметно выделяются гексагональные и моноклинные пирротины колчеданных руд. Максимальные значения $n_{\parallel c} - n_{\perp c}$ характерны для гексагональных ($0,34 \pm 0,07$) и моноклинных ($0,35 \pm 0,07$) пирротинов. Минимальные величины $n_{\parallel c} - n_{\perp c}$ типичны для моноклинных пирротинов сульфидных медно-никелевых и золотокварцевых руд ($0,24 - 0,25 \pm 0,07$).

Гексагональные и моноклинные пирротины из скарновых, карбонатитовых и некоторых полиметаллических месторождений характеризуются средней величиной $n_{\parallel c} - n_{\perp c}$ ($0,28 - 0,32 \pm 0,07$).

Отражательная способность троилитов, гексагональных и моноклинных пирротинов была определена по формуле Бера:

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

где $k = nk$. Указанные минералы обладают аномальной дисперсией R как вдоль оси c кристаллов ($R_{\parallel c}$), так и по перпендикулярному к ней направлению ($R_{\perp c}$). Это обусловлено тем, что у твердых поглощающих тел максимум отражения, как правило, несколько смещен в сторону более длинноволновой части спектра относительно максимума основного поглощения вещества, связанного с межзонными переходами электронов.

Три моносulfида железа оказались чрезвычайно близки по величине отражательной способности, хотя троилиты отличаются от гексагональных и моноклинных пирротинов несколько повышенными значениями этой константы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по дисперсии некоторых оптических констант удается не только диагностировать троилиты, гексагональные и моноклинные пирротины, но и выявлять их генетические особенности.

Итак, физические свойства пиритов и пирротинов зависят от условий их образования, при этом меняется их дефектность. Это выражается прежде всего в наличии в их кристаллической решетке анионных или катионных вакансий. При изучении минералов переменного состава устанавливается, что изменение условий их образования сказывается в первую очередь на изменении их химизма в отношении главных компонентов и их свойства. В этом случае химизм минералов меняется значительно существеннее, чем у минералов относительно постоянного состава. Это хорошо видно на примере изучения минералов в пределах изоморфных рядов шпинель—хромит и хромит—магнетит, а также природных гранатов.

Установлено также, что химический состав и свойства рудообразующих и акцессорных хромшпинелидов зависят от химизма и формационной принадлежности ультраосновных пород. Маложелезистые хромшпинелиды наблюдаются обычно в ультрабазитах альпинотипной перидотитовой формации, в кимберлитах. Здесь в хромшпинелидах содержание трехвалентного железа обычно не превышает 1—1,5 атомов, приходящихся на элементарную ячейку. Изоморфизм в группе В проявлен между Cr^{3+} и Al^{3+} . Такие хромшпинелиды обладают наиболее низкими значениями всех оптических констант. Хромшпинелиды из ультраосновных пород других формаций (габбро-перидотитовой трапповой и др.) богаты трехвалентным железом, и значения их оптических констант обычно более высокие. Однако поздние метасоматические хромшпинелиды в альпинотипных перидотитах могут также содержать относительно повышенные количества Fe^{3+} и иметь высокие значения оптических констант.

Зерна хромшпинелидов, подвергшиеся позднему пострудному метаморфизму, в ультрабазитах всех формационных типов обладают характерной зональностью строения—краевые части зерен соответствуют сильно железистым хромитам и иногда переходят даже в

магнетит, а центральные зоны обеднены железом. Соответственно изменяются и их оптические и электрохимические свойства.

Гранаты. Автором совместно с Бисвас Дипак Кумаром и Т. А. Черневич было установлено, что химический состав и свойства природных гранатов меняются при переходе от одного генетического типа к другому. Каждая из разновидностей граната характеризует свои условия минералообразования. Альмандин—это типичный минерал кварцсодержащих кристаллических сланцев и гнейсов, аксессуарный минерал многих кислых магматических пород; хромистый пироп встречается в эклогитовых включениях алмазоносных кимберлитов; андрадит и гроссуляр—минералы скарновых ассоциаций; меланит и шорломит встречаются в щелочных фельдшпатоидных магматических породах; спессартин—в редкометалльных гранитных пегматитах и т. д. Широкопроявленный изоморфизм в природных гранатах определяет значительные вариации их состава и свойств.

Изучались светопреломление, удельная магнитная восприимчивость, плотность и параметры элементарной ячейки 50 химически анализированных гранатов. Использовались также и данные из литературы.

Методом эллипсометрии была изучена дисперсия светопреломления и отражательной способности гранатов в интервале видимого спектра. Полученные данные показывают, что у всех гранатов наблюдается слабовыраженная дисперсия, характерная для основной массы диэлектрических кристаллов с большими значениями ширины запрещенной зоны.

Максимальные величины показателей преломления обнаруживают шорломиты ($n_{579} = 1,960—1,990$), затем в порядке убывания андрадиты (1,810—1,889), уваровиты (1,865), альмандины (1,810—1,838) и спессартины (1,800—1,804). Низкие значения светопреломления фиксируются у пиропов (1,712—1,732) и гроссуляров (1,740—1,765). Точность измерений составляла $\pm 0,008$.

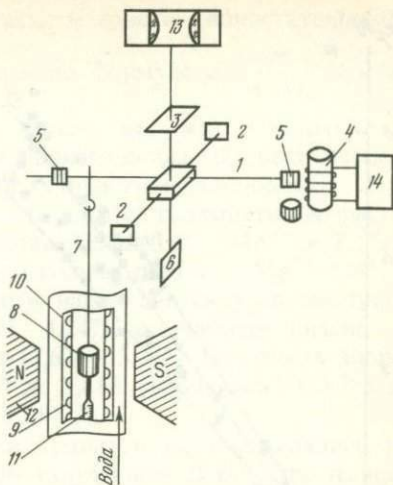
Показатели преломления n у всех гранатов в значительной степени зависят от суммы ионов группы железа, входящих в состав этих минералов. При этом у гранатов группы уграндитов n растет значительно быстрее с увеличением содержания этих ионов, чем у пиральспитов.

Отражательная способность R гранатов рассчитывалась по формуле $R = \frac{(n+1)^2}{(n+1)^2}$. Поглощение при расчете не учитывалось, так как гранаты прозрачны и даже у наиболее железистых разновидностей величина x ничтожна. Поскольку $R = f(n)$, то все закономерности, отмеченные для показателей преломления, справедливы и для R . Наибольшей отражательной способностью в пределах всего видимого спектра обладают шорломиты ($R_{579} = 10,6—11,0\%$), затем в порядке убывания андрадиты (9,2—9,6), уваровиты (9,1), альмандины (8,3—8,7), спессартины (8,2—8,3), гроссуляры (7,3—7,7) и пиропы (6,9—7,2).

Значения показателей преломления и отражательной способности

Рис. 27. Блок-схема рычажных магнитных весов для измерения удельной магнитной восприимчивости минералов:

1—коромысло для весов; 2—растяжки; 3—зеркало; 4—компенсационная катушка; 5—гайка для регулировки равновесия весов; 6—лопатка масляного демпфера; 7—кварцевая нить, оканчивающаяся чашечкой, в которую помещают образец; 8—кварцевый цилиндр; 9—обмотка печи; 10—латунный цилиндр с двойными стенками для охлаждения; 11—термопара; 12—электромагнит; 13—отсчетное оптическое устройство; 14—блок электропитания компенсационной катушки



относительно чистых андрадитов и уваровитов, а также алмандинов и спессартинов перекрываются. Если учесть, что в большинстве случаев встречаются гранаты смешанного состава, то перекрытие значений этих констант будет еще большим, что сильно затрудняет диагностику и определение состава гранатов только по этим константам. Надежно по n и R можно выделять лишь пиропы и шорломиты.

Магнитные свойства природных гранатов до настоящего времени изучены слабо. В минералогических справочниках данные о магнитных свойствах гранатов вообще отсутствуют.

Для определения магнитной восприимчивости гранатов был использован метод Фарадея. Изучалась удельная магнитная восприимчивость χ_p и ее зависимость от напряженности магнитного поля и температуры. Измерение проводилось нулевым методом на вакуумных магнитных весах высокой чувствительности (рис. 27). В качестве источника неоднородного магнитного поля был использован электромагнит с полюсными наконечниками в форме усеченного конуса. В качестве эталона была выбрана соль Мора, удельная магнитная восприимчивость которой при комнатной температуре близка к восприимчивости гранатов.

Полученные данные показали, что χ_p постоянна при разных значениях внешнего магнитного поля, а ход кривых $\frac{1}{\chi_p}(T)$ подчиняется закону Кюри—Вейса, что свидетельствует о парамагнитных свойствах гранатов.

Многочисленные вариации химического состава гранатов сказались на их магнитных свойствах. Гранаты с высоким содержанием диамагнитных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) имеют более низкие значения магнитной восприимчивости и каждый из этих ионов понижает ее,

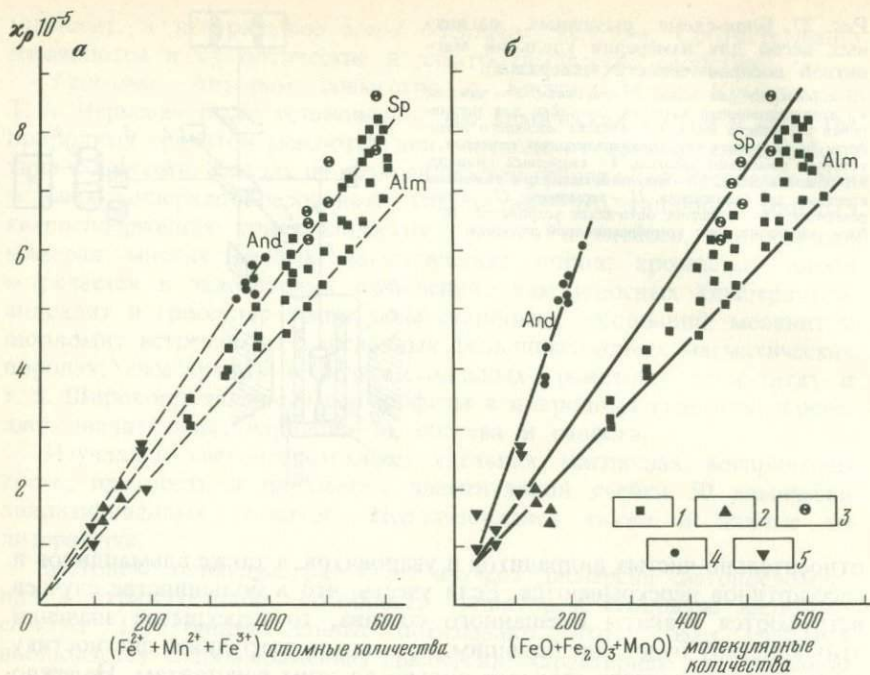


Рис. 28. Зависимость удельной магнитной восприимчивости природных гранатов от суммарного количества парамагнитных ионов, входящих в их состав (а), и суммы $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ (б).

1—альмандин; 2—пироп; 3—спессартин; 4—андрадит; 5—гроссулярь

поскольку диамагнитная составляющая χ_p имеет отрицательный знак. Наоборот, ионы железа, марганца и Ti^{3+} резко увеличивают χ_p , что связано с недостроенностью 3d-подгруппы у этих ионов и образованием неспаренных электронов в кристалле, создающих положительный магнитный момент. Чем больше гранат содержит парамагнитных ионов (ионов группы железа), тем больше его магнитная восприимчивость (рис. 28). Максимальные значения χ_p наблюдаются у спессартинов ($6,13 \cdot 10^{-5}$ — $7,86 \cdot 10^{-5}$) и андрадитов ($4,58 \cdot 10^{-5}$ — $5,40 \cdot 10^{-5}$), что определяется не только большой концентрацией Mn^{2+} и Fe^{3+} в этих гранатах, но и относительно высокими магнитными моментами у Mn^{2+} и Fe^{3+} в слабом октаэдрическом поле. Наиболее низкие значения магнитной восприимчивости получены для гроссуляров ($1,10 \cdot 10^{-5}$ — $2,67 \cdot 10^{-5}$), пиропов ($1,62 \cdot 10^{-5}$ — $2,31 \cdot 10^{-5}$) и уваровитов ($1,49 \cdot 10^{-5}$ — $1,49 \cdot 10^{-5}$). Магнитная восприимчивость альмандинов колеблется в пределах от $3,05 \cdot 10^{-5}$ до $7,85 \cdot 10^{-5}$, что определяется вариациями химизма этих гранатов. У шорломитов она имеет промежуточные значения ($3,82 \cdot 10^{-5}$ — $4,84 \cdot 10^{-5}$). Только одни спессартины можно диагностировать по величине удельной магнитной восприимчивости, тогда как у других гранатов значения χ_p перекрываются.

Плотность гранатов определялась методом гидростатического взвешивания. Расчет его производился по формуле $d = \frac{m}{m - m_{ж}} \cdot d_{ж}$, где

m — масса граната в воздухе; $m_{ж}$ — масса его же в жидкости и $d_{ж}$ — плотность жидкости. Измерение производилось на аналитических весах в платиновом сосуде с четыреххлористым углеродом.

Полученные данные показывают, что плотность гранатов возрастает с увеличением содержания в их составе ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Ti^{2+} и; наоборот, уменьшается с возрастанием количества Ca^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+} . Наиболее высокие значения плотности наблюдаются у спессартинов (4,055—4,155) и альмандинов (3,709—4,247), а наиболее низкие — у гроссуляров (3,538—3,653) и пиропов (3,626—3,732). Плотность андрадитов колеблется в пределах от 3,667 до 3,812, уваровитов от 3,783 до 3,809 и шорломитов от 3,724 до 3,740.

Параметры элементарной ячейки гранатов a_0 определялись на дифрактометре УРС-50 ИМ с медным излучением. В качестве эталона использовался кварц.

Измеренные значения a_0 для разных гранатов варьируют от 1,1500 до 1,2151 нм. Наиболее высокие параметры наблюдаются у андрадитов (1,1986—1,2655 нм), шорломитов (1,1933—1,2151 нм) и уваровитов (1,1912—1,2015 нм), а наиболее низкие — у пиропов (1,1516—1,1538 нм) и альмандинов (1,1500—1,1624 нм).

Параметры элементарной ячейки, как и плотность у гранатов разных групп, перекрываются, что позволяет использовать их для диагностики и определения состава гранатов только в совокупности с другими константами.

Для выявления зависимости физических свойств гранатов от их состава был использован математический анализ связей между компонентами и физическими константами этих минералов с составлением матрицы парных коэффициентов корреляции. Полученные результаты обработаны с помощью ЭВМ БЭСМ-4 по программам многомерного корреляционного и регрессионного анализов. Рассчитаны два варианта. В одном из них (31 проба) использованы оригинальные данные по химизму и физическим свойствам гранатов, тогда как в другом (96 проб) использовались как оригинальные, так и литературные данные, но число констант было на единицу меньше. В расчетах не был учтен хром, поскольку в большинстве гранатов кроме уваровита он или отсутствует, или находится в ничтожных количествах, а образцов уваровита с разным содержанием хрома было мало.

Наличие значимой положительной связи удельной магнитной восприимчивости χ_p с титаном свидетельствует о том, что часть титана в гранатах находится в трехвалентном состоянии, так как Ti^{4+} не имеет 3d-электронов и по этой причине влиять на магнитные свойства гранатов не может.

Для установления количественной зависимости между физическими

свойствами и химическим составом гранатов было рассчитано на ЭВМ 14 уравнений множественной регрессии типа $K=f(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Al}^{3+})$, где K — физическая константа (n, d, a_0, χ_p). Уравнения составлены как в полном, так и в сокращенном вариантах:

$$n = 1,751 + 0,004\text{Fe}^{2+} + 0,003\text{Mn}^{2+} - 0,035\text{Mg}^{2+} - 0,01\text{Ca}^{2+} + 0,081\text{Fe}^{3+} + 0,025\text{Al}^{3+} + 0,346\text{Ti}^{3+};$$

$$n = 1,810 - 0,038\text{Mg}^{2+} - 0,013\text{Ca}^{2+} + 0,055\text{Fe}^{3+} + 0,318\text{Ti}^{3+};$$

$$n = 1,769 + 0,026\text{Fe}^{2+} - 0,016\text{Mg}^{2+} - 0,001\text{Ca}^{2+} + 0,062\text{Fe}^{3+} - 0,012\text{Mn}^{2+} - 0,032\text{Al}^{3+} + 0,002\text{Ti}^{3+};$$

$$n = 1,745 + 0,027\text{Fe}^{2+} - 0,014\text{Mg}^{2+} + 0,075\text{Fe}^{3+} + 0,034\text{Al}^{3+} + 0,025\text{Ti}^{3+};$$

$$d = 3,969 + 0,031\text{Fe}^{3+} + 0,013\text{Mn}^{2+} - 0,191\text{Mg}^{2+} - 0,207\text{Ca}^{2+} + 0,198\text{Fe}^{3+} + 0,107\text{Al}^{3+} + 0,204\text{Ti}^{3+};$$

$$d = 4,218 - 0,218\text{Mg}^{2+} - 0,189\text{Ca}^{2+};$$

$$d = 3,747 + 0,138\text{Fe}^{2+} - 0,139\text{Mg}^{2+} - 0,118\text{Ca}^{2+} + 0,167\text{Fe}^{3+} + 0,074\text{Mn}^{2+} + 0,166\text{Al}^{3+} + 0,095\text{Ti}^{3+};$$

$$d = 3,865 + 0,148\text{Fe}^{2+} - 0,125\text{Mg}^{2+} - 0,099\text{Ca}^{2+} + 0,087\text{Fe}^{3+} + 0,106\text{Ti}^{3+};$$

$$10a_0 = 11,686 - 0,019\text{Fe}^{2+} + 0,031\text{Mn}^{2+} - 0,028\text{Mg}^{2+} + 0,092\text{Ca}^{2+} + 0,066\text{Fe}^{3+} - 0,07\text{Al}^{3+} + 0,299\text{Ti}^{3+};$$

$$10a_0 = 11,739 + 0,059\text{Mn}^{2+} + 0,116\text{Ca}^{2+} - 0,13\text{Al}^{3+} + 0,238\text{Ti}^{3+};$$

$$10a_0 = 11,741 - 0,027\text{Fe}^{2+} - 0,055\text{Mg}^{2+} + 0,085\text{Ca}^{2+} + 0,042\text{Fe}^{2+} - 0,08\text{Mn}^{2+} + 0,272\text{Al}^{3+} + 0,012\text{Ti}^{3+};$$

$$10a_0 = 11,850 - 0,038\text{Fe}^{2+} - 0,067\text{Mg}^{2+} + 0,075\text{Ca}^{2+} - 0,115\text{Mn}^{2+} + 0,226\text{Al}^{3+};$$

$$\chi_p = 1,443 + 2,365\text{Fe}^{2+} + 2,895\text{Mn}^{2+} + 0,109\text{Mg}^{2+} + 0,433\text{Ca}^{2+} + 1,264\text{Fe}^{3+} - 0,826\text{Al}^{3+} + 1,612\text{Ti}^{3+};$$

$$\chi_p = 0,575 + 2,104\text{Fe}^{2+} + 2,424\text{Fe}^{3+} + 2,881\text{Ti}^{3+} + 2,58\text{Mn}^{2+}.$$

Зная содержание катионов в химической формуле граната, по указанным уравнениям можно производить расчет значений показателя преломления n , плотности d , удельной магнитной восприимчивости χ_p , параметра элементарной ячейки a_0 (в нм).

Для решения обратной задачи — определения состава гранатов по их физическим константам были использованы 24 уравнения множественной регрессии типа $M=f(n, d, a_0, \chi_p)$ и $M=f(n, d, a_0)$, где M — количество атомов катиона в элементарной ячейке на 12 атомов кислорода. Уравнения составлялись также в полном и сокращенном вариантах (табл. 15).

С помощью этих уравнений можно определять содержание в гранатах Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , не прибегая к трудоемким силикатным химическим анализам.

На основе вышеизложенного можно заключить, что физические свойства минералов относительно постоянного состава (пирит, пирротин и др.) сильно зависят от дефектности минерала, и в частности от наличия в нем катионных или анионных вакансий. У минералов переменного состава (хромшпинелиды, гранаты, амфиболы, пироксены, оливины и др.) эти свойства в пределах одной группы определяются главным образом химизмом минеральных фаз.

Уравнения множественной регрессии

Уравнения	R	R ²	S	S ²	N
$Fe^{2+} = 22,119 + 4,999n + 1,490d - 0,019x_p - 3,064a_0$	0,82	0,67	0,49	0,24	31
$Fe^{2+} = 12,989 + 1,991d - 1,695a_0$	0,80	0,64	0,52	0,27	31
$Fe^{2+} = 26,649 + 3,868n + 1,348d - 3,215a_0$	0,79	0,62	0,53	0,28	96
$Fe^{2+} = 20,779 + 1,864d - 2,315a_0$	0,79	0,62	0,53	0,28	96
$Mn^{2+} = -4,864 - 4,915n + 0,657d + 0,216x_p + 0,941a_0$	0,67	0,45	0,49	0,24	31
$Mn^{2+} = -0,501 + 0,195x_p$	0,61	0,37	0,52	0,27	31
$Mn^{2+} = -22,115 - 3,08n + 2,098d + 1,687a_0$	0,47	0,22	0,63	0,40	96
$Mn^{2+} = -17,774 + 1,692d + 0,985a_0$	0,45	0,20	0,63	0,40	96
$Mg^{2+} = 39,886 + 2,545n - 1,367d - 0,159x_p - 3,198a_0$	0,85	0,72	0,39	0,15	31
$Mg^{2+} = 24,803 - 0,239x_p - 1,989a_0$	0,83	0,71	0,41	0,17	31
$Mg^{2+} = 52,846 - 3,455n - 2,786d - 4,094a_0$	0,87	0,75	0,31	0,09	96
$Ca^{2+} = -52,846 - 3,053n - 0,879d - 0,678x_p + 5,396a_0$	0,95	0,90	0,36	0,13	31
$Ca^{2+} = -44,975 - 1,375d + 4,395a_0$	0,94	0,88	0,37	0,14	31
$Ca^{2+} = -54,967 - 4,692n - 0,638d + 5,789a_0$	0,96	0,92	0,29	0,08	96
$Fe^{3+} = -24,614 - 4,086n - 0,788d + 0,145x_p + 2,97a_0$	0,89	0,79	0,27	0,07	31
$Fe^{3+} = -32,009 - 4,388n + 0,083x_p + 3,465a_0$	0,88	0,77	0,27	0,07	31
$Fe^{3+} = -21,487 + 1,898n - 0,255d + 1,674a_0$	0,82	0,67	0,23	0,05	96
$Fe^{3+} = -24,917 + 2,199a_0$	0,82	0,67	0,23	0,05	96
$Al^{3+} = 27,140 + 0,957n + 0,736d - 0,096x_p - 2,546a_0$	0,90	0,81	0,26	0,07	31
$Al^{3+} = 23,914 - 3,684n + 0,549d - 1,444a_0$	0,86	0,74	0,23	0,05	96
$Al^{3+} = 32,997 - 2,687a_0$	0,90	0,81	0,28	0,08	96
$Ti^{3+} = -1,150 + 3,141n + 0,108d - 0,052x_p - 0,399a_0$	0,86	0,74	0,06	0,004	31
$Ti^{3+} = -0,118 + 3,175n - 0,043x_p - 0,461a_0$	0,86	0,74	0,06	0,004	31
$Ti^{3+} = 0,115 + 1,499n - 0,197d - 1,717a_0$	0,67	0,44	0,05	0,003	96

Примечание. R—коэффициент множественной корреляции, R²—коэффициент множественной детерминации, S—ошибка предсказания, S²—выборочная дисперсия, N—число проб

Глава 5

ЭЛЕКТРОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АССОЦИАЦИЯХ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ И КРИТЕРИИ ИХ УСТАНОВЛЕНИЯ

МЕЖФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, УСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ В МОМЕНТ ОДНОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЛИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АССОЦИИРУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ПРИ $\eta_{e_1} = \eta_{e_2} = \dots \eta_{e_i}$ и $\bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \dots \bar{\mu}_{e_i}$

В настоящее время хорошо известно, что природные ассоциации минералов могут находиться в равновесных и неравновесных состояниях. В природных условиях равновесные состояния достигаются чаще, чем в условиях экспериментального синтеза. Это связано с тем, что процессы эндогенного природного минералообразования чаще происходят на фоне очень медленного остывания прогретых горных масс,

когда соблюдается условие $\Delta H/\Delta S = T = \text{const}$, необходимое для равновесного роста кристаллов. Сравнительно небольшая потеря тепловой энергии при медленном понижении температуры минералообразующей среды компенсируется при этом выделением тепла при кристаллизации новообразованных минералов.

О наличии в природе минеральных равновесий могут свидетельствовать сопряженные изменения состава и свойств ассоциирующих минералов в зависимости от физико-химических параметров среды минералообразования, а также закономерные вариации состава и свойств одного и того же минерала в зависимости от минеральной ассоциации, в которой этот минерал находится. Например, в равновесной ассоциации $\text{FeS}_2 + \text{FeS}$ пирит всегда обнаруживается только *л*-типа и никогда не бывает *р*-типа, так же как и сфалерит в равновесной ассоциации $\text{ZnS} + \text{FeS}_2$. Эта закономерность справедлива как для природных, так и синтезированных минералов. Имеются многочисленные примеры, показывающие, что между ассоциирующими минералами устанавливаются не только ионные, но и электронные равновесия.

За последние годы после работ Т. Барга, Д. Линдсли, А. Баддингтона, а также И. Д. Рябчикова, Л. Л. Перчука и других в минералогии, петрографии и учении о полезных ископаемых широко стали использоваться различного рода минералогические термометры и барометры, рассчитанные для условий равновесного сосуществования минеральных фаз. В то же время, применяя их, далеко не все исследователи пытаются при этом доказать равновесность сосуществующих минералов, что, несомненно, может приводить к ошибкам.

Выявить наличие равновесия у ассоциирующих минералов путем одних только наблюдений над структурными взаимоотношениями минеральных фаз вряд ли возможно. Для этой цели необходимы более строгие качественные и количественные критерии. В настоящее время ионные равновесия между сосуществующими природными минералами доказываются главным образом путем изучения характера распределения тех или иных элементов между минеральными фазами. Однако в тех случаях, когда вариации этих элементов в ассоциирующих минералах сравнительно невелики, что бывает нередко, установление равновесий будет затруднено, так как точки на графиках распределения будут располагаться не вдоль соответствующих расчетных изотерм, а кучно.

При изучении ассоциирующих минералов удобно исследовать электронные равновесия, определяя величины потенциалов η_e , в связи с тем что: 1) электроны являются универсальными частицами, общими для каждой фазы; 2) подвижность электронов во много раз больше подвижности ионов, поэтому электронные равновесия устанавливаются гораздо быстрее, чем ионные; 3) любой ионный обмен в конечном итоге сводится к обмену зарядами, т. е. электронами; 4) наличие или отсутствие электронных равновесий в ассоциациях рудных минералов во многих случаях легко устанавливается экспериментально в полиро-

ванных шлифах на сравнительно небольших кристаллах или зернах минералов.

Если фазы находятся в состоянии равновесия, то на границе этих фаз существуют потоки в прямом и обратном направлении вещества, теплоты и электрических зарядов при условии, что в обмене среди участвующих компонентов присутствуют заряженные частицы (ионы, электроны и т. п.). Равновесие поддерживается в каждом из этих потоков в отдельности и, кроме того, соотношением вещественного потока сумме теплового и электрического потоков [23]. Если $\Pi = \frac{1}{S} \frac{\partial m}{\partial t}$,

$\Theta = \frac{1}{S} \frac{\partial Q}{\partial t}$ и $I = \frac{1}{S} \frac{\partial q}{\partial t}$ соответственно являются плотностями веществен-

ного, теплового и электрического потоков (где m — масса участвующих в обмене веществ; Q — количество теплоты, принимающее участие в обмене; q — количество электричества (зарядов), участвующее в обмене; S — площадь сечения потока), то при равновесии $\Pi_1 = \Pi_2 = \Pi_0$; $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_0$; $I_1 = I_2 = I_0$; $\Pi_0 = \kappa_1 \Theta_0 + \kappa_2 I_0$, где κ_1 и κ_2 — коэффициенты связи между потоками разной природы, индексы 1, 2 и 0 обозначают прямой, обратный и равновесный потоки обмена. В случае изотермического процесса $\Pi_0 = \kappa_2 I_0$, где $\kappa_2 = \frac{1}{F}$, а F — число Фарадея, характери-

зующее количество электричества, приходящееся на молярную массу эквивалента вещества, несущего электрические заряды [23].

Из теории известно, что условия равновесия любой системы выполняются лишь при таком ее состоянии, когда интенсивные параметры во всех фазах равны. Так как электрохимический потенциал электрона относится к интенсивным параметрам, то критерием равновесности фаз будет равенство $\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_{e_2} = \dots \bar{\mu}_{e_i}$. Если фазы не заряжены и отсутствует внешнее электрическое поле, то в случае равновесия фаз $\bar{\mu}_e = \eta_e$ и $\eta_{e_1} = \eta_{e_2} = \dots \eta_{e_i}$ (см. гл. 2). При отсутствии электронного равновесия нет и ионного, так как подвижность электронов во много раз больше подвижности ионов и атомов.

Таким образом, если реальные потенциалы ассоциирующих минералов окажутся близкими, можно полагать, что эти минералы составляют одну равновесную ассоциацию. Наоборот, если потенциалы заметно различаются, минералы представляют собой пример неравновесной ассоциации и образовались в разных условиях.

В качестве примера приведем данные, полученные для ассоциирующих сульфидов из полиметаллических руд Южно-Кузнецкихинского и медно-пирротиновых руд Маукского месторождений на Среднем Урале.

В рудах с Южной Кузнецихи нередко в одном полированном шлифе обнаруживаются крупные (до 1 см) кубические кристаллы метаморфогенного пирита, не поддающегося электролитическому травлению и обладающего электронной проводимостью. Они цементируются галенит-халькопирит-сфалерит-баритовой массой, среди кото-

рой встречаются скопления ксеноморфных зерен пирита, обладающего дырочной проводимостью (p -тип) и тонкой зональностью роста, хорошо выявляемой электролитическим травлением.

Изученная руда из Маукского месторождения состоит из гексагонального пирротина и ассоциирующего с ним халькопирита. Среди халькопирит-пирротиновой массы обнаруживаются редкие, но крупные (до 1,5—2 см) кубические метакристаллы пирита, обладающего, как и халькопирит, электронной проводимостью (n -тип). Пирротин относится к p -типу и имеет положительный знак термо-эдс.

Путем изучения эффекта Холла в небольших монокристаллических пластинках, специально изготовленных из наиболее крупных выделений указанных минералов, было определено число свободных носителей тока, а с помощью метода Спитцера и Фена (см. гл. 3)—и их эффективные массы. По соответствующим формулам и с помощью табулированных значений интеграла Ферми вычислены значения приведенного химического потенциала μ_e^* каждого минерала, а затем μ_e и η_e для $T=300$ К, с учетом значений χ , приведенных в табл. 1.

Из табл. 16 видно, что химические потенциалы двух пиритов из руд Южно-Кузнецихинского месторождения различаются по величине и знаку. У одного из пиритов (образцы 1—3) уровень Ферми находится внутри зоны проводимости, так как μ_e^* имеет знак плюс и эта разновидность пирита соответствует вырожденному полупроводниковому состоянию, а у другого (образцы 4, 5) уровень Ферми располагается в запрещенной зоне кристалла, вблизи потолка валентной зоны, поскольку величина E_g^* этого пирита равна 47,1, и он относится к p -типу, значения реальных потенциалов у рассматриваемых пиритов заметно различаются и указывают на отсутствие электронного равновесия между этими пиритами. Потенциалы $\eta_{e_{\text{мин}}}$ халькопирита и галенита одинаковы, и эти минералы представляют собой пример равновесной ассоциации.

Полученные результаты хорошо согласуются с геологическими наблюдениями, согласно которым крупным кристаллы пирита представляют собой метаморфогенные образования, возникшие в этап прогрессивного метаморфизма более ранних колчеданных руд, тогда как другой пирит, сфалерит, галенит и халькопирит образовались в более поздний этап полиметаллической минерализации, создавая в целом полигенный и полихронный характер Южно-Кузнецихинского месторождения, что было установлено автором еще в 1956 г.

Что касается сульфидов из медно-пирротиновых руд Маукского месторождения, то их реальные потенциалы $\eta_{e_{\text{мин}}}$ близки и представляют равновесную ассоциацию, это не противоречит геологическим наблюдениям (табл. 17).

В табл. 18 приведены значения потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ для минералов разных стадий рудообразования на месторождении Кизил-Дере (Дагестан). Из нее следует, что потенциалы минералов одной стадии рудообразования близки, тогда как потенциалы минералов разных стадий заметно отличаются. Это указывает на возможность использо-

Таблица 16

Физические константы ассоциирующих сульфидов из полиметаллических руд Южно-Кузнецкинского месторождения (Средний Урал)

Минерал	№ обр. п/п	E_g , эВ	Коэффициент Холла, см ³ /Кл	Знак термоэдс	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$	n_c	n_p	$N_{c,p}$	$F_{0,5}$	μ_e^*	μ_{e300K}	η_{e300K}
Метаморфогенный пирит	1	1,31	-0,076	-	0,55		$8,2 \cdot 10^{19}$		$8,3 \cdot 10^{18}$	9,87	+5,9	+0,15	4,75
	2	1,30	-0,080	-	0,56		$7,6 \cdot 10^{19}$		10^{19}	7,60	+6,6	+0,17	4,73
	3	1,31	-0,069	-	0,55		$9,1 \cdot 10^{19}$		$8,3 \cdot 10^{18}$	11,0	+6,3	+0,16	4,74
Поздний пирит	4	1,22	+0,97	+		0,70		$6,4 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	0,45	-46,6	-1,21	6,11
	5	1,22	+1,95	+		0,69		$3,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,24	-45,9	-1,19	6,09
Халькопирит	6	0,52	-1,39	-	0,20		$4,5 \cdot 10^{18}$		$2,1 \cdot 10^{18}$	2,13	+1,7	+0,04	4,66
	7	0,51	-1,27	-	0,19		$4,9 \cdot 10^{18}$		$2 \cdot 10^{18}$	2,44	+2,0	+0,05	4,65
	8	0,52	-1,25	-	0,20		$5,3 \cdot 10^{18}$		$2,1 \cdot 10^{18}$	2,37	+1,9	+0,05	4,65
Галенит	9	0,48	-1,84	-	0,18		$3,4 \cdot 10^{18}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	1,78	+1,4	+0,04	4,65
	10	0,49	-1,69	-	0,17		$3,7 \cdot 10^{18}$		$1,7 \cdot 10^{18}$	2,17	+1,7	+0,04	4,65

Таблица 17

Физические константы ассоциирующихся сульфидов из медно-пирротиновых руд Маукского месторождения (Средний Урал)

Минерал	№ обр. п/п	E_g , эВ	Коэффициент Холла, см ³ /Кл	Знак термоэдс	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$	n_c	n_p	$N_{c,p}$	$F_{0,5}$	μ_e^*	μ_{e300K}	η_{e300K}
Пирит	1	1,30	-0,052	-	0,60		$1,2 \cdot 10^{20}$		$1,09 \cdot 10^{19}$	11,0	+6,3	+0,16	4,74
	2	1,30	-0,048	-	0,59		$1,3 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	11,9	+6,7	+0,17	4,73
Пирротин	3	0,10	+5,68	+		0,14		$1,1 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,91	-4,2	-0,11	4,71
	4	0,10	+7,81	+		0,13		$0,8 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,72	-3,9	-0,10	4,70
	5	0,53	-148,8	-	0,18		$4,2 \cdot 10^{16}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	0,022	-3,7	-0,09	4,79
Халькопирит	6	0,53	-135,8	-	0,18		$4,6 \cdot 10^{16}$		$1,9 \cdot 10^{18}$	0,024	-3,6	-0,09	4,79

Значения потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ для минералов разных стадий рудообразования на месторождении Кизил-Дере (Дагестан)

Стадия	Минерал	Знак проводимости	$\eta_{e_{\text{мин}}}$		Способ получения
			эВ	кДж/моль	
Ранняя кварц-пиритовая ($t_{\text{образ}} 150-160^\circ \text{C}$)	Кварц Пирит III	+	5,91—6,11	569,44—588,81	Эксп. »
		+	5,77—5,79	556,93—558,81	
Хлорит-кварцевая безрудная	Кварц Хлорит	+	5,2 5,18	501,91 499,99	Эксп. Расчет
Сфалерит-халькопирит-пирротиновая ($t_{\text{образ}} 320-360^\circ \text{C}$)	Пирит IV Пирротин Халькопирит Сидерит Хлорит	-	4,99—5,03	481,66—485,51	Эксп. То же
		+	4,96—5,01	477,94—483,59	
		-	4,98—5,02	480,70—484,55	» » Расчет
		+	5,00 4,98	482,62 480,70	
Поздняя кварц-сульфидная ($t_{\text{образ}} 230-260^\circ \text{C}$)	Пирит V Халькопирит Галенит Кварц Доломит Кальцит	-	5,23—5,27	504,80—508,69	Эксп. То же
		-	5,26—5,32	507,73—513,50	
		-	5,19—5,21	500,95—502,87	» » » » Эксп.
		+	5,20	501,49	
		+	5,18	499,99	
		+	5,22—5,27	503,84—512,54	

вания величин $\eta_{e_{\text{мин}}}$ для более объективного выделения разных генераций минералов и установления стадий процесса рудообразования, а также для суждения об эволюции кислотно-основных свойств рудообразующих растворов. В табл. 19 показана общая схема последовательности гидротермального минералообразования на месторождении Кизил-Дере, установленной по данным геологических и минераграфических наблюдений.

Реальные потенциалы η_e у сосуществующих равновесных минералов переменного состава хорошо выравниваются за счет сопряженного изменения их химического состава по законам фазового соответствия в минеральных системах. В таких случаях эти потенциалы можно рассчитать по химическим анализам или формулам минералов. В качестве иллюстрации к сказанному приведем несколько примеров рассчитанных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у равновесно сосуществующих минералов переменного состава, заимствованных из работ Л. Л. Перчука, С. П. Кориковского и Н. А. Добрецова.

Во всех случаях величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у равновесно сосуществующих минералов весьма близки (таблицы 20—22): различия у них фиксируются главным образом в сотых долях электрон-вольта. В тех случаях, когда в равновесной ассоциации присутствуют минералы относительно постоянного состава (например, кварц, пирит, галенит и

Последовательность минералообразования в районе месторождения Кизил-Дере

Минералы	Стадии				
	Осадочно- диагенетиче- ская	Гидротермальные			
		сидерит- пиритовая	кварц- пиритовая	хлорит- кварцевая безрудная	халькопирит- сфалерит- пирротиновая
Кварц	I	II	III	IV	V
Делесит		—	—	—	—
Брунсвитг			—	—	—
Рипидолит			—	—	—
Кальцит				—	—
Сидерит	I			II	—
Доломит				—	—
Анкерит				—	—
Стильпноменлан				—	—
Биотит				—	—
Серицит		—		—	—
Рутил			—	—	—
Пирит	I (II)	III		IV	V
Пирротин				I	II
Халькопирит				—	—
Сфалерит		I		II	III
Галенит		I			II

Таблица 20

Химический состав и величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ сосуществующих ставролита и хлоритоида, амфибола и биотита

Оксиды	Ставролит $\eta_{e_{\text{мин}}} = 5,18$ эВ	Хлоритоид $\eta_{e_{\text{мин}}} = 5,17$ эВ	Амфибол $\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,9$ эВ	Биотит $\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,94$ эВ
SiO ₂	31,57	24,99	40,55	36,51
TiO ₂	0,63	0,23	2,24	5,22
Al ₂ O ₃	48,55	38,58	12,18	13,75
Fe ₂ O ₃	—	1,66	5,05	2,74
FeO	15,58	24,04	14,42	17,47
MnO	0,25	0,30	0,20	0,13
MgO	1,03	1,58	9,55	11,62
CaO	0,47	0,10	11,08	0,05
Na ₂ O	—	0,06	1,40	0,28
K ₂ O	—	0,006	1,64	8,93
H ₂ O ⁺	1,90	7,98	1,98	2,84
ZnO	0,05	0,001	—	—
Сумма	100,03	99,75	100,29	99,54

Примечание. Химические анализы сосуществующих ставролита и хлоритоида даны по С. П. Кориковскому, а биотита и амфибола — по Л. Л. Перчуку.

Химический состав и величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ роговых обманок, слагающих амфиболиты

Оксиды	Амфиболит $\eta_{\text{пор}} = 4,98$ эВ	Роговая обманка $\eta_{e_{\text{мин}}} = 5,01$ эВ	Амфиболит $\eta_{\text{пор}} = 4,96$ эВ	Роговая обманка $\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,92$ эВ
SiO ₂	50,60	42,61	51,50	43,93
TiO ₂	0,49	1,13	1,00	1,21
Al ₂ O ₃	14,67	14,29	14,34	10,78
Fe ₂ O ₃	3,95	5,34	2,67	4,63
FeO	7,05	14,17	6,36	13,22
MnO	0,15	0,83	0,18	0,57
MgO	8,48	9,08	8,99	10,76
CaO	8,83	8,79	9,62	10,59
Na ₂ O	3,25	1,55	3,62	1,86
K ₂ O	0,90	0,32	0,11	0,38
P ₂ O ₅	—	0,11	—	0,06
H ₂ O ⁺	1,20	1,99	1,35	2,03
Сумма	99,57	100,21	99,74	100,02

Примечание. Химические составы амфиболитов и роговых обманок даны по Я. Куроде.

$\eta_{\text{пор}}$ — показатель кислотности-основности горной породы, рассчитанный по данным химического анализа.

Химический состав и величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ породобразующих минералов эклогита

Оксиды	Гранат $\eta_{e_{\text{мин}}} = 5$ эВ	Пироксен $\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,9$ эВ	Амфибол $\eta_{e_{\text{мин}}} = 5,02$ эВ	Эклогит $\eta_{\text{пор}} = 5,02$ эВ
SiO ₂	39,00	53,21	44,78	50,92
TiO ₂	0,26	0,54	2,81	0,60
Al ₂ O ₃	21,57	12,86	13,44	16,83
Fe ₂ O ₃	1,18	1,76	2,41	1,11
FeO	19,15	2,79	16,22	9,78
MnO	0,43	0,03	0,36	0,18
MgO	7,88	8,59	7,01	7,99
CaO	8,86	14,69	9,12	9,87
Na ₂ O	0,33	4,51	1,65	1,15
K ₂ O	0,10	0,23	0,47	1,12
H ₂ O ⁺	0,57	0,11	1,58	0,96
H ₂ O ⁻	0,08	0,25	0,07	0,14
P ₂ O ₅	0,15	0,06	0,40	0,02
Сумма	99,56	99,63	100,32	100,67

Примечание. Химические анализы даны по Н. Л. Добрецову $\eta_{\text{пор}}$ — показатель кислотности-основности горной породы.

т. п.), выравнивание потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ этих минеральных фаз происходит в основном за счет дефектности их кристаллической решетки (вакансии, элементы-примеси, свободные радикалы, электронно-дырочные центры и т. д.), что определяет положение уровня Ферми в кристалле. Выравнивание потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у минералов переменного и постоянного состава хорошо иллюстрируют данные, приведенные в табл. 18.

У некоторых минералов переменного состава вариации их химизма

могут обусловить лишь незначительные изменения величины $\eta_{e_{\min}}$ (например, у плагиоклазов, калиево-натриевых полевых шпатов и т. д.). У этих минералов потенциалы $\eta_{e_{\min}}$ могут выравниваться с потенциалами других сосуществующих с ними в равновесии минеральных фаз частично за счет изменения их химизма и дефектности.

