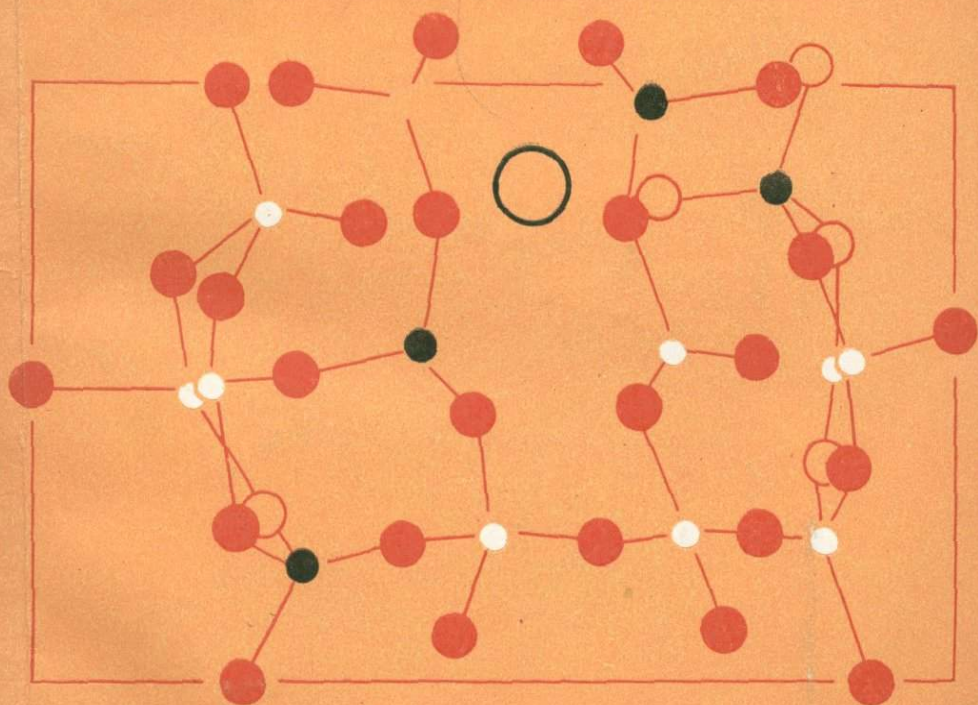


РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

3653

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1981



Радиоспектроскопия полевых шпатов / Матяш И. В., Литовченко А. С., Багмут Н. Н., Прошко В. Я.— Киев : Наук. думка, 1981.— 112 с.

В монографии изложены результаты изучения полевых шпатов методами электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов. Приведены обзор литературных данных и результаты оригинальных исследований. Обнаружено и идентифицировано несколько новых парамагнитных центров в щелочных полевых шпатах Украинского щита; дана их структурная и геохимическая интерпретация. Показана связь количества органического вещества и воды в полевых шпатах с геохимическими процессами. Наряду с оптической и рентгеновской упорядоченностью полевых шпатов введена ЯМР-упорядоченность.

Для специалистов, работающих в области физики минералов, геохимии и минералогии.

Ил. 79. Табл. 18. Библиограф. 93 назв.

Ответственный редактор
И. В. МАТЯШ

Рецензенты
Н. К. КРАМАРЕНКО, Н. Г. ВАСИЛЬЕВ

Редакция литературы о Земле

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга — третья из серии «Радиоспектроскопия породообразующих минералов», подготовленная отделом радиоспектроскопии минерального вещества ИГФМ АН УССР.

Полевые шпаты — наиболее распространенные минералы земной коры. Они содержатся в больших или меньших количествах почти во всех породах. Минералы эти очень изменчивы. В зависимости от внешних условий как во время кристаллизации, так и в ходе дальнейшего существования меняются их химический состав, степень упорядоченности, способы двойниковогоания и т. п. Таким образом каждый образец полевого шпата может дать ценную информацию о геологической истории окружающих пород. Следовательно, для детального описания образцов полевых шпатов необходимо привлекать по возможности большее количество современных методов исследования.