Если реальные потенциалы $\eta_{e_{\min}}$ таких минералов, как пироксены, амфиболы, биотиты, гранаты, хлориты и т. д., могут выравниваться при равновесии за счет сопряженного изменения их химизма, то метаморфическую породу, испытавшую полный бластез и состоящую из равновесных минералов переменного состава, очевидно, можно рассматривать как минерал сложного состава. Тогда величина $\bar{\eta}_{\text{пор}}$, которую автор назвал показателем кислотности-основности горной породы (см. гл. 6) и которая рассчитана по валовому химическому составу этой породы, должна быть такой же, как и $\eta_{e_{\min}}$ у каждого из слагающих ее равновесных минералов. Рассмотрим справедливость этого вывода на примере амфиболита (см. табл. 21) и эклогита, представленных только минералами переменного состава. Химические анализы эклогита и слагающих его породообразующих минералов заимствованы у Н. Л. Добрецова [5]. Полученные данные (см. табл. 22) показывают, что $\eta_{e_{\text{амф}}} \approx \eta_{e_{\text{гр}}} \approx \eta_{e_{\text{пирокс}}} \approx \bar{\eta}_{\text{эклогита}}$.

Если в образце обнаруживаются выделения одного и того же минерала с разными типами проводимости, то они неравновесны и относятся к разным генерациям, так как реальные потенциалы их будут неодинаковы (см. гл. 2).

Если в равновесии находятся рудные минералы с одинаковой шириной запрещенной зоны их кристаллов E_g и близкими значениями χ , то они должны обладать и одинаковой проводимостью, т. е. одинаковым знаком термо-эдс. При значительном различии по величине E_g , но близости χ знак термо-эдс у них может быть различным, но при этом минерал с большей E_g (вдвое и более) должен обладать электронной проводимостью и относиться к n -типу, а минерал с меньшей E_g будет соответствовать p -типу.

Учитывая, что для многих рудных минералов известны величины E_g и χ (табл. 23), в ряде случаев теоретически можно предсказать, какие ассоциации рудных минералов могут находиться в электронном равновесии и для каких оно запрещено. Несколько примеров минеральных ассоциаций с разрешенным и запрещенным электронным равновесием приводятся ниже.

Равновесия возможны $\eta_{e_1} = \eta_{e_2}$

Пирит (n -тип) + пирротин (p -тип)
 Пирит (n -тип) + халькопирит (n -тип)
 Пирит (n -тип) + галенит (n -тип и p -тип)
 Пирротин (p -тип) + халькопирит (n -тип)
 Пирротин (p -тип) + галенит (n -тип)
 Галенит (n -тип) + халькопирит (n -тип)

Равновесия невозможны $\eta_{e_1} \neq \eta_{e_2}$

Пирит (p -тип) + пирротин (p -тип)
 Пирит (p -тип) + халькопирит (n -тип)
 Пирит (p -тип) + галенит (n -тип)
 Пирит (n -тип) + сфалерит (p -тип)
 Сфалерит (p -тип) + халькопирит (n -тип)
 Сфалерит (p -тип) + галенит (n -тип)

Минерал	E_g		Минерал	E_g	
	эВ	кДж/моль		эВ	кДж/моль
Гессит	0,04—0,06	3,86—5,79	Скуттерудит	1,8	173,68
Сурьма	0,07	6,75	Лаурит	1,8	173,68
Сперрилит	0,07	6,75	Бунзенит	1,7—1,9	164,03—183,3
Колорадоит	0,01—0,16	0,96—15,44	Кадмоселит	1,74—1,88	167,89—181,40
Раммельсбергит	0,15	14,47	Халькозин	1,8	173,68
Пирротины	0,10—0,27	9,65—26,05	Пиростибит	1,9	183,33
Геверсит	0,11	10,61	Ковеллин	2,0	192,98
Теллуровисмутит	0,15	14,47	Киноварь	1,8—2,0	173,68—192,98
Саффорит	0,15	14,47	Пираргирит	2,0	192,98
Клаусталит	0,26—0,29	25,09—27,98	Холиит	2,2	212,28
Ашавалит	0,10—0,30	9,65—28,95	Прустит	2,0	192,98
Ваэсит	0,12—0,50	11,58—48,24	Гематит	2,0—2,2	192,98—212,28
Борнит	0,25—0,36	24,12—34,74	Крокоит	2,3	221,93
Алтаит	0,28—0,31	27,02—29,91	Гетчелит	2,22	214,21
Фробергит	0,34	32,81	Реальгар	2,29	220,96
Галенит	0,37—0,60	35,70—57,89	Сера	2,4	231,58
Халькопирит	0,42—0,60	40,52—57,89	Гринокит	2,4	231,58
Метациннабарит	0,55—0,70	53,07—67,54	Бромирит	2,5	241,22
Тиманит	0,2—0,6	19,30—57,89	Монтепонит	2,5	241,22
Ферроселит	0,5—0,95	48,24—91,66	Аурипигмент	2,53	244,12
Тетраэдрит	0,74	71,40	Штиллеит	2,5—2,8	241,22—270,17
Аргентит	0,9	86,84	Иодирит	2,8	270,17
Сильванит	1,0	96,49	Муассанит	3,0	289,47
Айкинит	1,03	99,38	Рутил	3,0—3,2	289,47—308,77
Мышьяк	1,14	110,00	Брукит	3,2	308,77
Акантит	1,16	111,93	Цинкит	3,2	308,77
Пирит	0,9—1,25	86,84—120,61	Бисмит	3,2	308,77
Марказит	1,2	115,79	Силленит	3,2	308,77
Молибденит	1,2	115,79	Торианит	3,5	337,71
Берцелиафит	1,2	115,79	Вюрцит	3,6	347,36
Бурнонит	1,2	115,79	Сфалерит	3,58—3,90	345,43—376,31
Теннантит	1,24	119,65	Сенармонит	4,2	405,26
Халькозин	1,28	123,63	Касситерит	3,9—4,3	376,31—414,91
Висмутин	1,2—1,4	115,79—135,09	Церрусит	4,4	424,56
Герценбергит	1,08—1,3	104,21—125,44	Бромеллит	5,2	501,75
Уранинит	1,3	125,44	Алмаз	5,3—5,6	511,40—540,34
Цинкениит	1,38	133,15	Галит	8,0	771,92
Тенорит	1,4	135,09	Корунд	8,0	771,92
Тунгстениит	1,5	144,73	Кварц	8,2	791,22
Куприт	1,5—2,0	144,73—192,98			
Антимонит	1,55—1,7	149,56—164,03			
Левингстонит	1,6	154,38			

Примечание. Значения E_g приводятся по литературным данным.

Антимонит (*n*-тип) + галенит (*n*-тип)
 Антимонит (*n*-тип) + халькопирит (*n*-тип)

Антимонит (*p*-тип) + галенит (*n*-тип)
 Антимонит (*p*-тип) + халькопирит (*n*-тип)

Здесь речь идет только о равновесных соотношениях, устанавливающих в момент одновременной кристаллизации или перекристаллизации минералов, но не о равновесиях, возникающих на контакте двух ранее неравновесных фаз с образованием двойного электрического слоя и контактовой разности потенциалов.

В ряде случаев наличие или отсутствие электронных равновесий у ассоциирующихся рудных минералов можно установить, зная только число свободных электронов в кристаллической решетке каждого минерала n_e и их эффективные массы m_e^* , не вычисляя $\eta_{e, \text{мин}}$.

Как было показано ранее, электроны проводимости в полупроводниковых кристаллах, когда число их велико, так же как и в металлах, рассматриваются в виде идеального электронного газа, подчиняющегося статистике Ферми — Дирака. В этом случае концентрация электронов определяется выражением

$$n_e = N_c \cdot F_{0,5}(\mu_e^*),$$

где μ_e^* — приведенный химический потенциал, т. е. $\frac{\mu}{RT}$; N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, а $F_{0,5}$ — интеграл Ферми половинного индекса, значения которого обычно табулированы для разных μ_e^* . В условиях электронного равновесия минералов n -типа (например, минерала А и минерала Б с близкими значениями χ) $\mu_{e_A}^* = \mu_{e_B}^*$ и, следовательно,

$$F_{0,5}^A = F_{0,5}^B \text{ и } \frac{n_e}{N_c^A} = \frac{n_e}{N_c^B}, \text{ но если}$$

$N_c = 4\pi \left(\frac{2m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ (см. гл. 3), где все величины в правой части равенства за исключением m_e^* известны и одинаковы для каждого минерала, то

$$\frac{n_e^A}{(m_{e_A}^*)^{3/2}} = \frac{n_e^B}{(m_{e_B}^*)^{3/2}}.$$

Последнее равенство служит хорошим критерием равновесности рудных минералов с электронной проводимостью и с близкими значениями χ . Это хорошо видно на примере равновесных халькопирита и галенита из полиметаллических руд Южно-Кузнецкого месторождения, приведенных в табл. 16.

Равновесие между ассоциирующимися минералами в ряде случаев можно доказать, изучая только термо-эдс этих минералов в обычных полированных шлифах.

В случае вырожденных полупроводниковых кристаллов n -типа, а к ним относится значительная часть рудных минералов, критерием равновесности будет равенство их термоэлектрических потенциалов,

т. е. дифференциальной термо-эдс α , так как $\alpha = -\frac{\pi^2 k^2 T}{eE_F}$, где k — по-

стоянная Больцмана; e — заряд электрона и E_F — уровень Ферми. Если в условиях равновесия $E_{F_1} = E_{F_2} = \dots = E_{F_n}$, то

$$\frac{\pi^2 k^2 T_1}{e \alpha_1} = \frac{\pi^2 k^2 T_2}{e \alpha_2} = \dots = \frac{\pi^2 k^2 T_n}{e \alpha_n}$$

и, следовательно, при $T_1 = T_2 = \dots = T_n$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n$.

Если минералы, находящиеся в равновесии, относятся к невырожденным полупроводникам и имеют близкие величины χ , то основное уравнение, связывающее дифференциальную термо-эдс с потенциалом μ_e^* , имеет вид

$$\alpha = \frac{k}{e} (A - \mu_e^*),$$

где коэффициент A определяется механизмом рассеяния свободных электронов в кристалле и принимает значения от 2 до 4. Для условий равновесия двух минеральных фаз в этом случае будет справедливо

$$\alpha_1 = \alpha_2 + \frac{k}{e} (A_1 - A_2).$$

Коэффициенты A_1 и A_2 в настоящее время мы определить не можем, так как не знаем конкретного механизма рассеяния свободных носителей тока для каждого минерала, однако если допустить, что для одной минеральной фазы он равен 2 (рассеяние на фононах), а для другой 4 (рассеяние на ионах), то в этом случае разность $A_1 - A_2$ будет максимальной и равна 2, хотя у природных минералов она, несомненно, будет меньше, поскольку механизм рассеяния электронов у них смешанный и, по-видимому, сходный. При подстановке числовых значений k и e второе слагаемое в правой части последнего равенства будет равно 172 мкВ/°С. Если экспериментально определенные величины α_1 и α_2 будут отличаться более чем на указанную величину, то равновесие между минералами отсутствует. В том случае, когда значения термо-эдс менее указанной величины, равновесие возможно, хотя и не обязательно. Более определенный вывод в этом случае можно сделать, если тем или иным способом определить механизм рассеяния электронов в каждом минерале.

Если ассоциирующие рудные минералы имеют дырочную проводимость, то для решения вопроса о наличии или отсутствии электронного равновесия между ними помимо указанных выше констант необходимо еще знание параметра E_g каждого минерала.

ЭЛЕКТРОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ, УСТАНОВЛИВАЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА НА ГРАНИЦАХ КОНТАКТИРУЮЩИХ ИЗНАЧАЛЬНО НЕРАВНОВЕСНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ $\eta_{e_1} \neq \eta_{e_2} \neq \dots \neq \eta_{e_n}$ И $\bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \dots = \bar{\mu}_{e_n}$

Электронные равновесия в ассоциациях минералов устанавливаются не только в момент их образования, но и после. В последнем случае можно также говорить о двух способах их установления.

Равновесие может устанавливаться в результате интенсивного бластеза и метасоматоза, когда изменяются состав и свойства ранее неравновесных минералов и выравниваются во всем объеме их электрохимические потенциалы $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Кроме того, можно говорить о равновесии, которое возникает в результате электронного обмена на границах контактирующих изначально неравновесных минеральных фаз с образованием двойного электрического слоя и контактовой разности потенциалов, уравнивающей электрохимические потенциалы контактирующих минералов. Энергетические зоны последних при установлении равновесия в зоне контакта заметно искривляются. Такое равновесие не сказывается существенно на свойствах и величине $\eta_{e_{\text{мин}}}$ в основном объеме минерала, что связано с запирающим действием двойного электрического слоя.

В первом разделе настоящей главы речь шла об электронных равновесиях, устанавливающихся в момент их одновременной кристаллизации или бластеза, когда

$$\eta_{e_{\text{мин}1}} = \eta_{e_{\text{мин}2}} = \dots \eta_{e_{\text{мин}i}} \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \dots \bar{\mu}_{e_i}$$

Ассоциирующие минералы в основном объеме могут быть и неравновесными по отношению друг к другу. Отсутствие равновесия нередко фиксируется даже в пределах одного зерна минерала, когда последний представлен зональными кристаллами и когда одна его зона является неравновесной по отношению к другой. Примером этого могут служить зональные вкрапления плагиоклаза в кайнотипных эффузивах, когда центральные части их кристаллов имеют состав, резко отличный от состава внешних зон. Подобная картина нередко наблюдается и в других минералах, в том числе и в рудных, например в пирите, где центр кристалла может отвечать p -типу, а край — n -типу или наоборот.

Если в породе или руде присутствуют минералы, возникшие в разное время и в разных физико-химических условиях, т. е. относящиеся к разным генерациям, то величины их реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ будут заметно отличаться друг от друга. Покажем это на примере более раннего актинолита и поздней сине-зеленой роговой обманки в амфиболите, образовавшемся за счет уралитизированного габбро в районе Северной Кузнечихи на Среднем Урале. Актинолит здесь образовался в более раннюю стадию зеленокаменного изменения пород и является реликтовым минералом. Местами он сохраняется в центральных частях кристаллов амфибола, а по краям их развивается сине-зеленая роговая обманка в виде своеобразных кайм. Роговая обманка формировалась в более поздний этап прогрессивного метаморфизма, который накладывался в этой части Урала на породы, претерпевшие ранее зеленокаменное перерождение. В табл. 24 приведены химические анализы раннего актинолита (уралита), поздней сине-зеленой роговой обманки и рассчитанные значения потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Полученные величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$ этих минералов неодинаковы и характеризуют разные условия минералообразования.

Таблица 24
 Расчет потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ актинолита и роговой обманки из амфиболита
 (район Северной Кузнецких, Средний Урал)

Оксиды	Актинолит ($\eta_{e_{\text{мин}}} = 4,86$ эВ)			Роговая обманка ($\eta_{e_{\text{мин}}} = 5$ эВ)		
	массовая доля, %	молеку- лярные количества	молекулярные количества $\times \eta_{e_{\text{оксиды}}}$	массовая доля, %	молеку- лярные количества	молекулярные количества $\times \eta_{e_{\text{оксиды}}}$
SiO ₂	55,59	925	5217,75	43,35	721	4069,23
TiO ₂	0,10	1	5,38	0,64	8	43,04
Al ₂ O ₃	1,77	18	87,48	15,15	148	719,28
Fe ₂ O ₃	1,51	9	46,35	5,96	38	192,7
FeO	3,01	42	207,06	13,81	192	956,99
MnO	0,30	4	18,44	0,24	3	13,83
MgO	22,30	553	2226,99	6,56	164	657,64
CaO	11,95	213	764,67	9,17	164	588,76
Na ₂ O	0,51	8	22,64	2,41	39	110,37
K ₂ O	0,10	1	2,64	0,42	4	10,56
H ₂ O ⁺	2,46	139	736,70	2,17	122	646,60
Сумма	99,60	1913	9297,18	99,98	1603	8015,00

Были рассчитаны значения $\eta_{e_{\text{мин}}}$ для разных зон зонального плагиоклаза из порфиroidного оливинового габбро-диабазы (бассейн р. Нижняя Тунгуска, район р. Северная). Они составляют для краевой зоны 5,12 эВ ($Ab_{75}An_{25}$) и для центральной 4,97 эВ ($Ab_{20}An_{80}$). Здесь потенциалы разных зон одного кристалла неодинаковы.

Из геологической литературы известны случаи, когда различные зоны одного зерна или кристалла обладали разным типом проводимости, т. е. относились к *p*- или *n*-типу (К. Хаясе, Р. Оцука, Т. Сузуки, В. И. Красников и др.). Это указывает на то, что минералы в пределах каждой из этих зон имеют неодинаковые величины потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$ и эти зоны в их объемах неравновесны по отношению друг к другу. На первый взгляд кажется невероятным, что электропроводящий кристалл может иметь в разных его участках варьирующие значения потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Однако это явление вполне объяснимо, если учесть, что в таких случаях на стыках зон с различными свойствами возникает запирающий двойной электрический слой толщиной в несколько микро- и даже нанометров, который может замораживать первичные свойства отдельных зон кристаллов в течение весьма длительного геологического времени. Образование такого слоя обусловлено процессами диффузии свободных носителей тока из одной электронейтральной зоны кристалла в другую, направленными на выравнивание концентраций дырок и электронов по обе стороны от границы раздела зон *n*- и *p*-типа. Если бы электроны и дырки были незаряженными, то такая диффузия привела бы в конечном итоге к полной гомогенизации свойств кристалла во всем его объеме, однако электрон, переходя из зоны *n*- в зону *p*-типа, оставляет в зоне *n* положительный заряд, а дырка после перехода оставляет на своем месте в зоне *p*-типа избыточный отрицательный заряд. В результате этого на границе

раздела двух зон кристалла возникает двойной электрический слой, состоящий из положительных зарядов в зоне n и отрицательных в зоне p -типа. Электростатическое поле двойного слоя действует таким образом, чтобы препятствовать дальнейшему переходу электронов и дырок в соответствующие зоны кристалла. В конечном итоге по обе стороны от границы зон на некотором расстоянии устанавливается равновесие. Электрохимические потенциалы выравниваются, и дальнейшая диффузия прекращается.

Если в контакте будут находиться два минерала с разными потенциалами $\eta_{e_{\text{min}}}$, то также начнется переход электронов и дырок из одного минерала в другой, что приведет к образованию в каждом из них избыточных разноименных зарядов и контактной разности потенциалов V_k , которая равна разности реальных потенциалов или $V_k = \eta_{e_1} - \eta_{e_2}$. Если контактирующие минералы относятся к n - и p -типам с близкими значениями χ , то свободные электроны будут стремиться перейти из минерала (зоны) n -типа в минерал p -типа ($n_{n \rightarrow p}$), а положительно заряженные дырки будут диффундировать в обратном направлении ($\bar{p}_{p \rightarrow n}$). Такие взаимные и встречные переходы носителей разного знака приводят к выравниванию уровней Ферми у контактирующих минералов, что обеспечивается искривлением, а иногда и разрывом энергетических зон в приконтактной области и образованием V_k . Разрывы наблюдаются в случае так называемых гетеропереходов, когда контактируют неодинаковые по химической природе минералы. Разрыв в зоне проводимости определяется разностью параметра χ , а разрыв в валентной зоне зависит от разности величин E_g . При выравнивании уровней Ферми наступает контактное электронное равновесие.

Электронно-дырочный обмен приводит к образованию избыточных зарядов соответствующего знака в каждом из контактирующих минералов. С точки зрения работы, производимой за счет энергии теплового движения ΔA , наиболее выгодным является равномерное распространение заряженных частиц по всему объему минерала:

$$\Delta A = RT \ln \frac{C_{z_1}}{C_{z_2}}, \text{ где } C_{z_1} \text{ и } C_{z_2} \text{ — концентрации электронов в двух}$$

произвольно выбранных областях данного минерала. Работа будет производиться до тех пор, пока C_{z_1} и C_{z_2} не станут равны. В этом случае $\Delta A = RT \ln 1 = 0$.

С точки зрения электростатических сил притяжения самым выгодным является максимальное сближение разноименных зарядов и образование вблизи границы раздела минеральных фаз плоского конденсатора.

Одновременное воздействие двух противоположных тенденций приводит к неравномерному распределению избыточных зарядов, концентрация которых будет уменьшаться по мере удаления от контакта, и поэтому принято говорить об эффективной толщине слоя пространственного заряда в каждом из соприкасающихся минералов или в соприкасающихся разных зонах одного кристалла.

Эффективную толщину слоя пространственного заряда вычисляют обычно по формуле [28]

$$d_{\text{эфф}} = 2 [V_k \epsilon \cdot \epsilon_0 / q \cdot N]^{1/2},$$

где V_k — скачок потенциала в окрестности двойного слоя; ϵ — безразмерная диэлектрическая проницаемость, определяющая диэлектрическую проницаемость зоны; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$; q — заряд электрона; N — концентрация носителей заряда. Количественные оценки, произведенные по приведенной формуле, показывают, что при очень большой концентрации носителей заряда (минералы с металлической проводимостью) толщина слоя пространственного заряда исчисляется нанометрами. При умеренной концентрации носителей (большая часть полупроводниковых минералов, разбавленные электролиты, контактирующие с минералами) $d_{\text{эфф}}$ много больше и варьирует в пределах 0,1 — 10 мкм. Так, например, по данным П. Т. Шуя [28], величина V_k у галенита и пирита, находящихся в контакте друг с другом, составляет у PbS 0,4 В, а у FeS₂ 0,9 В. Статистическая диэлектрическая проницаемость у галенита равна 175, а у пирита — 50. Концентрация носителей в обоих минералах колеблется в пределах $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На основе этих данных толщина двойного электрического слоя составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ см, или 0,1 — 1 мкм. Напряженность электрического слоя внутри двойного слоя равна $10^4 - 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Это очень большая величина. Именно поэтому образующийся на контакте двух разных и изначально неравновесных зон в одном кристалле двойной электрический слой является «запорным» и препятствует дальнейшей диффузии заряженных частиц из одной зоны в другую. Благодаря наличию двойных электрических слоев в рудах или породах, имеющих возраст много миллионов лет, нередко встречаются кристаллы, прекрасно сохранившие первичную зональность роста, когда одна зона отличается от другой по физическим и физико-химическим свойствам. Метаморфизм не всегда может уничтожить эту зональность.

Если в соприкосновение приходят минералы и электролит, то на их границе также возникает двойной электрический слой. Его мощность и напряженность будут зависеть от разности $\eta_{\text{емин}}$ и $\eta_{\text{ераст}}$. Однако, несмотря на сходство с границей раздела двух твердых фаз, здесь имеются и значительные различия, которые сводятся к тому, что по одну сторону от границы раздела образующийся объемный заряд обусловлен электронами или дырками, а по другую — ионами. Возникающее на границе раздела электрическое поле двойного слоя определяет в электролите положение и ориентацию дипольных молекул воды и находящихся среди них ионов. Ионы, расположенные вблизи границы раздела, экранируют остальную часть раствора от заряженной твердой части. Не углубляясь далее в эту область, можно лишь отметить, что наличие двойного электрического слоя на границе минерал-электролит, мощность и напряженность этого слоя могут оказывать значительное влияние на растворимость минералов, на явления физической и химической адсорбции, происходящей на

поверхности минералов, а отсюда и на их флотационные свойства и на протекание многих других геохимических процессов.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В гл. 3 уже указывалось, что если в проводящем кристалле возникает градиент температур, то он вызовет диффузию свободных носителей тока из горячей зоны, где их энергия, подвижность и концентрация более высокие, в холодную. Это приводит к образованию объемных зарядов противоположного знака в горячей и холодной областях кристалла, а также к возникновению внутреннего электрического поля, приводящего к созданию встречных потоков заряженных частиц противоположного знака. По мере роста этого поля движение свободных носителей постепенно замедляется, что приводит в конечном итоге к выравниванию встречных потоков заряженных частиц и равновесию с образованием термо-эдс, сохраняющей свою величину при стабильном градиенте температур. Если термоэлектрическую цепь замкнуть, то в ней появится электрический ток, определяемый законом Ома.

Явление термоэлектричества впервые было открыто в 1821 г. Зеебеком. Изучать термоэлектрические свойства природных и искусственных кристаллов начали еще в середине прошлого века. С. Н. Голосов в 1939 г. впервые обратил внимание на возможность использования термоэлектрического эффекта для диагностики минералов, а Ф. Г. Смит в 1947 г. указал на то, что пириты из разных месторождений обладают различной электропроводностью, и предложил по термоэлектрическим свойствам пиритов судить о температуре их образования. В основе его метода лежали следующие допущения: 1) высокотемпературные кристаллы содержат меньше структурных дефектов, 2) с увеличением степени дефектности кристалла уменьшается его электропроводность. Однако эти допущения с точки зрения современных представлений ошибочны. Результаты определения температур образования пиритов, полученные по этой методике, были очень противоречивыми, и этот метод себя не оправдал. Несмотря на это, термоэлектрические свойства рудных минералов широко использовались и используются при решении многих геологических и минералогических задач. Г. А. Горбатов в 1957—1961 гг. впервые установил существенные различия термоэлектрических свойств у галенитов разного генезиса. Некоторые исследователи отмечали изменение как знака, так и величины термо-эдс природных пиритов в пределах одного зерна или кристалла.

В настоящее время в СССР термоэлектрические свойства рудных минералов используются многими исследователями для выявления типоморфизма минеральных фаз, выделения разновозрастных генераций и равновесных минеральных ассоциаций, для обнаружения зональности рудных тел и определения глубины их эрозионного среза,

а также для решения ряда других задач. Использование дифференциальной термо-эдс минералов весьма удобно, так как она имеет не только цифровое значение, но и знак, указывающий на характер проводимости.

Особо следует остановиться на термо-эдс горных пород, силикатов и других широкозонных минералов-диэлектриков, поскольку в геологической литературе о ней сказано очень мало. Последние годы автор в лаборатории кафедры петрографии геологического факультета МГУ изучал термоэлектрические свойства породообразующих минералов и горных пород в широком интервале температур, вплоть до температуры плавления кристаллического вещества [21]. Методика исследования описана в гл. 4. Результаты изучения показали, что при высокой температуре (выше 300—400° С) магматические метаморфические и многие осадочные горные породы, а также силикаты ведут себя не как диэлектрики, а как полупроводники и при наличии температурного градиента в образце возникают термо-эдс. У всех исследованных образцов горных пород, а также силикатов при температурах выше 400° С фиксировалась положительная термо-эдс, которая незадолго перед плавлением образца становилась отрицательной, что, возможно, связано с переходом к собственной проводимости. Значения дифференциальной термо-эдс изменялись у различных пород от нескольких десятков до 700 мкВ/°С, хотя при разных температурах величина эта не была всегда постоянной. Инверсия знака у одних (граниты и другие кварц-полевошпатовые породы) наступала около 700—800° С, а у других (основные магматические породы)—около 1000—1160° С. В интервале температур 300—400° С у некоторых осадочных (аргиллиты, алевролиты и др.) и метаморфических пород с гидроксилсодержащими минералами термо-эдс имела отрицательный знак, а выше 400° С она становилась положительной до достижения температуры плавления пород. Ниже 300° С зафиксировать термо-эдс в образцах не удалось. При температурах 1000—1250° С, когда силикатные породы переходили в расплавленное состояние при наличии градиента температур $\Delta t \approx 50^\circ \text{C}$, создаваемого в специальной градиентной печи, в образовавшемся силикатном расплаве также фиксировалось термо-электричество. Дифференциальная термо-эдс здесь варьировала от 200 до 500 мкВ/°С.

Поскольку в земной коре на больших глубинах (15 км и более) породы нагреты до относительно высоких температур, то можно полагать, что в этих условиях они обладают полупроводниковыми свойствами. Земная кора по вертикали характеризуется значительным градиентом температуры, который особенно возрастает в областях активной магматической деятельности. Из этого следует, что на больших глубинах в условиях высоких температур в горных породах могут возникать термоэлектрические поля. Возможно, последние позволяют объяснить механизм фильтрации восходящих метаморфизирующих растворов в земной коре на больших глубинах, хотя ни одна из существующих концепций не решает эту проблему удовлетворительно.

Известно, что процессы метаморфизма горных пород проявляются на сравнительно больших территориях, при этом нередко наблюдаются относительно однообразные типы преобразований громадных толщ пород: региональная пропилизитизация, зеленокаменное изменение, гранитизация и т. п. Такие изменения часто испытывают породы, обладающие весьма малой проницаемостью (10^{-9} — 10^{-10} мкм²), — базальты, диабазы и многие другие магматические, метаморфические и осадочные образования. Для весьма равномерной площадной пропилизитизации или зеленокаменного перерождения огромных малопроницаемых (например, вулканических) толщ необходимо, чтобы сквозь тончайшее межзерновое и поровое пространство этих пород прошли значительные количества водных растворов или водяного пара, которые вызвали бы явления равномерной гидратации породообразующих темноцветных минералов во всем объеме пород. Следовательно, метаморфизирующие растворы двигались не по зонам тектонических трещин, разрывов, которые на больших глубинах вообще не могут играть той роли, какую они играют в более высоких частях земной коры, а просачивались сквозь межзерновое пространство при ничтожной, почти нулевой пористости. На больших глубинах вследствие громадной литостатической нагрузки происходит значительное уплотнение пород, закрытие пор и трещин.

Большинство петрологов считает, что фильтрующиеся восходящие растворы и флюиды, вызывающие региональные изменения пород, имеют глубинное происхождение. О причинах их движения сквозь многокилометровые малопроницаемые толщи пород нет единого мнения. Большинство геологов считает, что восходящее движение растворов обусловлено наличием градиента давления, возникающего за счет нагрузки вышележащих толщ, создающей «выжимающее» давление, или за счет разности давления газа во флюидно-водном растворе, которое меняется по вертикали и является своеобразной силой, толкающей впереди себя столб конденсированной жидкости. За последнее время много внимания стали уделять термоосмосу. В зоне повышенных температур возникает дополнительное давление внутри раствора, обладающего градиентом температуры в разных точках пространства по вертикали. Это избыточное давление, по мнению ряда исследователей, и является причиной движения восходящих растворов в земной коре. Однако любой из механизмов восходящей циркуляции растворов, связанный с градиентом давления, сможет работать лишь в том случае, когда растворы находятся в зоне повышенной проницаемости (зоны разломов, трещиноватости, дробления пород и т. п.) или когда поры в породах будут сравнительно крупными. Такая обстановка может создаваться в земной коре на сравнительно небольших глубинах. До глубин 10—15 км градиенту давления еще можно отводить определенную роль из-за теплового разуплотнения пород, связанного с анизотропией термического расширения минералов, однако на глубинах в 20—30 км при почти закрытых порах он не может быть причиной восходящей фильтрации флюидов и растворов,

так как движущийся поток их вызовет появление электрического потенциала течения, который будет препятствовать дальнейшему продвижению флюидно-водного раствора. Потенциал течения возникает потому, что на границе твердой силикатной породы и водного раствора возникает двойной электрический слой, движение жидкости в тонкопористом пространстве увлекает ионы диффузной (подвижной) части двойного слоя и приводит к накоплению противоположных зарядов, отстоящих друг от друга на некотором расстоянии по направлению движения раствора. Это вызовет появление разности потенциалов, которая при определенном значении будет препятствовать дальнейшему продвижению раствора.

Результаты экспериментов по изучению термоэлектрических свойств горных пород и породообразующих минералов позволяют предполагать другой — термоэлектроосмотический механизм восходящей фильтрации флюидов и растворов в глубоких частях земной коры. Учитывая дырочный характер проводимости минералов горных пород и вследствие этого накопление отрицательного заряда в горячей зоне, можно допустить, что на глубине создается катодная, а в более верхних и менее нагретых частях земной коры — анодная зона. В горячей катодной зоне флюидно-водный раствор в прилегающей к породе части двойного электрического слоя будет заряжаться отрицательно, и в условиях термоэлектрического поля при ультратонкой пористости раствор по законам электроосмоса будет двигаться вверх по направлению к анодной, менее нагретой зоне. Чем меньше поры пород, тем легче осуществляется это движение. Заряженные частицы флюидно-водного раствора, являющиеся частью двойного электрического слоя, устремляются вверх под действием электрического поля и увлекают за собой остальной объем межзернового и межпорового раствора. Механизм восходящей фильтрации флюидов подобно мощному насосу передвигает вверх от нагретой зоны в более холодную колонны флюидно-водного раствора.

При действии такого механизма растворы должны не только устремляться вверх, но и менять при этом по вертикали свои свойства. В катодной горячей зоне на глубине растворы должны обладать большой восстановительной способностью и, очевидно, основными свойствами, так как концентрация отрицательно заряженных частиц здесь будет относительно высокой, а в более верхней анодной зоне растворы приобретут кислотный характер, что в целом соответствует представлениям Д. С. Коржинского об опережающей волне кислотных компонентов при инфильтрационном движении метаморфизирующих растворов.

Поднимающиеся по межзерновым и поровым пространствам флюидно-водные растворы, несомненно, взаимодействовали с вмещающими их породами и в виду меняющихся свойств и состава по вертикали могли приводить к созданию вертикальной метаморфической зональности.

Если восходящие растворы попадут в толщи значительно охлажденных пород, где указанный механизм фильтрации работать не сможет, то в этих случаях на определенных глубинах могут создаваться зоны своеобразного «подпружинивания». В этих зонах породы должны обладать несколько иными физическими свойствами. По-видимому, таким путем могут возникать в земной коре своеобразные волноводы, т. е. зоны пород с аномальной скоростью распространения упругих волн. Подобные зоны фиксируются во многих районах земного шара на глубине от 10 до 20 км. О природе таких волноводов в настоящее время нет единой и установившейся точки зрения. По мнению некоторых исследователей (Л. Н. Еланский и др.) эти волноводы приурочены к сильно водонасыщенным горным породам.

Еслидвигающиеся к поверхности Земли растворы войдут в не очень сильно нагретые породы, но содержащие в межзерновых или поровых пространствах ранее захороненную «горную влагу» или воду, освобожденную при дегидратации гидроксилсодержащих минералов, и обладающие отрицательной термо-эдс, то такие растворы смогут продвигаться и далее вверх. Однако в этих случаях при наличии температурного градиента вверх будет находиться катодная зона, а внизу — анодная, и растворы вновь испытают инверсию кислотно-основных свойств, т. е. постепенно снова станут основными. В верхних частях земной коры, где литостатическая нагрузка значительно меньше, движение восходящих растворов может одновременно происходить и за счет только градиента давления по крупным порам, зонам разломов, повышенной трещиноватости и т. п.

С рассматриваемых позиций можно объяснить отсутствие явлений региональной пропилитизации в вулканических породах четвертичного возраста. Известно, что во многих районах молодого вулканизма лавовые образования сохраняют обычно свежий кайнотипный облик и вулканическое стекло, а наблюдаемые в них изменения связаны с околотрещинным метаморфизмом. Площадные преобразования вулканических пород выявлены лишь в более древних, подстилающих толщах. Такая картина наблюдается даже там, где происходили подводные излияния лав. Взаимодействие с морской водой не приводит к площадной пропилитизации вулканогенных толщ. Со дна океана неоднократно доставались образцы вулканических пород, сохранивших вулканическое стекло. Площадная пропилитизация или зеленокаменное перерождение происходят, вероятно, лишь тогда, когда вулканические породы будут захоронены и испытают на глубине вторичный нагрев до соответствующих температур.

Электроосмотическую фильтрацию водных растворов в настоящее время вызывают искусственно и широко используют в инженерной геологии при осушении и закреплении грунтов, строительстве аэродромов и других объектов.

ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД ПО ВЕЛИЧИНАМ РЕАЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ $\eta_{e_{\text{мин}}}$

Режим кислотности-основности минерализующей среды в значительной степени обуславливает характер и направленность многих процессов рудо- и петрогенеза. Судить об этом режиме мы можем путем решения обратной задачи: изучения кислотных-основных свойств ассоциирующихся минералов, порожденных этой средой.

При подходе к решению этой проблемы сразу возникает вопрос: каким параметром определять кислотно-основные свойства минералов и горных пород и что вообще понимать под твердой кислотой и твердым основанием?

К концу XIX и началу XX в. существовало несколько теорий кислот и оснований. Одни исследователи связывали кислотно-основные свойства соединений с их составом, а другие обращали внимание главным образом на особенности электронной структуры веществ. Представления о том, что водород способен замещаться на металл, привели к созданию водородной протолитической теории кислот, которая связана, прежде всего, с именами выдающегося физико-химика И. Бренстеда, а также Т. Лоури.

В теории Бренстеда—Лоури кислотные свойства веществ связываются лишь с протоном, вернее, со способностью вещества отдавать протон. Кислота, по И. Бренстеду и Т. Лоури,— это вещество, легко отщепляющее протон (донор протонов), а основание— вещество, присоединяющее протон (акцептор протонов). Протолитическая теория «разрешает» выступать в роли кислот и оснований не только нейтральным соединениям и молекулам, но и ионам. Могут существовать катионные и анионные кислоты (H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, HSO_4^- , H_2PO_4^- , а также основания (CN^- , HCOO^- , NO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- и др.).

К числу недостатков протолитической теории относится ее нераспространение на вещества, которые проявляют кислотные или основные свойства без отдачи или присоединения протона, она не объясняет кислотно-основные взаимодействия в апротонных растворителях. Так, например, четыреххлористое олово SnCl_4 никак не подходит под определение кислоты по Бренстеду—Лоури, хотя по свойствам оно соответствует кислоте. Это вещество представляет собой бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе, выделяющую пары с едким кислым запахом. При попадании этой жидкости в воду происходит бурная реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием. Образовавшийся при этом раствор имеет сильноокислую реакцию и окрашивает лакмус в красный цвет. Со щелочами SnCl_4 реагирует почти взрывоопасно, и продукт взаимодействия представляет собой кристаллическое солеобразное вещество, хорошо растворяющееся в воде. С

сильными кислотами SnCl_4 не реагирует, но слабые кислоты из солей вытесняет. По всем признакам SnCl_4 —сильная кислота, но это вещество не содержит водород, который мог бы отщепляться.

К началу 20-х годов нашего столетия стали возникать другие теории кислот и оснований, авторы которых решительно отказывались признавать за протоном какую-либо исключительность и считали, что к классу кислотно-основных взаимодействий может быть отнесен широкий круг реакций, не связанных с отщеплением протона от кислоты и присоединением его к основанию. Среди этих теорий наиболее популярной оказалась электронная теория кислот и оснований, разработанная в 1923 г. Дж. Льюисом. Этот автор считал, что кислотность и основность веществ не зависит от содержания в них определенного элемента (водорода, кислорода) или от растворителя, а зависит от особенностей строения электронных оболочек атомов, слагающих вещество. По мнению Дж. Льюиса, кислота—это вещество, которое может использовать свободную пару электронов другого атома или молекулы для образования устойчивой электронной группировки одного из своих атомов, а основание—это вещество, обладающее свободной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки постороннего атома. Обычно такой группировкой является октет электронов. Таким образом, кислота—это электрофильное вещество, акцептор электронов, а основание—электродонотное вещество, донор этих заряженных частиц.

Электронная теория убедительно поясняет, почему все ангидриды являются кислотами и охотно соединяются с водой.

Кислоты Льюиса часто обозначают как *L*-кислоты, в отличие от водородных *H*-кислот, хотя сама электронная теория Льюиса не делает никакого различия между *L*- и *H*-кислотами. Последние здесь выступают как частный случай *L*-кислот, поскольку протон испытывает дефицит электронов.

Однако и теория Льюиса, несмотря на ее большую универсальность, не лишена недостатков. Так, она практически почти не объясняет амфотерности химических соединений. Кроме того, если взять, например, опять SnCl_4 , о котором уже шла речь, с его

Cl
|
Cl

электронной формулой $\text{Cl}:\ddot{\text{Sn}}:\text{Cl}$, то, как видно из последней, централь-

Cl
|
Cl

ный атом Sn окружен устойчивым октетом электронов и, следовательно, вещество SnCl_4 не должно бы проявлять свойства кислоты, а оно проявляет.

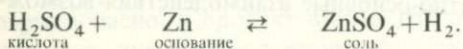
Принято считать, что кислотные или основные свойства твердого вещества проявляются только через растворитель. По теории электролитической диссоциации последний действительно играет определяющую роль в проявлении растворенным веществом кислотных или основных свойств. Однако кислотно-основные взаимодействия возможны и без растворителя.

В начале нашего века крупнейший швейцарский химик — лауреат Нобелевской премии Альфред Вернер создал теорию ангидрохлосот ангидрооснований, рассматривающую случаи кислотно-основных взаимодействий, протекающих без растворителя. К таким взаимодействиям может быть сведено множество химических реакций (например, $\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$, где SO_3 — ангидрохлосота, Na_2O — основание, а Na_2SO_4 — соль. Согласно теории А. Вернера, ангидрохлосота в результате реакции составляет основу аниона, а ангидрооснование образует катион продукта реакции, что можно видеть из следующих примеров:

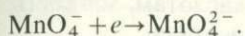
Ангидрохлосота	Ангидрооснование	Соль
SO_3	Na_2O	Na_2SO_4
As_2O_5	K_2O	K_3AsO_4
P_2S_5	K_2S	K_3PS_4
SnCl_4	KCl	K_2SnCl_6
$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$	KNO_2	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$

Теория Вернера показывает, что совсем не обязательно связывать понятие «кислота» и «основание» с ионами H^+ и OH^+ и сводить кислотно-основные взаимодействия лишь к реакциям в растворах. Эта теория была далее развита в трудах А. Ганча, соотечественника А. Вернера. А. Ганч создал химическую теорию кислотно-основных взаимодействий. Замечательной чертой этой теории является представление об амфотерности как об общем свойстве веществ. Кислотно-основные свойства вещества, по мнению А. Ганча, зависят от партнера. Так, например, H_2O — основание по отношению к H_2SO_4 , но кислота по отношению к пиридину $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Уксусная кислота по отношению к более сильным кислотам, например азотной, является основанием, а азотная кислота по отношению к хлорной является также основанием. Таким образом, само понятие «кислота» или «основание» в определенной мере условно.

Советский химик акад. М. И. Усанович в 1939 г. создал наиболее универсальную теорию кислот и оснований. В его понимании кислоты — это вещества, способные легко отдавать катионы и присоединять анионы или электроны, а основания — вещества, легко отдающие анионы или электроны и присоединяющие катионы. Теория Усановича включает переход электрона, так же как и переход протона, в кислотно-основные взаимодействия. Здесь частица с единичным положительным зарядом (протон) не имеет каких-либо преимуществ перед частицей с единичным отрицательным зарядом. Права протона и электрона уравниваются. Окислительно-восстановительные процессы или реакции с переносом электронов в обобщенной теории Усановича рассматриваются как частный случай кислотно-основных взаимодействий. Противопоставление кислотно-основных взаимодействий и окислительно-восстановительных реакций с позиций теории Усановича неправомерно. Примером может служить реакция нейтрализации серной кислоты металлическим цинком с образованием соли:



В реакции $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ ион MnO_4^- должен рассматриваться как кислота потому, что его переход в ион MnO_4^{2-} свелся к присоединению электрона:



Теории Вернера, Бренстеда — Лоури, Льюиса могут рассматриваться как частные случаи обобщений теории Усановича. Так, например, по теории Вернера в реакции $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SnCl}_6$ четыреххлористое олово — кислота, хлористый калий — основание. По М. И. Усановичу, SnCl_4 , присоединяя анионы Cl^- ($\text{SnCl}_4 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-}$), также является кислотой, а KCl , отдавая анион, служит основанием.

Любая кислота по Бренстеду — Лоури будет кислотой и по Усановичу. Это же касается и основания.

По Дж. Льюису, основание, обладая свободной парой электронов, отдает ее кислоте, но и по теории Усановича оно характеризуется тем, что легко отдает электроны.

Может показаться, что теория Усановича является дальнейшим развитием теории Льюиса, однако это не так. Теория Усановича не прибегает к представлениям о строении электронных оболочек атомов вещества, а следит лишь за перемещением заряженных частиц от одного партнера к другому.

Понятием обобщенных кислот и оснований по М. И. Усановичу охватывают как нейтральные атомы, молекулы и кристаллы, так и ионы. Любой катион по теории Усановича должен рассматриваться как кислота. Если сопоставлять катионы с этих позиций, то можно говорить и о силе таких кислот. Так, например, в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ она будет уменьшаться по направлению от Li^+ к Cs^+ , на что влияет размер радиуса иона, от которого зависит напряженность электростатического поля, а следовательно, и способность к отдаче или приему электронов.

Несмотря на ряд преимуществ обобщенная теория Усановича, к сожалению, также имеет недостатки, к числу которых, прежде всего, следует отнести то, что она не дает количественных зависимостей и конкретного способа определения силы кислот и оснований.

Своеобразным развитием теории Усановича явилась концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенная в 1963 г. Р. Пирсоном. Простейшие основания были разделены Р. Пирсоном на два класса (жесткие и мягкие) по их сродству к протону H^+ или к H_3O^+ . К жестким основаниям были отнесены анионы, обладающие низкой поляризуемостью и трудно окисляющиеся (F^- , OH^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), или такие нейтральные молекулы как NH_3 , CH_3NH_2 и т. п. Донорные частицы с высокой поляризуемостью и легкой окисляемостью составляют группу мягких оснований: J^- , SCN^- , $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ и др.

К жестким кислотам Р. Пирсон отнес акцепторные вещества, атомы, катионы с высоким сродством к электрону и с низкой поляризуемостью — H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , CO_2 и др., к мягким — ионы и

вещества с высокой поляризуемостью. Обычно жесткость возрастает с увеличением степени окисления атомов, например $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ или $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, а также с уменьшением размера ионных радиусов $\text{Li}^+ > \text{Na} > \text{K}$. Для катионов, относящихся к мягким кислотам, мягкость возрастает, наоборот, с уменьшением степени окисления.

К жестким кислотам относятся обычно ионы, обладающие оболочками инертных газов, к мягким — ионы с внешними 18-электронными оболочками. К промежуточным кислотам относятся обычно ионы группы железа с незаполненными 3d-орбиталями.

Если последовательно использовать этот принцип, то можно придти к заключению, что наиболее жесткая кислота — это позитрон (e^+), а наиболее жесткое основание — электрон (e^-). Поэтому известная реакция аннигиляции, когда реагирует частица с античастицей с выделением кванта лучистой энергии, может рассматриваться как реакция нейтрализации.

Однако и теория Пирсона дает скорее качественную, чем количественную, характеристику силы кислот и оснований.

В 1968 г. Г. Клопман полумпирическим методом попытался количественно оценить степень мягкости (жесткости) кислот и оснований на примере ряда катионов и анионов в водном растворе. Однако эти расчеты не касаются количественной оценки суммарной кислотности-основности твердых кристаллических фаз.

Неоднократно делались попытки оценивать кислотно-основные свойства твердых тел, в частности силикатов, карбонатов, сульфатов и других соединений и минералов, по силе химической связи катионов с кислородом, свободной энергии Гиббса или теплоте их образования, а также по энергии смешения оксидов. Однако удовлетворительные результаты в таких случаях, как показали Л. Л. Перчук и В. В. Федькин в 1972 г., а позднее В. А. Жариков [7], получаются лишь в пределах подгрупп, отчасти рядов периодической системы элементов Д. И. Менделеева, если эти элементы образуют соли одной и той же кислоты. Возможно также сопоставление солей одних и тех же катионов разных кислот, но только в случае принадлежности анионов к одному ряду данной системы элементов. Для однотипных соединений металлов такие оценки во многих случаях будут справедливыми, но для разных классов соединений они непригодны. Если для сравнительной оценки кислотности-основности химических соединений использовать такие термодинамические параметры, как стандартные теплоты образования ΔH_{298} и свободные энергии образования ΔJ_{298} , то иногда даже и в пределах однотипного ряда соединений может не наблюдаться хорошей зависимости, что можно видеть на примере оксидов четырехвалентных элементов (табл. 25).

За последние 30 лет для количественной оценки кислотно-основных свойств твердых кристаллических веществ, в том числе и минералов, были использованы разные параметры и методы: электроотрицательность атомов, слагающих вещество (Р. Сандерсен, Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов); средние потенциалы ионизации атомов (Д. С. Коржин-

Значения некоторых энергетических параметров у оксидов четырехвалентных элементов

Оксиды	ΔH_{298}° кДж/моль	ΔJ_{298}° кДж/моль	$\eta_{\text{окси-}}^{\circ}$ да, эВ	Электроотрицательность по Полингу	$r_{\text{орб}}$	r^{4+}
SiO ₂	910,65	856,21	5,63	1,8	1,068	0,38
TiO ₂	940,98	888,68	5,38	1,5	1,447	0,60
SnO ₂	580,74	519,65	5,57	1,8	1,240	0,74
PbO ₂	276,65	218,99	5,35	1,9	1,215	0,84
ZrO ₂	1095,37	1037,63	4,97	1,4	1,593	0,77
HfO ₂	1113,28	1046,99	4,80	1,3	1,476	0,77
CO ₂	393,51	394,38	5,76	2,5	0,620	0,15

Примечание. $r_{\text{орб}}$ — орбитальный радиус электроположительных атомов, по Дж. Веберу и Д. Кромеру
 r^{4+} — радиус иона (Краткий справочник химика, М., Химия, 1964 г.).

ский); условные потенциалы ионизации минералов (В. А. Жариков); специальные силовые характеристики атомов (А. А. Годовиков) и др.

В 1973 г. А. А. Маракушев [10, 11] для оценки кислотно-основных свойств минералов и горных пород предложил использовать свободную энергию присоединения протона к сумме оксидов, входящих в минерал, или непосредственно к минералу с образованием положительно заряженных ионов воды и некоторых других продуктов реакции. Приращение свободной энергии $\Delta Z_T^{H_2O}$, рассчитанное на один протон, определяет сродство вещества к протону, что и является характеристикой его кислотно-основных свойств. Чем больше величина $\Delta Z_T^{H_2O}$, тем выше основность минерала, и, наоборот, уменьшение ее свидетельствует о росте кислотности вещества. Указанный способ оценки кислотно-основных свойств А. А. Маракушев предлагает использовать и для горных пород двумя путями. Один из них — суммирование величин $\Delta Z_T^{H_2O}$ для входящих в состав породы оксидов металлов. При этом предварительно рассчитывается пай каждого катиона в ΔZ с учетом валентности последнего. Другой путь — это определение суммы $\Delta Z_T^{H_2O}$ минералов, слагающих горную породу. Величина $\Delta Z_T^{H_2O}$ может быть рассчитана для разных температур, что, безусловно, является достоинством метода. При расчете величины общей основности минералов и горных пород количество связанной воды не учитывается.

В гетерогенном кислотно-основном катализе исследователи давно используют понятия «твердая кислота» и «твердое основание», при этом в качестве таковых нередко используют природные минералы. Многие из них, обладая определенными объемными свойствами, по-разному проявляют свою поверхностную адсорбционную способность, что представляет интерес для химической промышленности. При этом один и тот же минерал может быть использован и как твердое основание, и как твердая кислота, в зависимости от его типоморфных особенностей и дефектности, которая влияет на объемные и поверхностные свойства кристаллического вещества.

К. Танабе считает, что твердой кислотой может быть названо твердое тело, способное отдавать протон или принимать электроны, а

твердое основание является акцептором протонов или донором электронов. Как видим, эти определения близки к определениям М. И. Усановича.

Таким образом, по Дж. Льюису, М. И. Усановичу и К. Танабе, критерием кислотно-основных свойств кристаллических веществ, в том числе и минералов, может служить их способность отдавать или присоединять электроны.

Д. С. Коржинский в 1957 г. предложил для количественной оценки этой способности использовать средний потенциал ионизации, равный сумме средних потенциалов ионизации химических элементов, составляющих минерал, и отнесенный к одному элементу:

$$\bar{J}_m = \frac{\sum n_i \bar{J}_i}{\sum n_i}$$

В. А. Жариков [7], для того чтобы лучше оценить способность минералов присоединять или отдавать электроны, предложил пользоваться условным потенциалом ионизации (y), который равен сумме средних потенциалов ионизации катионов (J_k), умноженных на число катионов в минерале (n_k), сложенной с суммой средних значений сродства к электрону (E_a), умноженных на число анионов в минерале (n_a). При этом общая сумма отнесена к одному иону:

$$y = \frac{\sum n_k J_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a}$$

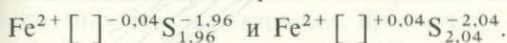
Чем выше значение « y », тем большей кислотностью обладает минерал.

К сожалению, ни один из указанных выше методов не учитывает реальной дефектности кристаллической структуры минералов, которая весьма существенно может сказываться на их кислотно-основных свойствах, на что прежде всего указывают данные по гетерогенному кислотно-основному катализу и по флотационному обогащению руд (И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, В. А. Чантурия и др.).

Автор для количественной оценки кислотно-основных свойств минералов и горных пород предложил использовать реальный потенциал $\eta_{e_{\text{мин}}}$ [22]. Величины этих потенциалов определяют работу выхода электрона из твердого тела и зависят как от состава, так и от дефектности кристаллического вещества. Чем больше $\eta_{e_{\text{мин}}}$, тем выше кислотность минерала, и, наоборот, с уменьшением $\eta_{e_{\text{мин}}}$ возрастает его основность.

По величине $\eta_{e_{\text{мин}}}$ можно все минералы переменного состава расположить в единый ряд кислотности-основности (см. табл. 6). Положение минералов относительно постоянного состава (кварц, пирит и т. д.) в этом ряду не всегда легко определить по их химизму, так как их кислотно-основные свойства непостоянны и в значительной степени определяются характером и степенью дефектности их кристаллической решетки и разным типом проводимости. Поскольку один и тот же минерал может относиться к n - или p -типу, то он может иметь и разные значения реального потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$, а следовательно, и обладать разной кислотностью-основностью.

Если мы имеем дело с нестехиометрическими кристаллами, то в пределах одного минерального вида характер, а иногда и степень отклонения от стехиометрии также являются показателем кислотно-основных свойств минерала, так как от его состава зависит тип проводимости и величина реального электрохимического потенциала. Например, пирит состава $\text{FeS}_{1,96}$ будет иметь электронную проводимость и проявлять более основные свойства, чем пирит $\text{FeS}_{2,04}$, обладающий дефицитом катионной части. Правильнее следовало бы писать формулы этих двух пиритов с учетом наличия в них анионных или катионных вакансий и соответствующих зарядов, уравнивающих избыточный заряд в катионной или анионной частях:



Только в этом случае сохраняется принцип электронейтральности твердого тела. При комнатной и более высоких температурах электроны, уравнивающие избыток положительного заряда в первом пирите, находятся главным образом в квазисвободном состоянии в зоне проводимости, а в валентной зоне второго пирита образуются квазисвободные положительно заряженные дырки.

В отдельных случаях (при значительных различиях в величинах E_g) для сравнительной оценки кислотно-основности ассоциирующихся минералов достаточно знать только знак термо-эдс каждого из них. Так, например, пирротин всегда будет проявлять более основные свойства, чем пирит p -типа, а сфалерит с дырочной проводимостью будет более кислотным минералом, чем пирит p -типа и тем более n -типа. Равновесная ассоциация пирит (n -тип)+халькопирит (n -тип) будет характеризовать более основную среду, чем равновесная ассоциация сфалерит (n -тип)+пирит (p -тип), и т. д.

Один и тот же минерал в зависимости от характера и степени его дефектности, знака проводимости может иметь разные величины потенциала $\eta_{\text{мин}}$ и, следовательно, разные кислотно-основные свойства. Это можно показать на примере пирита разных генераций с месторождения Кизил-Дере (Горный Дагестан).

Месторождение Кизил-Дере по минеральному составу преобладающих руд относится к медно-пирротинovому типу. Рудные тела залегают здесь в глинисто-сланцевых породах средней юры. Пирит здесь слагает не только основу пиритовых, халькопиритовых и сфалерит-пиритовых руд, но является составной частью и пирротиновых агрегатов. Кроме того, пирит встречается повсеместно во всей рудовмещающей толще пород как вблизи, так и вдали от рудных тел в виде редкорассеянной вкрапленности (пирит I), а также образует гнездообразные скопления и пиритовые конкреции (пирит II). Пирит присутствует также в виде прожилков и мелких секущих жил обычно совместно с кварцем, карбонатом и хлоритом.

В зависимости от времени образования форм выделения, ассоциаций с другими минералами по составу и физическим свойствам на месторождении Кизил-Дере было отмечено несколько генераций

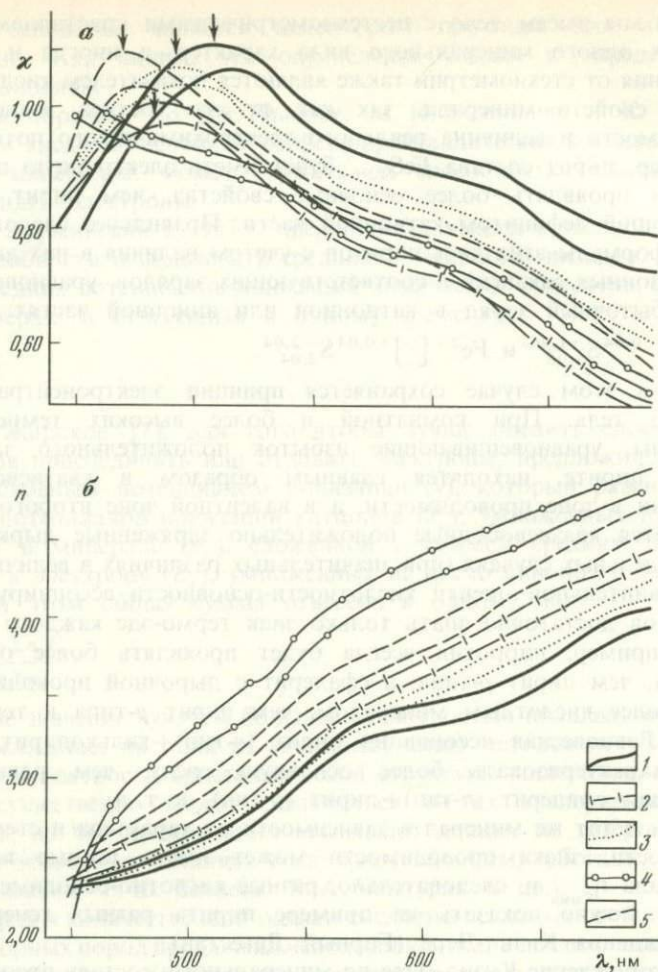


Рис. 29. Дисперсия показателей поглощения (а) и преломления (б) пирита разных генераций месторождения Кизил-Дере:

1—пирит I; 2—пирит II; 3—пирит III; 4—пирит IV; 5—пирит V

пирита, которые характеризуют различные стадии рудообразования (рис. 29 и см. таблицы 18, 19).

Пирит III на месторождении характеризует начальные стадии рудного процесса. Он слагает пиритовые или сфалерит-пиритовые руды, представляющие наиболее верхние части крутопадающих рудных залежей Левобережного участка. Этот пирит обычно ассоциирует с серым халцедоноподобным кварцем, резко отличным как по внешнему облику, так и по свойствам от более позднего кварца (см. табл. 17). Он имеет дефицит железа и обладает дырочной проводимостью (p -тип).

Пирит IV представляет более позднюю и более высокотемпературную стадию рудного процесса. Он выделялся совместно с пирротинном, марматитом и халькопиритом II, имеет дефицит серы и обладает электронной проводимостью (*n*-тип).

Пирит V представляет наиболее позднюю генерацию. Он встречается в ассоциации с маложелезистым сфалеритом (клеифаном) и более редким галенитом, образует преимущественно мелкие кристаллы сложной формы, а также сферические почковидные выделения, которые при структурном травлении обнаруживают колломорфное строение. Иногда пирит V наблюдается в виде фестончатых обрамлений зерен или кристаллов пирита III. Кроме того, пирит V обнаруживается в поздних кальцит-кварцевых прожилках совместно с халькопиритом III, клеифаном и иногда с галенитом. Так же как и пирит IV, он обладает электронной проводимостью, но отличается от него величиной термо-эдс и меньшим дефицитом серы.

В табл. 18 приведены значения потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$ пиритов трех генераций. Эти данные показывают, что величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ разновидностей пирита заметно различаются. Каждая его генерация характеризуется своей кислотностью-основностью. Наибольшей величиной $\eta_{e_{\text{мин}}}$ обладает пирит III, а наименьшей — пирит IV, представляющий медно-пирротинную стадию рудного процесса.

Сопоставляя величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ разновозрастных генераций одного, а еще лучше несколько минералов, можно судить об эволюции кислотно-основных свойств рудообразующих растворов, переходя от одной стадии процесса к другой. На месторождении Кизил-Дере эта эволюция определялась в значительной степени взаимодействием рудоносных растворов с подстилающими и вмещающими породами (см. гл. 7).

В гл. 4 и табл. 18 показано, что и кварц может иметь разные значения потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$.

Таким образом, один и тот же минерал в зависимости от его дефектности и характера проводимости может обладать разными кислотно-основными свойствами, что хорошо выявляется с помощью реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Это показывает явные преимущества предложенного метода оценки кислотно-основных свойств минералов. Рассмотренные ранее методы позволяют получать для минералов относительно постоянного состава (кварц, мусковит, калиевый полевой шпат и т. п.) лишь фиксированные значения кислотно-основных характеристик.

Оценивая с помощью $\eta_{e_{\text{мин}}}$ кислотно-основные свойства породообразующих минералов разных горных пород (табл. 26—28), можно видеть, что наибольшей основностью обладают минералы скарнов, а также минералы ультраосновных и фельдшпатоидных магматических пород. К наиболее «кислотным» минеральным фазам относятся минералы гнейсово-сланцевых, и особенно грейзеновых, пород.

На рис. 30—33 показано как изменяются величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$, а следовательно, и кислотно-основные свойства породообразующих минералов в некоторых изоморфных рядах: форстерит — фаялит,

энстатит — ферросилит, диопсид — геденбергит, пирон — альмандин.

Данные по химизму и оптическим константам оливинов, пироксенов и гранатов заимствованы из литературы.

Во всех изученных изоморфных рядах наблюдается четкая линейная зависимость между показателем преломления n , измеренном в белом свете, и величиной потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Это обусловлено тем, что оба параметра возрастают с увеличением содержания двухвалентного железа в минералах при изоморфном замещении $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Такая зависимость позволила с помощью ЭВМ «Электроника ДЗ-28» составить уравнения парной регрессии, показывающие количественную зависимость между величинами $\eta_{e_{\text{мин}}}$ и n в каждом изоморфном ряду. Эти уравнения имеют следующий вид: для ряда форстерит — фаялит $\eta_{e_{\text{мин}}} = 19,355 + 51,994n$, для ряда энстатит — ферросилит $\eta_{e_{\text{мин}}} = -23,67 + 80,966n$, для ряда диопсид — геденбергит $\eta_{e_{\text{мин}}} = 71,884 + 22,616n$, для ряда пироп — альмандин $\eta_{e_{\text{мин}}} = 23,33 + 51,718n$. По этим уравнениям можно определять потенциал $\eta_{e_{\text{мин}}}$ по величинам показателей преломления с точностью до 4 кДж/моль, или (что то же) до сотых долей электрон-вольта. Кроме того, для изоморфных рядов пироп — альмандин, шпинель — хромит, хромит — субальюмоферрихромит и шпинель — хромит — субальюмоферрихромит (вся совокупность) на ЭВМ были рассчитаны уравнения множественной регрессии, связывающие потенциал $\eta_{e_{\text{мин}}}$ с некоторыми параметрами минерала.

Таблица 26

Величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ породообразующих минералов ультраосновных и фельдшпатоидных магматических пород, зеленых сланцев и амфиболитов

Породы	Минералы	$\eta_{e_{\text{мин}}}$	
		эВ	кДж/моль
Ультраосновные магматические	Оливин	4,61	444,82
	Энстатит	4,86	468,94
	Авгит	4,74	457,36
	Пироп	4,82	465,08
	Флогопит	4,74	457,36
	Хромит	4,92	474,73
	Магнезиоферрит	4,58	441,92
	Платина	4,80	463,15
Фельдшпатоидные щелочные магматические	Нефелин	4,69	452,54
	Канкринит	4,61	444,82
	Содалит	4,74	457,36
	Гаюин	4,80	463,15
	Шорломит	4,71	454,46
	Меланит	4,78	461,22
	Эгирин-авгит	4,89	471,84
Зеленые сланцы и амфиболиты	Хлорит	5,01	483,41
	Эпидот	4,89	471,84
	Актинолит	4,98	480,52
	Роговая обманка	5,01	483,41

Величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ минералов эклогитов, гнейсов, кварцосодержащих сланцев, грейзенов и скарнов

Породы	Минералы	$\eta_{e_{\text{мин}}}$	
		эВ	кДж/моль
Эклогит	Гранат	5,00	482,45
	Пироксен	4,90	472,80
	Амфибол	5,02	484,38
Гнейсы и кварцосодержащие сланцы	Альмандин	5,22	503,68
	Кианит	5,24	505,61
	Силлиманит	5,24	505,61
	Ставролит	5,18	499,82
	Хлоритоид	5,17	498,85
	Кордиерит	5,15	496,92
Грейзены	Касситерит	5,57	537,45
	Молибденит	5,58	538,41
	Вольфрамит	5,37	518,15
	Топаз	5,74	553,85
	Берилл	5,35	516,22
Скарны	Андрадит	4,69	452,54
	Гроссулярь	4,64	447,71
	Уваровит	4,65	448,68
	Волластонит	4,61	444,82
	Диопсид	4,71	454,47
	Скаполит (мейонит)	4,74	457,36
	Везувиан	4,60	438,85
	Эпидот	4,88	470,87

Для ряда пироп—альмандин уравнение выглядит следующим образом: $\eta_{e_{\text{мин}}} = -70,996 - 12,6n + 10,16d + 14,9331a_0$, где n —показатель преломления, d —плотность граната, a_0 —параметр элементарной ячейки.

Уравнения для хромшпинелидов приведены в гл. 3.

Приведенные данные показывают, что во всех рассмотренных изоморфных рядах с ростом железистости минералов возрастает их кислотность и уменьшается основность.

В табл. 29 показано, как меняются кислотно-основные свойства оливинов в интрузивных магматических породах разной кислотности. Наибольшей основностью (наименьшие значения $\eta_{e_{\text{мин}}}$) обладает оливин из дунита. С ростом кислотности пород значения потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у оливинов возрастают, а основность снижается.

Такая же закономерность наблюдается и у аксессуарных магнетитов из кайнотипных эффузивов разной кислотности: базальтов, андезитов, дацитов и риолитов (табл. 30). Расчет потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у магнетитов сделан по химическим анализам, заимствованным из работы С. А. Щека и др. [15]. Полученные данные показывают, что наибольшими значениями потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$ обладают магнетиты из кислых лав, а наименьшими—из базальтов. Наблюдается зависимость величины

Таблица 28

Химический состав породообразующих минералов из некоторых магматических и метаморфических горных пород

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	40,96	57,10	51,20	42,48	26,88	35,31	49,78	42,61	51,40	37,80	25,62	31,57	24,99	50,15
TiO ₂	0,01	0,17	0,91	0,40	17,30	2,51	0,75	1,13	0,74	0,31	0,88	0,63	0,23	0,38
Al ₂ O ₃	0,21	0,70	3,01	23,79	2,83	4,09	2,97	14,29	3,88	22,17	21,19	48,55	38,58	33,07
Fe ₂ O ₃	Нет	0,60	2,46	1,72	19,42	24,87	6,44	5,34	3,90	13,12	3,88	—	1,66	1,52
FeO	7,86	5,21	5,32	5,82	—	4,47	7,78	14,17	14,91	1,58	21,55	15,58	24,04	2,22
MnO	0,13	0,17	Сл.	0,26	0,01	0,66	0,76	0,83	0,33	0,08	0,35	0,25	0,30	0,12
MgO	50,45	34,52	15,48	19,30	0,05	0,65	8,90	9,08	11,22	0,89	15,28	1,03	1,58	11,01
CaO	0,15	0,62	20,73	4,64	32,35	27,01	20,80	8,79	10,17	21,78	0,16	0,47	0,10	0,29
Na ₂ O	0,01	0,07	0,34	—	—	0,45	1,76	1,55	1,67	0,04	Нет	—	0,06	0,14
K ₂ O	Нет	0,03	—	—	—	0,14	0,22	0,32	0,09	—	Нет	—	0,006	0,08
H ₂ O ⁺	0,29	0,64	0,51	—	—	—	0,55	1,99	1,90	1,88	10,87	1,90	7,98	1,37
H ₂ O ⁻	—	0,06	—	—	—	—	—	—	0,04	0,11	0,19	—	0,001	0,09
Сумма	100,35	99,93	99,96	98,21	99,03	100,16	100,71	100,10	100,25	99,86	99,97	99,98	99,53	100,44

Примечание. 1 — оливин из дунита, гора Дуи, Новая Зеландия; 2 — эгстатит из перидотита, Дорос, Ирландия; 3 — авгит из перидотита, Гарабол-Хилл, Шотландия; 4 — пироп из пиропового перидотита, трубка «Обнаженная», Якутия; 5 — шорломит из нефелинового сиенита, Йиваара; 6 — меланит из нефелинового сиенита, Кангердлугсуак, Восточная Гренландия; 7 — эгирин-авгит из ийолитового пегматита, район зал. Хома, Кения; 8 — роговая обманка из амфиболита, район Хитачи, Северо-восточная Япония; 9 — актинолит из альбит-стильпомелан-актинолитового сланца, район оз. Вакаитиу, Новая Зеландия; 10 — эпидот из эпидот-пумпелит-хлоритовой породы, образовавшейся по диабазу, Сибай, Южный Урал; 11 — хлорит (ришидолит) из хлорит-эпидот-альбитового сланца, Лаймбери-Пойнт, Южный Девон; 12 — ставролит из кварцсодержащего сланца ставролит-хлоритовой субфации, Патомское нагорье; 13 — хлоритоид из того же образца, что и 12; 14 — кордиерит из кордиерит-антофиллитового гнейса, Атту, юго-западная Финляндия.

потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$ от примеси в магнетитах магнезиоферритовой составляющей, с увеличением содержания которой возрастает основность магнетита (рис. 34).

В предыдущей главе было показано, что в метаморфических породах, испытавших полный бластез, реальные потенциалы породообразующих минералов, слагающих эти породы, выравнены и $\eta_{e_{\text{мин}1}} = \eta_{e_{\text{мин}2}} = \eta_{e_{\text{мин}3}}$. Из данных химического анализа метаморфической породы можно рассчитать ее показатель кислотности-основности $\bar{\eta}_{\text{пор}}$, который будет близок к потенциалу каждого породообразующего минерала этой породы и может служить мерой ее кислотности-основности (см. табл. 21, 22).

Если мы имеем дело с магматической горной породой, где породообразующие минералы кристаллизовались неодновременно и в разных условиях, то в таких случаях минералы ранних генераций могут отличаться от поздних минералов по величине потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$, которые будут характеризовать изменяющийся режим кислотности-основности магматического расплава в разные стадии его кристаллизации. Для оценки кислотно-основных свойств таких пород следует использовать только обобщенный показатель $\bar{\eta}_{\text{пор}}$, который можно получить или усреднением потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ каждого породообразующего минерала с учетом его количества в породе, или путем расчета из валового химического анализа горной породы (см. гл. 3). В этом случае величина $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ будет характеризовать свойства исходного магматического расплава. Для эффузивных пород, содержащих вулканическое стекло, очевидно, можно использовать характеристику $\bar{\eta}_{\text{пор}}$, рассчитанную только из данных химического анализа породы. Этот же прием можно использовать для осадочных пород.

В табл. 31 приведены значения $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ для перидотита, рассчитанные по данным химического анализа [24]. Расчет производился по оксидам с учетом значений их $\eta_{e_{\text{ок}}}$ и по нормальным базисным молекулам. Величина $\eta_{\text{пор}}$ в обоих вариантах получилась практически одинаковой.

В табл. 32 приведены значения $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ различных магматических, метаморфических и осадочных пород. Наибольшие значения величин $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ среди магматических пород наблюдаются у гранитов и риолитов, а наименьшие — у ультраосновных пород, что хорошо увязывается с

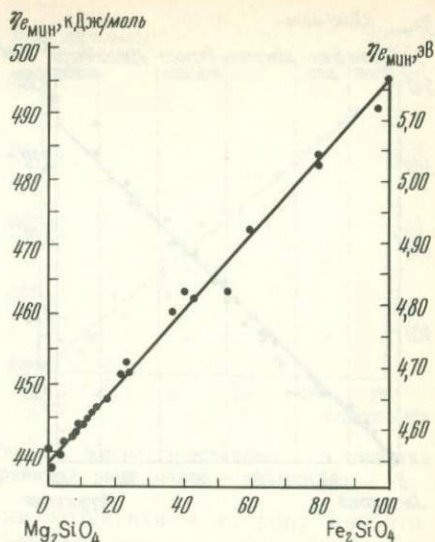


Рис. 30. Кислотно-основные свойства оливинов

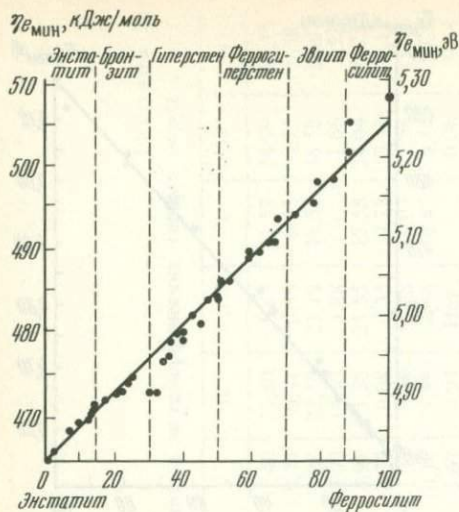


Рис. 31. Кислотно-основные свойства минералов в ряду энстатит—ферросилицит

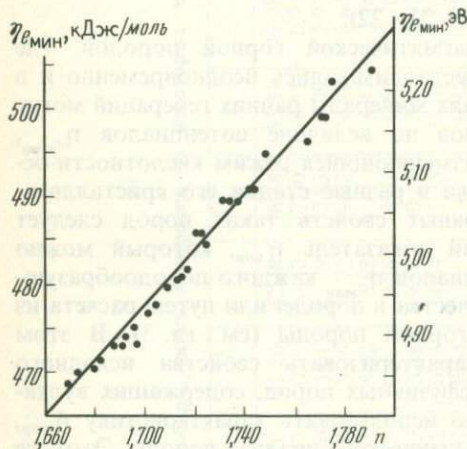


Рис. 32. Соотношения показателей преломления и потенциалов $\eta_{с,мин}$ в изоморфном ряду энстатит—гиперстен—ферросилицит

приведен в табл. 33. При дальнейшей кристаллизации расплава состав жидкой фазы будет изменяться по котектической кривой в сторону альбита до точки III, где вся жидкая фаза перейдет в кристаллическое состояние. Химический состав последнего продукта кристаллизации соответствует точке III и показан в табл. 33. Составы в точках I—III,

содержанием в породах кремнезема. Та же закономерность наблюдается у метаморфических пород. При учете этого автор попытался использовать величину $\bar{\eta}_{пор}$ для построения классификационной диаграммы в координатах $\bar{\eta}_{пор}$ — SiO_2 (рис. 35), где главные типы магматических пород и продуктов их метаморфизма четко разделились по кислотности-основности на обособленные поля.

Использоваться $\bar{\eta}_{пор}$ может не только при характеристике кислотно-основных свойств горных пород, но и при анализе явлений кристаллизации в искусственных физико-химических системах, имеющих важное петрологическое значение.

Этим путем можно количественно оценить, как изменяются кислотно-основные свойства силикатного расплава на разных стадиях его кристаллизации. Так, например, если взять известную силикатную систему альбит—анортит—диопсид с фигуративной точкой I исходного расплава, находящейся в поле диопсида (рис. 36), то при кристаллизации последнего состав расплава изменяется таким образом, что фигуративная точка будет передвигаться по прямой линии в точку II, лежащую на линии котектики плагиоклаз—диопсид. Химический состав кристаллизующейся в этих условиях массы

приведенные в табл. 33, заимствованы из работы С. Д. Четверикова по пересчетам химических анализов. Величины потенциалов $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ в точках I—III, рассчитанные по данным химических анализов, оказались не одинаковыми: $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ в точке I равен 4,82 эВ, в точке II—4,84 эВ и в точке III—4,97 эВ. Как видно из полученных данных, кислотно-основные свойства расплава в поле диопсида изменялись весьма незначительно. При совместной кристаллизации диопсида и плагиоклаза, когда состав жидкой фазы изменяется по линии котектики в сторону альбита, основность силикатного расплава заметно снижается. Это связано с тем, что при кристаллизации диопсида и плагиоклаза, когда состав жидкой фазы изменяется по линии котектики в сторону альбита, основность силикатного расплава заметно снижается. Это связано с тем, что при кристаллизации диопсида в его поле в расплаве менялось преимущественно только соотношение между компонентами, слагающими диопсид и основной плагиоклаз. Величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$ обоих минералов мало отличаются друг от друга по сравнению с $\eta_{e_{\text{мин}}}$ альбита, а соотношение между анортитом и альбитом здесь изменяется очень слабо. При движении вдоль линии котектики в сторону альбита это

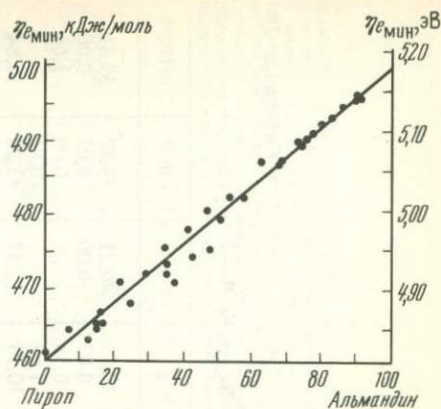


Рис. 33. Кислотно-основные свойства гранатов ряда пироп—альмандин

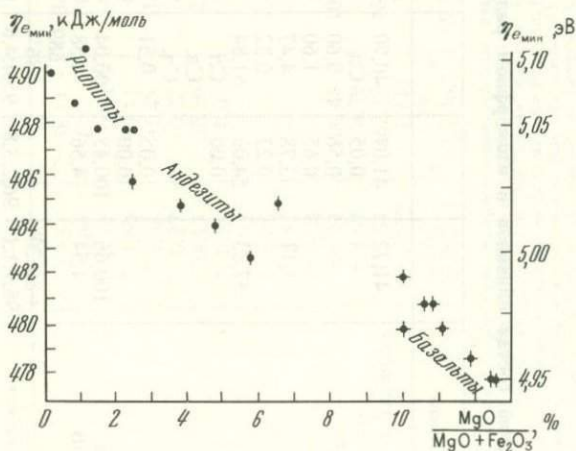


Рис. 34. Кислотно-основные свойства аксессуарных магнетитов из эффузивных пород разного состава

Таблица 29

Химический состав оливинов в изоморфном ряду форстерит—фаялит и величины их $\eta_{\text{мин}}$, n_g и $2V$

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	41,72	41,07	40,70	41,29	40,96	40,84	40,30	39,12	40,21	39,87	39,31
TiO ₂	—	0,05	Сл.	Сл.	0,01	0,04	0,15	0,09	0,00	0,03	0,06
Al ₂ O ₃	—	0,56	0,60	0,27	0,21	0,19	0,25	0,58	—	0,00	1,68
Fe ₂ O ₃	—	0,65	1,60	0,22	0,00	0,13	0,00	1,69	—	0,86	—
FeO	1,11	3,78	4,47	7,09	7,86	0,18	10,26	10,76	12,57	13,20	19,84
MnO	—	0,23	0,32	0,42	0,13	0,17	0,09	0,16	—	0,22	0,17
MgO	57,83	54,06	51,84	51,07	50,45	50,27	48,60	46,51	47,49	45,38	37,74
CaO	—	0,00	Сл.	0,13	0,15	—	0,07	0,48	0,20	0,25	0,87
Na ₂ O	—	—	Сл.	—	0,01	—	0,04	0,15	—	0,04	—
K ₂ O	—	—	Сл.	—	0,00	—	0,03	0,06	—	0,01	—
H ₂ O ⁺	—	0,05	0,51	—	0,29	0,37	0,33	0,21	—	0,33	—
H ₂ O ⁻	—	0,00	—	—	—	—	—	0,07	—	0,10	—
Сумма	100,66	100,45	100,04	100,49	100,35	100,38	100,56	99,95	100,47	100,30	99,67
$\eta_{\text{мин}}$, эВ	4,54	4,56	4,58	4,59	4,60	4,61	4,61	4,62	4,63	4,64	4,71
n_g	—	—	1,689	1,685	—	1,684	—	1,695	—	1,699	1,712
$2V$	+86°20'	—	+86°	+87°	—	—	—	+89°	—	±90°	±90°
Mg/Fe	98,9:1,1	96,2:3,8	95,4:4,6	92,8:7,2	92,0:8,0	91,1:8,9	89,4:10,6	88,5:11,5	87,1:12,9	86,0:14,0	77,2:22,8

Оксиды	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	37,33	38,11	34,96	34,04	31,85	30,42	30,15	29,83	29,75
TiO ₂	0,09	Сл.	0,00	0,43	0,01	1,20	0,20	—	—
Al ₂ O ₃	0,18	0,00	0,00	0,91	Сл.	0,50	0,07	—	0,00
Fe ₂ O ₃	1,60	0,15	0,00	1,46	0,11	0,00	0,43	—	0,83
FeO	21,58	31,48	36,77	40,37	58,64	57,62	65,02	69,48	66,10
MnO	0,27	0,22	0,52	0,68	0,85	—	1,01	0,28	3,20
MgO	38,13	30,50	27,04	20,32	8,49	8,17	1,05	—	—
CaO	0,38	0,02	0,00	0,81	0,18	1,32	2,18	—	—
Na ₂ O	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,17	—	—	0,09	—	0,18	—	0,34	0,19
H ₂ O ⁻	0,04	—	—	—	—	0,21	—	0,04	—
Сумма	99,94	100,48	100,58	99,11	100,13	99,62	100,11	99,97	100,07
η _{с_{мин}} , эВ	4,69	4,79	4,81	4,82	5,04	5,02	5,11	5,16	5,16
η _{с_{мин}} , кДж/моль	452,54	462,19	464,12	465,08	486,31	484,38	493,06	497,89	497,89
n _g	1,722	1,748	1,765	—	1,840	1,838	1,879	1,877	—
2V	—85°	—79°	—85°	—77°	—58°	—	—48°	—50°	—
Mg/Fe	75,9:24,1	63,3:36,7	59,7:40,3	47,3:52,7	20,5:79,5	20,2:79,8	2,8:97,2	0,0:100,0	0,0:100,0

Примечание. 1—форстерит из кристаллического известняка, рудный округ Мочок, Бирма; 2—оливин, ассоциирующий с клиногумитом из мрамора, Ойяма, Финляндия; 3—оливин из форстерит-слюдиисто-магнетитовой породы, Восточный рудник Енского месторождения, СССР; 4—оливин из туфа, Альбанские горы, Италия; 5—оливин из дунита, гора Дун, Новая Зеландия; 6—оливин из дунита, Литл-Кастл-Крик, шт. Калифорния (США); 7—оливин из нодуля в базальте, Ичиномегата, Япония; 8—оливин из мелидитового базальта, р. Шпигель, Капская провинция (ЮАР); 9—оливин из палласитового метеорита, Хакитта, центральная Австралия; 10—оливин из алливалита, о. Рам, Шотландия; 11—оливин из базальта, Буффало-Багтес, шт. Колорадо (США); 12—оливин из мелидитового базальта, Клаасвугс, Капская провинция; 13—оливин из гиперстин-оливинового габбро, Блэк-Кескед, Триирами-Маунтин, шт. Нью-Гэмпшир (США); 15—оливин из оливинового габбро, Кэм-Мор, Макк, Шотландия; 16—оливин из феррогортонитового феррогаббро, Кангердлутсуак, восточная Гренландия; 17—оливин из обогащенного железом диабаза, Бивер-Бей, шт. Миннесота (США); 18—оливин из фаялитового феррогаббро, Кангердлутсуак, восточная Гренландия; 19—фаялит из метаморфизованных железистых осадков, Броккен, Гарц; 20—фаялит, Рокпорт, шт. Массачусетс (США)

Величины потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ и химический состав аксессуарных магнетитов из кайнотипных эффузивных пород разной кислотности-основности

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO ₂	6,45	7,20	7,8	11,5	10,84	9,5	5,94	10,79	6,65	7,46
Al ₂ O ₃	3,22	3,00	2,6	3,4	2,02	2,0	0,98	2,09	4,42	5,21
Fe ₃ O ₄	85,80	86,2	85,1	85,70	82,01	84,30	91,2	84,4	87,15	84,7
MgO	3,28	4,2	4,0	3,83	3,65	3,8	0,87	2,30	1,28	1,63
MnO	0,36	0,30	0,59	0,22	0,34	0,33	0,58	0,41	0,91	1,03
Сумма	99,11	100,90	100,09	104,65	98,86	99,93	99,57	99,99	100,41	100,03
$\eta_{e_{\text{мин}}}$, эВ	4,97	4,95	4,96	4,98	4,98	4,97	5,03	5,02	5,02	5,01
Fe/Mg	10,0	12,5	11,9	10,6	10,7	11,1	2,5	6,5	3,8	4,8

Продолжение табл. 30

Оксиды	11	12	13	14	15
TiO ₂	11,96	7,46	15,27	7,49	12,76
Al ₂ O ₃	3,52	3,45	0,65	1,43	0,01
Fe ₃ O ₄	84,10	87,23	78,61	89,44	86,04
MgO	—	0,80	0,26	0,72	0,44
MnO	2,68	0,07	3,46	1,10	0,75
Сумма	102,26	99,01	98,25	100,18	100,00
$\eta_{e_{\text{мин}}}$, эВ	5,07	5,05	5,06	5,05	5,08
$\eta_{e_{\text{мин}}}$, кДж/моль	489,204	487,27	488,24	487,27	490,17
Fe/Mg	0,0	2,3	0,8	1,9	1,1

Примечание. 1—8—толеитовые базальты (1—влк. Авача, п-ов Камчатка; 2—влк. Кихпинич, п-ов Камчатка; 3—влк. Камбалный, п-ов Камчатка; 4—влк. Тятя, о. Кунашир; 5—р. Левая Нарва, Приморье; 6—р. Единка, Приморье); 7—14—андезиты (7—8—влк. Авача, п-ов Камчатка; 9, 10—о. Кунашир); 11—19—риолиты и дациты (11—дацит, падь Широкая, Кавалеровский р-н, Приморье; 12—риолит, там же; 13—риолит, д. Довгалева, Приморье; 14—дацит, р. Кабанья; 15—риолит, дайка, Дальнегорск)

соотношение, наоборот, заметно изменяется и поэтому силикатный расплав подкисляется, так как $\eta_{e_{\text{Ав}}} = 5,18$ эВ, а $\eta_{e_{\text{Ан}}} = 4,93$ эВ.

Минералы нередко представлены зональными кристаллами или зернами, и при этом одна зона может отличаться от другой как по составу, так и по свойствам. В одних случаях наблюдаются зоны роста кристалла, в других—зональность есть следствие более позднего наложенного процесса метаморфизма. Изучая состав и свойства зональных кристаллов и определяя величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$ каждой зоны, можно судить об эволюции кислотно-основных свойств среды минералообразования.

В табл. 34 помещены химические анализы и рассчитанные по ним потенциалы $\eta_{e_{\text{мин}}}$ раннего аксессуарного хромшпинелида и хромистого магнетита [15]. Реальные потенциалы двух разновидностей шпинелидов указывают на то, что образование более позднего хромистого магнетита происходило в менее основных условиях, чем кристаллизация хромшпинели.