Радиоспектроскопические методы, в частности ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), дают уникальную информацию, которая другими методами не может быть получена.

ЭПР регистрирует малые количества примесных ионов переходных элементов, парамагнитные дефекты структуры, неструктурные примеси. При исследовании монокристаллических образцов методом ЭПР часто удается сделать однозначные выводы о структурном положении парамагнитных центров, а эту информацию (учитывая очень низкие концентрации центров) никаким другим методом получить нельзя.

В применении к порошкообразным образцам ЭПР становится достаточно экспрессным методом полуколичественного определения концентрации парамагнитных дефектов и примесей.

Метод ЯМР весьма чувствителен к такому важному для описания полевых шпатов параметру, как Al/Si-упорядоченность, причем в отличие от большинства традиционных этот метод прямой. Кроме того, по данным ЯМР Al и ЭПР Fe^{3+} можно измерять некоторые другие параметры полевых шпатов, например уравновешенность двойниковогоания. Сопоставление их с оптическими и рентгеновскими данными расширяет наши представления об изучаемом объекте.

В кристаллах полевых шпатов довольно часто наблюдаются включения — первичные, содержащие остатки минералообразующего флюида, и вторичные — связанные с веществами, взаимодействовавшими впоследствии с кристаллом. Для изучения таких включений также довольно удобны радиоспектроскопические методы — протонный магнитный резонанс для исследования водородсодержащих включений и ЭПР для включений высокомолекулярных углеродсодержащих веществ.

Отметим, что изученные образцы существенно различались между собой по многим радиоспектроскопическим параметрам. Даже по небольшим коллекциям было видно, что эти параметры тесно связаны с региональными, генетическими и геохимическими характеристиками образцов.

За весьма полезные обсуждения результатов, изложенных в книге, авторы признательны Н. А. Беспалько, А. М. Калининченку, Н. К. Крамаренко, В. И. Павлишину, Б. Г. Яковлеву и др. За техническую помощь, оказанную при подготовке рукописи, авторы благодарны В. Я. Католиченко.

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Первые работы по исследованию структуры полевых шпатов выполнены в 30-х годах [87, 88]. Впоследствии структурные параметры уточнялись с привлечением современной техники структурного анализа [58, 62, 66, 92].

Топологически структура всех полевых шпатов одинакова, различные их виды отличаются химическим составом и вариациями координат атомов. Элементарная ячейка у полевых шпатов моноклинная или триклинная с небольшим отклонением от моноклинности. Длины осей a , b , c равны приблизительно 0,8; 1,3 и 0,7 нм соответственно, а углы α , β , $\gamma = 0,5$; 0,64; 0,5 л. У триклинных полевых шпатов углы α и β отличаются от прямого не более чем на несколько сотых радиана.

В качестве мотива, определяющего структуру полевых шпатов, обычно рассматривают гофрированную ленту, состоящую из колец, образованных четырьмя алюмо- и кремнекислородными тетраэдрами (рис. 1). Ленты, связанные между собой в двух плоскостях, формируют таким образом пространственный каркас, в котором размещены M -ионы (K^+ , Na^+ , Ca^+ и др.). Отметим, что алюмо- и кремнекислородные полиэдры не идеальные тетраэдры и длины связей и углы изменяются как в одном полиэдре, так и у разных полиэдров структуры.

Элементарная ячейка щелочных полевых шпатов содержит четыре формульных единицы $K, Na [AlSi_3O_8]$. У моноклинных полевых шпатов (пространственная группа $C2/m$) за счет плоскости симметрии и оси вращения существуют две кристаллографически неэквивалентные восьмикратные группы тетраэдров, а все (четыре) ионы, лежащие в плоскостях симметрии, кристаллографически эквивалентны.

Используя систему обозначений, предложенную Э. Мероу [79], можно описать структуру моноклинного полевого шпата следующим образом: элементарная ячейка содержит восемь тетраэдрических ионов типа T_1 , восемь — типа T_2 , четыре иона кислорода типа O_{A1} , расположенных на двойных поворотных осях, и четыре иона кислорода O_{A2} , на плоскостях симметрии восемь — O_B , восемь — O_C и восемь — O_D .