Пересчет химического анализа перидотита

Оксиды	Массовая доля, %	Атомное кол-во	Молекулярное кол-во	Пересчет на эВ	Базисные молекулы							
					<i>Cm</i>	<i>Cal</i>	<i>Cs</i>	<i>Mt</i>	<i>Fa</i>	<i>Fo</i>	<i>Ru</i>	<i>Q</i>
SiO ₂	41,8	686	686	3862,18			3		26	498		159
TiO ₂	0,06	1	1	5,38							1	
Al ₂ O ₃	1,80	36	18	87,48		36						
Cr ₂ O ₃	0,50	6	3	14,76	6							
Fe ₂ O ₃	3,51	44	22	113,3				44				
FeO	5,39	76	76	374,68	3			22	52			
MnO	0,12	1	1	4,61								
NiO	0,01	—	—									
MgO	40,18	997	997	3997,97						997		
CaO	1,32	23	23	82,57		18	5					
Na ₂ O	0,05	—										
K ₂ O	0,03	—										
H ₂ O ⁺	5,97	—	В расчете не участвуют									
H ₂ O ⁻	0,24	—										
CO ₂	0,14	—										
Сумма	100,50	1870	1827	8542,93	9	54	8	66	78	1495	1	159

$\eta_{\text{пор}}$, рассчитанный по оксидам $8542,93 : 1827 = 4,68$ эВ

Пересчет на проценты
Пересчет на эВ

100	0,5	2,9	0,4	3,5	4,2	79,95	0,05	8,5
	2,46	13,31	1,71	17,64	21,67	363,77	0,27	47,85

468,68

$\bar{\eta}_{\text{пор}}$, рассчитанный по базисным молекулам $468,68 : 100 = 4,69$ эВ.

Cm — FeCr₂O₄, *Cal* — CaAlSiO₄, *Cs* — Ca₂SiO₄, *Mt* — Fe₃O₄, *Fa* — Fe₂SiO₄, *Fo* — Mg₂SiO₄, *Ru* — TiO₂, *Q* — SiO₂

Значения условных показателей кислотности-основности $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ различных горных пород

Породы	$\bar{\eta}_{\text{пор}}$	
	эВ	кДж/моль
<i>Магматические</i>		
Гранит слюдяной	5,46	526,83
Средний состав гранита	5,28	509,47
Риолит	5,35	516,22
Сисенит	5,17	498,85
Трахит	5,15	496,92
Диорит	5,12	494,03
Андезит	5,15	496,92
Нефелиновый сисенит	5,04	486,31
Фонолит	5,06	488,24
Габбро	4,96	478,59
Базальт	5,00	482,45
Уртит	4,78	461,22
Мельтейгит	4,70	453,50
Лерцолит	4,71	454,47
Дунит	4,60	443,85
<i>Метаморфические</i>		
Серицито-кварцевый сланец	5,52	532,62
Кварцево-серицитовый сланец	5,33	514,29
Эпидотовый амфиболит	5,06	488,24
Эклогит	4,90	472,80
Эпидот-хлоритовый сланец	4,92	474,73
<i>Осадочные</i>		
Песчаник кварцевый	5,61	541,31
Песчаник аркозовый	5,36	517,19
Песчаник полимиктовый	5,23	504,64
Глина	5,22	503,68
Мергель	4,84	467,01
Доломит	4,79	462,19
Известняк	4,70	453,50

Таблица 33

Химический состав силикатного расплава в системе $Ab—An—Di$ на разных стадиях его кристаллизации и величины $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ в точках I—III

Стадии кристаллизации	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	$\bar{\eta}_{\text{пор}}$	
						эВ	кДж/моль
Состав исходного расплава в точке I	53,0	14,1	10,4	21,2	1,3	4,82	465,08
Состав расплава в точке II	51,0	18,4	8,6	20,6	1,4	4,84	467,01
Состав конечного расплава в точке III	57,4	19,7	4,8	12,9	5,2	4,97	479,55

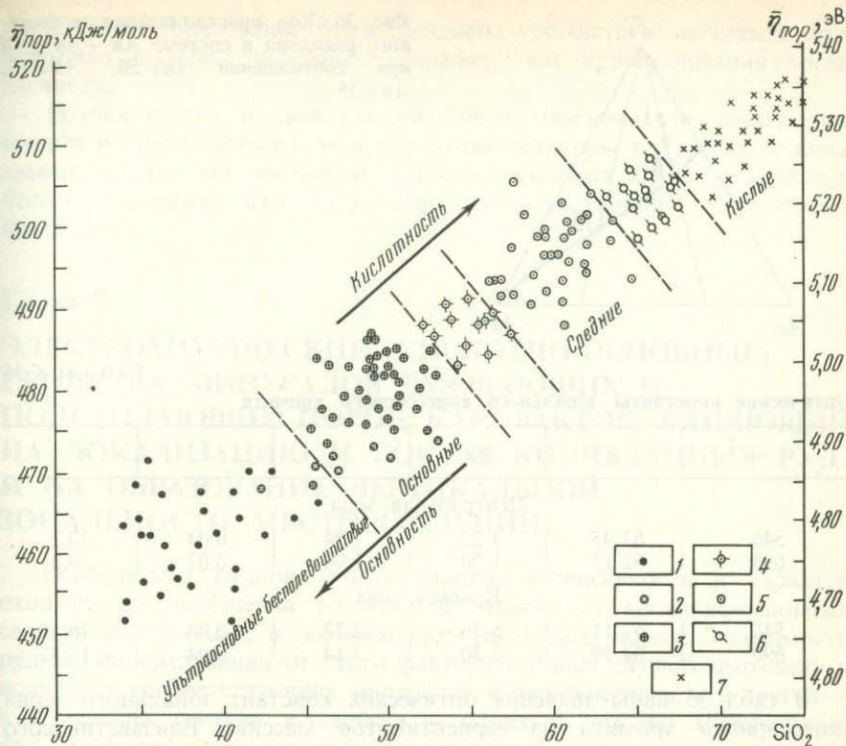


Рис. 35. Кисотно-основные свойства магматических горных пород:

1 — дуниты, оливиниты, перидотиты, щелочные породы ультраосновного состава с фельдшпатоидами или без них; 2 — пироксениты, горнблендиты; 3 — габбро, базальты и их щелочные аналоги с фельдшпатоидами или без них; 4 — габбро-диориты, габбро-сиениты, андезитобазальты; 5 — диориты, сиениты, андезиты, трагиты и их щелочные аналоги с фельдшпатоидами или без них; 6 — гранодиориты, кварцевые диориты, андезитодациты, дациты; 7 — граниты, риолиты и их щелочные аналоги

Таблица 34

Химические составы хромшпиннели и замещающего ее хромистого магнетита и значения потенциалов $\eta_{e_{мин}}$. По С. Н. Щека [15]

Оксиды	Хромшпиннели			Хромистый магнетит		
	Массовая доля, %	Молекулярное кол-во	Молекулярное кол-во $\times \eta_e$ оксида	Массовая доля, %	Молекулярное кол-во	Молекулярное кол-во $\times \eta_e$ оксида
SiO ₂	Нет	—	—	5,40	90	506,7
TiO ₂	0,12	1	5,38	0,24	3	10,14
Al ₂ O ₃	38,5	378	1837,08	1,83	18	87,48
Cr ₂ O ₃	28,36	186	915,12	27,18	179	880,68
Fe ₂ O ₃	1,2	8	41,2	27,79	183	942,45
FeO	14,23	198	976,14	26,23	172	847,86
MnO	0,20	3	13,83	3,57	51	235,11
MgO	17,5	434	1740,34	5,75	142	569,42
CaO	Нет	—	—	Нет	—	—
Сумма	100,11	1208	5529,09	97,99	838	4085,94
$\eta_{e_{мин}}$, эВ		4,58			4,88	

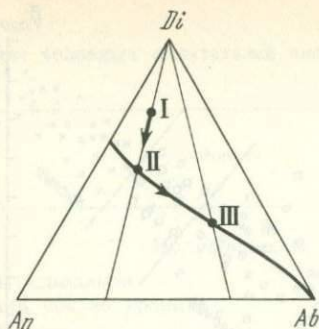


Рис. 36. Ход кристаллизации силикатного расплава в системе $Ab—Al—Di$ при соотношении $Di=50$, $Ab=15$, $Al=35$

Таблица 35

Оптические константы зонального акцессорного хромита

λ , нм	ϕ	2ψ	n	κ	R , %
Центральная зона					
546	62°45'	3°22'	1,94	0,04	10,2
690	62 15	1 20	1,90	0,02	9,8
Краявая зона					
546	67 11	5 36	2,37	0,08	16,5
690	64 59	2 30	2,14	0,04	13,3

В табл. 35 даны значения оптических констант зонального зерна акцессорного хромита из серпентинитов массива Елизаветинского увала (Урал, окрестности Карабаша). С помощью этих констант, измеренных методом эллипсометрии, по уравнениям множественной регрессии определен химический состав в пределах каждой зоны зонального кристалла. Ниже приводится пример расчета химического состава центральной зоны зерна хромита. Расчет производился на 32 атома кислорода в элементарной ячейке хромшпинелида (см. гл. 3):
 $Al^{3+} = 236,11 - 99,327 \cdot 0,02 - 167,673 \cdot 1,90 + 9,593 \cdot 9,8 = 9,556$;
 $Cr^{3+} = -240,45 + 48,46 \cdot 0,02 + 181,804 \cdot 1,90 - 10,278 \cdot 9,8 = 5,222$;
 $Fe^{3+} = -19,839 + 10,265 \cdot 0,04 + 16,352 \cdot 1,94 - 1,135 \cdot 10,2 = 0,717$;
 $Fe^{2+} = -123,617 + 32,813 \cdot 0,02 + 98,704 \cdot 1,90 - 6,439 \cdot 9,8 = 1,475$;
 $Mg^{2+} = 131,649 - 32,811 \cdot 0,02 - 98,729 \cdot 1,90 + 6,44 \cdot 9,8 = 6,520$.

Расчет по этим же уравнениям краевой (внешней) зоны дал следующий состав: $Al^{3+} = 0,904$; $Cr^{3+} = 13,851$; $Fe^{3+} = 1,029$; $Fe^{2+} = 3,283$; $Mg^{2+} = 4,709$. При расчете на четыре атома кислорода (каждое значение делится на восемь) для центральной зоны зерна хромшпинелида получился состав $(Mg_{0,82}^{2+}, Fe_{0,18}^{2+})(Cr_{0,65}^{3+}, Fe_{0,09}^{3+}, Al_{1,19}^{3+})O_4$, а для краевой — $(Mg_{0,59}^{2+}, Fe_{0,41}^{2+})(Cr_{1,73}^{3+}, Fe_{0,13}^{3+}, Al_{0,11}^{3+})O_4$. В соответствии с таким составом реальные потенциалы равны: для центральной зоны $\eta_{e_{мин}} = 4,53$ эВ и для краевой $\eta_{e_{мин}} = 4,66$ эВ.

Приведенные данные показывают, что кислотно-основные свойства минерала изменяются в пределах одного зерна от центра к его

периферии. Образование более позднего хромистого магнетита происходило в менее основных условиях, чем кристаллизация хромшпинели.

Изучая состав и свойства зональных плагиоклазов, амфиболов, пирита и других минералов и определяя величины $\eta_{\text{емн}}$ каждой зоны, можно судить об эволюции кислотно-основных свойств магматического расплава или гидротермальных растворов в природных процессах.

Глава 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ) СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ВМЕЩАЮЩИХ И ПОДСТИЛАЮЩИХ ПОРОД КАК ФАКТОР, ВЛИЯЮЩИЙ НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ И СОСТАВ КОЛЧЕДАННЫХ РУД И НА ОБРАЗОВАНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Особенности рудной минерализации, интенсивность и характер околорудных изменений во многом зависят от кислотно-основных свойств вмещающих, и особенно подстилающих, пород. Зависимость рудной минерализации от этого фактора в одних случаях выражена в появлении соответствующих минералов и парагенезисов, а в других — в изменении состава и свойств у одних и тех же минеральных фаз. Наиболее четко она проявлена в прожилково-вкрапленных рудах (см. гл. 4).

В геологической литературе описано много примеров влияния химизма вмещающих пород на развитие эндогенной минерализации. В одних случаях геологи отмечали избирательное замещение отдельных прослоев, пластов, обломков или цемента рудным веществом, в других — явления отложения руд только в местах пересечения жил, пластов, прослоев или даже горизонтов определенного состава. Вопрос о влиянии химизма рассматривался в работах А. В. Пэка, Д. С. Коржинского, А. Г. Бетехтина, В. Д. Никитина, Д. В. Рундквиста, В. И. Смирнова, В. Ю. Эшкина и др. Однако несмотря на множество описанных примеров геологи в большинстве случаев еще не могут объяснить причины избирательного замещения тех или иных пород рудным веществом, так же как и закономерного изменения состава и свойств рудных минералов в зависимости от химизма вмещающей среды. Многие исследователи считают, что такие явления обусловлены инертностью одного или нескольких компонентов при минералообразовании и большим или меньшим содержанием его во вмещающих породах. Хотя этот фактор во многих случаях и играет определяющую роль, однако далеко не всегда он является решающим.

Показатели кислотности-основности $\eta_{\text{пор}}$ исходных и метасоматически измененных пород и $\eta_{e_{\text{мин}}}$ вкрапленных пиритов из зон гидротермального изменения (Карабашские медно-колчеданные месторождения, Урал)

	$\eta_{\text{пор}}$		$\eta_{e_{\text{мин}}}$	
	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль
Пироксеновый (уралитовый) порфирит основного состава	5,06	488,23		
Кварцево-серицитовые метасоматиты, образовавшиеся по уралитовым порфиридам	5,30	511,40		
Вкрапленный пирит			5,26	507,54
Диабазовый порфирит	4,98	480,52		
Кварцево-серицитовые метасоматиты, образовавшиеся по диабазовым порфиридам	5,28	509,47		
Вкрапленный пирит			5,27	508,50
Кремнистый филлит	5,40	521,05		
Кварцево-хлорито-серицитовые метасоматиты, образовавшиеся по кремнистым филлитам	5,27	508,50		
Вкрапленный пирит			5,26	507,54

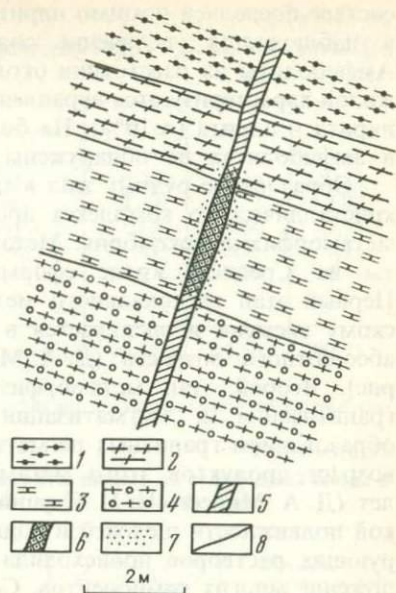
Закономерное изменение состава и свойств прожилково-вкрапленных сульфидов при переходе от кислых кварцсодержащих пород к породам с высокой основностью (см. гл. 4), а также четкая зависимость состава и кислотно-основных свойств хромшпинелидов, акцессорных магнетитов и других минералов от химизма вмещающих пород свидетельствуют о том, что кислотно-основные свойства этих пород могут обуславливать эти же свойства и у рудных минералов. Рудоносные растворы, просачиваясь по трещинам или сквозь межзерновые пространства горных пород, взаимодействуя с ними, постепенно меняли свой состав и свойства, что, естественно, отражалось на электрохимических и других свойствах рудных минералов. Только этим можно объяснить то, что величины $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ метасоматически измененных пород и $\eta_{e_{\text{мин}}}$ наблюдающихся в них рудных минералов в большинстве случаев весьма близки. Это хорошо видно по данным, приведенным в табл. 35, где показаны результаты расчета $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ исходных и метасоматически измененных пород, вмещающих колчеданные залежи Урала. Здесь же приведены значения $\eta_{e_{\text{мин}}}$ для прожилково-вкрапленных пиритов из центральных зон метасоматических колонок. Во всех случаях $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ исходных пород отличается от $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ метасоматитов и $\eta_{e_{\text{мин}}}$ рудных минералов*.

Во многих случаях $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ неизмененных пород больше, чем у рудных минералов, и вмещающие породы в таких случаях понижали основность рудоносных растворов. Можно привести немало примеров,

* Изучались лишь зерна пирита, сохранившие первично-ростовую зональность.

Рис. 37. Зависимость сульфидной минерализации от состава вмещающих пород. Секущая колчеданная жила в метаморфических породах Куртимской свиты в окрестностях Слюдорудника (Средний Урал, Кыштымский район):

1—слюдяные кварциты; 2—кварцево-биотитовые сланцы с гранатом; 3—доизитовые амфиболиты с гранатом; 4—гранитогайсы; 5—жила серноколчеданного состава; 6—жила халькопирит-пирротин-пиритового состава; 7—редкая вкрапленность сульфидов; 8—границы пластов горных пород



подтверждающих это. На многих колчеданных месторождениях вокруг медно-пирротиновых залежей наблюдаются своеобразные пиритовые «рубашки» (обрамления). Такие обрамления фиксируются как в крупных рудных телах (месторождение Кизил-Дере), так и в мелких прожилково-вкрапленных выделениях пирротина, вокруг которых на контакте с вмещающими породами образуются каемки пирита. Величины $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ измененных вмещающих пород и $\eta_{e_{\text{мин}}}$ пирита из обрамлений обычно сравнительно близки, тогда как $\eta_{e_{\text{мин}}}$ пирротина из центральных частей рудных тел имеют, как правило, более низкие значения.

Интересный пример наблюдал автор в большой карьерной выработке в окрестностях Слюдорудника, расположенного в 16—20 км к юго-западу от г. Кыштыма (Средний Урал) в зоне сланцево-гнейсовых пород куртимской свиты (метаморфическая зона Уралтау). Здесь в вертикальной стенке карьера, сложенной гранатсодержащими слюдяными сланцами, серыми гранитогайсами и кварцитами с прослоями гранатэпидотовых амфиболитов, прослеживается секущая напластованные крутопадающая сульфидная жила мощностью около 30—35 см (рис. 37). Она на 85% сложена среднезернистым агрегатом пирита. В его промежутках встречаются кварц, листочки биотита, мусковита и редкие мелкие выделения халькопирита, количество которого в местах пересечения жилой гранатсодержащих слюдяных сланцев, кварцитов и гранитогайсов не превышает в объеме 2%. В том месте, где жила пересекает 3-метровый прослой гранат-эпидотовых амфиболитов, и на расстоянии около 1 м от амфиболитов вверх по восстанию жилы в

составе последней помимо пирита обнаружен также пирротин ($\approx 15\%$) и наблюдается увеличение содержания халькопирита до 8—10%. Амфиболиты на расстоянии около 0,5 м от обоих контактов с рудной жилой характеризуются вкрапленностью пирротина (≈ 5 —8%), халькопирита и пирита ($\approx 10\%$). На большем расстоянии от жилы сульфиды в амфиболитах не обнаружены.

Образование рудных жил в метаморфических породах уфалейского кристаллического комплекса происходило в один из поздних этапов метаморфизма докембрия. Метаморфические породы уфалейской свиты на Среднем Урале сформировались в несколько этапов [9]. Первый этап регионального метаморфизма относится к протерозойскому времени и оценивается в 900—1200 млн. лет по определениям абсолютного возраста (Д. А. Минеев, Л. Н. Овчинников, М. А. Гаррис). Второй этап метаморфизма связан с периодом интенсивной гранитизации и мигматизации пород уфалейского комплекса, с образованием гранитных пегматитов и их альбитизации. Абсолютный возраст продуктов этого метаморфизма оценивается в 325 ± 15 млн. лет (Д. А. Минеев, Н. И. Ступникова, С. И. Зыков). В условиях высокой подвижности щелочей и воды при интенсивном потоке гранитизирующих растворов происходила мобилизация, растворение и переотложение многих компонентов. Совпадение изотопного состава свинца, выделенного из альбита пегматитовой жилы № 4 Слюдяной горы и из пирротина, слагающего вместе с пиритом и халькопиритом секущие прожилки, позволило предполагать их генетическое и возрастное единство [9].

Появление пирротина и увеличение содержания халькопирита в месте пересечения сульфидной жилой прослоя амфиболитов, несомненно, указывает на ведущую роль литологического фактора в образовании этих минералов. Электрохимические свойства гранатосодержащих кварцево-биотитовых сланцев, гранитогнейсов и амфиболитов заметно различаются, о чем свидетельствует сравнение их величин $\bar{\eta}_{\text{пор}}$, рассчитанных по данным химических анализов этих пород (табл. 36). В табл. 37 приведены электрофизические и электрохимические константы пиритов, отобранных из сульфидной жилы в местах ее пересечения слюдяных сланцев, гранитогнейсов и амфиболитов, а также из оруденелой (вкрапленность) зоны в последних породах. Приведенные данные свидетельствуют о том, что пириты в участках рудной жилы, где она сечет сланцы и гнейсы (образец 1—4), имеют несколько более высокие значения реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$, но содержат меньше свободных носителей по сравнению с двумя другими разностями (образцы 5—8). Пирит из амфиболитов имеет величины реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$, близкие к величинам $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ этих пород, а значения $\eta_{e_{\text{мин}}}$ образцов 1—4 ближе к значениям показателей кислотности-основности кварцево-сланцевых сланцев и гранитогнейсов.

При изучении прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации в боковых породах ряда колчеданных месторождений Урала и Горного Дагестана выявилась четкая зависимость свойств вкрапленного пирита

Химический состав и величины $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ метаморфических пород куртумской свиты. По Б. Г. Лутцу и Д. А. Минееву [9]

Оксиды	1	2	3	Оксиды	1	2	3
SiO ₂	53,99	69,23	70,09	MgO	6,26	1,56	0,83
TiO ₂	1,52	0,47	0,44	CaO	8,29	2,72	3,08
Al ₂ O ₃	15,01	15,55	15,19	Na ₂ O	1,89	2,86	3,45
Fe ₂ O ₃	2,30	3,35	1,63	K ₂ O	1,21	2,31	2,11
FeO	8,01	1,07	2,45	H ₂ O ⁺	0,47	0,30	0,41
MnO	0,17	0,08	0,07				
				Сумма	99,52	99,50	99,75

Примечание. 1 — гранато-цоизитовый амфиболит ($\bar{\eta}_{\text{пор}} = 5,06$ эВ); 2 — кварцево-биотит-гранатовый сланец ($\bar{\eta}_{\text{пор}} = 5,3$ эВ); 3 — гранитогнейс ($\bar{\eta}_{\text{пор}} = 5,29$ эВ)

Таблица 37

Электрофизические и электрохимические константы пирита из сульфидной жилы и гранат-эпидотовых амфиболитов куртумской свиты (Средний Урал)

Место взятия образца	№ обр. п/п	Знак термо-экс	$\frac{m_e^*}{m_0}$	n_e	μ_e^*	$\mu_{\text{связок}}^*$ эВ	$\eta_{\text{емк } 300 \text{ К}}$	
							эВ	кДж/моль
Рудная жила в контакте с гранат-кварцево-слюдяными сланцами	1	—	0,85	$1 \cdot 10^{16}$	-8,1	-0,21	5,11	493,06
	2	—	0,90	$1 \cdot 10^{16}$	-8,5	-0,22	5,12	494,03
Жила в контакте с гранитогнейсами	3	—	0,60	$1,5 \cdot 10^{16}$	-7,7	-0,20	5,10	492,10
	4	—	0,72	$2 \cdot 10^{16}$	-7,3	-0,19	5,09	491,13
Жила в контакте с амфиболитами	5	—	0,55	$3,5 \cdot 10^{17}$	-3,9	-0,10	5,00	482,45
	6	—	0,55	$4 \cdot 10^{17}$	-3,5	-0,09	4,99	481,48
В 0,5 м от контакта с рудной жилой (вкрапленный пирит из амфиболитов)	7	—	0,58	$2 \cdot 10^{17}$	-4,6	-0,12	5,02	484,38
	8	—	0,57	$2,1 \cdot 10^{17}$	-4,6	-0,12	5,02	484,38

от состава вмещающих пород. Если в ультраосновных (Маукское, Ново-Карабашское, Сугурское и др.) и основных породах он относится обычно к n -типу и имеет более низкие значения потенциала $\eta_{\text{емк}}$, то в кварцсодержащих кислых породах вкрапленные пириты часто имеют дырочную проводимость, более высокие величины $\eta_{\text{емк}}$ и относятся к p -типу.

На многих колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождениях Урала, Алтая, Кавказа и других регионов в образовании тех или иных типов руд большую роль играл состав вмещающих, и особенно подстилающих, пород. Если последние представлены основ-

ными разностями (базальтами, диабазами, амфиболитами, граувакками и т. п.), то месторождения обычно обогащены сульфидами железа, меди и цинка, а если кислыми кварцсодержащими (риолитами, дацитами, аркозами, гнейсами, кварцсодержащими сланцами и т. п.), то в рудах месторождений присутствует свинец (галенит). На такую зависимость обращали внимание Д. И. Горжевский, Л. Н. Овчинников, В. Д. Баранов, А. Д. Ракчеев, Н. И. Еремин, А. Г. Злотник-Хоткевич и др.

Л. Н. Овчинников и В. Д. Баранов в 1973 г. провели геолого-статистическое изучение колчеданных месторождений и рудопроявлений на Алтае и обнаружили, что соотношение содержаний меди, цинка и свинца в них зависит от расстояния объекта до поверхности Конрада, т. е. от мощности сиалической коры. С возрастанием ее мощности в рудах соответствующих месторождений наблюдаются увеличение содержания свинца, и наоборот. Д. И. Горжевский в 1977 г. на примере Рудного Алтая пришел к выводу о том, что в тех зонах, где сиалическая кора отсутствует или обладает минимальной мощностью, руды месторождений обеднены свинцом, барием и обогащены медью.

В настоящее время устанавливается также прямая зависимость состава руд колчеданных месторождений от характера вулканогенных формаций, в которых они находятся (недифференцированная базальтовая, дифференцированные базальт-риолитовая и базальт-андезит-дацит-риолитовая). При переходе от недифференцированной базальтовой формации к последовательно дифференцированной наблюдается и закономерный ряд типов колчеданных месторождений: серно- и медноколчеданные, медно-цинково-колчеданные и колчеданно-полиметаллические. С возрастанием доли кислых вулканитов в рудах возрастает доля цинка, и особенно свинца. Члены указанного ряда колчеданных месторождений в геологической литературе известны под названиями кипрский тип (серно- и медноколчеданные месторождения с относительно небольшим количеством цинка, связанные с офиолитовыми комплексами), уральский тип (колчеданные месторождения с относительно небольшим ($\approx 3\%$) количеством свинца в рудах, преимущественно связанные с двумя дифференцированными вулканогенными формациями) и тип Куроко (колчеданно-полиметаллические месторождения, залегающие в субмаринных комплексах с преобладанием кислых лав).

Вариации в составе руд этих типов колчеданных месторождений определены главным образом содержанием в них сульфидов железа, меди, цинка и свинца. Если исключить железо как «сквозной» металл, то можно нанести средние составы руд колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений разных регионов мира на треугольную диаграмму в системе $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Pb}$. Для этой цели автор использовал данные, опубликованные в монографии Н. И. Еремина [6], а также имеющийся материал по некоторым месторождениям Среднего Урала. На приведенной диаграмме (рис. 38) четко выделяются месторождения, относящиеся к кипрскому и уральскому типам.

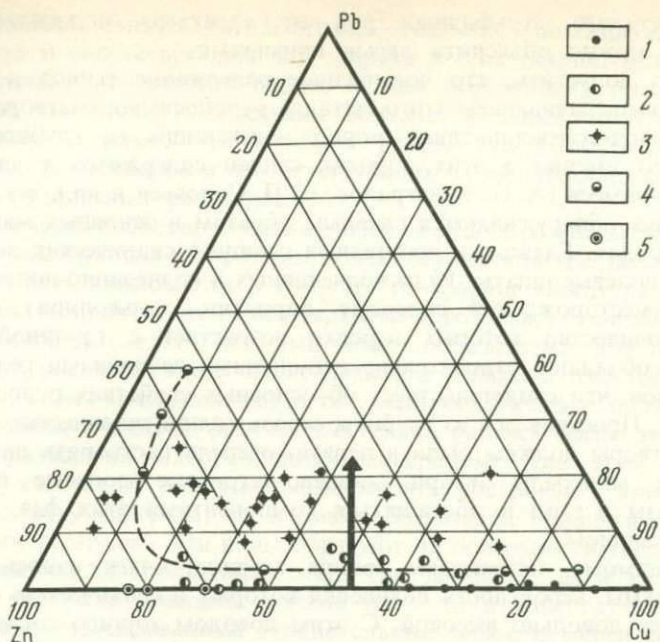


Рис. 38. Соотношение Cu, Zn, Pb в разных типах колчеданных месторождений: 1 — кипрский тип; 2 — уральский тип; 3 — алтайский тип; 4 — тип Куроко; 5 — осадочные руды Красного моря

Обособленно также и поле алтайских месторождений, в рудах которых, как и в полиметаллических месторождениях, содержится от 8 до 19% свинца, что, несомненно, связано с влиянием подстилающей сиалической коры и кислых лавовых образований. В рудах месторождений кипрского типа, так же как и в современных сульфидных осадках Красного моря и Восточно-Тихоокеанского хребта, свинца практически нет и все фигуративные точки, соответствующие месторождениям этого типа, легли на сторону треугольника по линии Cu—Zn.

Изменчивость химического и минерального состава руд месторождений уральского типа можно определить как по составу пород подстилающего фундамента, так и по типу рудовмещающих пород. Например, на Северном Урале, где геофизическими исследованиями установлена базитовая кора океанического типа, преобладают месторождения, близкие к кипрскому типу (месторождения Терньер, Шемур и др.). Если в коре устанавливаются блоки сиалических пород, то руды таких месторождений (Гайское, Учалы, Валенторское и др.) обогащены свинцом. Месторождения, локализованные в вулканогенных породах различных формаций, развитых на одной и той же коре, различаются, по данным А. Г. Злотник-Хоткевича, главным образом по содержанию меди, цинка и некоторых элементов-примесей. Зави-

симость состава сульфидных руд от характера подстилающего субстрата можно объяснить двумя причинами.

Можно допустить, что повышенное содержание свинца в рудах связано с выщелачиванием этого металла рудоносными растворами из кислых кварц-полевошпатовых пород, залегающих на глубине. Известно, что именно в этих породах свинец содержится в качестве элемента-примеси (А. П. Виноградов, С. П. Соловьев и др.), тогда как медь и цинк обнаруживаются главным образом в основных магматических породах. Главными носителями свинца в сиалических породах являются полевые шпаты. Руды колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений содержат пирротин, халькопирит, пирит *n*-типа, количество которых нередко возрастает с глубиной. Эти сульфиды обладают относительно небольшими величинами реальных потенциалов, что свидетельствует об основных свойствах рудоносных растворов. Просачиваясь из глубины сквозь толщи сиалических пород, такие растворы должны были в первую очередь растворять наиболее кислотные минералы (кварц, калиево-натриевые полевые шпаты, плагиоклазы и т. п.) и обогащаться компонентами этих фаз, в том числе и свинцом.

По-видимому, источником свинца служили очаги относительно кислой магмы, вероятность появления которых в сиалическом фундаменте была довольно высокой. С этим доводом хорошо согласуется тот факт, что во многих колчеданосных районах в местах, где присутствуют блоки сиалической коры, с глубиной количество кислых вулканитов и гранитоидов заметно возрастает.

На некоторых месторождениях Урала наряду с более ранней колчеданной наблюдается пространственно совмещенная более поздняя полиметаллическая минерализация, связанная с гидротермальной деятельностью гранитных очагов орогенного периода (месторождения Южной и Северной Кузнечихи, теннантит-борнитовая минерализация в районе Карабаша, Джусинское месторождение и др.). Фигуративные точки, соответствующие рудам таких месторождений, на приведенной диаграмме (см. рис. 38) значительно отклонились в сторону свинца.

Сиалические породы, залегающие на глубине, могли быть не только возможным источником свинца в рудах гидротермальных колчеданно-полиметаллических месторождений, но и существенно влиять на образование характерной вертикальной зональности в пределах рудных полей, месторождений и рудных тел. Просачиваясь через сиалические породы, залегающие на глубине, и растворяя минералы кремнезема, полевые шпаты и другие кислотные минералы, рудоносные растворы постепенно изменяли не только свой состав, но и кислотно-основные свойства. Во фронтальной части поднимающейся колонны растворов последние были несколько обогащены свинцом и обладали меньшей основностью, чем на глубине. Это могло приводить к характерной и практически однотипной для всех гидротермальных колчеданно-полиметаллических месторождений вертикальной зональности, когда в головной (верхней) части колонки наблюдается зона,

обогащенная свинцом (галенитом). Реальные потенциалы такого галенита и сопутствующего ему пирита *p*-типа обычно выше, чем у пирротина, халькопирита, пирита *n*-типа, образующихся на большой глубине (см. табл. 17), и галенит обладает меньшей основностью по сравнению с ними, что отвечает режиму кислотности-основности рудоносных растворов в соответствующих частях колонны продвигавшихся рудоносных растворов.

Изменение кислотно-основных свойств рудообразующих растворов, взаимодействующих с породами, могло осуществляться двумя путями. Первый путь заключается в том, что на границе между раствором и минералами происходит обмен зарядами и возникает двойной электрический слой (см. гл. 5), который может образоваться при адсорбции ионов из раствора, когда на поверхности минерала имеется избыток ионов. За счет последних создается электростатическое поле и ионы, находящиеся в жидкой фазе на расстоянии радиуса сферы молекулярного притяжения, адсорбируются минералом. При этом адсорбируются как ионы, имеющие возможность достраивать кристаллическую решетку минерала, так и ионы, обладающие большим зарядом и меньшим радиусом. Эти ионы образуют на поверхности твердой фазы неподвижный адсорбционный слой. Так, например, если часть ионов Si^{4+} в минерале замещена ионами Al^{3+} , то в этом случае остается один нескомпенсированный отрицательный заряд, который на поверхности является потенциалобразующим, и здесь создается адсорбционный слой из положительных ионов жидкой фазы. Образование адсорбционного слоя с уходом из жидкой фазы части положительно или отрицательно заряженных ионов может изменить состав и кислотно-основные свойства раствора.

Примером, иллюстрирующим изменения кислотно-основных свойств растворов, взаимодействующих с породами, служат экспериментальные данные по изменению рН водных суспензий магматических пород разной кислотности (табл. 38).

Суспензии были получены с помощью низкочастотного ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Постоянная навеска горной породы в

Таблица 38

Значения рН водных суспензий магматических пород разной кислотности

Породы	Число определений	рН	Породы	Число определений	рН
Дунит слабо серпентинизированный	4	9,8—10,0	Лабрадорит	2	9,2—9,3
Перидотит	3	9,7—9,8	Диорит	3	8,9—9,0
Пироксенит	4	9,6—9,7	Андезит	2	8,8—9,1
Базальт	5	9,3—9,6	Гранодиорит	4	8,8—8,9
Габбро-диабаз	6	9,3—9,5	Дациит	2	8,7—8,8
			Гранит	5	8,1—8,3
			Пегматит	1	7,9
			гранитный		

течение строго определенного времени измельчалась ультразвуком в дистиллированной воде с $pH=6,46$. Во всех случаях величина pH водных суспензий горных пород оказалась более высокой, чем у дистиллированной воды. Это обусловлено тем, что по известному правилу Кена вода, как вещество с более высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon_{H_2O} \approx 80$), заряжается положительно на контакте с измельченными частицами породы, имеющими более низкое значение этой константы. На образование положительно заряженного адсорбционного слоя расходятся протоны диссоциированных молекул воды, что и повышает pH водных суспензий. Однако последние для разных горных пород показали неодинаковые значения pH , отражая кислотно-основные свойства измельченных частиц. Максимальными величинами pH обладают суспензии ультраосновных пород, а минимальными — суспензии гранитов и гранитных пегматитов.

Второй путь изменения состава и свойств гидротермальных растворов, взаимодействующих с горными породами, заключается в том, что возникающее на границе раздела электрическое поле двойного слоя, мощность и напряженность которого будут зависеть от разности $\eta_{e_{мин}}$ и $\eta_{e_{раств}}$, определяет ориентацию дипольных молекул воды, а это может обусловить частичное растворение вещества горной породы и соответственно изменить состав и свойства раствора.

Способность к растворению минералов горных пород будет определяться разностью работ выхода электрона минерала и раствора ($\eta_{e_{мин}} - \eta_{e_{раств}}$). Чем значительнее эта разность, тем больше растворяющая сила раствора. Именно по этой причине кислоты хорошо растворяют основания, а основания — кислоты, так как у кислот величины реальных потенциалов наибольшие, а у оснований — наименьшие.

Поднимаясь из глубин, нагретые рудоносные растворы постепенно эволюционируют, меняя химический состав, кислотно-основные свойства и температуру. В связи с этим из растворов будут последовательно во времени и в пространстве осажаться соответствующие рудные и нерудные минералы, реальные потенциалы которых будут отвечать свойствам рудоносных растворов в данном участке пространства. Это один из возможных путей образования вертикальной зональности месторождений и рудных тел.

Если на пути движущихся из глубины растворов будут встречены новые, резко отличные по кислотно-основным свойствам горные породы, то это может привести к массовому осаждению соответствующего рудного груза. Именно по этой причине многие рудные залежи локализуются на контакте (или вблизи него) с контрастными по кислотно-основным характеристикам породами, на что неоднократно обращали внимание В. Д. Никитин, Д. В. Рундквист, Н. Е. Чистяков и др. Здесь не столько сказывались структурно-механические свойства и «компетентность» пород, сколько особенности их химизма, и в частности кислотно-основных характеристик.

Избирательное замещение пород рудными минералами, так же как и осаждение последних при переходе гидротерм из одних толщ или пластов в другие, можно объяснить тем, что растворы оказывались в иных условиях и более интенсивно реагировали с неравновесными по отношению к ним породами, изменяя и постепенно выравнивая при этом как $\eta_{\text{раств}}$, так и $\bar{\eta}_{\text{пор}}$. Резкое изменение кислотно-основных свойств рудоносных растворов могло явиться здесь одной из главных причин рудоотложения.

Если кислотно-основные свойства рудоносных растворов были близки к таковым же свойствам пород, в которых отлагается рудный груз, то на контактах с рудными телами в таких случаях могут не наблюдаться зоны метасоматических околорудных изменений или эти изменения будут весьма незначительными. В этих случаях $\bar{\eta}_{\text{пор}}$ вмещающих пород и $\eta_{\text{емин}}$ рудных минералов обычно сближены, что можно видеть на описанных выше примерах.

Кислотно-основные свойства подстилающих пород, через которые просачивались рудоносные растворы, могли существенно влиять как на состав руд, так и на характер вертикальной зональности в рудных телах и околорудных метасоматитах. Это можно показать на примере образования месторождения Кизил-Дере и рудопроявлений Хнов-Борчинского (Ахтычайского) рудного района в Горном Дагестане.

Хнов-Борчинский рудный район Горного Дагестана знаменит тем, что здесь помимо крупного месторождения Кизил-Дере известно около 50 рудопроявлений, относящихся к медно-пирротиновому, колчеданному, колчеданно-полиметаллическому и кварц-халькопирит-полиметаллическому типам.

Район расположен в верхней части бассейна р. Ахтычай и приурочен к зоне сочленения антиклинориев Бокового и Главного хребтов Большого Кавказа. Он охватывает вытянутую в субширотном направлении полосу, шириной до 5 км, сложенную монотонными песчано-глинистыми отложениями нижней и средней юры (тоарский и ааленский ярусы), представленными переслаивающимися аргиллитами, филлитовидными хлорито-глинистыми сланцами, кварцсодержащими алевролитами и песчаниками. Полоса вытянута на 25 км вдоль крупного глубинного Ахтычайского разлома.

В пространственном размещении зон оруденения фиксируется зональность, зависящая в значительной степени от литологии вмещающих пород. Кварцевые жилы с пиритом, халькопиритом, галенитом и клейофаном наблюдаются преимущественно в левобережной (по отношению к р. Ахтычай) северной части района, наиболее удаленной от зоны глубинного Ахтычайского разлома, являющегося главной рудоподводящей и рудораспределяющей структурой. В левобережной зоне, расположенной ближе к этому разлому и сложенной преимущественно кварцсодержащими алевролитами и песчаниками, обнаружены серно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические рудопроявления (Сурачайское, Серное, Хновское, Борч I, Борч II и др.).

Правобережная зона р. Ахтычай выполнена преимущественно темными аргиллитами и хлорито-глинистыми сланцами. Здесь в основном фиксируются медно-пирротиновые рудопоявления (Фий I и др.) и крупное месторождение Кизил-Дере. Последнее представлено двумя разобщенными р. Кизил-Дере участками (Право- и Левобережный), в каждом из которых наблюдаются крупные линзовидные тела массивного колчедана, окруженные ореолом прожилково-вкрапленных руд, а также околорудных изменений боковых пород, в большей или меньшей степени окварцованных, хлоритизированных и карбонатизированных, с сетью многочисленных кварцевых, карбонатно-кварцевых и карбонатных прожилков с сульфидами или без них.

Месторождение приурочено к приразломной зоне (Северный разлом, параллельный Ахтычайскому, и его оперения). Рудная зона, в целом секущая напластования, по данным крупномасштабной геологической съемки, пересекает синклинальную складчатую структуру и имеет падение, близкое к вертикальному.

Залежи месторождения представлены главным образом пиритовыми, халькопирит-пиритовыми, халькопирит-пирротиновыми и сфалерит-халькопирит-пирротиновыми рудами. Серно-колчеданные руды приурочены к верхним и краевым частям рудных залежей, а руды с пирротинном слагают их нижние и центральные части, обуславливая своеобразную зональность. Вертикальная зональность обнаруживается и в строении крутопадающей зоны околорудных изменений. В верхних частях рудной зоны преимущественно развито окварцевание, а в нижних — хлоритизация с развитием сидерита, анкерита и доломита, последовательно сменяющих друг друга.

В районе месторождения Кизил-Дере повсеместно встречается тонкорассеянная вкрапленность пирита (пирит I) и прослои осадочных пород, содержащие пиритовые конкреции (пирит II). По физическим и электрохимическим свойствам пирит I и пирит II отличаются от пирита рудных залежей. Эти пириты образовались в стадию диагенеза осадков, т. е. значительно раньше рудных тел месторождения Кизил-Дере, которое, по данным большинства исследователей, сформировалось после главной фазы складчатости, в результате единого, но стадийного процесса. В табл. 19 показана схема последовательности минералообразования в пределах разных стадий отложения руд, составленная автором совместно с Е. И. Венцловой.

Что касается других зон рудной минерализации в Хнов-Борчинском районе, то их местоположение обусловлено тектоническим нарушением, сопряженно связанным с более крупными разломами (Ахтычайский, Хновский и др.), имеющими региональное значение. Рудопоявления приурочены обычно к крутопадающим разрывным нарушениям северо-западного простирания, секущим напластование песчано-глинистых толщ. Для рудных жил характерна невыдержанность мощности их по простиранию и падению (от нескольких сантиметров до 2 м). В одних рудопоявлениях (Фий II, Старый мост и др.) из рудных минералов преобладают пирротин, пирит, халькопирит и марматит, в

других (Гдымское и др.) — пирит, халькопирит, клейофан и галенит, в третьих в кварцевых или карбонатно-кварцевых жилах в виде прожилково-вкрапленных выделений или гнездообразных скоплений встречаются главным образом пирит и халькопирит.

На месторождении Кизил-Дере и многих рудопроявлениях выделяются одни и те же минеральные ассоциации, закономерно сменяющие друг друга во времени, а именно: осадочно-диагенетическая пиритовая, гидротермальная ранняя кварц-пиритовая, халькопирит-марматит-пирротиновая с сидеритом и хлоритом, полиметаллическая (пирит, халькопирит, клейофан, галенит) карбонат-кварцевая с доломитом, анкеритом, а чаще с кальцитом (табл. 19). Сульфиды каждой ассоциации обладают типоморфными особенностями, которые хорошо выявляются при изучении их оптических, электрофизических и других свойств, что можно видеть из табл. 18, 39 и на рис. 29.

Таблица 39

Электрофизические и электрохимические свойства пирита разных генераций месторождения Кизил-Дере

Параметры	Пирит III	Пирит IV	Пирит V
Коэффициент Холла, см ³ /Кл	+1,22	-0,201	-1,15
Знак термо-эдс	+	-	-
m_e^*/m_0		0,64	0,61
m_p^*/m_0	0,70		
n_e		$3,1 \cdot 10^{19}$	$5,4 \cdot 10^{18}$
n_p	$6,3 \cdot 10^{18}$		
$N_{c,v}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	$6,4 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{19}$
$F_{0,5}$	0,40	4,84	0,318
μ_e^*	-46,6	+3,5	-0,9
μ_{e300K}	-1,21	+0,09	-0,33
$\eta_{e_{мин}}$, эВ	6,11	4,81	5,23

Примечание. m_e^* — эффективная масса свободного электрона в кристалле, m_p^* — эффективная масса дырки в кристалле, m_0 — масса электрона, покоящегося в вакууме, n_e — число свободных электронов в кристалле, n_p — число свободных дырок в кристалле, $N_{c,v}$ — плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости, $F_{0,5}$ — интеграл Ферми половинного индекса, μ_e^* — приведенный химический потенциал электрона, μ_{e300K} — химический потенциал электрона, $\eta_{e_{мин}}$ — реальный потенциал.

Пирит на месторождении Кизил-Дере является сквозным минералом, однако его состав и свойства меняются от одной генерации к другой, что свойственно для смены физико-химических условий рудообразования.

Были отобраны образцы наиболее крупнозернистого пирита каждой генерации из участков с одинаковым характером вмещающих пород, и по величине E_g была сделана попытка оценить температуру их возникновения. Полученные результаты сведены в табл. 18.

Приведенные данные показывают, что наиболее высокотемпературными на месторождении являются пириты, встречающиеся в ассоциации с пиротином (пирит IV). Они показывают температуры 330—360° С. Эти же пириты обладают и наибольшим дефицитом серы. Пирит I, наоборот, представляет наиболее низкотемпературную (150—160° С) и наиболее обогащенную серой разность дисульфида железа. Пирит II (укрупненный и перекристаллизованный пирит I) образовался при более высоких температурах (210—220° С). Чуть выше (230—260° С) получились температуры для пирита V, характеризующего последние заключительные стадии рудного процесса. Температуры образования пирита III, представляющего, наоборот, начальную стадию рудообразования, ниже (180—200° С), чем у двух предыдущих пиритов (II и V).

Полученные данные показывают, что пириты с дырочной проводимостью (*p*-тип) и наибольшим содержанием серы относятся к числу относительно низкотемпературных и, наоборот, пириты *n*-типа, характеризующиеся большим или меньшим дефицитом серы, являются более высокотемпературными. Это хорошо увязывается с геологическими наблюдениями.

Пирит I фиксирует, по-видимому, температуру позднего диагенеза, когда происходило укрупнение и слияние мельчайших пиритовых глобуль в более крупные кристаллические выделения. Именно последние и были изучены оптически, так как определить величину E_g в более мелких глобулях и выделениях на используемой аппаратуре было невозможно.

Пирит II характеризует, вероятно, температуру более позднего метаморфизма, который испытали все породы района и который привел к перекристаллизации и укрупнению пирита I и к образованию внешних каемок укрупненного пирита II в конкрециях, центральные части которых слагаются пиритом I.

Значительную роль в появлении соответствующих парагенезов и типов руд на месторождении Кизил-Дере играли кислотно-основные свойства вмещающих и подстилающих пород, с которыми взаимодействовали рудоносные растворы.

В табл. 18 показаны значения η_e минералов разных генераций. Из рассмотрения полученных данных видно, что наибольшей кислотностью обладали пириты I и III, а наибольшей основностью характеризуются парагенезисы медно-пиротиновой стадии минерализации.

Влияние pH растворов на растворимость кварца (г/л). По В. С. Балицкому

Температура <i>t</i> , °C	pH (при <i>t</i> =25° C)					
	7	7,6	8,58	10,30	12,52	13,28
250	0,450	0,490	0,490	0,740	2750	Не опр.
300	0,685	0,770	0,770	1020	3490	13280
320	0,743	0,815	0,850	1200	440	15300

Таблица 41

Растворимость кварца в природных минерализованных водах. По В. С. Балицкому

Наименование источника	pH	Содержание SiO ₂ на выходе из источника, мг/л	Растворимость кварца			Общая минерализация, г/л
			200° C <i>f</i> =0,78	280° C <i>f</i> =0,78	400° C <i>f</i> =0,70	
Эссендуки № 17	7,2	29	390	824	3351	11,81
Боржом	6,9	16	150	788	2739	6,4
Арзни	6,5	100	186	781	1906	11,27
Смирновский	7,0	32	137	659	1681	3,75
Бируте	6,0	Не опр.	138	719	1250	2,40

Примечание. *f*—коэффициент заполнения автоклава.

По структурным взаимоотношениям минералов и по последовательной смене одних равновесных парагенезисов другими, а также по температурам образования пиритов каждого парагенезиса и, наконец, по значениям $\eta_{\text{емин}}$ схему рудного процесса на месторождении Кизил-Дере можно представить следующим образом.

После основной фазы складчатости, создавшей главнейшие пликативные и разрывные структуры в районе, в образовавшуюся в монотонной толще аргиллитов зону сближенных разрывов и дробления устремились из глубины нагретые, восстановленные и обладавшие основными свойствами рудоносные растворы, которые по пути своего следования взаимодействовали с вмещающими породами. Это взаимодействие выражалось, прежде всего, в растворении сначала наиболее кислотных минералов пород. К числу наиболее кислотных минеральных фаз следует отнести в первую очередь кварц, пирит I, с дырочной проводимостью рассеянный на глубине в породах, мусковит, альбит.

Эксперименты по растворимости кварца в нагретых растворах разной кислотности-основности показали, что с ростом pH растворов и температуры растворимость кварца возрастает (табл. 40). Были проведены также эксперименты по растворимости кварца в термальных водах из минеральных источников Северного Кавказа и Закавказья,

характеризующихся разной кислотностью-основностью. Эти эксперименты также показали, что с ростом pH и температуры растворов растворимость кварца резко возрастает (табл. 41).

Растворяя кварц, содержащийся почти во всех породах района, гидротермальные растворы сильно обогащались растворами с кремнеземом и вследствие этого значительно подкислялись. Вслед за кварцем на глубине происходило растворение и других минералов в последовательности их убывающей кислотности: пирит I, мусковит, альбит, магнезиально-железистые и затем железисто-магнезиальные, кальциево-магнезиальные и кальциевые минералы (силикаты, карбонаты). Растворение могло идти до тех пор, пока была разница в реальных потенциалах поднимающегося раствора и минералов вмещающих пород. Последовательное растворение минералов на глубине по пути движения растворов должно было создавать в вертикальной колонне поднимающихся гидротерм градиенты η_e и различия их кислотно-основных свойств. Во фронтальной части этой колонны растворы были больше насыщены растворимым кремнеземом и, несомненно, имели наиболее кислотный характер. Температура растворов здесь была ниже, чем на глубине, за счет взаимодействия с вмещающими породами. В обстановке возросшей кислотности растворов и снизившейся температуры происходило образование многочисленных кварцевых жил и прожилков, фиксирующихся в верхних частях рудонесной зоны, а также окварцевание, пиритизация вмещающих пород и формирование пиритовых руд, сложенных пиритом III и сопутствующими ему минералами. Реальные потенциалы пирита этой стадии процесса обладают наибольшими значениями, а температура, измеренная по пириту III, показывает значения от 180 до 200° С (см. табл. 18).

Судя по полученным данным, далее процесс рудообразования происходил с постепенным наращиванием основности и температуры гидротермальных растворов. Поднимающиеся с глубины свежие порции последних содержали теперь помимо растворенного кремнезема, серы и сопутствующих рудогенных компонентов также магний и частично кальций, заимствованные из вмещающих пород. Эти свежие растворы «наступали на пятки», т. е. накладывались на уже образовавшиеся пиритовые руды, отлагая сначала кварц III и хлорит II, а затем кварц IV, пирит IV, пирротин, халькопирит I, сфалерит II, хлориты III и IV и сидерит. Температуры образования последнего парагенезиса оцениваются в 330—360° С. Новая ассоциация минералов отлагалась в более высокотемпературных условиях и из растворов с большей основностью, что отражалось на составе и свойствах рудных и жильных минералов. Пирит *p*-типа, обладающий дефицитом катионной части, сменился пиритом *n*-типа с дефицитом серы, что находится в соответствии с термодинамическими расчетами (см. рис. 22).

При высокой температуре гидротермальных растворов активность ионов серы, HS^- и H_2S обычно резко снижается. Как видно из

диаграммы (см. рис. 22), рассчитанной для разной активности HS^- и H_2S , пирит при температурах выше 200°C и низкой активности HS^- и H_2S может образоваться только в основной среде.

Поступавшие из глубины порции растворов, соприкасаясь с зонами окварцованных пород и ранними пиритовыми рудами, начали изменять свои кислотно-основные свойства, что привело к осаждению новых минеральных парагенезисов, соответствующих сначала хлорит-кварцевой, а затем сфалерит-халькопирит-пирротиновой стадии рудного процесса (см. табл. 19).

Перерыв в отложении пирита (кварц-хлоритовая стадия) обусловлен, по нашему мнению, тем, что в природных условиях FeS_2 всегда содержит очень много дефектов (элементы-примеси, вакансии) и вследствие этого находится обычно в энергетически вырожденном или близком к нему состоянии, т. е. с очень большим числом свободных носителей (дырок или электронов). Какие-либо промежуточные «скомпенсированные» типы пиритов в равновесных условиях в природе обычно не реализуются. Однако электрохимические потенциалы пиритов с дырочной и электронной проводимостью значительно различаются. Для образования каждого из этих типов нужны разные условия. Этим, вероятно, и можно объяснить временной перерыв в осаждении пирита при непрерывно эволюционирующих в сторону нарастания основности и температуры рудных растворов.

После образования моноклинного пирротина, выделяющегося после гексагонального, начинается инверсия рудного процесса в сторону постепенного понижения как температуры, так и основности минералообразующей среды, хотя эти изменения, по-видимому, не были столь резкими, как в начале процесса. Стали образовываться минералы с несколько более высокими значениями реальных потенциалов и более низкими температурами кристаллизации ($230\text{--}260^\circ\text{C}$). Такая эволюция свойств рудоносных растворов связана, вероятно, с затухающей, регрессивной стадией рудного процесса. В это время происходило отложение пирита V, халькопирита II, сфалерита II, галенита II, кальцита и кварца. Последний минерал был сквозным. Он отлагался в каждую стадию процесса, но менял при этом свои физические и физико-химические свойства.

Таким образом, рудный процесс на месторождении Кизил-Дере представлял собою единый непрерывный, хотя и несколько растянутый во времени процесс. Многие особенности руд месторождения обусловлены характером кислотно-основных взаимодействий между поступающими из глубины рудоносными растворами и подстилающими и вмещающими породами. Это взаимодействие сводилось к последовательному растворению минералов пород, а затем новому осаждению практически в том же порядке этих же минералов, но с новыми свойствами в верхних зонах рудообразующей структуры.

Метасоматические преобразования вмещающих пород в целом на

месторождении проявились относительно слабо и выразились главным образом в явлениях околорудного и дорудного окварцевания, хлоритизации и карбонатизации. В отличие от многих других колчеданных месторождений, здесь вопреки мнению некоторых исследователей нет зоны кислотного выщелачивания. Это, скорее, зона отложений, но не сопряженная с кислотным выщелачиванием на глубине. Вмещающие аргиллиты в большинстве случаев не повышали основность рудоносных растворов, а, наоборот, подкисляли их, о чем свидетельствуют прежде всего своеобразные пиритовые обрамления («рубашки») вокруг пирротиновых залежей и мелких выделений. На это же указывает и сравнение реальных потенциалов η_e пирита из обрамлений и сульфидов из медно-пирротиновых руд, характеризующих более или менее свойства «первичных» рудоносных растворов. Наконец, вся вертикальная метасоматическая зональность и эволюция кислотно-основных свойств растворов также свидетельствуют об этом. Лишь только в процессе метасоматического окварцевания и пиритизации аргиллитов в верхних частях рудоносной зоны часть щелочных компонентов пород могла переходить в гидротермальный раствор и несколько повышать его основность. Однако на формирование руд месторождения это практически уже не влияло, так как пирит III и сопутствующие ему сульфиды осаждались вместе с кварцем II, а минералы и руды последующих стадий минерализации отлагались при наложении свежих, поступающих из глубины растворов.

Роль состава вмещающих и подстилающих пород хорошо видна также на примере рудопроявлений левого борта р. Ахтычай, залегающих в основном в кварцсодержащих полимиктовых песчаниках и алевролитах, кислотность которых выше, чем у аргиллитов. Гидротермальные растворы, поступающие из глубины по зонам разрывов в этих толщах, содержали, по-видимому, значительно больше растворенного кремнезема, и при сочетании двух факторов — температуры и кислотности-основности среды здесь создавались несколько особые физико-химические условия, которые способствовали образованию большого количества кварцевых и карбонатно-кварцевых жил с сульфидами (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит) или без них, а также серноколчеданной мицерализации, но не приводили к появлению пирротина. Лишь только там, где в разрезе имелись темные аргиллиты, появлялся пирротин. Примером может служить рудопроявление «Старый мост» на левом борту долины р. Ахтычай, где в висячем боку оруденелой зоны (пирротин, пирит, сфалерит, галенит и др.) залегают аргиллиты с прослоями алевролитов.

При решении вопросов, связанных с генезисом месторождения Кизил-Дере, следует специально остановиться на природе пологатых текстур в массивных халькопирит-пирротиновых рудах, встречающихся изредка в рудных телах. Такие текстуры представлены чередованием тонких (от 1 до 4 мм) и линзовидно

выклинивающихся прослоев, обогащенных то пирротинном, то халькопиритом.

Механизм происхождения полосчатых, и особенно ритмично-полосчатых, текстур, широко развитых не только в колчеданных, но и в магматических (ритмично-полосчатые габбро и др.) и метаморфических породах, в настоящее время окончательно не решен. О происхождении таких текстур как в рудах, так и в породах идет дискуссия. Не углубляясь в эту проблему, можно отметить лишь то, что минералы, образующие ритмично-полосчатые текстуры в рудах и породах, всегда имеют близкие реальные потенциалы и близки к равновесию. Малейшие отклонения в системе, вызванные, например, более ранней кристаллизацией одного из минералов-партнеров, сразу могут привести к нарушению равновесия в пользу другого, и он начнет кристаллизоваться, это, в свою очередь, через определенный интервал времени снова вызовет кристаллизацию первого минерала и т. д. Мы полагаем, что именно такой механизм мог обусловить появление ритмично-полосчатых халькопирит-пирротиновых руд, встречающихся иногда на месторождении Кизил-Дере. Обращает на себя внимание тот факт, что такая полосчатость на месторождении часто повторяет все изгибы не только контактов руды и вмещающих пород, но и следует очертаниям крупных тектонических блоков и обломков пород, «зацементированных» рудой. При этом руды, так же как и породы, в таких местах не несут каких-либо признаков пластического течения.

Исследования изотопов серы сульфидов месторождения Кизил-Дере, проведенные В. И. Буадзе и др., В. Б. Черныцыным и Ю. П. Андреевым, показали, что в целом наблюдается относительно широкий диапазон вариаций отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$. Это, по-видимому, связано с мантийным или коровым источником серы, входящей в состав сульфидных руд.

Часть серы могла заимствоваться рудообразующими растворами при растворении раннего пирита, рассеянного и образующего конкреции в подстилающих горизонтах рудоносных толщ. Этот пирит мог играть роль своеобразного геохимического барьера на пути восходящих гидротерм. Обладая большим потенциалом, пирит I в первую очередь вслед за кварцем, вероятно, подвергался растворению под действием восходящих основных гидротерм и обогащал последние серой и железом. Это могло способствовать локализации колчеданных залежей в верхних частях разрывной рудолокализирующей структуры.

Что касается источников меди, цинка, свинца и других рудогенных компонентов, то часть их, вероятно, так же как и сера, привносилась растворами из магматического очага или мантии. Частично они могли заимствоваться из подстилающих пород и находящихся в них ранних диагенетических сульфидов.

В отношении вопросов генетической связи оруденения с магматизмом можно отметить лишь то, что размещение интрузивных дайковых

и жильных образований, фиксирующихся в Хнов-Борчинском рудоносном районе, контролировалось в значительной мере Хновским и Ахтычайским разломами и сульфидная прожилково-вкрапленная минерализация во многих случаях наложена на эти магматические тела.

В пространственном размещении сульфидной минерализации в Хнов-Борчинском рудном районе устанавливается горизонтальная зональность. Она могла быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, в ее образовании мог сказаться характер вмещающих пород и подстилающего субстрата. Во-вторых, определенную роль могла играть и глубина эрозионного среза рудоносных зон в пределах северной и южной частей района. В каждой зоне оруденения Хнов-Борчинского района устанавливается более или менее отчетливая вертикальная зональность, выраженная в увеличении содержания сульфидов с глубиной (до определенной критической глубины), а также в последовательной смене (сверху вниз) пиритовых и сфалерит-пиритовых руд медно-пирротиновыми, пирита с дырочной проводимостью (*p*-тип) на пирит с электронной проводимостью (*n*-тип), маложелезистого сфалерита на марматит. В околорудных метасоматитах окварцевание на глубине сменяется хлоритизацией, при этом хлорит с глубиной становится все более магнезиальным. Кальцит с глубиной сменяется на доломит и анкерит, а затем на сидерит.

Полученные полупроводниковые и электрохимические константы рудных минералов могут оказаться полезными при разработке технологии обогащения руд, так как они теснейшим образом связаны с химической активностью поверхности минерала, а следовательно, и с их флотационной способностью, что хорошо было показано в работах И. Н. Плаксина, Р. Ш. Шафеева, В. А. Чантурия и др.

На основе результатов исследований в Хнов-Борчинском районе можно заключить, что при изучении как месторождений, так и рудопроявлений необходимо использовать физические и электрофизические методы для получения новой дополнительной информации, которая может быть использована геологами-поисковиками, минералогами и технологами-обогащателями. Применение этих методов поможет судить не только об условиях образования руд, но и о принадлежности вновь открытых рудопроявлений к тому или иному генетическому типу, что может облегчить труд геологов-поисковиков, а сами поиски сделать более рациональными. Изучая физические и электрохимические свойства минералов, легче обнаружить скрытую зональность в рудах и околорудных метасоматитах, что также может иметь большое значение при поисковых и оценочных работах.

Итак, с помощью изучения физических и электрохимических свойств минералов на количественной основе можно выяснить роль вмещающих и подстилающих пород в образовании тех или иных руд и зональности рудных тел и околорудных метасоматитов, что важно знать при поисках полезных ископаемых.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ МЕТАМОРФИЗМА И ПОЛИГЕННОСТИ РУД КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

Генетическая связь колчеданного оруденения с базальтоидным субмаринным вулканизмом ранней стадии геосинклинального развития подвижных поясов в настоящее время признана большинством исследователей. Однако вопрос о месте колчеданного оруденения в общей истории раннегеосинклинального вулканизма, его масштабах и этапах рудообразования пока еще не решен. Одной из причин разногласий по этому вопросу является недоучет фактора многоактивности и длительности процессов данного оруденения, обусловивших полигенный характер многих месторождений.

За последние 15—20 лет на Южном Урале установлено, что в зависимости от особенностей тектономагматического развития и строения отдельных структурно-формационных зон Магнитогорского мегасинклинория при базальтоидном вулканизме возникали разные комплексы вулканогенных образований натровой серии, соответствующие четырем формациям: собственно базальтовой (недифференцированной), базальтоидной (слабодифференцированной), риолит-базальтовой (контрастной) и базальт-андезит-дацит-риолитовой (последовательно-дифференцированной). Колчеданное оруденение, обусловленное вулканизмом, породившим породы контрастной и последовательно-дифференцированной формации, образование которых охватывало значительные промежутки времени, было многостадийным. При этом эволюция магматизма и рудообразования протекала в целом синхронно. Это нашло отражение в том, что магматическим породам, образованным на разных стадиях развития рудогенерирующих очагов, сопутствовала минерализация несколько различного состава, нередко отличающаяся как по механизму рудоотложения, так и по структурным условиям локализации. Установлены руды нескольких типов: вулканогенно-осадочные, образовавшиеся в субмаринных условиях; вулcano-метасоматические, образовавшиеся во вмещающих породах в тех или иных структурах при подъеме из глубины рудоносных растворов; комбинированные типы руд, появившиеся при сопряжении разновозрастных типов минерализации.

Накопленный к настоящему времени фактический материал свидетельствует о сложной и длительной истории процесса рудообразования, который протекал на фоне сменяющих друг друга во времени процессов магматизма, тектоники, рудоотложения и метаморфизма. Преобразования рудного вещества ранних этапов оруденения вследствие наложения более поздних фаз сульфидной минерализации в процессах послерудного метаморфизма устанавливаются повсеместно.

Основная масса руд уральских колчеданных месторождений образовалась в раннюю стадию геосинклинального развития региона. В течение последующего длительного геологического времени эти руды претерпели большие или меньшие изменения, которые выразились в частичной, а иногда и полной перекристаллизации рудных минералов, в появлении новых метаморфогенных минеральных ассоциаций, структур и текстур руд. Однако, несмотря на это, во всех месторождениях сохранились ранние реликтовые руды с уцелевшей ростовой зональностью в зернах сульфидов, где физические свойства иногда меняются от одной зоны к другой, характеризуя условия их формирования.

Преобразования сульфидного вещества начинались еще в стадию диагенеза (В. И. Смирнов, П. Я. Ярош), однако изучение физических свойств минеральных фаз, возникающих в эту стадию, представляет известную трудность по причине их тонкой дисперсности. Лишь укрупненный глобулярный или фрамбоидальный пирит, слагающий внешние зоны конкреционных стяжений во вмещающих породах Сибайского месторождения на Южном Урале, удалось изучить сравнительно детально. Центральная часть его слагается мелкими (от 0,005 до 0,2 мм) глобулями пирита, которые сцементированы карбонатом и кварцем. Отдельные глобули сливаются иногда в более крупные обособления. В протравленных шлифах при большом увеличении видно, что каждая глобуля состоит из мельчайших полиэдрических образований пирита. Во внешних частях конкреционного стяжения глобули, постепенно сливаясь и укрупняясь, переходят в сплошную пиритовую массу, среди которой лишь изредка просматриваются реликты бывшего глобулярного строения. Изучить оптические свойства глобулярного пирита методом эллипсометрии не удалось вследствие малого размера глобуль. Была измерена лишь его термо-эдс. Она варьировала от +150 до +170 мкВ/°С.

Укрупненный пирит из внешней зоны конкреций (пирит II) удалось изучить более детально. В табл. 42 показаны его электрофизические свойства и значения μ_e^* , μ_e , $\eta_{e_{\text{min}}}$, E_g и температура образования, определенная по E_g . Для сравнения приводятся эти же данные по пириту из массивных медноколчеданных руд с верхних и нижних горизонтов Сибайского месторождения. Из таблицы следует, что укрупненный пирит внешних зон конкреций (пирит II) и пирит массивных руд с верхних горизонтов (пирит III) близки по свойствам, составу и температуре образования, тогда как пирит из руд с нижних горизонтов (пирит IV) заметно отличается от них по всем параметрам. Если первые три разновидности пирита отвечают p -типу и возникли при более низкой температуре, то пирит IV соответствует n -типу и образуется при более высоких температурах. В отличие от пирита III, который сформировался в стадию диагенеза (П. Я. Ярош), пирит IV крупнее и при структурном травлении не обнаруживает ростовой зональности. Появление его связано с последующим преобразованием раннего пирита, о чем свидетельствуют сохраняющиеся иногда

Электрофизические, электрохимические свойства и температуры образования пирита разных генераций Сибайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал)

Параметры	Пирит II	Пирит III	Пирит IV
Коэффициент Холла R_H , см ³ /Кл	+1,33	+1,24	-0,10
Знак термо-эдс	+	+	-
$\frac{m_e^*}{m_0}$			0,60
$\frac{m_p^*}{m_0}$	0,69	0,69	
n_e			$6,2 \cdot 10^{19}$
n_p	$4,7 \cdot 10^{18}$	$5,0 \cdot 10^{18}$	
$N_{c,v}$	$1,34 \cdot 10^{19}$	$1,73 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{18}$
$F_{0,5}$	0,35	0,29	4,14
μ_e^*	-45,6	-45,4	+3,09
$\mu_{e_{зook}}$	-1,18	-1,17	+0,08
$\eta_{e_{мин}}$, эВ	6,08	6,07	4,82
$\eta_{e_{мин}}$ кДж/моль	586,66	585,69	465,08
E_g , кДж/моль	117,74	117,74	124,51
t , °C	200	200	340

Примечание. E_g —ширина запрещенной зоны кристалла, t , °C—температура образования. Остальные обозначения см. в табл. 39.

реликты первично-ростовой зональности. Такое преобразование могло происходить при воздействии на ранний пирит более поздних и более нагретых растворов, породивших здесь поздний пирротин (П. Я. Ярош).

Пириты многих среднеуральских месторождений колчеданных руд при структурном травлении обнаруживают в краевых частях зерен каймы незонального пирита, не поддающегося структурному травлению. Впервые они были описаны С. Н. Ивановым, который связал их появление с процессами пострудной метаморфической перекристаллизации раннего пирита, приводящей к уничтожению первично-ростовой зональности в нем.

Автором с помощью метода оптической эллипсометрии было установлено, что многие пириты колчеданных руд Среднего Урала обладают оптической неоднородностью, которая заметна при определенных углах падения светового луча на полированную электролитическим путем поверхность минерала. При главном угле падения

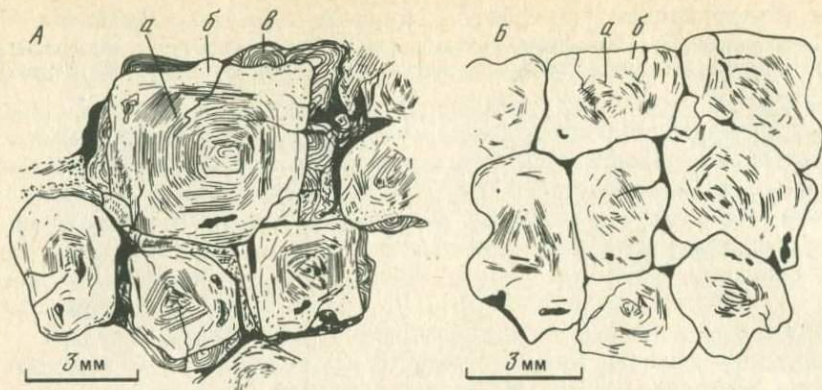


Рис. 39. Зональное строение зерен пирита, выявленное электролитическим травлением. А—Маукское месторождение, Урал; Б—Южное месторождение, Карабаш, Урал:

a—центральная зона с реликтовым первичным пиритом; *б*—зона с перекристаллизованным пиритом, не поддающимся структурному травлению; *в*—зона нарастания позднего пирита

или вблизи него эта неоднородность выявляется в виде двух, реже трех зон, гаснущих не одновременно, т. е. при разных углах ϕ и 2ψ . При нормальном падении света по одной отражательной способности указанная зональность не обнаруживается.

При электролитическом травлении раствором NH_4OH в изученных пиритах также выявляется зональность, наблюдаемая при обычном микроскопическом исследовании полированных шлаков. В центральной части всех протравленных пиритов обнаруживается тонкая зональность роста, имеющая вид вложенных друг в друга трех-, четырех-, пяти- или шестиугольников (рис. 39). Иногда выявляются фигуры, соответствующие комбинации куба с октаэдром. Контуры тонких зерен роста часто срезаются внешней пиритовой каймой, где минерал не поддается травлению. В отдельных случаях они совпадают с контурами внешней пиритовой каймы, которую автор вслед за С. Н. Ивановым и П. Я. Ярошем склонен считать зоной перекристаллизованного пирита, возникшей после главной фазы рудоотложения. В некоторых пиритах из руд Маукского и Южно-Кузнецких месторождений помимо указанных зон в краевых частях кристаллов при травлении выявляется очень тонкая зональность роста, связанная с нарастанием на пирит, претерпевший уже частичную перекристаллизацию, еще более позднего пирита. Зоны роста последнего параллельны контурам более мощной зоны перекристаллизации или имеют в шлифе вид многоугольников, срезаемых этой зоной.

Такая зональность обуславливает и оптическую неоднородность зерен пирита, о которой говорилось ранее. При этом отдельные тонкие зоны роста, выявляемые электролитическим травлением, как в центре зерен, так и по краям их (в каймах нарастания) оптически не обнаруживаются. Каждая кайма (или участок, поддающийся травле-

нию) гаснет при угле ϕ или вблизи него одновременно. Оптически в каждом зерне выделяются обычно две, реже три зоны, в пределах которых пирит различается по свойствам. Центральная часть зерна характеризует реликтовый пирит, она сменяется зоной перекристаллизации, и последняя — зоной нарастания позднего пирита.

Оптическое исследование каждой из указанных зон оказалось возможным лишь для наиболее крупных зерен и кристаллов пирита. В видимой области спектра были изучены показатели преломления n и светопоглощения χ , углы ϕ и 2ψ и отражательная способность R .

Оптически были изучены пириты из месторождений Карабашской группы, Маукского, Южно-Кузнечихинского, 19-й аномалии (Верхне-Уфалейский район) и Юлукского (табл. 43—45). По характеру зональности, выявленной оптическим путем, выделяют три группы пиритов.

К первой группе относятся пириты, которые в зоне перекристаллизации обладают более высокими показателями преломления и более низким светопоглощением по сравнению с центральной частью зерна (реликтовый пирит); ко второй — наоборот, минералы, центральная часть зерен которых имеет более высокое светопреломление и более низкое поглощение по сравнению с зоной перекристаллизации; к третьей — пириты, сходные с пиритами первой группы, но отличающиеся от них наличием внешней зоны кристаллов очень непостоянной толщины и часто прерывистой. Пирит этой зоны обладает минимальными значениями n и максимальными значениями χ . Зональность такого типа встречается сравнительно редко. Значения R в отличие от других констант мало изменяются от зоны к зоне (рис. 40).

Зональные пириты первой группы встречены в массивных медно-колчеданных и медно-пирротиновых рудах Маукского, Южно-Кузне-

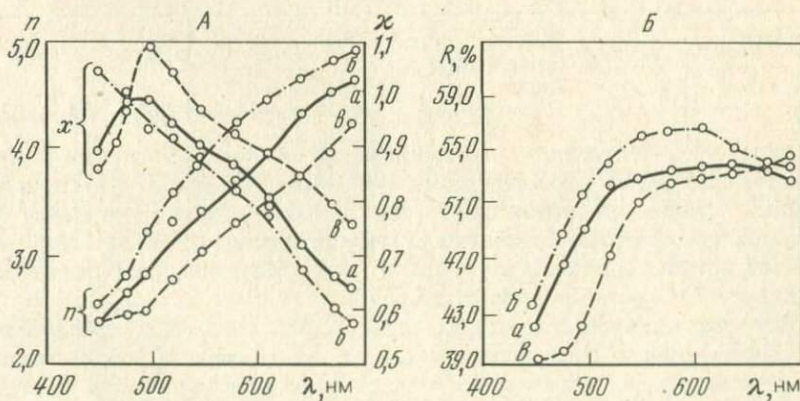


Рис. 40. Кривые дисперсии:

А — светопреломления (n) и светопоглощения (χ), Б — отражательной способности (R), пирита в пределах отдельных зон его кристаллов. Маукское месторождение, Ср. Урал; а — реликтовый пирит, б — перекристаллизованный пирит, в — поздний пирит

Оптические константы зональных пиритов из массивных колчеданных руд некоторых месторождений Урала ($\lambda = 579$ нм)

Месторождение	Тип руды	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	ϕ	2ψ	n	κ	$R, \%$
Маукское	Медно-колчеданный	Краевая (перекристаллизации)	79°46'	40°30'	4,24	0,81	56,8
»	Медно-пирротинный	Центральная	78 32	42 00	3,66	0,85	53,4
»		Краевая (нарастания)	78 04	45 00	3,33	0,93	53,0
»		Промежуточная (перекристаллизации)	79 44	40 30	4,22	0,81	56,6
»		Центральная	78 30	42 31	3,62	0,87	53,4
Южно-Кузнечинское	Медно-колчеданный	Краевая (перекристаллизации)	79 46	40 50	4,20	0,82	56,8
»	»	Центральная	78 32	42 23	3,64	0,86	53,6
»	»	Краевая (нарастания)	77 55	45 00	3,30	0,94	53,0
»	»	Промежуточная (перекристаллизации)	79 45	40 52	4,19	0,82	56,7
»	»	Центральная	78 27	41 37	3,65	0,84	53,1
19-й аномалии	Медно-пирротинный	Краевая (перекристаллизации)	79 46	43 00	4,18	0,83	56,8
»	»	Центральная	78 26	42 00	3,63	0,85	53,2
Юлукское	»	Краевая (перекристаллизации)	79 47	40 30	4,21	0,81	56,5
»	»	Центральная	78 30	42 00	3,65	0,85	53,3

чихинского и Юлукского месторождений, а также в прожилково-вкрапленных рудах месторождения 19-й аномалии (табл. 43). Пириты второй группы обнаружены в массивных медно-колчеданных и медноцинковых рудах Карабашских месторождений (табл. 44). Пириты третьей группы наблюдались лишь в рудах Маукского и Южно-Кузнечинского месторождений (табл. 43).

Различие оптических констант каждой зоны связано со смещением основной полосы поглощения, что, в свою очередь, обусловлено различием условий образования каждой зоны кристалла. Для отдельных зерен пирита, у которых наблюдаемые зоны были относительно широки, определялась по длинноволновому краю основного поглощения величина E_g . Она оказалась неодинаковой для разных зон (см. табл. 45).

Таблица 44

Оптические константы зональных пиритов из массивных колчеданных руд Карабашских месторождений ($\lambda = 579$ нм)

Месторождения	Тип руды	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	ϕ	2ψ	n	κ	$R, \%$
Южное, западная жила	Медно-цинковый	Краевая (перекристаллизации)	78°08'	44°28'	3,40	0,92	53,3
Южное, восточная жила	Медно-колчеданный	Центральная	78 30	42 00	3,65	0,85	53,2
		Краевая (перекристаллизации)	78 08	44 29	3,38	0,93	53,4
		Центральная	78 31	41 31	3,67	0,84	53,2
Южное, восточная минерализация	»	Краевая (перекристаллизации)	78 05	43 00	3,42	0,90	53,3
Рудник, № 1, основная залежь	»	Центральная	78 33	41 32	3,69	0,84	53,3
Дзержинское, основная жила	»	Краевая (перекристаллизации)	78 02	44 00	3,41	0,91	53,0
	»	Центральная	78 32	41 32	3,68	0,84	53,2
	»	Краевая (перекристаллизации)	78 00	43 42	3,39	0,90	52,8
	»	Центральная	78 27	42 20	3,60	0,86	53,2

Таблица 45

Дисперсия оптических констант в различных зонах кристаллов и кристаллических зерен пиритов

$\lambda, \text{нм}$	Маукское месторождение, Средний Урал									Южное месторождение, Карабаш, Урал								
	Краевая зона			Промежуточная зона (перекристаллизации)			Центральная зона			Краевая зона (перекристаллизации)			Центральная (реликтового пирита)					
	n	κ	$R, \%$	n	κ	$R, \%$	n	κ	$R, \%$	n	κ	$R, \%$	n	κ	$R, \%$			
450	2,48	0,85	39,2	2,52	1,04	43,7	2,52	0,89	42,0	2,43	0,94	42,8	2,58	0,91	43,0			
472	2,44	0,96	40,0	2,80	0,98	49,0	2,68	1,00	48,2	2,47	1,07	48,0	2,67	1,02	48,9			
496	2,46	1,10	42,0	3,20	0,93	51,6	2,81	0,99	49,6	2,82	1,03	50,0	2,81	0,99	49,8			
527	2,80	1,04	47,5	3,56	0,92	54,7	3,29	0,94	52,9	3,00	0,99	51,7	3,32	0,92	52,5			
546	3,02	0,98	51,5	3,84	0,88	55,9	3,45	0,90	53,0	3,30	0,94	58,0	3,48	0,89	53,1			
579	3,33	0,93	53,0	4,22	0,81	56,6	3,62	0,87	53,4	3,40	0,92	53,3	3,65	0,85	53,2			
608	3,52	0,88	53,2	4,43	0,77	56,9	3,92	0,79	53,8	3,65	0,86	53,7	3,92	0,79	53,7			
640	3,71	0,84	53,5	4,65	0,67	55,0	4,31	0,71	54,2	3,90	0,80	53,8	4,32	0,69	53,5			
670	3,98	0,79	54,1	4,79	0,60	54,1	4,51	0,66	54,0	4,30	0,71	54,0	4,50	0,65	53,5			
691	4,23	0,75	54,8	4,88	0,57	53,8	4,61	0,64	53,0	4,49	0,66	53,8	4,60	0,63	52,8			

При использовании градуировочной кривой, пиритов, синтезированных при разной температуре, была сделана попытка оценить по величине E_g температуру образования каждой оптически наблюдаемой зоны пиритов. Во всех случаях температура образования краевой зоны

у пиритов с зональностью первого типа и для промежуточной зоны у пиритов с зональностью третьего типа оказывается более высокой, чем температура образования центральной части зерен. У пиритов с зональностью второго типа, наоборот, температура образования внешней зоны более низкая, чем внутренней зоны. Наименьшей является температура образования краевой зоны пиритов, характеризующихся зональностью третьего типа.

На основе полученных данных по изучению зональных кристаллов пирита можно сделать следующие выводы. Различия в свойствах наблюдаемых зон пиритов свидетельствуют о сложной и далеко не одинаковой истории формирования руд Маукского, 19 аномалии, Южно-Кузнечихинского и Юлукского месторождений, с одной стороны, и месторождений Карабашской группы — с другой. Этому заключению не противоречат геологические данные: месторождения первой группы в отличие от Карабашских испытали более сложный и более высокотемпературный послерудный метаморфизм (А. Д. Ракчев, В. А. Маркс, Е. В. Буриков и др.), который обусловил перекристаллизацию рудного вещества и появление более высокотемпературных пиритовых зон. Внешние каймы у пиритов с зональностью третьего типа возникали в стадию позднего регрессивного этапа метаморфизма и минерализации.

Более низкие температуры у внешних кайм зерен пирита с Южного месторождения (Карабашская группа) по сравнению с центральными зонами зерен обусловлены, вероятно, тем, что перекристаллизация раннего пирита происходила под воздействием растворов. С последним связана поздняя теннантит-борнитовая минерализация с обилием кварц-карбонатных жил, которая накладывается на раннюю колчеданную (А. Д. Ракчев, П. Я. Ярош). Этот вывод подтверждается близостью физических параметров и температур образования, полученных для пирита этой минерализации (табл. 46), с параметрами каймы перекристаллизованного пирита.

Наряду с перекристаллизацией минералов ранних ассоциаций в процессе послерудного метаморфизма и при наложении последующих фаз оруденения происходили и явления миграции (переотложения) рудного вещества с образованием новых минеральных ассоциаций. Это особенно отчетливо проявилось при наложении на колчеданные руды более поздних процессов регионально- или локально-контактового метаморфизма, связанного с интрузиями среднегеосинклинальных и орогенных гранитоидов (Кыштымский, Верхне-Уфалейский, Куросанский, Домбаровский, Приорский и другие районы). Этот метаморфизм обусловил перекристаллизацию и укрупнение раннего пирита и других минералов, прогрессивный характер преобразований во вмещающих породах, а также появление новых минеральных ассоциаций в рудах и др. В рудных агрегатах возник комплекс новых нерудных минералов: роговой обманки, биотита, граната, кордиерита, антофиллита, скаполита, турмалина и др. Преобразования рудного вещества нередко сопровождались и некоторым усложнением формы колчеданных

Температуры образования зональных пиритов, определенные по E_g

Месторождения	Положение зоны в кристаллах и зернах пирита	λ , нм	E_g		t , °C
			эВ	кДж/моль	
Южное, Западная жила	Краевая (перекристаллизации) Центральная	1014	1,22	117,72	200
		997	1,24	119,65	240
Южное, Восточная жила	Краевая (перекристаллизации) Центральная	1016	1,21	116,75	190
		966	1,26	121,58	250
Маукское »	Краевая (перекристаллизации) Центральная Краевая (нарастания) Промежуточная (перекристаллизации) Центральная	944	1,31	126,40	365
		997	1,24	119,65	235
		1025	1,21	116,75	180
		949	1,31	126,40	350
		996	1,24	119,65	240
Южно-Кузнецинское »	Краевая (перекристаллизации) Центральная Краевая (нарастания позднего пирита) Промежуточная (перекристаллизации) Центральная	946	1,31	126,40	360
		998	1,24	119,65	235
		1021	1,21	116,75	175
		953	1,30	125,44	340
		1000	1,24	119,65	230
Юлукское	Краевая (перекристаллизации) Центральная	948	1,31	126,40	355
		995	1,25	120,61	245

залежей, которое выразилось в доразивании рудных тел в их висячем боку или вдоль разломов по восстанию и падению рудных залежей.

В затухающие стадии указанных преобразований в регрессивных условиях нередко происходило дальнейшее усложнение рудных тел и состава руд. Оно сводилось: а) к продолжающемуся переотложению рудного вещества с появлением новых поколений рудных минералов с новыми свойствами, б) к отложению новых минеральных ассоциаций, генетически связанных с деятельностью затухающих очагов гранитной магмы. В связи с этим в рудах появляются арсенопирит, молибденит, теннантит, барит, ангидрит, турмалин, аксинит и другие минералы. Во вмещающих породах в это время происходили процессы поздней серицитизации, хлоритизации и карбонатизации, хотя масштаб преобразований регрессивной стадии в целом незначителен.

Преобразования, связанные с деятельностью очагов гранитной магмы, были описаны сначала в пределах южной части Тагильского и

крайней северной части Магнитогорского мегасинклиналиев (А. Д. Ракчеев, В. А. Маркс, Л. И. Яковлев, И. Я. Широкова, П. Я. Ярош). Примеры подобных преобразований руд и вмещающих пород известны в геологической литературе и для южной части Магнитогорского мегасинклиналия в пределах Куросанского, Джусинского, Приорского и Домбаровского районов (А. И. Шмидт, Н. И. Еремин, М. Б. Бородавская, М. И. Вахрушев, Б. П. Потапенко и др.).

Более поздние минеральные ассоциации, связанные или с прогрессивным метаморфизмом колчеданных руд, или с регрессивной гидротермальной деятельностью остывающих гранитных очагов, в ряде случаев образуют самостоятельные рудные зоны, которые или удалены на сравнительно большое расстояние от ранних колчеданных тел (медно-пирротиновая минерализация Верхне-Уфалейского района), или пространственно совмещены даже в пределах одного забоя (медно-цинково-баритовые жилы Южно- и Северо-Кузнецких месторождений).

Совмещение этих процессов, происходивших в различные металлогенические эпохи и при различных физико-химических условиях, позволяет выделить многие колчеданные месторождения Урала в группу полигенных образований. К их числу на Урале можно отнести такие месторождения, как Южно- и Северо-Кузнецкие, Маукское, Зюзельское, Дзержинское, некоторые рудные тела на месторождении им. III Интернационала, месторождения Куросанского, Домбаровского, Приорского районов и др. Примеры полигенных месторождений известны и на Алтае (Ю. И. Демин, В. В. Ловчук, Г. Ф. Яковлев и др.).

Таким образом, накопленный к настоящему времени фактический материал свидетельствует о том, что процесс формирования многих колчеданных и, особенно колчеданно-полиметаллических, месторождений на Урале был весьма сложным и растянутым во времени. К сожалению, у геологов нет еще единой возрастной схемы, увязывающей те или иные стадии или этапы сложного и многоактного процесса становления руд с конкретными проявлениями эффузивного и интрузивного магматизма. Одной из причин разногласий по этому вопросу и неоднозначности трактовки наблюдаемых соотношений является недостаточная изученность различных минеральных ассоциаций, и в частности таких сквозных минералов, как пирит, халькопирит, сфалерит и др., принадлежность которых к той или иной возрастной и генетической группе не всегда может быть установлена без специальных физических исследований, с привлечением целого ряда методик. Минерализация (или пострудный метаморфизм) каждого этапа или стадии происходила, несомненно, в условиях не только разных температур, но и разной кислотности-основности растворов, что не могло не отразиться на составе и свойствах рудообразующих минералов. Поэтому для понимания условий рудообразования в целом необходимы сведения о составе и свойствах минералов каждой генерации, каждого нового парагенезиса.