В случае триклинной симметрии структура несколько искажается (пространственная группа $C\bar{1}$) и представляет собой базоцент-

рированную решетку с центром инверсии. Количество кристаллографически неэквивалентных позиций увеличивается вдвое. В обозначениях Э. Могоу позиция T_1 , например, разделяется на две — $T_1(0)$ и $T_1(m)$. (Индекс m обозначает позиции, связанные для моноклинной симметрии операцией зеркального отражения). Позиции $O_A(1)$ и $O_A(2)$ не распадаются на две каждая, но теряют свои особые положения (рис. 2).

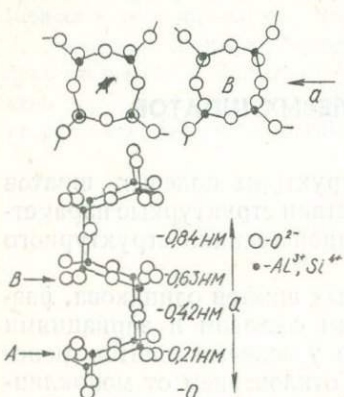


Рис. 1. Элемент структуры полевых шпатов.

При обработке экспериментальных результатов, полученных радиоспектроскопическими методами, часто возникает необходимость определить направление между двумя соседними позициями T -ионов, соединенных мостиковым кислородом. С этой точки зрения структуру триклинного полевого шпата с точностью до $(0,055-0,083)\lambda$ можно представить следующим образом: кольца тетраэдров близки к квадратам, расположенным в плоскости (010) ,

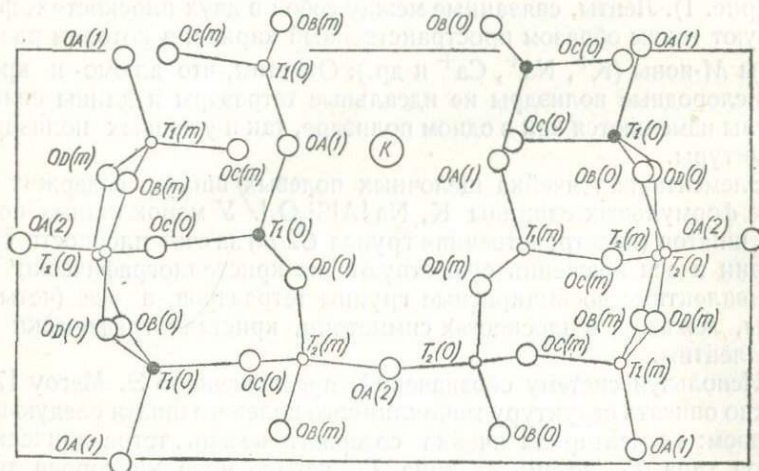


Рис. 2. Фрагмент структуры микроклина. Проекция на плоскость.

стороны квадратов $T_1(0) - O_B(0) - T_2(0)$ и $T_2(m) - O_B(m) - T_1(m)$ примерно параллельны, а $T_1(0) - O_D(0) - T_2(m)$ и $T_1(m) - O_D(m) - T_2(0)$ — перпендикулярны оси a . Кольца соединены в ленты цепочками $T_1(m) - O_C(m) - T_2(0)$ и $T_1(0) - O_C(0) -$

— $T_2(m)$ с направлением, близким к оси b . Ленты «сшиты» через $T_2(0) - O_{A_2} - T_2(m)$ в направлении, близком к направлению оси b , и цепочками $T_1(0) - O_{A_1} - T_1(m)$ в направлении, близком к оси c .

Порядок — беспорядок в полевых шпатах. В общем виде формулы полевых шпатов изображают следующим образом: $M'_{1-x}M''_x[Al_{1+x}Si_{3-x}O_8]$, где M' — щелочные, а M'' — щелочноземельные металлы. Одно- и двухвалентные катионы, находящиеся в кристалле, могут располагаться по позициям с разной степенью упорядочения, т. е. M -упорядоченностью. Кроме того, с разной степенью упорядоченности могут быть заселены ионами Al^{3+} позиции T , в этом случае имеем дело с T -упорядоченностью.