На ряде месторождений Среднего и Южного Урала автор провел детальное изучение физических и электрохимических свойств главных рудообразующих сульфидов разных стадий и этапов оруденения, а также сульфидов, образовавшихся метаморфогенным путем при перекристаллизации и переотложении рудного вещества. Были изучены сульфиды из двух полигенных месторождений Среднего Урала (Маукское и Южно-Кухнечихинское месторождения), находящихся в зоне регионально-контактового метаморфизма верхнепалеозойского этапа, а также из полигенных месторождений Северных Мугоджар (Весеннее, им. 50 лет Октября, Осеннее, Летнее и Приорское).

Физические константы сульфидов из руд Маукского месторождения (см. табл. 17, 43) показывают, что пириты реликтовых руд по целому ряду физических параметров, а также по составу заметно отличаются от пиритов метаморфогенного генезиса. Сравнительная близость свойств пиритов перекристаллизованных медно-пирротиновых руд обусловлена, по-видимому, их общим метаморфогенным происхождением. Реальный потенциал пирита, находящегося в халькопирит-пирротиновой массе, отличается по величине от потенциала халькопирита и пирротина. Это указывает на то, что между пиритом и двумя другими сульфидами равновесия отсутствует и образовались они неодновременно. Такой вывод согласуется с минералогическими наблюдениями под микроскопом: тонкие прожилки пирротинового или халькопирит-пирротинового состава пересекают кристаллы (или их обломки) пирита. Значения $\eta_{e_{\text{мин}}}$ пирротина и халькопирита весьма близки, и эти два минерала представляют собой пример равновесной ассоциации. Они образовались несколько позднее пирита и, по-видимому, характеризуют более высокие температуры метаморфического процесса.

Физические константы сульфидов Южно-Кузнечихинского месторождения из реликтовых и метаморфизованных колчеданных, а также поздних барит-полиметаллических руд (см. табл. 16,43) свидетельствуют о том, что пириты реликтовые, метаморфогенные и более поздние заметно отличаются, как и в предыдущем случае, по составу, физическим свойствам и по величинам потенциала $\eta_{e_{\text{мин}}}$. Это указывает на то, что они не относятся к одной равновесной ассоциации и характеризуют разные процессы. Величины $\eta_{e_{\text{мин}}}$ у галенита и халькопирита близки и представляют собой равновесную ассоциацию.

Было проведено детальное изучение сульфидов разных стадий и этапов формирования руд полигенных месторождений Приорского и Домбаровского районов в Северных Мугоджарах. Здесь находятся месторождения Авангард, Аралчинское, им. 50 лет Октября, Весеннее, Осеннее, Летнее и Приорское, которые, располагаясь в контактах с позднегеосинклинальными интрузивами или вблизи них, тем не менее локализованы в условиях, типичных для колчеданных руд вообще, и залегают среди силурийских толщ диабазов и спилитов, прорванных позднегеосинклинальными гранитоидами габбро-плагιοгранитной формации. В отличие от многих месторождений Южного Урала,

рудовмещающие породы здесь в экзоконтактовых зонах нередко превращены в роговиковоподобные образования с биотитом, кордиеритом, антофиллитом, скаполитом и андалузитом. Превращения испытали и колчеданные залежи, что обусловило полигенный характер их руд.

На колчеданных месторождениях Северных Мугоджар установлены следующие главные этапы процесса формирования руд (М. Б. Бородаевская, А. Д. Ракчеев, М. И. Вахрушев, Б. Е. Милецкий, М. И. Новгорова):

1) образование колчеданных руд, связанных генетически с ранне-геосинклинальным базальтоидным вулканизмом;

2) метаморфизм колчеданных руд под влиянием растворов, связанных с магматическими очагами, породившими интрузии гранитоидов габбро-плагиигранитной формации. В результате этого метаморфизма агрегаты ранних колчеданных руд перекристаллизовывались, укрупнялись, приобретали новые свойства, возникали новые метаморфогенные минеральные ассоциации с развитием в рудах и боковых породах антофиллита, купферита, кордиерита и биотита. Начало этих преобразований совпадает с развитием контактовых роговиков;

3) отложение поздних «послероговиковых» сульфидов, которое происходило на фоне регрессивных преобразований вмещающих пород, сопровождавшихся хлоритизацией, серицитизацией и частичным окварцеванием более ранних и относительно высокотемпературных минеральных агрегатов. Эти изменения, так же как и сопутствующая им прожилково-вкрапленная минерализация поздних сульфидов, часто развиваются в гранитоидах, особенно вблизи контактов с рудными залежами, что создает ложное впечатление о доколчеданном возрасте интрузий.

В процессе метаморфизма ранних колчеданных руд происходило частичное растворение и переотложение рудного вещества, которое особенно широких масштабов достигало на поздних стадиях гидротермального процесса, связанного с деятельностью гранитоидного очага.

Рудные залежи, находящиеся на некотором удалении от интрузий и вне тектонических зон, служивших путями движения гранитоидных эманаций, сложены скрыто- и тонкозернистыми рудами, типичными для многих обычных колчеданных месторождений Южного Урала. Они залегают среди хлоритизированных, окварцованных и серицитизированных, главным образом, в лежачем боку горных пород. В месторождениях промежуточного типа сочетаются реликты ранних колчеданных руд с их интенсивно метаморфизованными разностями (рудные тела месторождения им. 50 лет Октября и Аралчинского). Колчеданные руды полностью претерпели переработку на месторождении Авангард, где на ранние сульфидные агрегаты наложилось явление интенсивной амфиболитизации и скарнирования. Здесь крупнокристаллические руды имеют иной облик.

Перейдем к характеристике главных рудообразующих минералов и к рассмотрению их физических и электрохимических свойств для ряда месторождений рассматриваемой группы

РАЗНОВИДНОСТИ ПИРИТА, ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пирит является наиболее важным и распространенным рудообразующим минералом на месторождениях Северных Мугоджар. Он присутствует практически во всех типах руд и в большинстве случаев количественно преобладает. На каждом месторождении устанавливается несколько генераций и разновидностей пирита. Они выделяются по макро- и микропризнакам, структурным взаимоотношениям, фигурам травления и физическим свойствам. При этом некоторые из разновидностей являются общими для всех месторождений Приорского и Домбаровского района. Рассмотрим главные из них.

1. Тонкозернистый пирит, обладающий четкой зональностью роста, выявляющейся при структурном травлении, слагает обычно реликтовые участки предполагаемых первичных серно- и медно-колчеданных руд, встречающихся чаще в центральных частях рудных тел. При структурном травлении пирита этой разновидности зональность роста чаще сохраняется только в центре зерен и то неполностью. Зоны роста во многих случаях срезаются или границей зерен, или внешней каймой незонального гомогенного пирита. Появление такой каймы обусловлено более поздними процессами послерудного метаморфизма. Внешние контуры зерен пирита этой разновидности не совпадают с очертаниями внутренних зон роста. Последние имеют обычно форму или полиэдров, или иногда куба, или кубооктаэдра. В некоторых случаях зональность внутри кристаллов такого пирита исчезает почти полностью в результате более поздних процессов перекристаллизации или видны лишь «обрывки» первичной зональности роста. Пирит имеет нередко следы деформации: разбит трещинами, залеченными поздними сульфидами, или агрегат пиритовых зерен слегка рассланцован.

2. Пирит, слагающий крупнозернистые перекристаллизованные руды, является метаморфогенным. Он иногда образует крупные (до 1 см и более) профиробластические кристаллы или сливные пиритовые скопления, окруженные агрегатом более мелкозернистых пирита и халькопирита. При структурном травлении пирит этой разновидности не обнаруживает зональности роста. Он содержит обычно большое количество включений других минеральных фаз: хлорита, кварца, антофиллита, халькопирита, пирротина и др. Этот пирит обычен и среди медно-пирротиновых руд, где встречается нередко в виде крупных кубических кристаллов или их обломков, среди халькопирит-пирротинового агрегата. Он свойствен и прожилково-вкрапленным рудам, где наблюдается в виде правильных кристаллов кубической формы или крупных ксенобластических выделений. Наибольшее развитие пирит описываемой разновидности получил на Весеннем и

Осеннем месторождениях, значительно реже он встречается на Приорском и особенно Летнем месторождениях.

3. Пирит, находящийся в тесной ассоциации с магнетитом и слагающий обычно пирит-магнетитовые или магнетит-пиритовые руды, часто образует мелкие пятнистые скопления с извилистыми лапчатыми очертаниями или крупные ксенобластические скопления. Нередко он вместе с магнетитом слагает роговиковоподобный агрегат. Этот пирит, так же как и предыдущий, часто содержит пойкилитовые включения других минералов. При структурном травлении он нередко остается гомогенным, а иногда обнаруживает концентрическую, часто ломаную и извилистую не совсем правильную зональность роста, отличную от зональности роста у пиритов первого типа с четко правильной огранкой. Границы между отдельными зонами здесь не всегда параллельны, отсутствуют и внешние каймы незонального пирита. В некоторых случаях пирит описываемой разновидности имеет форму вкрапленных округлых, почти глобулярных образований, которые, постепенно сливаясь, образуют более крупные выделения, содержащие иногда включения антофиллита или купферита. Описываемый пирит не обнаруживает каких-либо следов динамометаморфизма. По всем признакам он, так же как и предыдущий пирит, имеет метаморфогенное происхождение.

4. Поздний, переотложенный пирит образуется иногда в значительном количестве в височем боку рудных залежей (например, Приорское месторождение). Он слагает или землистые (тонкозернистые) агрегаты, сосуществующие нередко вместе с марказитом на месте разложения пирротина, или вместе со сфалеритом и иногда с халькопиритом создает своеобразные фестончатые агрегаты с концентрически-зональным строением, напоминающие колломорфные образования. В ряде случаев пирит формирует тонкие секущие прожилки, где он ассоциирует с относительно маложелезистым сфалеритом и халькопиритом или представлен в виде венцовых образований, окружающих более ранние генерации пирита. В риолитах переотложенный пирит представлен иногда в виде прожилковой вкрапленности, в которой центральные части зерен обрастают тонкой каймой еще более позднего пирита *n*-типа, тогда как наш пирит имеет дырочную проводимость (*p*-тип). Пирит часто обрастает или цементирует игольчатые кристаллы антофиллита или купферита, иногда проникает по трещинам спайности в порфиробласты ромбического или моноклинного амфибола. Признаков деформаций или метаморфизма пирит этой разновидности не обнаруживает.

Рассмотрим результаты оптического и термоэлектрического исследования перечисленных разновидностей пирита. Дисперсия оптических констант пиритов месторождений им. 50 лет Октября, а также Приорского и Весеннего показана на рис. 41, 42, 43, все пириты обладают характерной для них четко выраженной аномальной дисперсией показателей преломления *n* в пределах всего видимого спектра и аномальной дисперсией показателей поглощения κ в большей части

изученного спектрального диапазона. Только в наиболее коротковолновой области некоторые из разновидностей пирита меняют характер дисперсии χ и образуют здесь максимумы. Величины оптических констант и особенности их дисперсии обусловлены положением длинноволнового края основного (фундаментального) поглощения пиритов, который находится в ближней инфракрасной области спектра. На рис. 44 показаны дисперсия коэффициента экстинкции $k = n\chi$ выделенных типов пирита в более широком диапазоне спектра и кривая дисперсии k пирита, полученная путем расчета интеграла Крамерса — Кронига.

Положение длинноволнового края основного поглощения определяет ширину запрещенной зоны кристалла, которая составляет около 1,25 эВ. Это определяет и объясняет как величину оптических констант изученных пиритов, так и характер их дисперсии.

По оптическим свойствам четко выделяются три группы пиритов (см. рис. 44): 1) из реликтовых руд; 2) метаморфогенные, слагающие крупнозернистые перекристаллизованные медно- и серноколчеданные руды, а также руды медно-пиротинового и магнетит-пиритового составов; 3) наиболее поздние образования, обладающие дырочной проводимостью.

Метаморфогенные пириты в пределах видимой области спектра обладают наиболее высокими значениями показателей преломления и наименьшим светопоглощением. Максимум показателей поглощения χ у них находится в наиболее коротковолновой области спектра, а максимальное отражение наблюдается в желто-оранжевой области длин волн.

Пириты третьей разновидности характеризуются наиболее низкими значениями n и R и, наоборот, более высокими χ в большей части видимого спектра. Максимумы n и R у них сильно смещены вправо, т. е. в более длинноволновую область спектра.

Пириты первой группы по величине и характеру дисперсии оптических констант занимают промежуточное положение.

Различия видны и на кривых дисперсии k (см. рис. 44). Из их рассмотрения видно, что один из пиритов (p -тип) имеет дисперсию коэффициента экстинкции и показателя преломления, весьма сходную с дисперсией этих же констант, полученных для пирита Т. Бизером, Р. Боухардом и др. (кривая 4).

На каждой кривой коэффициента k наблюдаются одни и те же максимумы E_1 , E_2 и E_3 , интенсивность которых неодинакова для разных пиритов. Максимум E_2 на кривой, соответствующей пириту из реликтовых руд, несколько более пологий и смещен в более длинноволновую часть спектра по сравнению с аналогичным максимумом метаморфогенного пирита.

Известно, что пирит относится к полупроводниковым дихалькогенидам переходных металлов, вследствие чего p -орбитали серы и s - и p -орбитали металла у него не перекрываются, и d -орбитали с шестью d -электронами железа в условиях сильного октаэдрического поля

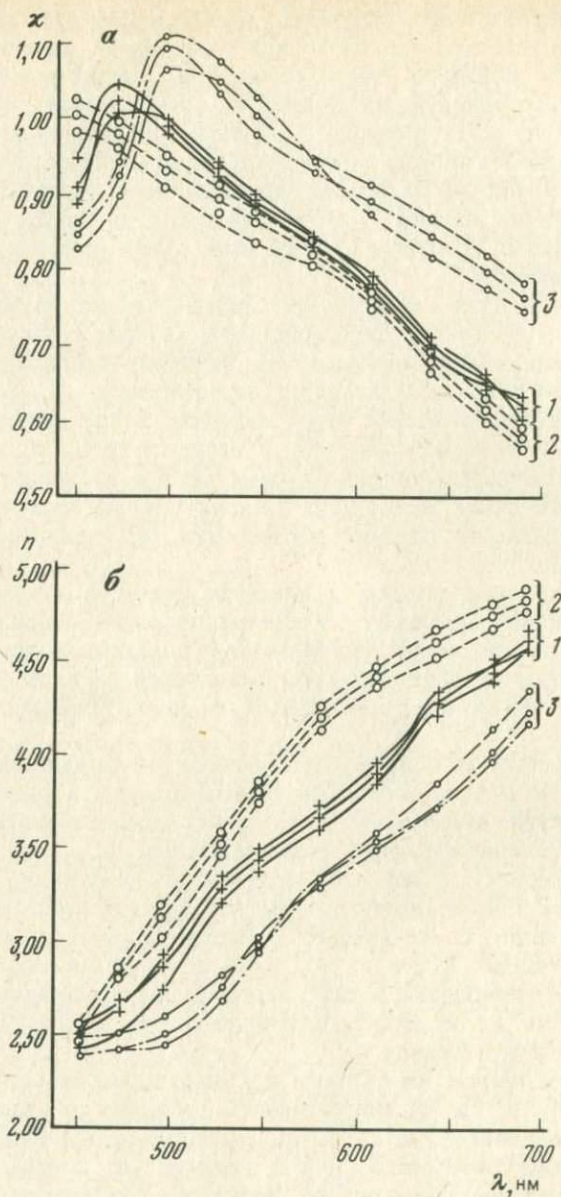


Рис. 41. Дисперсия показателей поглощения (а) и преломления (б) пиритов месторождения им. 50 лет Октября:

1 — пирит мелкозернистых реликтовых колчеданных руд; 2 — пирит крупнозернистых перекристаллизованных руд; 3 — поздний пирит

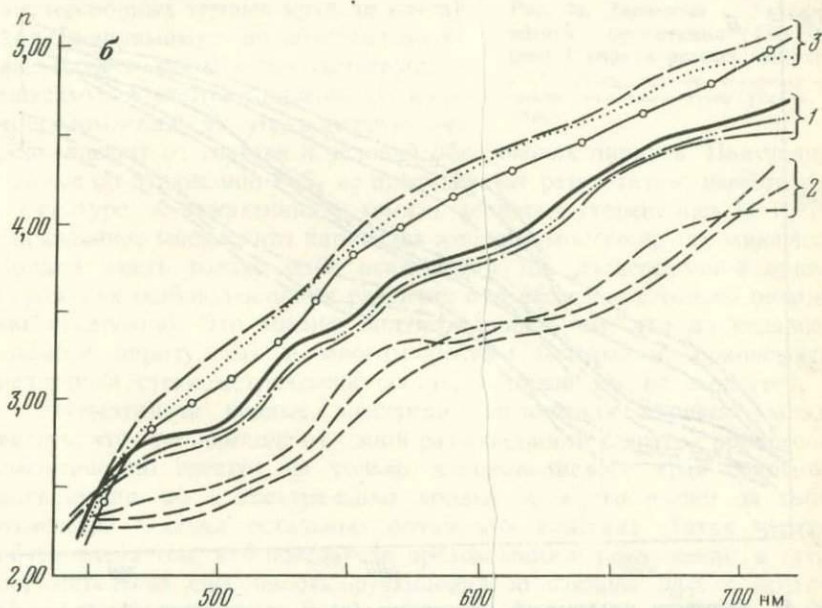
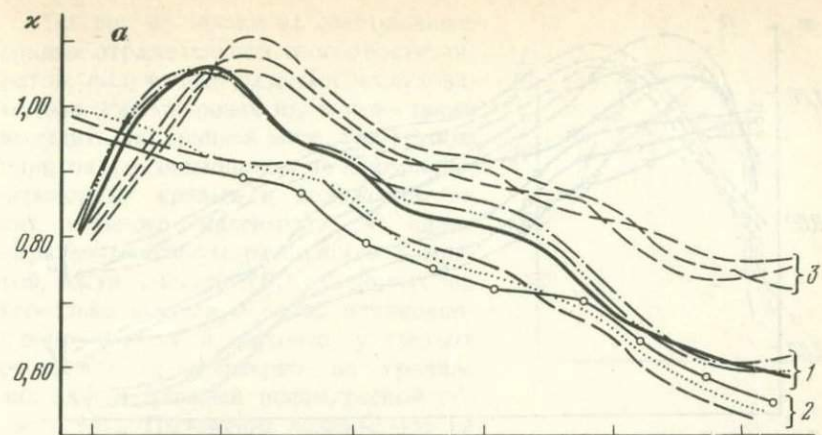


Рис. 42. Дисперсия показателей поглощения (а) и преломления (б) Приорского месторождения:

1 — пирит мелкозернистых реликтовых колчеданных руд; 2 — пирит крупнозернистых перекристаллизованных руд; 3 — поздний пирит

кристалла расщепляются на две подгруппы: t_{2g} и e_g , — располагающиеся в энергетическом зазоре шириной около 4 эВ между σ - и σ^* -зонами. Несвязывающие t_{2g} -орбитали в пирите заняты спаренными электронами (низкоспиновая конфигурация) и соответствуют дискретным уровням, а антисвязывающие e_g -орбитали образуют широкую зону, свободную от электронов и являющуюся зоной проводимости (рис. 45).

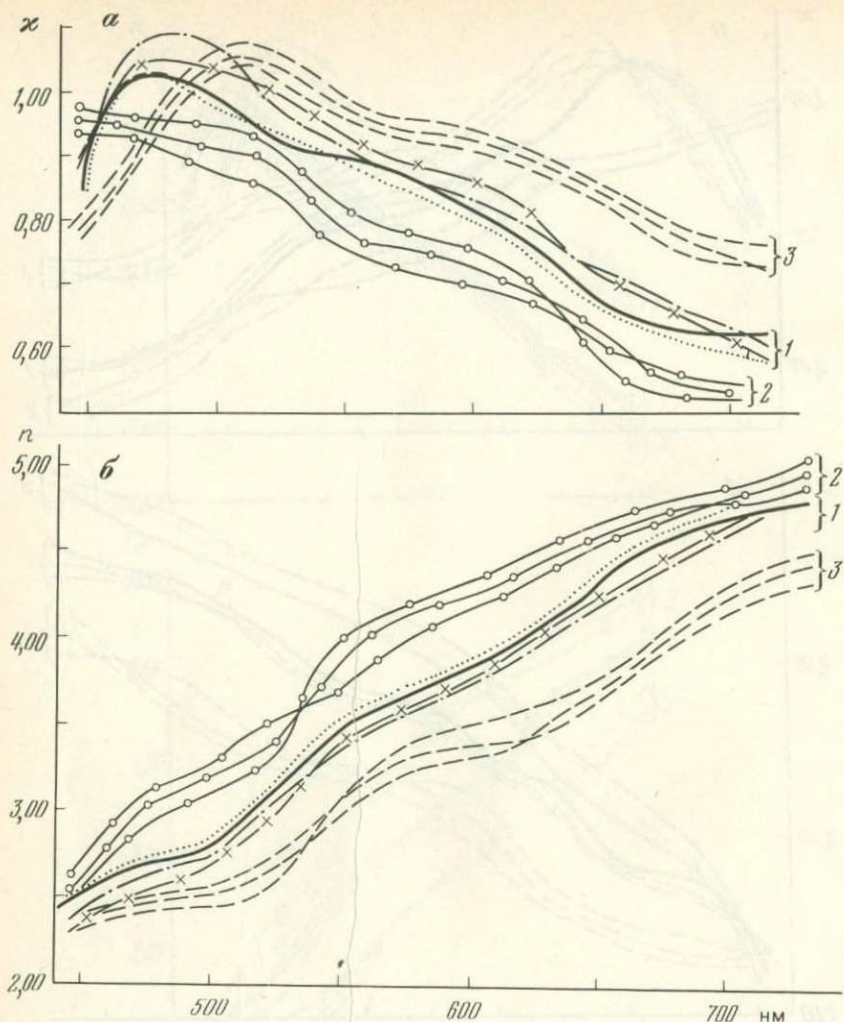


Рис. 43. Дисперсия показателей поглощения (а) и преломления (б) Весеннего месторождения.

1—пирит реликтовых колчеданных руд; 2—пирит крупнозернистых перекристаллизованных руд; 3—поздний пирит

Наблюдаемые на кривых максимумы соответствуют следующим электронным переходам: $E_1 t_{2g} \rightarrow e_g^*$; $E_2 e_g \rightarrow \sigma^*$ и $E_3 t_{2g} \rightarrow \sigma^*$.

У последних двух типов пирита (см. рис. 44) максимум E_3 проявлен более отчетливо, чем у пирита поздней генерации, относящегося к p -типу. Это, вероятно, связано с большим числом свободных электронов в их зоне проводимости, что находится в соответствии с их составом и условиями образования.

На рис. 46 показаны спектральные кривые отражательной способности пиритов, полученные разными исследователями. Рассматривая их, можно также выделить, по крайней мере, три группы пиритов, различающихся по форме дисперсионных кривых и положению на них главного максимума. У одних пиритов максимум расположен в желтой части спектра (E_3), у других он несколько смещен в более длинноволновую область и, наконец, у третьих располагается примерно на границе видимой и ближней инфракрасной области (E_2). Положение максимумов на дисперсионных кривых вряд ли случайно. По-видимому, оно обусловлено характером и высотой соответствующих максимумов светопоглощения (k) и светопреломления (n), что в первую очередь зависит от состава и условий образования пиритов. Полученные данные по отражению FeS_2 не противоречат результатам, известным в литературе. К сожалению, у многих геологов укоренилось не всегда оправданное мнение, что пирит, так же как и многие другие минералы, должен иметь только один неизменный тип дисперсионной кривой отражения (наблюдающиеся различия они объясняют только ошибками измерения). Это мнение подтверждалось тем, что до недавнего времени пириту, как и многим другим минералам, приписывали целостный стехиометрический состав, который им не свойствен.

Рассматривая кривые дисперсии поглощения пиритов, можно видеть, что при переходе от одной разновидности к другой происходит смещение по спектру не только длинноволнового края основного поглощения, но и спектральных кривых x , а это влечет за собой изменение величин остальных оптических констант. Такая картина обусловлена тем, что показатели преломления и поглощения, а также отражательная способность функционально связаны друг с другом. Смещение спектральных кривых отражает особенности электронно-энергетической структуры каждой разновидности пирита, а это, в свою очередь, обусловлено составом и условиями образования дисульфида железа.

Термоэлектрическое изучение пиритов сводилось главным образом к определению их термо-эдс в зависимости от ΔT в интервале температур от 20 до 300° С (табл. 47—50).

Как по знаку, так и по величине термоэлектрического потенциала пириты в пределах каждого месторождения делятся на три группы. К одной группе относятся перекристаллизованные пириты и пириты магнетит-пиритовой, магнетит-пирротиновой и халькопирит-пирротин-

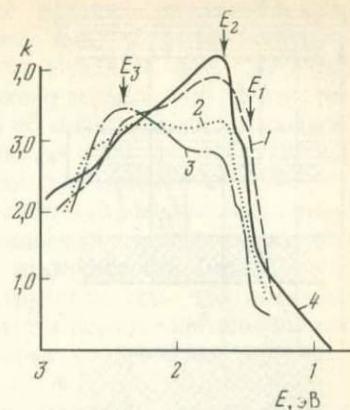


Рис. 44. Дисперсия коэффициента поглощения (экстинкции) k пирита разных генераций 1—3—группы пиритов, 4—кривая дисперсии, полученная путем расчета интеграла

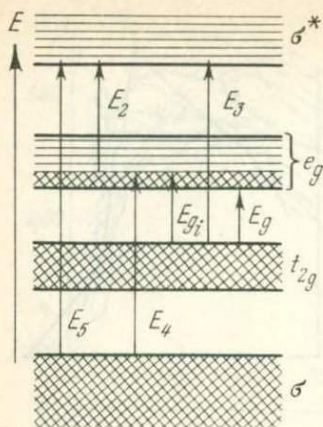
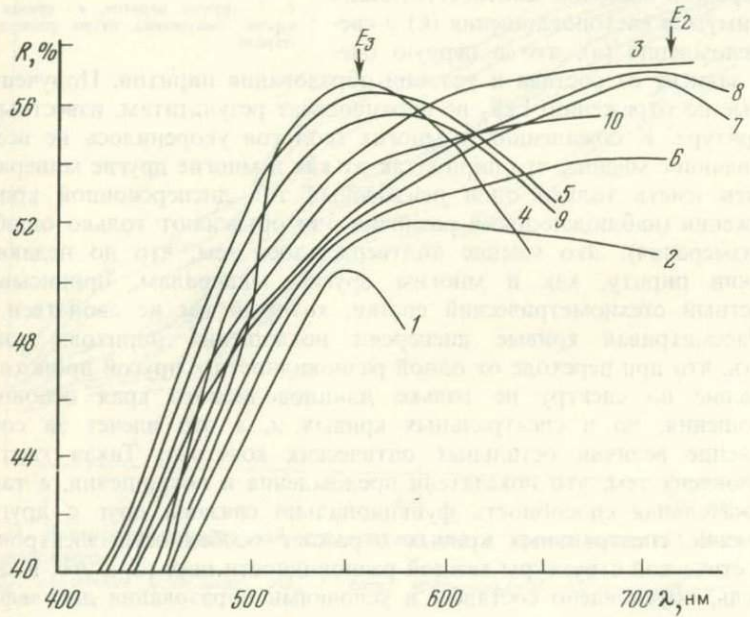


Рис. 45. Зонная энергетическая схема пирита в состоянии вырождения.

E_g — ширина запрещенной зоны, E_{gi} — величина энергии межзонного перехода, определяемая экспериментально в кристаллах n -типа и вызывающая сдвиг Бурштейна — Мосса

Рис. 46. Спектральные кривые отражения (R) пирита по данным:

1 — Королева, Агроскина; 2, 3 — Грея, Милмана; 4 — Куделя, Студьчикова; 5 — Беуттиса; 6 — Цыпкина, Николаева; 7 — Корсунского, Муратова, Митряевой; 8 — Вяльсова; 9, 10 — Орсель



новой ассоциаций. Они обладают электронной проводимостью (n -тип), сравнительно малыми значениями термо-эдс (от 60 до 175 мкв/градус) и характеризуются слабой зависимостью ее от ΔT в интервале температур от 80 до 300° С.

К другой группе относятся пириты поздних генераций. Они слагают сфалерит-пиритовую ассоциацию или образуют секущие прожилки в более раннем сульфидном агрегате, или, наконец, обнаруживаются в виде поздней прожилково-вкрапленной минерализации в риолитах или граносиенитах. Они обладают обычно дырочной проводимостью (p -тип), более высокими (от 200 до 500 мкВ/°С) значениями и более сложным характером зависимости $\alpha - \Delta T$.

Выделяются пириты третьей группы, очень сходные по величине и характеру зависимости $\alpha - \Delta T$ с предыдущими, но в отличие от них имеющие не дырочную, а электронную проводимость (n -тип).

Интерпретация данных несколько затруднена тем, что показана зависимость не $\alpha - T$, а $\alpha - \Delta T$. Тем не менее в порядке предположения мы все же попытаемся высказать некоторые соображения по этому поводу.

У большинства образцов наблюдается заметный спад термо-эдс в низкотемпературной области, что, по-видимому, связано с увеличением концентрации носителей тока за счет ионизации примесей или разрушения дефектных центров, находящихся на относительно глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне кристалла. Далее величины α обычно выравниваются и у некоторых из них в высокотемпературной области наблюдается слабый рост, возможно связанный с полным истощением примесей.

Некоторые образцы пиритов n -типа обнаруживают очень слабую зависимость термо-эдс от ΔT , что, по-видимому, связано с их вырождением и относительно большим числом свободных носителей тока. Чем меньше концентрация последних, тем при более низких температурах может наступить истощение примесей. Усложнение характера зависимости $\alpha - \Delta T$, вызванное появлением нескольких мелких максимумов и минимумов, возможно, связано с микронеоднородностью образцов, хотя вопрос этот до конца не ясен и требует специального изучения.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ ПИРРОТИНОВ

Пирротины менее распространены, чем пирит. Они обнаруживаются в большем или меньшем количестве в пределах каждого из изученных месторождений. В одних случаях пирротины обогащают фланги или лежачий бок рудных залежей (Приорское месторождение), в других — они тяготеют к зоне эндоконтактов с интрузивными сиенито-диоритами (Осеннее месторождение) или обнаруживаются в значительном количестве в виде прожилково-вкрапленной минерализации в относительно высокотемпературных метасоматитах.

Выделения пирротинов нередко приурочены к контакту халькопирит-пиритовых и пирит-магнетитовых руд, что особенно хорошо видно на примере Приорского и в меньшей степени Летнего месторождений.

В массивных рудах они образуют или сплошные мономинеральные,

или смешанные агрегаты с примесью халькопирита и железистого сфалерита или пирита и магнетита.

В рудах, сложенных в основном реликтовым и перекристаллизованным пиритом, пирротины заполняют промежутки между его зернами или выполняют тонкие секущие трещинки. Иногда пирротины нацело замещают как реликтовый, так и перекристаллизованный пирит. Последний во многих случаях содержит большое количество включений нерудных минералов (кварц, антофиллит, хлорит и др.). Пирротины нередко цементируют (или проникают по спайности) относительно высокотемпературные силикаты — кордиерит, антофиллит, купферит, биотит и др. Он иногда замещается пиритом или сфалеритом наиболее поздней генерации, а также марказитом.

Под микроскопом устанавливается, что на всех месторождениях обнаруживаются как гексагональный, так и моноклинный пирротины.

Для предварительного диагностирования фаз пирротинов аншлифы покрывались магнитной суспензией по методу М. А. Грабовского и О. Н. Жерденко. Это давало возможность не только сравнительно быстро отличать моноклинную (ферромагнитную) фазу от гексагональной (антиферромагнитной), но и находить однородные образцы, представленные или одним гексагональным, или одним моноклинным пирротином. Применение магнитной порошковой графии значительно облегчало выбор зерен в аншлифе, пригодных для оптического изучения, так как во многих случаях пирротиновые зерна представляют собой двухфазную систему (смесь гексагонального и моноклинного пирротинов), исследовать которую оптическим путем невозможно.

Моноклинный пирротин иногда встречается в тесном прорастании с гексагональным, где он, по-видимому, является продуктом распада твердого раствора или представлен самостоятельными и однородными выделениями, приуроченными к границам зерен гексагонального пирротина или выполняющими прожилки, секущие более ранний пиритовый агрегат. Это свидетельствует о более позднем образовании моноклинного пирротина по сравнению с гексагональным. Моноклинный пирротин представлен обычно более мелкими выделениями, чем гексагональный.

Оптические свойства обоих пирротинов изучались в ориентированных сечениях на наиболее крупных выделениях в диапазоне видимой и ближней инфракрасной области спектра по методике, описанной выше.

Результаты исследования наиболее типичных образцов пирротинов сведены в табл. 51—56. Рассмотрение этих данных показывает, что моноклинные и гексагональные пирротины заметно отличаются друг от друга в ближней инфракрасной области, особенно по направлению оси *c*. Значения χ , R и n здесь у гексагональных пирротинов ниже, чем у моноклинных. Все пирротины имеют аномальную дисперсию светопреломления и отражательной способности во всем изученном интервале спектра, что связано с тем, что пирротины относятся к узкозонным полупроводникам и длинноволновый край основного поглощения у них находится сравнительно далеко в инфракрасной области спектра.

Таблица 47

Термоэлектрические свойства пиритов Приорского месторождения

$T_1 - T_2, ^\circ\text{C}$	n-тип		n-тип		n-тип		p-тип		n-тип		n-тип		n-тип	
	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$
20	5,7	285	4,8	240	4,9	245	13,2	660	4,7	235	3,8	190	4,9	245
40	6,9	172	5,0	125	5,9	147	24,5	612	7,9	197	4,7	117	6,6	167
60	9,7	161	11,6	193	9,2	153	32,7	545	10,8	180	5,9	98	8,6	143
80	10,8	135	12,2	152	10,7	134	42,8	535	11,7	146	8,8	110	9,9	124
100	13,1	131	14,7	147	12,8	128	49,6	496	16,3	163	11,7	117	10,7	107
120	16,7	139	18,9	157	15,6	130	51,7	431	17,4	145	12,6	105	18,2	152
140	18,9	135	19,2	137	18,7	133	71,8	513	20,6	147	12,7	91	20,4	146
160	21,8	136	19,7	123	20,5	128	77,6	485	24,8	155	16,4	102	21,7	136
180	23,7	132	28,8	160	24,8	138	81,3	452	24,9	138	24,5	136	25,6	142
200	24,9	124	28,9	144	26,7	133	83,7	418	28,8	144	26,7	133	26,4	132
220	29,8	135	33,0	150	26,9	122	85,6	389	35,2	160	30,2	137	28,7	130
240	31,7	132	37,2	155	30,5	127	97,2	405	38,0	158	31,0	129	32,5	135
260	33,9	130	38,4	148	36,7	141	100,4	386	41,2	158	32,4	125	34,3	132

Таблица 48

Термоэлектрические свойства пиритов Летнего месторождения

$T_1 - T_2$, °C	n-тип		n-тип		n-тип		n-тип		n-тип		n-тип		p-тип		n-тип	
	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C
20	2,0	250	3,3	165	2,9	195	14,0	700	7,0	350	20,0	1000	7,0	350	5,0	250
40	9,2	230	5,0	125	6,8	175	20,0	500	7,6	190	21,1	525	9,0	225	5,6	140
60	10,0	166	6,2	103,3	7,0	116,6	28,0	466	10,0	166	27,0	450	11,0	183	8,1	135
80	11,0	137	8,0	100,0	8,2	102,5	37,0	462	13,0	162	39,0	487	11,0	137	9,9	123,7
100	15,0	150	11,0	110,0	9,5	85,0	46,0	460	17,0	170	49,0	490	13,0	130	11,0	110,0
120	17,0	141,6	11,0	91,6	10,0	91,6	65,0	541	20,0	166,6	55,0	458,3	16,0	133	15,0	125,0
140	20,0	142,8	13,0	92,8	14,0	100,0	68,0	485,7	22,0	157,6	68,0	485,7	20,0	142,8	16,0	114,0
160	24,0	150,0	14,0	87,5	16,0	100,0	78,0	487,5	29,0	161,1	80,0	500	22,0	137,5	22,0	137,5
180	26,0	144	17,0	94,4	18,0	100,0	82,0	455,5	29	161,1	90,0	500	25,0	138,8	24,0	133,3
200	29,0	145	20,0	100,0	21,0	105	89,0	413,6	32,0	160,0	100,0	500	25,0	125,0	26,0	130,0
220	30,0	136,2	21,0	95,4	23,0	104,5	91,0	395,8	34,0	154,5	110,0	500	26,0	118,1	32,0	145,4
240	32,0	133,3	21,0	87,5	25,0	104,1	95,0	376,0	40,0	166,6	115,0	479	30,0	125,0	37,0	154,1
260	34	130,7	25,0	96,1	27,0	103,8	98,0	361	40,0	154	115,0	442	31,0	119,2	40,0	153,8

Таблица 49

Термоэлектрические свойства пиритов Осеннего месторождения

$T_1 - T_2$, °C	n-тип		n-тип		n-тип		n-тип		n-тип		p-тип		n-тип		n-тип	
	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C	E, мВ	α , мкВ/°C
20	2,1	105	2,4	120	2,6	130	2,2	110	1,5	75	10,0	500	7,4	370	9,6	480
40	3,6	90	3,9	97,5	2,9	72,5	5,6	140	4,0	100	35,0	875	10,0	250	10,0	250
60	5,1	86,6	4,9	81,6	4,0	66,0	7,6	126,6	5,1	85,0	40,0	666	11,0	183	24,0	400
80	6,4	80,0	6,0	75,0	6,8	85,0	8,5	106,2	7,4	92,5	42,0	525	15,0	187	25,0	312
100	7,8	78,0	6,5	65,0	7,2	72,0	10,0	100,0	7,6	76,0	50,0	500	18,0	180	33,0	330
120	10,0	83,3	10,0	83,3	8,4	70,0	19,0	158,3	9,6	80,0	55,0	458,3	26,0	216	33,0	276
140	11,0	78,5	11,0	78,5	10,0	71,4	33,0	235,7	11,0	78,5	62,0	442,8	28,0	200,0	40,0	285,7
160	12,0	75,0	12,0	75,0	11,0	68,7	42,0	262,5	12,0	75,0	70,0	437,5	33,0	206,2	41,0	256,2
180	13,0	72,2	14,0	77,7	13,0	72,2	45,0	250,0	14,0	77,7	75,0	416,6	53,0	416,6	42,0	233,3
200	14,0	70,7	15,0	75,0	15,0	75,0	55,0	275,0	16,0	80,0	80,0	400	54,0	270,0	44,0	220,0
220	15,0	68,1	16,1	72,7	17,0	77,2	83,0	377,2	18,0	81,8	96,0	436,3	60,0	272,2	58,0	263,6
240	18,0	75,0	18,0	75,0	18,0	75,0	100,0	416,0	19,0	79,0	96,0	400,0	74,0	308,3	64,0	266,6
260	20,0	76,9	20,0	76,9					20,0	76,9	100,0	384,0	70,0	269,2	80,0	285,7

Термоэлектрические свойства пиритов месторождения им. 50 лет Октября

$T_1 - T_2, ^\circ\text{C}$	n-тип		n-тип		p-тип		n-тип	
	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$
40	3,2	160	6,6	330	8,0	400	2,4	120,0
60	4,8	120	7,2	180	17,0	425	4,2	105,0
80	6,9	115	9,4	153	30,0	500	6,5	108,3
100	9,0	113	10,0	125	37,0	462	7,5	93,7
120	10,0	100	11,0	110	45,0	450	9,8	98,0
140	11,0	91,6	14,0	116,6	48,0	400	10,0	83,3
160	12,0	85,7	16,0	114,2	62,0	442,8	11,0	78,5
180	15,0	93,7	18,0	112,5	67,0	418,7	11,0	68,7
200	16,0	88,8	20,0	111,0	80,0	444,4	14,0	77,7
220	20,0	100,0	21,0	105,0	82,0	410,0	15,0	75,0
240	21,0	95,4	22,0	100,0	85,0	386,5	18,0	81,8
260	21,0	87,5	25,0	104,1	97,0	404,1	20,0	83,3
280	22,0	84,5	28,0	107,6	100,0	384	22,0	84,6

Продолжение табл. 50

$T_1 - T_2, ^\circ\text{C}$	n-тип		n-тип		p-тип		n-тип		n-тип	
	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$	E, мВ	α , мкВ/ $^\circ\text{C}$
40	8,0	100,0	2,5	125	18,0	900	2,1	105	2,5	125
60	3,2	80,0	4,6	115	35,0	875	4,5	112,5	5,4	135
80	3,8	63,3	6,5	108,3	44,0	733	7,2	120,0	8,4	140
100	7,0	87,5	7,9	98,7	49,0	612	8,2	102,0	10,0	125
120	8,2	82,0	9,0	90,0	51,0	510	10,0	100,0	11,0	110
140	10,0	83,3	10,0	83,3	67,0	558,3	14,0	116,6	12,0	100
160	12,0	85,7	11,0	78,5	84,0	600,0	20,0	142,8	14,0	100
180	14,0	87,5	13,0	81,2	92,0	575	21,0	131,2	16,0	100
200	15,0	83,3	15,0	83,3	100,0	555	24,0	133,3	16,0	88,8
220	17,0	85,0	16,0	80,0	105,0	525	24,0	120	32,0	160
240	18,0	81,8	17,0	72,2	106,0	481	35,0	159	34,0	154,5
260	20,0	83,3	19,0	79,1	110,0	458	40,0	166,6	38,0	158,3
280	21,0	80,7	20,0	76,9	115,0	442	42,0	161,5	42,0	161,5

В табл. 57 приведены значения n и κ пирротинов для $\lambda = 1010$ нм, а также состав их, определенный с помощью различных методик (см. гл. 4). Приведенные данные показывают, что как гексагональные, так и моноклинные пирротины несколько варьируют по свойствам и составу, хотя какой-либо закономерности в этом при переходе от одного месторождения к другому не наблюдается.

Состав пирротинов, находящихся в равновесной ассоциации с пиритом, варьирует в пределах от $\text{Fe}_{0,901}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,894}\text{S}$, что соответствует го диаграмме $\mu_{\text{O}_2} - T$ (А. А. Маракушев) температурам $325 - 350^\circ\text{C}$. Можно полагать, что они образовались при близких 202

Таблица 51

Дисперсия оптических констант пирротинов Приорского месторождения

λ , нм	Моноклинная сингония						Гексагональная сингония					
	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$
450	2,07	2,08	0,87	0,72	35,0	29,3	2,02	2,08	0,88	0,73	34,3	28,8
472	2,09	2,10	0,90	0,75	36,2	30,7	2,12	2,12	0,90	0,75	36,0	30,4
496	2,12	2,12	0,93	0,78	37,1	32,1	2,15	2,13	0,91	0,77	37,8	32,0
527	2,18	2,13	0,94	0,80	38,1	33,0	2,25	2,16	0,92	0,80	39,2	33,6
546	2,26	2,13	0,92	0,83	39,5	34,1	2,32	2,16	0,91	0,83	39,6	34,6
579	2,34	2,13	0,92	0,86	40,3	35,1	2,42	2,22	0,90	0,84	47,0	35,9
608	2,40	2,19	0,92	0,90	41,4	37,3	2,45	2,25	0,90	0,85	41,5	36,9
670	2,41	2,19	0,93	0,91	41,9	37,8	2,50	2,28	0,90	0,89	42,1	38,6
691	2,43	2,20	0,92	0,92	32,0	38,3	2,51	2,30	0,83	0,90	42,1	39,3
730	2,50	2,21	0,92	0,94	43,1	39,4	2,59	2,34	0,87	0,92	42,8	40,5
770	2,62	2,25	0,90	0,97	44,2	41,2	2,67	2,40	0,85	0,93	43,1	41,4
810	2,69	2,31	0,90	0,99	44,9	42,6	2,76	2,45	0,84	0,94	42,8	42,9
850	2,74	2,41	0,93	0,97	46,5	43,2	2,86	2,53	0,83	0,95	44,7	44,3
930	2,90	2,55	0,94	1,00	49,0	47,0	3,02	2,70	0,82	0,96	45,9	47,2
970	3,00	2,65	0,94	1,01	50,2	48,2	3,12	2,81	0,82	0,97	47,1	48,4
1010	3,09	2,76	0,95	1,00	51,3	49,5	3,23	2,89	0,81	0,96	47,7	48,9

Таблица 52

Дисперсия оптических констант пирротинов Летнего месторождения

λ , нм	Моноклинная сингония						Гексагональная сингония					
	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$
450	2,03	2,09	0,90	0,75	35,2	30,5	2,07	2,06	0,87	0,72	34,7	28,8
472	2,07	2,12	0,94	0,78	37,4	31,4	2,13	2,08	0,88	0,74	36,1	30,1
496	2,13	2,13	0,97	0,81	39,3	33,3	2,17	2,09	0,90	0,77	37,5	31,2
527	2,23	2,15	0,98	0,84	41,2	35,0	2,23	2,12	0,92	0,80	39,0	32,8
546	2,28	2,18	0,97	0,86	41,6	36,6	2,29	2,14	0,91	0,81	39,6	33,5
579	2,37	2,20	0,96	0,89	42,7	37,5	2,40	2,18	0,91	0,83	40,9	34,9
608	2,43	2,24	0,96	0,91	43,4	38,8	2,46	2,20	0,90	0,85	41,6	35,9
640	2,47	2,27	0,96	0,93	44,1	40,0	2,46	2,19	0,90	0,88	41,8	36,9
670	2,52	2,29	0,95	0,85	44,5	41,1	2,51	2,19	0,89	0,90	42,0	37,2
691	2,54	0,95	0,95	0,95	44,5	41,6	2,52	2,20	0,89	0,80	42,2	37,6
730	2,60	2,40	0,92	0,93	44,4	42,0	2,59	2,29	0,88	0,90	42,7	39,4
770	2,65	2,46	0,93	0,93	44,4	43,1	2,66	2,35	0,88	0,92	43,6	40,8
816	2,71	2,50	0,96	0,96	46,9	44,5	2,74	2,41	0,87	0,93	44,4	42,0
850	2,77	2,59	0,97	0,98	47,7	46,5	2,84	2,44	0,85	0,93	44,9	42,7
890	2,82	2,65	0,98	0,99	48,9	47,4	2,93	2,52	0,84	0,94	45,3	44,1
930	2,85	2,71	1,00	1,01	50,1	49,1	3,00	2,60	0,83	0,95	46,0	45,6
970	2,96	2,76	0,97	1,02	50,2	50,0	3,08	2,70	0,83	0,96	47,0	47,0
1010	3,06	2,80	0,94	1,02	50,3	50,4	3,16	2,79	0,83	0,95	47,4	47,9

Дисперсия оптических констант пирротинов Осеннего месторождения

λ , нм	Моноклидная сингония						Гексагональная сингония					
	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$
450	2,07	2,09	0,91	0,76	36,3	30,8	2,11	2,10	0,85	0,70	34,5	28,6
472	2,05	2,10	0,96	0,80	37,8	32,5	2,17	2,12	0,86	0,72	35,9	29,9
496	2,13	2,12	0,98	0,82	39,7	33,5	2,21	2,13	0,88	0,75	37,3	31,0
527	2,22	2,11	0,98	0,86	41,1	34,9	2,27	2,16	0,90	0,78	33,8	32,6
546	2,28	2,15	0,97	0,87	41,5	36,0	2,33	2,18	0,89	0,79	39,4	33,3
579	2,38	2,20	0,96	0,88	42,7	37,1	2,45	2,22	0,89	0,81	40,7	34,7
608	2,44	2,21	0,95	0,92	43,2	38,6	2,50	2,24	0,88	0,83	41,4	35,7
640	2,48	2,26	0,95	0,93	43,8	39,8	2,52	2,23	0,88	0,86	41,6	36,2
670	2,54	2,31	0,94	0,92	44,2	40,3	2,55	2,24	0,87	0,88	41,8	37,0
691	2,55	2,30	0,94	0,92	44,2	40,1	2,56	2,25	0,87	0,88	42,0	37,4
730	2,57	2,38	0,93	0,89	44,3	40,2	2,63	2,33	0,86	0,88	42,5	39,2
770	2,64	2,46	0,94	0,89	45,6	41,3	2,70	2,39	0,86	0,90	43,4	40,6
810	2,68	2,48	0,94	0,93	46,2	43,0	2,78	2,45	0,85	0,91	44,2	41,8
850	2,78	2,52	0,92	0,96	46,6	44,6	2,88	2,48	0,83	0,91	44,7	42,5
890	2,88	2,57	0,90	0,97	47,1	45,8	2,97	2,56	0,82	0,92	45,2	43,9
930	3,04	2,58	0,89	1,0	48,5	47,1	3,04	2,64	0,81	0,93	45,9	45,4
970	3,08	2,66	0,90	0,99	49,3	47,7	3,12	2,74	0,81	0,94	46,8	46,9
1010	3,09	2,75	0,92	0,99	49,5	48,7	3,21	2,84	0,80	0,92	47,2	47,7

Таблица 54

Дисперсия оптических констант пирротинов Весеннего месторождения

λ , нм	Моноклидная сингония						Гексагональная сингония					
	$n_{\perp c}$	$n_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\parallel c}$	$R_{\perp c}$
472	2,11	2,01	0,75	0,94	30,7	36,3	2,26	2,19	0,87	0,73	37,5	31,2
496	2,13	2,05	0,79	0,98	32,5	38,5	2,33	2,23	0,88	0,75	39,0	32,5
527	2,15	2,20	0,82	0,97	33,9	40,5	2,42	2,29	0,87	0,76	39,9	33,9
546	2,16	2,25	0,84	0,98	34,8	41,6	2,69	2,32	0,86	0,77	43,4	34,7
579	2,18	2,36	0,89	0,98	37,1	43,3	2,62	2,36	0,85	0,80	42,0	36,4
608	2,21	2,42	0,90	0,96	38,0	43,2	2,70	2,39	0,84	0,83	42,7	37,9
640	2,23	2,44	0,92	0,96	39,0	43,5	2,74	2,42	0,85	0,85	43,6	39,6
670	2,25	2,46	0,92	0,95	39,3	43,5	2,80	2,46	0,83	0,85	43,7	39,2
691	2,25	2,46	0,93	0,95	39,7	43,5	2,76	2,46	0,85	0,86	43,8	40,1
730	2,32	2,53	0,96	0,95	41,8	44,5	2,82	2,48	0,84	0,87	44,2	40,8
770	2,42	2,62	0,96	0,95	43,4	45,8	2,92	2,52	0,83	0,88	45,1	41,7
810	2,46	2,68	0,98	0,96	44,7	46,9	3,00	2,56	0,82	0,90	45,7	43,0
850	2,50	2,78	0,99	0,92	45,7	46,8	3,04	2,60	0,82	0,91	46,1	43,9
890	2,54	2,78	1,02	0,93	47,3	47,0	3,11	2,66	0,82	0,92	46,8	45,2
930	2,63	2,84	1,02	0,94	48,5	48,1	3,18	2,73	0,82	0,91	47,6	45,7
970	2,71	2,89	1,02	0,95	49,5	49,0	3,26	2,81	0,82	0,91	48,4	46,6
1010	2,74	3,02	1,04	0,95	50,5	50,6	3,40	2,92	0,80	0,90	48,3	47,7

Таблица 55

Дисперсия оптических констант моноклинного пирротина первой генерации.
Месторождение им. 50 лет Октября

λ , нм	$\bar{\varphi}_{\parallel c}$	$2\bar{\psi}_{\parallel c}$	$n_{\parallel c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$R_{\parallel c}$	$\bar{\varphi}_{\perp c}$	$2\bar{\psi}_{\perp c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\perp c}$
691	74°30'	45°12'	2,55	0,91	43,3	72°54'	46°24'	2,24	0,96	40,6
670	74 20	45 30	2,50	0,94	43,7	72 40	46 18	2,21	0,95	39,8
640	74 10	45 30	2,47	0,94	43,3	72 20	46 00	2,18	0,94	39,0
608	74 00	45 54	2,43	0,95	43,0	72 08	45 18	2,18	0,91	37,9
579	73 45	46 12	2,37	0,96	42,5	72 00	45 00	2,18	0,90	37,5
546	72 54	46 36	2,24	0,96	40,5	71 30	44 36	2,13	0,88	35,9
527	72 30	46 48	2,17	0,97	39,9	71 12	44 00	2,11	0,86	34,9
496	72 00	46 00	2,14	0,94	38,4	70 55	43 00	2,11	0,83	33,7
472	71 30	46 00	2,07	0,93	36,9	70 30	42 00	2,10	0,80	32,4
450	70 48	45 00	2,03	0,89	34,9	70 12	41 00	2,10	0,77	31,3

Таблица 56

Дисперсия оптических констант моноклинного пирротина второй генерации.
Месторождение им. 50 лет Октября

λ , нм	$\bar{\varphi}_{\parallel c}$	$2\bar{\psi}_{\parallel c}$	$n_{\parallel c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$R_{\parallel c}$	$\bar{\varphi}_{\perp c}$	$2\bar{\psi}_{\perp c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\perp c}$	$R_{\perp c}$
691	74°40'	44°00'	2,62	0,89	43,5	73°18'	46°00'	2,32	0,95	41,4
670	74 30	45 00	2,56	0,92	43,7	73 08	46 00	2,29	0,95	41,0
640	74 30	46 30	2,48	0,97	44,5	73 00	46 00	2,27	0,94	40,4
608	74 30	47 00	2,46	0,99	45,0	72 35	45 36	2,23	0,93	39,4
579	74 06	47 24	2,38	1,00	44,3	72 15	45 18	2,20	0,91	38,2
546	73,30	47 12	2,30	0,99	42,7	71 50	45 00	2,15	0,90	37,0
527	73 10	47 00	2,25	0,98	41,6	71 35	44 18	2,15	0,88	36,2
496	72 35	46 30	2,19	0,96	39,8	71 15	43 42	2,13	0,86	35,6
472	71 55	46 00	2,13	0,94	38,2	70 30	43 00	2,06	0,83	33,0
450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 57

Свойства и состав пирротинов

Месторождение	Сингония	$\lambda = 1010$ нм				● Содержание Fe, %	Формула
		$n_{\parallel c}$	$n_{\perp c}$	$\kappa_{\parallel c}$	$\kappa_{\perp c}$		
Летнее	Моноклин.	3,06	2,80	0,94	1,02	46,8	$Fe_{0,880}S$
	Гексагон.	3,18	2,80	0,82	0,94	47,3	$Fe_{0,897}S$
Осеннее	Моноклин.	3,09	2,75	0,92	0,99	46,7	$Fe_{0,876}S$
	Гексагон.	3,21	2,84	0,80	0,92	47,3	$Fe_{0,897}S$
Весеннее	Моноклин.	3,02	2,74	0,95	1,04	46,7	$Fe_{0,876}S$
	Гексагон.	3,40	2,92	0,80	0,90	47,2	$Fe_{0,894}S$
Приорское	Моноклин.	3,09	2,76	0,95	1,00	46,6	$Fe_{0,872}S$
	Гексагон.	3,23	2,89	0,81	0,96	47,7	$Fe_{0,901}S$

температурах. Температуры, определенные по величине E_g пиритов, укладываются в этот интервал.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОПИРИТА

Халькопирит является весьма распространенным минералом и главным носителем меди в рудах всех исследуемых месторождений, при этом на каждом из них выделяются весьма отчетливо две его разновидности. К первой относится халькопирит, ассоциирующий часто с пирротинами и железистым сфалеритом. Для него характерны более крупнозернистое строение и нередко решетчатая двойниковая структура, являющаяся результатом срастания и пересечения тонких двойниковых линзовидных пластинок, тетрагональной и кубической модификаций халькопирита, образовавшихся, по-видимому, при распаде первоначально однородного твердого раствора.

Ко второй относится более мелкозернистый халькопирит, часто замещающий наиболее поздний пирит (p -типа), маложелезистый сфалерит, а также все другие наиболее ранние минералы. Для этой разновидности халькопирита характерны простые двойники, а сам минерал нередко слагает тонкие прожилки, секущие почти все остальные рудные минералы, что указывает на их относительно позднее образование.

В реликтовых колчеданных рудах также наблюдается халькопирит, образующий обычно средне- или мелкозернистые агрегаты. Его зерна при структурном травлении часто обнаруживают полисинтетические двойники. В отдельных случаях такой агрегат зерен под влиянием динамических воздействий переходит в тонкоразвальцованную массу, в которой могут иногда встречаться отдельные порфиробласты халькопирита с решетчатым двойникованием.

Результаты оптических исследований халькопирита сведены в табл. 58—63. Для большинства образцов изучалась дисперсия оптических констант в диапазоне видимого спектра, и лишь для наиболее крупных выделений халькопирита исследование производилось и в ближней инфракрасной области.

Анализ полученных данных показывает, что все халькопириты обнаруживают аномальную дисперсию светопреломления и в целом относительно сходную дисперсию остальных оптических констант, обусловленную особенностями электронно-энергетического спектра этого минерала и положением длинноволнового края основного поглощения (в ближней инфракрасной области спектра E_g у халькопирита варьирует от 0,4 до 0,6 эВ), хотя цифровые значения оптических констант несколько различаются у халькопирита каждой разновидности (см. табл. 63—68). Минералы поздней генерации отличаются более низкими значениями показателей преломления и поглощения, а также отражательной способности.

Из табл. 64 видно, что халькопириты ранней генерации содержат несколько меньше серы, чем более поздние халькопириты.

Таблица 58

Дисперсия оптических констант халькопирита месторождения Приорского

λ , нм	1					2					3				
	φ	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	φ	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	φ	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %
472	66°15'	59°00'	1,17	1,40	36,7	66°00'	59°00'	1,16	1,40	36,3	65°20'	56°30'	1,20	1,25	32,3
496	68°45'	59°00'	1,32	1,45	41,7	68°22'	60°00'	1,26	1,51	42,2	67°38'	57°30'	1,31	1,35	38,1
527	70°42'	58°42'	1,48	1,47	45,7	70°00'	60°00'	1,37	1,54	45,6	69°35'	58°36'	1,40	1,45	43,3
546	71°50'	58°18'	1,60	1,48	48,3	71°20'	59°00'	1,52	1,50	47,4	70°50'	57°30'	1,55	1,41	44,9
579	73°15'	56°00'	1,86	1,29	46,7	73°00'	56°42'	1,80	1,30	45,9	72°08'	56°00'	1,74	1,35	46,6
608	74°00'	53°30'	2,07	1,21	47,3	78°30'	54°18'	1,97	1,24	46,7	73°00'	53°48'	1,93	1,21	45,1
640	74°20'	50°00'	2,29	1,09	46,3	73°52'	51°24'	2,15	1,13	45,6	73°28'	51°00'	2,12	1,12	44,8
670	74°45'	49°00'	2,41	1,06	47,0	74°08'	49°00'	2,31	1,06	45,5	73°40'	49°00'	2,24	1,05	44,0
691	74°45'	47°30'	2,48	1,02	46,5	74°10'	48°30'	2,33	1,04	45,0	73°45'	47°30'	2,32	1,01	43,8

Примечание. 1—3—образцы.

Таблица 59

Дисперсия оптических констант халькопирита Летнего месторождения

λ , нм	1			2			3			4			5			6		
	n	κ	R , %	n	κ	R , %	n	κ	R , %	n	κ	R , %	n	κ	R , %	n	κ	R , %
472	1,20	1,42	38,0	1,18	1,45	38,5	1,16	1,20	29,0	1,15	1,41	36,5	1,22	1,23	32,0	1,12	1,24	30,2
496	1,26	1,48	41,3	1,24	1,50	41,5	1,18	1,31	33,9	1,30	1,47	41,8	1,33	1,33	37,8	1,13	1,35	34,14
527	1,41	1,49	44,8	1,39	1,52	45,4	1,30	1,35	37,9	1,46	1,49	45,8	1,42	1,43	43,1	1,22	1,39	37,5
546	1,66	1,35	45,1	1,63	1,38	45,6	1,44	1,30	39,1	1,56	1,51	46,9	1,58	1,39	44,9	1,41	1,33	39,5
579	1,74	1,30	44,9	1,72	1,37	46,9	1,60	1,28	41,6	1,82	1,31	46,7	1,76	1,33	46,2	1,56	1,32	42,5
608	2,02	1,24	47,4	1,99	1,28	48,5	1,71	1,22	41,5	2,04	1,23	47,4	1,95	1,19	44,5	1,67	1,26	42,2
640	2,16	1,11	45,0	2,15	1,11	45,0	1,98	1,09	41,5	2,25	1,12	46,7	2,15	1,08	43,8	1,94	1,12	41,8
670	2,45	0,96	43,8	2,43	1,00	45,0	2,02	1,05	40,7	2,37	1,06	46,4	2,26	1,03	43,6	1,99	1,08	41,2
691	2,50	0,94	43,7	2,48	0,96	44,1	2,10	0,98	39,2	2,45	1,05	43,3	2,35	0,99	43,5	2,13	1,00	41,0

Примечание. 1—6—образцы.

Дисперсия оптических констант халькопирита Осеннего месторождения

Таблица 60

λ , нм	1			2			3			4			5		
	n	x	R , %	n	x	R , %	n	x	R , %	n	x	R , %	n	x	R , %
472	1,16	1,38	35,8	1,14	1,49	38,9	1,23	1,14	38,2	1,15	1,47	38,7	1,12	1,40	35,6
496	1,21	1,50	40,8	1,26	1,53	42,9	1,31	1,51	43,1	1,21	1,52	41,7	1,18	1,49	40,2
527	1,39	1,46	43,4	1,41	1,50	45,1	1,47	1,51	46,4	1,36	1,54	45,6	1,33	1,47	42,7
546	1,54	1,45	46,1	1,60	1,44	47,0	1,50	1,48	46,0	1,60	1,40	45,8	1,46	1,48	45,5
579	1,77	1,30	45,4	1,83	1,25	44,8	1,92	1,26	46,6	1,69	1,39	47,1	1,80	1,30	45,6
608	1,99	1,22	46,4	2,03	1,19	45,9	2,10	1,20	47,1	1,96	1,30	48,7	1,74	1,26	43,6
640	2,17	1,15	46,6	2,18	1,12	45,7	2,29	1,11	46,9	2,12	1,13	45,2	1,95	1,20	44,5
670	2,29	1,11	47,0	2,28	1,07	45,5	2,44	1,05	47,0	2,41	1,02	45,2	2,00	1,17	45,0
691	2,39	1,07	47,0	2,43	1,02	45,6	2,65	0,99	47,6	2,47	0,98	44,4	2,13	1,10	44,4

Примечание. 1—5—образцы.

Дисперсия оптических констант халькопирита месторождения Весеннего

Таблица 61

λ , нм	1					2					3				
	φ	2ψ	n	x	R , %	φ	2ψ	n	x	R , %	φ	2ψ	n	x	R , %
472	66°30'	61°00'	1,12	1,53	39,6	67°00'	59°00'	1,21	1,42	38,3	67°10'	57°00'	1,29	1,32	36,6
496	68°40'	61°00'	1,24	1,57	43,8	68°48'	60°00'	1,29	1,52	43,2	69°05'	58°30'	1,37	1,43	42,1
527	70°15'	60°00'	1,39	1,54	46,0	70°45'	59°30'	1,45	1,52	46,5	70°52'	57°42'	1,53	1,42	44,9
546	71°45'	58°30'	1,58	1,48	47,9	71°40'	58°42'	1,48	1,49	46,1	71°56'	56°00'	1,71	1,35	46,1
579	73°00'	56°24'	1,81	1,29	45,7	73°24'	55°30'	1,90	1,27	46,7	73°30'	54°12'	1,97	1,24	46,7
608	73°42'	54°18'	2,00	1,24	47,2	74°00'	53°30'	2,07	1,21	47,2	74°00'	51°30'	2,17	1,14	46,2
640	74°08'	52°12'	2,16	1,16	46,9	74°30'	51°00'	2,27	1,12	47,0	74°30'	49°42'	2,33	1,08	46,5
670	74°20'	50°30'	2,26	1,11	46,6	74°56'	49°18'	2,42	1,06	47,1	74°50'	48°00'	2,47	1,03	46,7
691	74°45'	49°00'	2,41	1,06	47,0	75°25'	46°42'	2,63	1,00	47,7	75°08'	46°00'	2,61	0,97	46,4
730	75°30'	46°00'	2,69	0,97	47,4	76°00'	42°30'	2,96	0,85	46,2	75°45'	41°30'	2,94	0,82	45,0
770	75°45'	42°42'	2,90	0,86	46,0	76°15'	39°00'	3,18	0,76	45,4	76°18'	39°00'	3,19	0,76	45,5
810	76°00'	39°00'	3,12	0,76	44,7	76°30'	37°00'	3,33	0,71	45,3	76°36'	35°42'	3,42	0,68	45,2
850	75°55'	37°00'	3,19	0,71	43,7	76°30'	35°00'	3,42	0,66	44,5	76°36'	34°36'	3,47	0,65	44,6
890	76°10'	36°00'	3,29	0,69	44,2	76°30'	34°00'	3,46	0,64	44,2	76°38'	33°30'	3,52	0,63	44,4
930	76°25'	35°36'	3,37	0,67	44,3	76°45'	33°00'	3,56	0,62	44,5	76°52'	32°36'	3,60	0,61	44,5
970	76°40'	35°00'	3,47	0,66	45,0	77°00'	32°30'	3,66	0,61	45,1	77°15'	32°00'	3,75	0,59	45,5
1010	77°10'	34°30'	3,62	0,65	46,2	77°15'	32°00'	3,75	0,59	45,5	77°37'	32°00'	3,86	0,60	46,7

Примечание 1—3—образцы.

Дисперсия халькопиритов месторождения им. 50 лет Октября

λ, нм	1					2				
	φ̄	2ψ̄	n	κ	R, %	φ̄	2ψ̄	n	κ	R, %
450	64°28'	58°38'	1,09	1,34	33,8	62°32'	55°33'	1,08	1,16	28,1
472	66°43'	59°50'	1,16	1,46	38,4	64°08'	56°21'	1,15	1,21	29,0
496	68°03'	60°25'	1,22	1,51	41,7	64,49	58°26'	1,17	1,31	33,7
527	70°02'	59°56'	1,37	1,53	45,0	66°55'	58°10'	1,24	1,36	36,8
546	71°28'	56°55'	1,61	1,39	45,6	68°48'	56°27'	1,43	1,30	38,8
579	72°13'	56°43'	1,69	1,38	47,0	70°23'	55°37'	1,59	1,29	41,1
608	73°33'	54°14'	1,97	1,29	47,7	70°59'	54°14'	1,71	1,22	41,6
640	73°23'	50°42'	2,12	1,12	45,1	72°08'	50°50'	1,95	1,12	41,9
670	74°13'	47°03'	2,41	1,01	44,5	72°12'	49°40'	2,02	1,06	41,0

Примечание. 1 — халькопирит первой генерации, 2 — халькопирит второй генерации.

Таблица 63

Вариации оптических констант халькопирита разных генераций λ=579 нм

Разновидности халькопирита	n	κ	R, %
Из реликтовых колчеданных руд	1,61—1,66	1,37—1,41	45—47
Крупнозернистый, метаморфогенный с решетчатыми двойниками	1,69—1,97	1,24—1,28	45,7—47,0
Мелкозернистый поздней генерации	1,50—1,61	1,28—1,31	41—42

Таблица 64

Химический состав халькопиритов Приорского и Летнего месторождения

Химический элемент	1	2	3	4
Cu	32,8	32,6	33,5	33,2
Fe	32,7	32,5	31,3	31,0
S	33,9	34,0	34,9	35,0
Сумма	99,4	99,1	99,7	99,2

Примечание. 1 — крупнозернистый халькопирит медно-пиритиновой стадии (Приорское месторождение), 2 — крупнозернистый халькопирит медно-пиритиновой стадии (Летнее месторождение), 3 — мелкозернистый халькопирит поздней генерации (Приорское месторождение), 4 — мелкозернистый халькопирит поздней генерации (Летнее месторождение).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖЕЛЕЗИСТОСТЬ СФАЛЕРИТА

Сфалерит, как и описанные ранее сульфиды, относится к числу главнейших рудообразующих минералов. В одних случаях он выполняет промежутки между зернами более раннего пирита, образуя средние, а иногда крупнозернистые агрегаты, в других — образует тесные сростания с наиболее поздним пиритом *p*-типа или выполняет прожилковые скопления, секущие более ранний сульфидный агрегат.

На каждом месторождении отчетливо выделяются две разновидности сфалерита. К одной разновидности относится темный, почти

черный сфалерит, часто ассоциирующий с пирротином и крупнозернистым решетчатым халькопиритом, перекристаллизованным пиритом *n*-типа и иногда с магнетитом. Особенность этого сфалерита заключается в том, что в центральных частях его зерен обычно содержится множество мельчайших эмульсионных или пластинчатых включений халькопирита, реже кубанита и пирротина. Эти включения являются, по-видимому, продуктом распада твердого раствора и свидетельствуют об относительной высокотемпературности сфалерита. Наибольшее развитие такой сфалерит получил на Весеннем месторождении. Для него характерны также двойниковое строение, которое выявляется при структурном травлении в парах «царской водки».

К другой разновидности относится светлый, медово-желтый или коричневый сфалерит, или образующий прожилково-вкрапленные скопления, или тесно ассоциирующий с поздним пиритом *p*-типа. Он образует фестончатые сфалерит-пиритовые руды. Последние в значительном количестве обнаруживаются, например, в висячем боку Приорского месторождения. По отношению к первой разновидности этот сфалерит является более поздним, так как прожилки его рассекают зерна и агрегаты более раннего темного сфалерита. В отличие от последнего здесь нет эмульсионного включения других минеральных фаз.

По оптическим свойствам (табл. 65—69) сфалериты в большинстве случаев обладают сходной нормальной и слабовыраженной дисперсией всех оптических констант, что связано с положением длинноволнового края основного поглощения в ближней ультрафиолетовой области ($E_g = 3,7$ эВ). Вариации оптических параметров обусловлены колебаниями железистости минерала.

Первая разновидность сфалерита соответствует марматиту. Для нее характерны максимальные значения *n*, *x* и *R*. Содержание FeS* для отдельных образцов здесь достигает 15% (см. табл. 74).

Более поздний сфалерит соответствует безжелезистому клейофану или разностям, в которых количество FeS не превышает 3,5—5%. Эта разновидность ZnS характеризуется наименьшими значениями *n*, *x* и *R*.

Несколько особое положение занимают сфалериты Весеннего месторождения, с преимущественно высокой железистостью (17—28% FeS), доходящей в отдельных случаях до 50% FeS. По этой причине, а также, по-видимому, из-за влияния тонкодисперсных эмульсионных включений других минеральных фаз, переполняющих сфалеритовую матрицу, дисперсия и величина оптических параметров здесь несколько отклонились от обычной нормы.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕТИТА

Магнетит в большом количестве обнаружен на Приорском и Летнем месторождениях. Гораздо реже он встречается на Осеннем и

* Железистость сфалеритов определялась по величине показателя преломления с помощью диаграммы А. и Г. Винчелл.

Дисперсия оптических констант сфалеритов Приорского месторождения

λ, нм	1					2					3				
	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %
472	67°30'	4°25'	2,42	0,07	17,3	68°00'	7°00'	2,47	0,11	18,1	67°26'	6°00'	2,40	0,09	17,3
496	67°25'	4°01'	2,40	0,06	17,0	67°51'	6°01'	2,45	0,09	17,9	67°23'	5°48'	2,39	0,08	17,1
527	67°17'	3°42'	2,40	0,05	16,8	76°39'	4,48	2,43	0,07	17,3	67,25	5°25'	2,39	0,08	17,0
546	67°15'	3°30'	2,38	0,05	16,6	67°31'	4,29	2,42	0,07	17,1	67°21'	5°11'	2,38	0,08	16,9
579	67°11'	3°00'	2,37	0,04	16,5	67°17'	4,11	2,39	0,06	16,8	67°16'	4°30'	2,38	0,07	16,8
608	67°08'	2°36'	2,36	0,04	16,4	67°12'	4°02'	2,37	0,06	16,5	67°14'	4°00'	2,38	0,06	16,7
640	67°00'	2°35'	2,35	0,04	16,2	67°02'	3°50'	2,36	0,06	16,3	67°10'	4°00'	2,37	0,06	16,5
670	66°55'	2°33'	2,34	0,04	15,9	66°56'	4°00'	2,35	0,06	16,1	67°04'	4°00'	2,36	0,06	16,3
691	66°51'	2°30'	2,34	0,04	15,9	66°53'	4°00'	2,33	0,06	16,0	66°58'	4°00'	2,35	0,06	16,2

Примечание. 1—3—образцы.

Дисперсия оптических констант сфалеритов Летнего месторождения

λ, нм	1					2					3				
	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %	φ̄	2ψ ⁻	n	κ	R, %
450	67°30'	4°59'	2,41	0,08	17,4	67°42'	4°26'	2,44	0,07	17,6	67°44'	5°01'	2,43	0,08	17,6
472	67°20'	4°57'	2,39	0,08	17,2	67°32'	4°30'	2,42	0,07	17,4	67°39'	4°29'	2,42	0,07	17,4
496	67°06'	4°23'	2,37	0,07	16,8	67°14'	3°48'	2,39	0,06	16,0	67°29'	4°21'	2,41	0,07	17,3
527	66°58'	4°25'	2,34	0,07	16,4	67°08'	4°28'	2,37	0,07	16,8	67°21'	3°51'	2,40	0,06	17,1
546	66°59'	4°24'	2,35	0,07	16,5	67°12'	4°27'	2,38	0,07	16,9	67°14'	3°48'	2,39	0,06	16,0
579	67°02'	4°25'	2,37	0,07	16,8	67°18'	4°28'	2,39	0,07	17,1	67°06'	3°49'	2,38	0,06	16,8
608	66°57'	3°55'	2,35	0,06	16,5	67°06'	3°48'	2,38	0,06	16,9	67°05'	3°29'	2,37	0,05	16,7
640	66°53'	3°59'	2,33	0,06	16,3	67°04'	3°48'	2,37	0,06	16,7	67°05'	3°29'	2,37	0,05	16,7
670	66°47'	3°29'	2,32	0,05	16,1	67°03'	3°49'	2,37	0,06	16,6	67°02'	2°65'	2,36	0,04	16,5
691	66°40'	3°32'	2,31	0,05	16,0	66°59'	3°29'	2,36	0,05	16,5	67°01'	2°37'	2,35	0,04	16,4

Примечание. 1—3—образцы.

Дисперсия оптических констант сфалеритов Осеннего месторождения

λ , нм	1					2					3				
	ϕ	2ψ	n	κ	R , %	ϕ	2ψ	n	κ	R , %	ϕ	2ψ	n	κ	R , %
472	68°21'	7°20'	2,48	0,11	18,6	68°00'	8°00'	2,45	0,12	18,3	67°30'	6°28'	2,40	0,10	17,4
496	68°00'	6°28'	2,46	0,10	18,3	67°42'	7°20'	2,42	0,11	17,8	77°42'	7°20'	2,42	0,11	17,8
527	67°48'	5°57'	2,44	0,09	17,8	67°30'	6°28'	2,40	0,10	17,4	67°25'	6°00'	2,39	0,09	17,2
546	67°40'	5°00'	2,43	0,08	17,6	67°08'	5°58'	2,38	0,09	17,2	67°20'	5°00'	2,38	0,08	16,9
579	67°26'	4°30'	2,40	0,07	17,3	67°08'	5°58'	2,36	0,09	16,8	67°20'	5°06'	2,38	0,08	16,9
608	67°20'	3°50'	2,39	0,06	27,0	67°08'	5°00'	2,36	0,08	16,6	67°10'	4°30'	2,37	0,07	16,7
640	67°09'	3°50'	3,37	0,06	16,7	67°05'	4°30'	2,36	0,07	16,5	67°10'	4°30'	2,37	0,07	16,7
670	67°07'	3°50'	2,36	0,06	16,5	67°00'	3°50'	2,35	0,06	16,3	67°07'	3°50'	2,36	0,06	16,5
691	67°00'	3°50'	2,35	0,06	16,3	67°00'	3°50'	2,35	0,06	16,3	67°00'	3°50'	2,35	0,06	16,3

Примечание. 1—3—образцы.

Дисперсия оптических констант сфалеритов Весеннего месторождения

λ , нм	1					2					3				
	ϕ	2ψ	n	κ	R , %	ϕ	2ψ	n	κ	R , %	ϕ	2ψ	n	κ	R , %
472	66°47'	7°58'	2,31	0,10	16,1	67°04'	11°02'	2,32	0,17	17,0	67°08'	12°28'	2,31	0,19	17,1
496	67°02'	9°58'	2,33	0,13	16,8	67°38'	11°58'	2,38	0,17	17,9	67°28'	12°32'	2,36	0,19	17,8
527	67°27'	9°40'	2,37	0,14	17,4	67°48'	9°50'	2,42	0,15	18,2	67°53'	12°59'	2,40	0,18	18,3
546	67°39'	9°57'	2,40	0,13	17,7	67°47'	9°33'	2,42	0,14	18,2	68°09'	11°16'	2,44	0,17	18,7
579	67°52'	8°59'	2,43	0,12	18,0	68°13'	9°02'	2,47	0,14	18,8	68°05'	10°31'	2,44	0,16	18,4
608	67°47'	7°46'	2,42	0,11	17,7	68,17	8°31'	2,48	0,13	18,8	67°52'	9°32'	2,43	0,14	18,3
640	67°40'	7°28'	2,41	0,11	17,5	68°21'	7°59'	2,49	0,12	18,9	67°35'	8°31'	2,40	0,13	17,7
670	67°35'	7°27'	2,40	0,11	17,4	68°18'	7°31'	2,49	0,11	18,7	67°21'	8°01'	2,38	0,12	17,2
691	67°32'	7°22'	2,39	0,11	17,3	68°02'	7°28'	2,45	0,11	18,1	67°18'	7°44'	2,37	0,11	17,1

Примечание. 1—3—образцы.

Железистость сфалеритов, определенная по величине n $\lambda = 579$ нм

№ п/п	Месторождение	n	Содержание Fe в %	№ п/п	Месторождение	n	Содержание Fe в %
1.	Приорское	2,37	1,8	14.	Летнее	2,34	Нет
2.	То же	2,38	3,5	15.	»	2,36	Сл.
3.	»	2,38	3,5	16.	Осеннее	2,40	10
4.	»	2,39	6,5	17.	»	2,36	Сл.
5.	»	2,37	1,8	18.	»	2,38	3,5
6.	»	2,42	15	19.	»	2,37	1,8
7.	»	2,39	6,5	20.	»	2,34	Нет
8.	»	2,42	15	21.	»	2,35	Сл.
9.	»	2,37	1,8	22.	Весеннее	2,43	17,5
10.	Летнее	2,36	Сл.	23.	То же	2,47	28,0
11.	То же	2,38	3,5	24.	»	2,44	20,0
12.	»	2,37	1,8	25.	»	2,37	1,8
13.	»	2,36	Сл.	26.	»	2,35	Сл.

особенно Весеннем месторождениях. Чаще всего магнетит ассоциирует с пирротинном или слагает пирит-магнетитовые руды, встречающиеся на Приорском и Летнем месторождениях. Он обнаруживается также в виде прожилково-вкрапленной минерализации в рудах и во вмещающих породах.

Данные по дисперсии оптических констант магнетитов, полученные для видимой области спектра, показывают сравнительно сходный, хотя и не совсем обычный для чистых неокисленных магнетитов ход дисперсии оптических параметров (табл. 70—73).

Магнетиты в целом обладают слабой аномальной дисперсией угла ϕ , n и R в пределах большей части спектра. Это связано с тем, что рассматриваемые магнетиты фактически относятся к оксимагнетитам, т. е. в значительной степени магнетитизированы и представляют собой смесь Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$. Об этом свидетельствуют отсутствие других катионов (кроме железа) в сколь-либо значительных количествах, что установлено с помощью рентгеновского микроанализатора, и, кроме того, термомагнитные кривые, полученные в слабых полях (до 8000 А/м) для магнетита с Приорского и Летнего месторождения. На термомагнитных кривых наблюдаются два максимума: один около 250—265° С и связан с переходом $\gamma-Fe_2O_3$ в $\alpha-Fe_2O_3$, другой около 580° С и соответствует магнетиту (Т. Нагата, Л. В. Колесников).

Некоторые вариации значений оптических констант изученных магнетитов обусловлены, по-видимому, разной степенью их «окисленности». Наиболее высокие значения n , x и R наблюдаются у магнетитов Приорского месторождения, хотя небольшие вариации оптических констант наблюдаются на каждом месторождении.

В табл. 74 приведены физические константы и реальные потенциалы сульфидов разных стадий формирования руд Приорского и Домбаровского районов. Укрупненные перекристаллизованные и метаморфогенные пириты, возникшие в условиях контактового метамор-

Дисперсия оптических констант магнетитов Приорского месторождения

Таблица 70

λ , нм	1					2					3				
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %
472	60°00'	18°00'	2,35	0,28	19,4	67°55'	18°00'	2,34	0,28	19,3	67°00'	22°00'	2,18	0,34	18,2
496	68°18'	18°18'	2,38	0,28	19,9	68°05'	19°00'	2,35	0,30	19,9	67°15'	21°00'	2,23	0,33	18,7
527	68°28'	18°00'	2,41	0,28	20,2	68°20'	19°00'	2,38	0,30	20,3	67°36'	19°30'	2,29	0,30	19,0
546	68°35'	17°42'	2,43	0,28	20,5	68°30'	18°18'	2,40	0,28	20,3	67°32'	19°00'	2,32	0,29	19,2
579	68°38'	17°30'	2,43	0,27	20,5	68°42'	17°48'	2,44	0,28	20,7	68°05'	17°42'	2,37	0,27	19,4
608	68°45'	17°18'	2,45	0,27	20,6	68°50'	17°00'	2,47	0,27	21,0	68°10'	18°00'	2,37	0,28	19,6
640	69°00'	16°00'	2,50	0,25	20,9	69°08'	16°00'	2,52	0,25	21,2	68°20'	17°30'	2,39	0,27	19,8
670	69°00'	14°48'	2,52	0,23	20,8	69°08'	14°00'	2,55	0,22	21,0	68°30'	17°00'	2,42	0,27	20,3
691	69°00'	13°30'	2,54	0,21	20,7	69°05'	13°24'	2,55	0,21	20,8	—	—	—	—	—

Примечание. 1—3—образцы.

Таблица 71

Дисперсия оптических констант магнетитов Осеннего месторождения

λ , нм	1					2					3				
	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R , %
450	63°36'	19°36'	2,06	0,30	15,8	65°57'	16°00'	2,10	0,24	15,3	65°03'	20°00'	2,08	0,30	16,0
472	66°00'	19°48'	2,11	0,30	16,4	66°20'	17°00'	2,18	0,26	16,7	66°10'	19°00'	2,13	0,29	16,4
496	66°15'	17°30'	2,16	0,27	16,5	66°50'	19°00'	2,21	0,29	17,7	66°20'	17°00'	2,18	0,26	16,6
527	66°45'	18°00'	2,21	0,28	17,5	67°10'	20°02'	2,23	0,31	18,3	66°52'	17°23'	2,23	0,27	17,5
546	67°15'	18°00'	2,27	0,28	18,3	67°25'	18°03'	2,28	0,28	18,5	67°28'	18°00'	2,29	0,28	18,6
579	67°45'	20°00'	2,29	0,32	19,2	68°15'	19°02'	2,37	0,30	20,2	67°45'	19°20'	2,31	0,30	19,4
608	68°00'	18°00'	2,35	0,28	19,5	68°23'	18°30'	2,39	0,29	20,3	68°03'	17°20'	2,37	0,27	19,5
640	67°30'	15°00'	2,33	0,23	18,4	67°04'	17°00'	2,36	0,26	19,3	67°33'	14°28'	2,35	0,22	18,3
670	67°00'	14°00'	2,29	0,21	17,2	67°46'	14°20'	2,37	0,22	18,5	67°06'	13°00'	2,31	0,20	17,6
691	66°45'	13°02'	2,27	0,20	16,9	68°10'	14°15'	2,42	0,20	19,0	66°55'	12°30'	2,29	0,19	16,4

Примечание. 1—3—образцы.

Дисперсия оптических констант магнетитов Летнего месторождения

λ, нм	1					2					3				
	φ	2ψ	n	κ	R, %	φ	2ψ	n	κ	R, %	φ	2ψ	n	κ	R, %
450	65°50'	17°00'	2,05	0,25	14,3	67°00'	22°30'	2,17	0,35	18,3	67°30'	18°12'	2,30	0,28	18,8
472	66°15'	18°00'	2,16	0,37	16,2	67°30'	23°00'	2,22	0,36	19,4	67°55'	17°30'	2,35	0,27	19,2
496	66°45'	19°32'	2,19	0,30	17,7	67°30'	19°24'	2,28	0,30	19,0	68°00'	18°42'	2,34	0,29	19,6
527	67°00'	20°30'	2,21	0,32	18,2	67°20'	19°18'	2,26	0,30	18,5	68°30'	19°42'	2,39	0,31	20,6
546	67°28'	18°40'	2,26	0,29	18,3	67°30'	18°48'	2,29	0,29	18,8	68°50'	18°50'	2,44	0,30	21,3
579	68°15'	20°00'	2,35	0,31	20,8	67°45'	17°10'	2,33	0,27	18,9	68°30'	18°00'	2,41	0,28	20,5
608	68°10'	18°06'	2,37	0,29	19,8	68°15'	16°30'	2,40	0,25	19,5	68°43'	17°42'	2,45	0,28	21,0
640	67°50'	17°50'	2,34	0,27	19,0	68°03'	15°42'	2,39	0,24	19,2	68°30'	16°00'	2,44	0,25	20,2
670	67°40'	15°00'	2,35	0,23	18,4	67°40'	16°42'	2,33	0,25	18,7	68°40'	13°24'	2,49	0,21	20,1
691	68°00'	14°00'	2,40	0,21	18,9	67°20'	16°30'	2,30	0,25	18,1	68°30'	11°36'	2,51	0,18	19,8

Примечание. 1—3—образцы.