Щелочные полевые шпаты представлены формулой $MAISi_3O_8$, где M — ион Na^+ или K^+ . Чисто калиевый полевой шпат бывает как моноклинным, так и триклинным, что связывается с различной степенью T -упорядоченности. Полностью разупорядоченный калиевый полевой шпат — санидин моноклинный, полностью упорядоченный максимальный микроклин — триклинный с углами $\alpha = 0,503\pi$ и $\gamma = 0,487\pi$. Первый связывается с высокой, а второй — с предельно низкой температурой образования; по этому признаку введена еще одна терминология определения T -упорядоченности: высокотемпературные (высокие) и низкотемпературные (низкие) полевые шпаты. Процесс разупорядочения для всех полевых шпатов в лабораторных условиях реализуется сравнительно просто — отжигом при температурах ниже точки плавления в течение нескольких суток, в то время как ни в одном эксперименте не удалось осуществить сколько-нибудь существенное упорядочение природного или синтетического образца.

Косвенно судить о степени упорядоченности можно по оптическим параметрам образца [37] или по параметрам ячейки [84].

Прямое определение заселенности различных тетраэдров методами рентгеноструктурного анализа чрезвычайно затруднено из-за почти эквивалентных факторов рассеяния для Al и Si в тетраэдрах. Предпринимались попытки прямого определения упорядоченности полевых шпатов с использованием незначительного различия факторов рассеяния, однако в результате была получена недостаточная точность [67].

Прямым методом изучения распределения алюминия по тетраэдрическим позициям является также нейтронографический структурный анализ. Этим методом был изучен образец моноклинного калиевого полевого шпата [80]. Полученные данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа, однако сложность эксперимента не дает возможности использовать его в достаточно широких масштабах.

В настоящее время общепринятым способом определения T -упорядоченности стал метод, в котором степень заселенности определенной тетраэдрической позиции измеряется по длине $T-O$

связи, равной 0,160 для кремниевого и 0,178 им для алюминиевого тетраэдров. Если длина $T-O$ связи лежит в этом интервале, заселенность данного тетраэдра алюминием определяется по линейной зависимости удлинения $T-O$ связи от концентрации Al [84].

Дж. Смит [84] указывает на недостатки данной теории, среди которых отмечает неопределенность длин связей для «чистых» алюминиевых и кремниевых тетраэдров, пренебрежение влиянием соседних атомов, тепловым движением и дефектами в образце, а также недоказанность линейности зависимости длины связи от количества алюминия в позиции. Кроме того, полученные результаты представляют собой усреднение по большому объему и дают некоторую «дальнюю» упорядоченность, по этому методу нельзя зафиксировать локальные, доменные колебания упорядоченности.

Указанным методом были исследованы все наиболее типичные представители полевых шпатов. Для калиевых полевых шпатов получена следующая схема T -упорядоченности:

Санидин — полностью разупорядоченный полевой шпат. Каждая из позиций T_1 и T_2 заселена приблизительно на 0,25 Al.

Ортоклаз — моноклинный, частично упорядоченный, 0,3 Al в T_1 и 0,2 — в T_2 .

Промежуточный микроклин, триклинный. Заселение алюминием позиций следующее: 0,65 в $T_1(0)$; 0,25 в $T_1(m)$; 0,03 в $T_2(0)$ и 0,01 в $T_2(m)$.

Максимальный микроклин. Практически весь Al находится в позиции $T_1(0)$.

Для обычных измерений метод полного синтеза Фурье неприменим из-за трудоемкости, поэтому используется более косвенный метод порошковых рентгенограмм. Предполагается, что концентрирование Al в позиции $T_1(0)$ и соответствующее увеличение размеров этого тетраэдра приводит к увеличению некоторых межплоскостных расстояний, что легко можно измерить на дифрактограммах. К недостаткам данной методики (кроме указанных для монокристалльной методики) следует отнести чувствительность к примесям и невозможность проследить перераспределение ионов Al^{3+} и Si^{4+} по всем четырем позициям триклинного полевого шпата.

Примерно по такой же схеме идет и упорядочение натриевого полевого шпата — альбита. Существенное отличие состоит в том, что все альбиты независимо от степени упорядоченности триклинны.

В настоящее время предложены две схемы упорядочения полевых шпатов — одноступенчатая, при которой атомы Al из всех позиций перемещаются в алюминиевую позицию $T_1(0)$, и двухступенчатая, согласно которой сначала происходит накопление Al в позициях $T_1(0)$ и $T_1(m)$, а только потом он переходит в позицию $T_1(0)$. Что касается M -упорядочения, то общепринятая модель для щелочных полевых шпатов достаточно проста. Предполагается, что высокотемпературные (разупорядоченные по T) формы полевых шпатов имеют M -позиции со случайным заселением ионами K^+ или Na^+ . Низкотемпературные формы могут быть только чисто альбитовыми

или микроклиновыми. В процессе упорядочения гомогенные калий-натриевые санидины распадаются вследствие диффузионной сегрегации на четко разделенные прорастания — пертиты, причем эти прорастания закономерно взаимно ориентированы в соответствии с ориентацией первоначального высокотемпературного кристалла.

Плаггиоклазы — серия, представляющая полевые шпаты, в которых позиция *M* занята Na или Ca, а количество Al увеличено по сравнению со щелочными полевыми шпатами до достижения зарядовой компенсации. Очевидно, что для плаггиоклазов *T*- и *M*-упорядоченность тесно связаны. При произвольной концентрации Ca брутто-формула для плаггиоклаза нецелочисленна, что не дает возможности предположить совершенную упорядоченность. Свойства плаггиоклазов и подробная сводка экспериментальных и теоретических результатов приведены в монографии Дж. Смита [84]. Плаггиоклаз промежуточного состава представляет собой сложную систему, распадающуюся на участки (домены) различной структуры и химического состава. Предельный, чисто кальциевый полевой шпат — анортит — обнаруживает те же закономерности упорядочения, которые свойственны и щелочным полевым шпатам. Интересно отметить обратимый фазовый переход у анортита при температуре 514 ± 4 К. Выше этой температуры анортит объемноцентрирован, ниже — примитивен.

Механизм упорядочения полевых шпатов до настоящего момента изучен недостаточно. Это связано с невозможностью провести упорядочение в лабораторных условиях. Сегрегация *M*-атомов, очевидно, происходит в результате их диффузии по достаточно просторным полостям структуры. Диффузия же *T*-атомов затруднена из-за их сильной связанности в решетке. Предполагается, что температура, при которой происходит процесс в направлении упорядочения, составляет примерно 600—700 К [89]. Наличие воды и OH-групп, возможно, играет решающую роль [64]. Замена мостикового кислорода OH-группой приводит к разрыву межтетраэдрической связи и значительному возрастанию подвижности *T*-иона, в результате чего возможно его перемещение в структуре.

Двойникование в полевых шпатах. В полевых шпатах двойникование развито чрезвычайно широко. У. Дир и др. [21] приводят сводку 20 важнейших законов двойникования. Мы рассмотрим только те, с которыми непосредственно сталкивались в экспериментах по ЯМР и ЭПР полевых шпатов. В большинстве случаев образцы представляли собой сдвойникованные кристаллы, причем двойникование проявлялось на спектрах при вращении образца вокруг оси, перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля, когда ось вращения совпадала с осью *a* или была перпендикулярна плоскости (001). При вращении вокруг оси *b* двойникования не наблюдалось. Из-за неразличимости знаков направления магнитного поля в экспериментах магнитного резонанса совпадающие спектры получаются при повороте кристалла на угол π вокруг оси, перпендикулярной направлению поля и отражению в плоскости, параллельной

полю. Сопоставляя этот факт с фактом неразличимости двойников при вращении вокруг оси b , приходим к выводу, что исследованные двойники могут быть альбитовыми (отражение в плоскости 010), периклиновыми (поворот на угол λ вокруг оси b), а также аклиновыми, по оси двойникового не отличающимися от периклиновых.