Дисперсия оптических констант магнетитов месторождений им. 50 лет Октября

λ, нм	1					2					3				
	φ	2ψ	n	κ	R, %	φ	2ψ	n	κ	R, %	φ	2ψ	n	κ	R, %
450	69°41'	19°40'	2,52	0,32	22,7	69°38'	19°35'	2,52	0,31	22,5	69°32'	19°35'	2,51	0,31	22,3
472	69°22'	19°00'	2,51	0,30	22,2	69°19'	19°01'	2,51	0,30	22,2	69°13'	18°54'	2,50	0,30	22,0
496	69°15'	18°37'	2,50	0,29	21,8	69°11'	18°35'	2,50	0,29	21,8	69°06'	18°32'	2,48	0,29	21,5
527	68°50'	17°55'	2,46	0,28	21,0	68°47'	17°53'	2,46	0,28	21,1	68°42'	17°51'	2,44	0,28	20,7
546	68°44'	17°25'	2,44	0,27	20,5	68°42'	17°23'	2,44	0,27	20,5	68°35'	17°20'	2,43	0,27	20,3
579	68°35'	16°45'	2,44	0,26	20,3	68°31'	16°42'	2,43	0,26	20,2	68°26'	16°40'	2,42	0,26	20,0
608	68°28'	16°20'	2,43	0,25	20,0	68°25'	16°18'	2,42	0,24	19,7	68°15'	16°15'	2,41	0,25	19,7
640	68°25'	15°53'	2,43	0,24	19,8	68°21'	15°50'	2,42	0,24	19,7	68°15'	15°47'	2,41	0,24	19,6
670	68°22'	16°25'	2,42	0,26	20,0	68°18'	16°21'	2,41	0,25	19,7	68°13'	16°21'	2,40	0,25	19,5
691	68°21'	16°58'	2,41	0,27	20,2	68°16'	16°52'	2,40	0,26	19,7	68°11'	16°52'	2,39	0,26	19,5

Электрофизические свойства сульфидов

Минерал, тип руд	Коэффициент Холла, см ³ ·Кл ⁻¹	Знак термоэкс	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$	n_e	n_p	$N_{e,n}$	$F_{0,5}$	$\mu_{300^\circ\text{K}}$	$\eta_{\text{мин}}^{\text{эВ}}$
------------------	--	---------------	---------------------	---------------------	-------	-------	-----------	-----------	---------------------------	---------------------------------

Приорское месторождение

Реликтовые пириты из колчеданных руд	-0,201	-	0,64		$3,1 \cdot 10^{19}$		$6,4 \cdot 10^{18}$	4,84	+3,5	4,81
	-0,152	-	0,64		$4,1 \cdot 10^{19}$		$8,7 \cdot 10^{18}$	4,66	+3,4	4,81
Метаморфогенные пириты из медно-пирротиновых руд	-0,0297	-	0,60		$2,1 \cdot 10^{20}$		$7,2 \cdot 10^{18}$	28,99	+12,3	4,58
	-0,0480	-	0,62		$1,3 \cdot 10^{20}$		$5 \cdot 10^{20}$	25,90	+11,4	4,60
Метаморфогенные пириты из пирит-магнетитовых руд	-0,860	-	0,59		$7,2 \cdot 10^{18}$		$2,5 \cdot 10^{19}$	0,2908	-1,0	4,92
	-1,15	-	0,61		$5,4 \cdot 10^{18}$		$1,7 \cdot 10^{19}$	0,3180	-0,9	4,92
Поздние метаморфогенные пириты	-0,99	+		0,70		$6,3 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	0,410	-46,6	6,10
	+1,22	+		0,69		$5,1 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	0,446	-46,3	6,10
Халькопириты из сфалерит-пиритовых руд	-0,961	-			$6,5 \cdot 10^{18}$		$1,9 \cdot 10^{19}$	0,347	-0,8	4,72
	-1,302	-			$4,8 \cdot 10^{18}$		$1,4 \cdot 10^{19}$	0,348	-0,8	4,72
Халькопириты из медно-пирротиновых руд	-0,5208	-			$1,2 \cdot 10^{19}$		$1,0 \cdot 10^{19}$	1,1420	+0,7	4,68
	-0,4807	-			$1,3 \cdot 10^{19}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	1,1415	+0,7	4,68

Летнее месторождение

Реликтовый пирит из первичных колчеданных руд	-0,1116	-			$5,6 \cdot 10^{19}$		$1,3 \cdot 10^{19}$	4,1428	+3,1	4,82
Метаморфогенные пириты из медно-пирротиновых руд	-0,0178	-			$3,5 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	31,838	+13,1	4,56
	-0,020	-			$3,1 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	27,264	+11,8	4,59

Минерал, тип руд	Коэффициент Холла, $\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	Знак термо- эДС	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$	n_e	n_p	$N_{e,N}$	$F_{0,5}$	$\mu_{e300^\circ\text{K}}$	$\eta_{\text{сумм}}'$ эВ
Метаморфогенный пирит из пирит-магнетитовых руд	-0,904	-			$6,9 \cdot 10^{18}$		$1,8 \cdot 10^{19}$	0,3788	-0,7	4,92
Поздний метаморфогенный пирит	+0,880	+				$7,1 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{19}$	0,3176	-45,9	6,09
Поздний метаморфогенный халькопирит	-1,329	-			$4,7 \cdot 10^{18}$		$9,6 \cdot 10^{19}$	0,4893	-0,4	4,71
Халькопирит из медно-пирротиновых руд	-0,4166	-			$1,5 \cdot 10^{19}$		$1,2 \cdot 10^{19}$	1,224	+0,8	4,68

Весеннее месторождение

Реликтовый пирит из колчеданных руд	-0,1602	-			$3,9 \cdot 10^{19}$		$7,5 \cdot 10^{18}$	5,203	+3,7	4,99
Метаморфогенные пириты из медно-пирротиновых руд	-1,077	-			$5,8 \cdot 10^{18}$		$1,7 \cdot 10^{19}$	0,3470	-0,8	4,92
	-1,008	-			$6,2 \cdot 10^{18}$		$1,8 \cdot 10^{19}$	0,3468	-0,8	4,92
Поздние метаморфогенные пириты	+1,136	+				$5,5 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{19}$	0,4497	-46,7	6,11
	+0,967	+				$6,4 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	0,3470	-46,0	6,09
Халькопирит из медно-пирротиновых руд	-1,388	-			$4,5 \cdot 10^{18}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	0,4128	-0,6	4,85

Минерал, тип руд	Коэффициент Холла, см ³ ·Кл ⁻¹	Знак термодэс	$\frac{m_e^*}{m_0}$	$\frac{m_p^*}{m_0}$	n_e	n_p	$N_{e,n}$	$F_{0,5}$	$\mu_{\text{удр}} \text{ К}$	$\eta_{\text{амп}}^*$, эВ
<i>Осеннее месторождение</i>										
Реликтовые пириты из колчеданных руд	-0,1524	-			$4,1 \cdot 10^{19}$		$9,5 \cdot 10^{18}$	4,3120	+3,2	4,82
	-0,1008	-			$6,2 \cdot 10^{19}$		$1,2 \cdot 10^{19}$	5,0119	+13,6	4,55
Метаморфогенные пириты из пирит-магнетитовых руд	-1,453	-			$4,3 \cdot 10^{18}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	0,3786	-0,7	4,92
	-1,024	-			$6,1 \cdot 10^{18}$		$1,3 \cdot 10^{19}$	0,4498	-0,5	4,90
Метаморфогенные пириты из медно-пирротитовых руд	-0,0168	-			$3,7 \cdot 10^{20}$		$1,4 \cdot 10^{19}$	25,906	+11,4	4,60
	-0,0127	-			$4,9 \cdot 10^{20}$		$1,6 \cdot 10^{19}$	30,065	+12,6	4,57
Поздний метаморфогенный пирит	+1,524	+				$4,1 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{19}$	0,2017	-45,4	6,07
Поздние метаморфогенные халькопириты	-1,525	-			$4,1 \cdot 10^{18}$		$1,3 \cdot 10^{19}$	0,3180	-0,9	4,72
	-1,302	-			$4,8 \cdot 10^{18}$		$1,3 \cdot 10^{19}$	0,3791	-0,7	4,72
Халькопирит из медно-пирротитовых руд	-0,3676	-			$1,7 \cdot 10^{19}$		$1,1 \cdot 10^{19}$	1,4895	+1,1	4,67

физма, заметно отличаются как от пиритов ранних реликтовых руд, так и от более поздних пиритов по температуре образования и ряду физических характеристик, в том числе по величинам реальных потенциалов, что свидетельствует о их неравновесности и разновременности.

Приведенные материалы показывают, что формирование колчеданных руд каждого из месторождений Северных Мугоджар происходило не одноактно, а в течение весьма длительного времени. Наиболее ранними были серно-, а возможно, и медно-колчеданные руды, образование которых происходило задолго до внедрения интрузий гранитоидов. К сожалению, о характере равновесных минеральных ассоциаций этого этапа судить трудно, так как последующие метаморфические и метасоматические процессы видоизменили или уничтожили

их. Единственным рудным минералом раннего процесса рудообразования можно считать реликтовый пирит, который в большей или меньшей степени сохранил первичную зональность роста, о которой говорилось ранее.

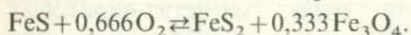
Что касается халькопирита и сфалерита, то эти минералы, присутствующие в рудах всех рассматриваемых месторождений в виде двух генераций, обнаруживают всегда более позднее выделение по отношению как к раннему, так и к метаморфогенному пириту, а также и к таким минералам, как антофиллит, биотит, кордиерит и др.

Учитывая данные по определению состава, температур образования и величин $\eta_{\text{сум}}$, можно заключить, что формирование первичных колчеданных руд в районе происходило при температурах 220—270°С в основной среде, магнетит-пиритовых руд при температурах 320—360°С, пирит-пирротиновых при 340—410°С и, наконец, пирротиновые, халькопирит-пирротиновые, халькопирит-сфалерит-пирротиновые и сфалерит-пирротиновые руды сформировались, вероятно, при еще более высоких температурах и более основных растворах. Учитывая состав пирротинов и высокую железистость сфалерита, достигающую до 28% FeS, и используя изобарическую диаграмму составов сфалеритов в равновесии с пирротинном, определяем, что эти температуры варьируют от 350 до 480°С.

Таким образом, появление магнетит-пиритовых, пирротин-пиритовых, сфалерит-пирротиновых и подобных им высокотемпературных руд обусловлено воздействием на ранние колчеданные руды относительно высокотемпературных и основных растворов, связанных с деятельностью молодого гранитоидного очага. Циркуляция этих метаморфизирующих растворов в пределах Домбаровско-Мугоджарской структурно-фациальной зоны, так же как и размещение многочисленных и разновозрастных интрузий, контролировались зонами долгоживущих глубинных разломов. Поэтому рудные залежи месторождений, расположенных в непосредственной близости от этих зон и интрузий (например, месторождений Весеннее, им. 50 лет Октября и т. п.), претерпели значительно больший метаморфизм, чем рудные тела более удаленных месторождений (например, Приорское и Летнее). Это обусловило различия в количестве новообразованных минералов, а также и во внешнем облике колчеданных руд. Так, например, на Весеннем месторождении, расположенном в зоне контакта с Кошensaйским массивом, перекристаллизованные и метаморфогенные руды имеют сравнительно крупнозернистое строение и среди новообразованных рудных минералов преобладает пирротин и почти отсутствует магнетит. На Приорском и Летнем месторождениях, наоборот, руды в большинстве случаев мелкозернисты и среди новообразований преобладает магнетит.

Появление пирротина или магнетита зависело как от температуры, так и от соотношения активностей H_2O , O_2 и S_2 в растворах. В тех случаях, когда активность кислорода становилась сравнительно высо-

кой, вместо пирротина выделялся магнетит. Однако с выделением последнего метаморфизирующие растворы постепенно должны были насыщаться серой, что обуславливало сначала совместное выделение новообразованных магнетита и пирита, а затем только одного пирита, обладающего другим составом и свойствами. Если при заданном давлении (активности) кислорода повышать температуру, то, наоборот, вместо одного пирита появится сначала ассоциация пирит + магнетит, а затем к этим двум минералам может присоединиться пирротин. При дальнейшем повышении температуры руды станут пирротиновыми. Минеральная ассоциация пирит + магнетит + пирротин встречается на всех месторождениях рассматриваемой группы, поэтому активность (давление) кислорода P_{O_2} можно вычислить из равновесия



Используя потенциал G_{O_2} , найдем уравнение смещенного равновесия

$$\Delta G_{O_2} = \Delta G - \frac{\Delta n O_2 RT}{0,43} \lg P_{O_2} = 0.$$

Для месторождения Весеннее по пириту, входящему в ассоциацию пирит + магнетит + пирротин была определена $t = 360^\circ C$ (среднее из шести определений), на месторождении им. 50 лет Октября $t = 350^\circ C$, на Приорском $t = 320^\circ C$. Рассчитаем для этих температур ΔG , зная, что ΔG_{298} указанной выше реакции — 309 277 Дж/моль, $\Delta S_{298} = -169,37$ Дж/моль, $R = 8,314$ Дж/моль \cdot $^\circ C$. Весеннее месторождение: $\Delta G_{633} = \Delta G_{298} - \Delta S_{298} (T_{633} - T_{298}) = -252 539$ Дж/моль,

$$\lg P_{O_2} = \frac{\Delta G_{633} \cdot 0,43}{\Delta n O_2 \cdot RT} = -\frac{252 539 \cdot 0,43}{0,666 \cdot 8,314 \cdot 633} = -30,98, \quad P_{O_2} \approx 10^{-26} \text{ Па.}$$

Такой же расчет для месторождения им. 50 лет Октября дал $\lg P_{O_2} = -31,69$, или $P_{O_2} = 10^{-26,7}$ Па, и для Приорского $\lg P_{O_2} = -33,96$, или $P_{O_2} = 10^{-29}$ Па.

Если при заданных давлениях кислорода температура растворов возрастала, то равновесие смещалось влево и устойчивым оказывался пирротин. Действительно, при просмотре аншлифов неоднократно наблюдалось, как пирротин постепенно вытеснял магнетит и пирит. Отмечались также и пирротиновые прожилки, рассекающие эти два минерала. В ходе процесса сера из инертного состояния переходила в подвижное и ее активность определяла состав минералов. Сфалерит и пирротины меняли свою железистость и свойства: у сфалерита железистость возрастала, у пирротинов — наоборот.

В процессе метаморфизма колчеданных руд происходило не только видоизменение, но и перемещение рудного вещества, особенно халькопирита и сфалерита, вследствие чего главные промышленные руды развиты преимущественно в верхних частях рудных тел. Халькопирит и сфалерит, так же как и пирит, здесь приобрели другой состав и новые свойства. Растворе-

нию и частичному перемещению подвергались как ранний реликтовый пирит, так и метаморфогенные минералы, образовавшиеся в относительно высокотемпературную стадию метаморфизма руд. Об этом свидетельствуют следы коррозии их и наличие в них секущих прожилков, выполненных минералами поздней генерации, связанными с регрессивной затухающей гидротермальной деятельностью гранитоидного очага. Гранитоидные эманации не только видоизменяли, но и частично обогащали рудные тела и вмещающие их породы новыми компонентами, зафиксированными при изучении геохимических ореолов описываемых месторождений.

Таким образом, на основе вышеизложенного устанавливается, что руды каждого из изученных месторождений имеют много общего как по составу, так и по их образованию. Формировались они не одноактно, а в течение весьма длительного времени и все месторождения Домбаровского и Приорского районов несут черты полигенности и полихронности. Некоторые различия, устанавливаемые при сравнении руд каждого из них, обусловлены неодинаковой интенсивностью их метаморфизма, что, в свою очередь, определяется различной удаленностью месторождений от контактовой зоны гранитоидов и главной зоны просачивания метаморфизирующих растворов.

Изложенные данные о сложной и длительной истории формирования колчеданных руд целого ряда месторождений как Среднего, так и Южного Урала заставляют подходить к проблеме их генезиса с учетом длительности и сложности сменяющих друг друга во времени процессов магматизма, тектоники, рудоотложения и метаморфизма и, кроме того, с углубленным изучением свойств рудообразующих минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе охарактеризованы оптические, электрофизические и электрохимические методы, хорошо отображающие типоморфные, формационные и генетические признаки рудных и породообразующих минералов. К числу таких методов относятся: эллисометрия, изучение эффекта Холла, термо-эдс, спектроскопия оптического поглощения в широком диапазоне длин волн, изучение реальных потенциалов электрона в минералах и др. Эти методы обладают тем достоинством, что они в одних случаях позволяют для одного минерала без эталонов получить сразу пять-шесть констант (эллисометрия), в других — дают возможность получить параметры, обладающие не только числовым значением, но и знаком (эффект Холла и термо-эдс) и даже способные служить показателями условий образования минералов (потенциал $\eta_{e_{мин}}$, E_g и др.).

Путем широкого использования указанных методов при исследовании главнейших породо- и рудообразующих минералов как переменного, так и относительно постоянного составов установлена высокая информативность оптических, электрофизических и электрохимических свойств природного кристаллического вещества.

Изучение состава и свойств минералов из разных месторождений и различных горных пород, а также анализ опубликованных данных показали, что природные минералы в большинстве случаев обладают нестехиометрией, одним из признаков которой является закономерная изменчивость физических и электрохимических свойств. Минералы, содержащие катионные или анионные вакансии, термодинамически более стабильны, так как обладают минимумом свободной энергии Гиббса, при условии, что количество вакансий в кристаллической решетке природного кристалла не является чрезмерно высоким. Нестехиометрия и ее характер определяются в основном условиями образования минералов и свойствами минералообразующей среды, которая обуславливает первично-ростовую дефектность минеральных фаз и многие их свойства. Катионные или анионные вакансии в кристаллической структуре чаще наблюдаются в минералах, в которых изовалентный изоморфизм атомов проявлен относительно слабо.

Анализ минеральных парагенезисов, состава и свойств минеральных фаз показал, что в ассоциациях рудных и нерудных минералов фиксируются не только ионные, но и электронные равновесия, устанавливающиеся в момент одновременной кристаллизации или перекристаллизации минералов. Выявление таких равновесий чрезвычайно важно при изучении процессов минералообразования, петро- и рудогенеза. Одним из критериев наличия равновесий в минеральных ассоциациях служит равенство реальных потенциалов минеральных фаз.

Предложенные в книге новые расчетные и экспериментальные методы определения реальных потенциалов электрона в минералах, а

также вариант оптической эллисометрии в широком диапазоне спектра с использованием электронно-оптического преобразователя света и сравнительно простых, но относительно точных формул и номограмм для определения оптических констант рудных и нерудных минералов открывают новые возможности в изучении типоморфизма минералов, в познании физико-химических условий их образования, и в частности для оценки температур их кристаллизации.

Автор предлагает новый способ оценки кислотности-основности минералов горных пород и руд с помощью реальных потенциалов. По величинам последних все минералы переменного состава располагаются в единый ряд кислотности-основности. Чем больше потенциал $\eta_{e_{\text{мин}}}$, тем выше кислотность минерала. С уменьшением этого потенциала растет основность минерала. Максимальной основностью обладают минералы скарнов, ультраосновных магматических и карбонатных пород. К наиболее кислотным минеральным фазам относятся минералы зоны окисления, грейзенов и кварцсодержащих сланцевогнейсовых пород. В отличие от параметров, используемых для оценки кислотности-основности минералов, реальный потенциал учитывает как химизм, так и дефектность минерала. Установлено, что один и тот же минерал относительно постоянного состава может иметь разную кислотность-основность, которая будет зависеть от условий его образования, что фиксируется величинами реальных потенциалов. В этом одно из преимуществ предложенного параметра по сравнению с другими, используемыми для этих же целей.

В отличие от прежних работ по изучению метаморфизма колчеданных руд, в которых описывались главным образом структурно-текстурные и морфологические превращения в минералах и минеральных агрегатах, проведенные автором исследования с применением новых физических и электрохимических методов позволили не только установить полигенный тип колчеданных и колчеданно-полиметаллических руд многих месторождений Урала и Северных Мугоджар и охарактеризовать оптические, электрофизические и электрохимические свойства первичных, метаморфогенных и более поздних наложенных сульфидов, но и выяснить физико-химические условия становления и преобразования руд каждой стадии, каждого этапа. Известно, что температуры образования первичных реликтовых колчеданных руд варьируют от 150 до 270° С. Перекристаллизация и метаморфизм этих руд в одних месторождениях Урала (Южное и др.) происходили при относительно низких (190—200° С) температурах под воздействием наложенных растворов поздних фаз оруденения, а в других (Мауское, Южно-Кузнецихинское, Юлукское, месторождения Северных Мугоджар и др.) при температурах 320—480° С. Сульфиды, образовавшиеся в регрессивную стадию метаморфизма, связанную с затухающей гидротермальной деятельностью очагов гранитной магмы, формировались при температурах 180—210° С.

На количественной основе с помощью реальных потенциалов $\eta_{e_{\text{мин}}}$ установлено, что состав колчеданных руд и вертикальная зональность

в строении рудных тел и околорудных метасоматитов в значительной мере определены составом и кислотно-основными свойствами подстилающих и вмещающих пород. Если породы подстилающего субстрата представлены основными разностями (базальты, диабазы и т. п.), то руды обогащены сульфидами железа, меди и цинка, а если кислыми кварц-полевошпатовыми разностями (гнейсы, аркозы, риолиты и т. п.), то руды обогащены свинцом. Породы, залегающие на глубине, влияли как на состав, так и на кислотно-основные свойства рудоносных растворов. Последние при подъеме последовательно растворяли неустойчивые минералы пород и обогащались новыми компонентами, часть которых входила в состав новообразованных минералов, отложенных в более высоких по ходу движения растворов зонах. Растворимость минералов зависела от различий кислотно-основных свойств этих минералов и воздействовавших на них растворов. Последовательное растворение, переотложение и отложение новых минералов в верхних зонах приводило к образованию характерной вертикальной зональности. Наблюдается смена по вертикали не только минеральных парагенезисов, но и свойств одних и тех же минералов. Это может иметь важное значение при поисках и разведке рудных тел, так как позволяет делать прогнозы на глубину и судить о глубине эрозионного среза рудных залежей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М., Мир, 1981.
2. Борисова М. Э., Койков С. Н. Физика диэлектриков. Л., изд-во ЛГУ, 1979.
3. Брызгалов И. А., Ракчеев А. Д. Поглощение и дисперсия в оптических свойствах троицитов, гексагональных и моноклинных пирротитов и диагностика их по оптическим свойствам. — *Вестн. МГУ. Сер. геол.*, 1970, № 6, с. 64—71.
4. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., Мир, 1981.
5. Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. М., Недра, 1979.
6. Еремин Н. И. Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М., Изд-во МГУ, 1983.
7. Жариков В. А. Критерии кислотности процессов минералообразования. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М., 1982, с. 63—90.
8. Кориковский С. П. Фации метаморфизма метапелитов. М., Наука, 1979.
9. Лутц Б. Г., Минеев Д. А. Парагенетический анализ, геохимия и минералогия метаморфических пород Уфалейского массива на Урале. — В кн.: Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М., 1967, с. 59—104.
10. Маракушев А. А. Петрогенезис и рудообразование. М., Наука, 1979.
11. Маракушев А. А. Основность минералов, горных пород и минеральных равновесий. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1979, № 1, с. 30—46.
12. Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М., Наука, 1985.
13. Определение оптических постоянных одноосных поглощающих кристаллов методом эллипсометрии / А. Г. Пахомов, А. Ф. Константинова, В. Я. Посыльный и др. — В кн.: Ковариантные методы в теоретической физике. (Оптика и акустика). Минск, 1981, с. 147—155.
14. Основы эллипсометрии / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, Наука, 1979.
15. Парагенезисы микроэлементов магнетита / С. А. Щека, А. Г. Пятков, А. Вржосек и др. М., Наука, 1980.
16. Пахомов А. Г., Яковлев В. А., Константинова А. Ф. Определение показателей преломления и коэффициентов поглощения кристаллов эллипсометрическим методом. *Ж.Т.Ф.*, т. 51, вып. 5, 1981, с. 1013—1015.
17. Пахомов А. Г., Посыльный В. Я., Константинова А. Ф. Применение эллипсометрии для исследования кристаллов. — В кн.: Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск, 1983, с. 31—35.
18. Пришивалко А. П. Отражение света от поглощающих сред. Изд. АН БССР. Минск, 1963.
19. Пиетицын В. И., Абаев М. И., Лызлов Н. Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л., Химия, 1986.
20. Ракчеев А. Д. Оптическая эллипсометрия и ее использование для решения ряда проблем современной минералогии. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М., 1980, с. 248—258.
21. Ракчеев А. Д. Термоэлектроосмотическая фильтрация восходящих метаморфизирующих флюидов и растворов в земной коре. — *Докл. АН СССР*, т. 265, 1982, № 2, с. 450—453.
22. Ракчеев А. Д. Влияние химизма вмещающих пород на состав и кислотно-основные свойства рудных минералов. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М., 1982, с. 91—107.
23. Рысс Ю. С. Геоэлектрохимические методы разведки. Л., Недра, 1983.

24. *Соболев Р. Н., Фельдман В. И.* Методы петрохимических пересчетов горных пород и минералов. М., Недра, 1984.
25. *Современные проблемы эллипсометрии* / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, Наука, 1980.
26. *Фистуль В. И.* Введение в физику полупроводников. М., Высшая школа, 1984.
27. *Шаталов А. Я.* Введение в электрохимическую термодинамику. М., Высшая школа, 1984.
28. *Шуй Р. Т.* Полупроводниковые рудные минералы. Л., Недра, 1979.
29. *IV Conference on ellipsometry.* Surf. Sci., 1980, v. 96, 380 p.
30. *V Conference on ellipsometry.* J. Physique, 1983, v. 44, N. 9, c-10, 300 p.

В. И. Фельдман, Р. Н. Соболев, Методы петрохимических пересчетов горных пород и минералов. М., Недра, 1984.

Современные проблемы эллипсометрии / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, Наука, 1980.

Фистуль В. И. Введение в физику полупроводников. М., Высшая школа, 1984.

Шаталов А. Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М., Высшая школа, 1984.

Шуй Р. Т. Полупроводниковые рудные минералы. Л., Недра, 1979.

IV Conference on ellipsometry. Surf. Sci., 1980, v. 96, 380 p.

V Conference on ellipsometry. J. Physique, 1983, v. 44, N. 9, c-10, 300 p.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Айкитинит 122
 Акантит 122
 Актинодит 47, 126
 Акцепторы 16
 Акцепторные уровни 16
 Акцепторные примеси 16, 17
 Алмаз 16, 122
 Алтаит 122
 Альбит 48
 Алмазидин 46, 108, 110, 111, 145, 149
 Амфиболит
 эпидотовый 154
 поизитовый с гранатом 161
 Анальцит 48
 Ангидрит 49
 Англезит 49
 Анлезит 154
 Андрадит 46, 108, 110, 111, 145
 Анкерит 49
 Анит 48
 Анодная зона 132
 Анортит 48
 Антимонит 36, 49, 85, 122
 Аргентит 49, 122
 Арфведсонит 47
 Атмосфера Коттрелла 21
 Аурипигмент 85
 Ашавелит 122
 Базальт 149, 154, 165
 Барит 49
 Берилл 47, 145
 Берцелионит 122
 Биотит 48
 Бисмит 122
 Борнит 36, 49, 62, 85, 122
 Брейнерит 49
 Бромеллит 122
 Бромирит 122
 Брукит 122
 Брусит 48
 Булагжерит 49
 Бузенит 122
 Бурнонит 49
 Вакансии в кристалле
 по Френкелю 17
 по Шоттки 17
 Вакуумные магнитные веса 109
 Валентная зона кристалла 11, 27
 Вазит 122
 Внешняя работа выхода электрона 27
 Внутренняя работа выхода электрона 27
 Волластонит 47, 145
 Висмутит 122
 Волновая функция электрона 7
 Волноводы в земной коре 133
 Вольфрамит 49, 85
 Вюрцит 83, 122
 Габбро 154
 Галенит 36, 49, 62, 83, 85
 Галит 122
 Гаюит 48
 Геверсит 122
 Геденбергит 47
 Гейкилит 48
 Геленит 47
 Гематит 48, 83, 122
 Герценбергит 122
 Гершинит 48
 Гессит 122
 Гетеропереходы 127
 Гетчелит 122
 Гиперстен 47, 148
 Главный азимут 55
 Главный угол падения 54
 Глаукофан 47
 Глина 154
 Гранит
 слоистой 154
 средний состав 154
 Гранитогейс 159, 161
 Гринокит 122
 Гроссуляр 46, 145
 Грюнерит 47, 49
 Гюбнерит 49
 Двойной электрический слой 127, 128, 132
 Дефектные кристаллы 14, 79
 Дефекты кристаллов
 атомные (точечные) 6, 15
 линейные 6, 15, 19
 поверхностные 6, 15, 21
 Диабазовый порфирит 158
 Диаграмма $pH-T$ реакций образования ширита 96
 Диаграмма $p-T$ для PbS 83
 Диаспор 48
 Диоксид 47
 Диорит 145, 154, 165
 Дислокации в кристалле
 краевые 19, 20
 винтовые 20
 Дисперсия показателей поглощения
 троилитов 101—103
 гексагональных пирротинов 101—103, 203—205
 моноклинных пирротинов 101—103, 203—205
 ширитов 142, 181, 183, 192—194
 Дисперсия показателей преломления
 троилитов 105
 гексагональных пирротинов 105, 106, 203—205
 моноклинных пирротинов 105, 106, 203—205
 ширитов 142, 181, 183, 192—194
 Дизэлектрическая постоянная вещества 15, 31, 32, 128
 Доломит 36, 48
 Доноры 15
 Донорные уровни 15
 Дравит 47
 Дунит 154, 155, 165
 Жалезит 47
 Закон Кюри-Вейса 109
 Запрещенная зона кристалла
 ширина 122
 зависимость от температуры 51, 97
 Зональное строение зерен ширита 180—185
 Зонная энергетическая схема ширита 196
 Известняк 154
 Ильменит 48
 Иодирит 122
 Кадмоселит 122
 Кальцит 36
 Канкринит 48
 Каолинит 47
 Касситерит 48, 72, 73, 83, 85, 145
 Катодная зона 132
 Кварц 36, 37, 48, 118, 122
 Князит 47, 145
 Киноварь 49, 85, 122
 Кислотно-основные свойства
 минералов 134, 147—149
 горных пород 134, 147—149, 154, 155
 Клаусталит 122
 Ковеллит 49, 122
 Колорадоит 122
 Колумбо-тапталиты 62
 Компоненты отраженного света 54
 Концентрация свободных носителей тока 30, 32, 117
 Кордьерит 47, 145
 Кориунд 48

- Коэффициент
поглощения 37, 56
отражения 31, 52
экстинкции 31, 52
активности электронов и дырок 25, 26
Холла 30
- Критерий электронных равновесий 113, 115
Кривые дисперсии 181
Круговая частота света 32
Куприт 48, 83, 122
Куиферит 47
- Ларнит 46
Лаурит 122
Ленидолит 47
Лерцолит 154
Ловушки электронов 22
- Магнезит 49
Магнезиоферрит 48, 144
Магнетит 48, 62, 155, 210, 214, 215
Маршалит 48
Марказит 122
Мейонит 48, 45
Мельтейгит 154
Мервинит 46
Мергель 154
Металлы 11
Метасоматиты
 кварц-серпигитовые 158
 кварц-хлорито-серпигитовые 158
- Метод Спитгера и Фена 31, 32
Миллерит 85
Молибденит 83, 85, 145
Монтенонит 122
Монтичеллит 46
Муассанит 122
Мусковит 47
Мышьк 122
- Натролит 48
Нестехиометрия 79, 81, 84, 86
Нефелин 48
Нефелиновый сиенит 154
Никелин 85
- Номограмма для определения
 n и *k* по углом ϕ и 2ψ 57
 n и *k* методом Шимона 70, 72
 R по *n* и *k* 58
 μ_x^0 и μ_y^0 34
- Оливин 46, 144, 147
Оптическая плотность 37
Оптические свойства
 пирита 62, 90—93, 97, 142, 181—183, 185, 189
 пирротитов 99, 101—106, 197, 203—205
 троилита 44, 101—106
 халькопирита 62, 206—209
 сфалерита 209—213
 магнетита 210, 213—215
 хромшпинелидов 63, 66—70
 природных гранатов 108, 109, 112
- Ортоклаз 48
- «Память» минералов 85, 87, 88
- Парагонит 47
- Песчаник
 аркозовый 154
 кварцевый 154
 подлинковитовый 154
- Перовскит 48
Пирит 36, 49, 62, 85, 91—93, 96, 97, 116, 119, 121, 142, 202
Пиритовые «рубашки» 159, 174
Пираргирит 49, 85, 122
Пирроп 110, 111, 144, 149
Пиротитбит 122
Пирофанит 48
- Пирротиты
 гексагональный 36, 198, 203—205
 моноклинный 36, 198, 203—205
- Пирофиллит 47
Плагиоклаз 48
- Плотность гранатов 111
Плотность состояний
 в валентной зоне 25, 27
 в зоне проводимости 25, 27
- Показатель преломления 31, 52
поглощения 52, 56
основности горных пород 147
- Постоянная Холла 30
- Потенциал
 изобарный 24
 изохорный 24
 реальный 25
 течения 132
 химический 24, 27, 40
 химический приведенный 28
 электрический внешний 25
 электрический внутренний 24, 25
 электрический поверхностный 25
 электростатический 24
- Потенциальная яма 10
- Преит 47
- Приближение сильной связи 8
Приближение слабой связи 8
Приведенный уровень Ферми 28
Приведенная ширина запрещенной зоны 29
Принцип выравнивания электроотрицательностей атомов в кристалле 43
Прустит 49, 85, 122
- Работа выхода электрона
 полная термодинамическая 27
 внешняя 27
- Равновесный рост кристаллов 114
- Равновесия
 ионные 114
 электронные 114
- Раммельсбергит 122
Растворимость кварцита в воде 171
Реальгар 85, 122
Реальные кристаллы 6, 14
Реальные потенциалы минералов 25, 46
Рибекит 47
Риолит 149, 154
Роговая обманка 45, 120, 126
Родохрозит 49
Рутил 48, 83, 122
Рычажные магнитные весы 109
- Салит 47
Сафлорит 122
Светопроникание 37
Свободная энергия
 Гиббса 138
 реакций протонирования 139
- Сдвиг Бурштейна-Мосса 69, 94, 95, 196
Сенармонит 122
Сера 122
Сланец
 кварцево-биотитовый с гранатом 161
 кварцево-серпигитовый 154
 серпигито-кварцевый 154
 шидот-хлоритовый 154
- Серпентин 48
Сидерит 36, 49
Сидерофиллит 48
Сиенит 154
Сила кислот 137
Силленит 122
Силлиманит 42, 47, 145
Скюттерудит 122
Смитсонит 49
Содалит 48
Соль Мора 109
Спиррилит 122
Спессартин 46, 108, 110, 111
Сподумен 47
Средство вещества к протону 139
Средний потенциал ионизации атомов 140
Старолит 47, 119, 145

- Сфалерит
 Тальк 47
 Теннантит 47, 62
 Теорит 122
 Твердые кислоты и основания 139, 140
 Теории кислот и оснований
 протолитическая Бренстеда-Лоури 134
 электронная Льюиса 134, 135
 ангидрокислот и ангидрооснований Вернера 136
 химическая Ганца 136
 обобщенная Усановича 136, 137
 жестких и мягких кислот и оснований Пирсона 137, 138
 Термоэлектродвижущая сила (термо-эдс)
 интегральная 75
 дифференциальная 75
 Тетраэдрит 122
 Тиманит 122
 Тип проводимости кристаллов 75
 Титанит 47
 Топаз 145
 Ториацит 122
 Трахит 154
 Тремолит 43, 45, 47
 Тривалит 49, 101—103, 105
 Тургстениит 122
 Туннельный переход 9
 Уваровит 46, 108
 Угол Брюстера 54
 Удельная магнитная восприимчивость 109, 110
 Уравнение Шредингера 6—8
 Уровень
 Ферми 26, 27
 Тамма 21
 Шокли 21
 Уртит 154
 Условный потенциал ионизации 139, 140
 Установка для определения
 постоянной Холла 30
 термо-эдс 75, 76
 электронного сродства 36
 Фаялит 46
 Фенацит 46
 Ферроселит 47
 Ферросилиит 47, 148
 Филлит кремнистый 158
 Флюопит 47
 Флюорит 49
 Фополит 154
 Формула
 Бера 31
 Ламберта—Бутера 37
 Форстерит 46
 Фторапатит 49
 Функция
 Гамильтона 6
 распределения Ферми—Дирака 26
 Кубелки Мунка 38
 Халькозин 49, 122
 Халькопирит 36, 49, 62, 122, 206—209, 216—218
 Химический потенциал электрона 24, 33
 Хлорит 48
 Холит 122
 Хризоберилл 48
 Хромистый магнетит 155
 Хромит 48, 62, 64—68, 70, 144
 Хромпикотиты 64
 Хромшпинелиды 62, 63, 112
 Целестин 49
 Цельзиан 48
 Церрусит 49
 Цикенит 122
 Цинкит 48, 122
 Циннвальдит 48
 Циркон 46
 Четыреххлористое олово 134, 135
 Число
 свободных носителей тока 29, 30
 Фарадея 115
 Шеелит 49
 Шерл 47
 Шпилье 48, 62, 64
 Шорломит 108, 110, 111
 Штиллит 122
 Эвклаз 47
 Эгирин 47
 Эглогит 120, 145, 154
 Электролитическая полировка минералов 76, 77
 Электронно-дырочный обмен 127
 Электронное сродство 27, 33
 Электронные равновесия 113, 124
 Электроосмос 132, 133
 Электроосмотическая фильтрация растворов 132, 133
 Электроотрицательность атомов 39, 40
 Электрохимические пленки 76—78
 Эллипсометрия 53
 Эনারгит 49
 Энергетическая диаграмма кристалла 27
 Энергетические зоны кристалла 8, 9
 Энергия ионизации примесных атомов 15, 28
 Энергия уровня Ферми 27
 Энстатит 144, 148
 Эпидот 145
 Эффект Холла 30
 Эффективная масса
 электрона 29
 дырки 29
 Эффективные заряды атомов 40—42

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ, ТОЧЕЧНЫЕ, ЛИНЕЙНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ	6
Глава 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ И РЕАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ, РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛАХ	23
Глава 3. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МИНЕРАЛОВ	29
Определение концентрации свободных носителей тока и их эффективных масс в рудных минералах	29
Определение электронного сродства, химического и реального потенциалов электрона в минералах	33
Методы определения оптических констант сильнопоглощающих и высокопреломляющих минералов	51
Метод эллипсометрии	53
Метод зеркального отражения при двух углах падения светового луча (метод Шимона)	70
Методы и аппаратура для измерения термо-эдс минералов и горных пород	75
Выявление неоднородности свойств зерен рудных минералов с помощью тонких электрохимических пленок, электрополировка	76
Глава 4. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ИХ НЕСТЕХИОМЕТРИЮ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	79
Глава 5. ЭЛЕКТРОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АССОЦИАЦИЯХ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ И КРИТЕРИИ ИХ УСТАНОВЛЕНИЯ	113
Межфазовые равновесия, устанавливающиеся в момент одновременной кристаллизации или перекристаллизации ассоциирующих минералов при $\eta_{e_1} = \eta_{e_2} = \dots \eta_{e_i}$ и $\bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \dots \bar{\mu}_{e_i}$	113
Электронные равновесия, устанавливающиеся в результате электронного обмена на границах контактирующих изначально неравновесных минералов при $\eta_{e_1} \neq \eta_{e_2} \neq \dots \eta_{e_i}$ и $\bar{\mu}_{e_1} = \bar{\mu}_{e_2} = \dots \bar{\mu}_{e_i}$	124
Электронный обмен в кристаллическом веществе при наличии температурного градиента	129
Глава 6. ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД ПО ВЕЛИЧИНАМ РЕАЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ $\eta_{e_{мин}}$	134
Глава 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ) СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ВМЕЩАЮЩИХ И ПОДСТИЛАЮЩИХ ПОРОД КАК ФАКТОР, ВЛИЯЮЩИЙ НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ И СОСТАВ КОЛЧЕДАННЫХ РУД И НА ОБРАЗОВАНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	157
Глава 8. ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ МЕТАМОРФИЗМА И ПОЛИГЕННОСТИ РУД КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА	177
Разновидности пирита, их оптические и термоэлектрические свойства	189
Оптические свойства и состав пирротинов	197
Оптические свойства халькопирита	206
Оптические свойства и железистость сфалерита	209
Оптические свойства магнетита	210
Заключение	222
Список литературы	225
Предметный указатель	227

Издательство «Недра» выпускает в свет
в 1990 году книгу

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПОИСКИ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Авторы:

А. А. ОЗОЛ, А. С. ФИЛЬКО,

А. С. МИХАЙЛОВ, И. Н. ТИХВИНСКИЙ,

Н. Б. ВАЛИТОВ.

В книге изложены основы прогнозирования и поисков наиболее важных в промышленном отношении типов месторождений дефицитных видов горно-химического сырья. В качестве теоретической базы использована концепция плитной тектоники в ее усовершенствованном варианте и вытекающая из нее теория эволюции земной коры, в качестве методической основы — геодинамический анализ в сочетании с моделированием условий образования месторождений. Рассмотрены особенности геохимической обстановки на разных стадиях тектонических циклов, над раздвигаемыми и поглощаемыми окраинами плит. Охарактеризованы места тройного сочленения литосферных плит как минерагенические узлы. Показана геодинамическая обстановка формирования месторождений нетрадиционных (цеолиты, бентониты, сениолитовые и палыгорскитовые глины, аллофаны) и традиционных (апатит, фосфориты, калийные соли, сода, колчеданная и самородная сера, флюорит, бораты) видов горно-химического сырья. Предложены генетические модели главных геолого-промышленных типов месторождений фосфоритовых руд, калийных солей, серосодержащего сырья, вулканогенно-осадочных боратов, систематизированы известные и разработаны новые критерии прогноза и поисков.

Должное место в книге отведено процессам эволюции земной коры, определяющим основные черты развития как магматогенного, так и в значительной мере осадочного рудообразования неметаллов, его направленный и вместе с тем циклический характер. Охарактеризована геохимическая и минерагеническая специализация структурно-вещественных комплексов, отвечающих различным стадиям циклов. Установлено, что в рифтогенную стадию создается благоприятная обстановка для образования месторождений апатита, флюорита, соды и хлоридных солей калия, при разрастании рифтов в начальную стадию раскрытия океанов — фосфоритов и палыгорскитов, в переходную стадию — серы и сульфатных солей калия. В континентальную стадию в зонах асимметричного спрединга, расположенных в тыловых частях орогенов, вновь возникают благоприятные условия для формирования месторождений апатита, соды и флюорита, в окраинных морях — фосфоритов, на окраинно-континентальных орогенах и в прилегающих к ним красных прогибах — серы, в средних и тыловых частях орогенов — боратов.

Для широкого круга специалистов, занимающихся прогнозированием и поисками месторождений горно-химического сырья.

Книгу можно заказать в местных магазинах,
распространяющих геологическую литературу, или через отдел
«Книга — почтой» по адресу:
199178 Ленинград, В.О., Средний проспект, 61,
магазин №17.

Издательство «Недра» выпускает в свет
в 1990 году книгу

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ СССР

Авторы

У. Г. ДИСТАНОВ, А. С. МИХАЙЛОВ,

Т. П. КОНЮХОВА И ДР.

В книге рассмотрены закономерности распространения и локализации месторождений природных сорбентов СССР (цеолитов, бентонитов, опал-кристаллитовых пород, палыгорскитовых глин и др.), выделены и охарактеризованы минеральные и геолого-промышленные их типы. Проанализирован отечественный и зарубежный опыт использования природных сорбентов как прогрессивных материалов в различных отраслях народного хозяйства.

Показано, что в связи с уникальными физико-химическими, технологическими и санитарно-гигиеническими свойствами (адсорбционными, ионнообменными, фильтрующими и т. д.) природные сорбенты представляют практический интерес:

1) в качестве адсорбентов при очистке и отбеливании различных масел, сиропов, вина, пива, химических и медицинских препаратов, при регенерации отработанных масел и т. д.;

2) в качестве биостимулирующих добавок в кормопроизводстве, позволяющих при минимальных затратах (1—5% добавки) увеличивать привесы скота и птицы на 10—20%;

3) как очистители питьевых и промышленных вод, газов, жидких углеводородов от загрязняющих и токсичных примесей, сернистых соединений, радионуклеидов и т. п.;

4) как дезактиваторы почв от вредных и токсичных примесей;

5) как эффективные природные материалы для организации санитарнозащитных зон вокруг возможных источников загрязнения и заражения местности.

На основе сравнительного анализа минерального состава, структурных и физико-химических особенностей дана оценка промышленных возможностей отечественных месторождений природных сорбентов, рассмотрены экономические проблемы использования их в новых прогрессивных направлениях. Обобщены результаты исследований по улучшению качественных показателей цеолитов, опок, диатомитов, палыгорскитовых глин с помощью различных методов модификации и активации.

Книга представит большой интерес для широкого круга специалистов, занимающихся геологией и технологией природных сорбентов, а также специалистов агрохимической и экологической службы страны, химиков-технологов.

Книгу можно заказать в местных магазинах,
распространяющих геологическую литературу, или через отдел
«Книга — почтой» по адресу:
199178 Ленинград, В.О., Средний проспект, 61,
магазин № 17.

Географич

пр. 10к.

5167

НЕДРА