Описанные двойники чрезвычайно распространены в триклинных полевых шпатах. При таком двойниковании плоскость двойникового является псевдоплоскостью симметрии или двойниковая ось — псевдоосью симметрии. У моноклинных полевых шпатов эти элементы — действительные элементы симметрии, поэтому подобное двойникование в них невозможно. При полисинтетическом двойниковании по указанным законам кажущаяся симметрия триклинного сдвойникового кристалла повышается до моноклинной, поэтому предполагается, что полисинтетическое двойникование — следствие упорядочения до триклинности (или до большей триклинности) первоначально моноклинного или менее триклинного кристалла, внешняя форма которого измениться не может вследствие внешнего окружения.

Интересен еще один факт, связывающий двойникование и упорядочение. Альбитовый двойник можно получить, если переместить в части кристалла весь Al из позиции $T_1(0)$ в позицию $T_1(m)$ при изменении направления осей, которое произойдет вследствие переноса и изменения размеров тетраэдров. Периклиновое двойникование — это также обмен между позициями $T_1(0)$ и $T_1(m)$, однако без изменения направления оси b .

Дж. Смит [84] рассматривает влияние полисинтетического двойникования на монокристалльные рентгенограммы. Для крупных нерегулярных двойников на рентгенограмме должны быть зарегистрированы четкие рефлексы от разных систем двойников, при небольших периодических двойниках — рентгенограммы со сверхструктурой; для небольших, нерегулярных двойников — размытые рефлексы с центром тяжести, соответствующим менее триклинному (моноклинному при уравновешенном двойниковании) кристаллу. И, наконец, если на плоскостях двойникового срастания существуют напряжения и искажения, — истинная упорядоченность вообще не может быть определена.

Для решения геологических задач часто необходимо измерить степень уравниваемости двойникования. Для этого можно использовать либо монокристалльную съемку — метод весьма трудоемкий, либо измерения в шлифах, что не всегда дает нужную точность. В этом плане сравнение интенсивности линий разных двойниковых систем на спектрах ЯМР или ЭПР может оказаться достаточно перспективным.

Изоморфизм в полевых шпатах. Структура полевого шпата достаточно «мягкая» и гибкая и дает возможность большому количеству элементов изоморфно замещать основные формульные ионы. Изучение примесных элементов в конкретном образце позволяет судить как о термодинамической, так и о химической обстановке при обра-

зовании и при дальнейшем геологическом развитии и изменении кристалла.

До сих пор основным методом изучения изоморфизма в минералах являлся химический анализ. Эффективен также метод синтеза и последующего комплексного изучения кристаллов, в которых обычный ион полностью заменен другим, изоморфизм которого изучается.

В монографиях, посвященных изучению полевых шпатов [21, 84], приводятся таблицы химических анализов образцов различного происхождения. Простым, но недостаточно точным правилом, описывающим изоморфизм в полевых шпатах, является следующее: крупные катионы с небольшим зарядом располагаются в полиэдрах на месте щелочного или щелочноземельного иона, а небольшие ионы с большим зарядом занимают тетраэдрические позиции [84].

Изоморфизм в позициях. В качестве конечных членов в природе встречаются полевые шпаты, в M-позициях которых локализованы ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ . Взаимный изоморфизм ионов K^+ и Na^+ в низкотемпературных полевых шпатах невелик и существенно маскируется наличием субмикроскопических (субрентгеновских) вростков, представленных конечными членами. В высокотемпературных полевых шпатах наблюдается полный изоморфизм $\text{K} \rightleftharpoons \text{Na}$. В образцах, в которых по данным химического анализа одновременно содержатся ионы K^+ и Ca^{2+} , сильно развиты прорастания, поэтому значительный изоморфизм этих ионов маловероятен. $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ взаимный изоморфизм дает серию полевых шпатов — плагиоклазы. Тщательное изучение современными методами [84] показало сложность их строения (прорастания, домены и т. д.). Бариевые полевые шпаты практически не встречаются в чистом виде, однако существует полный изоморфизм $\text{K} \rightleftharpoons \text{Ba}$. Как изоморфная примесь барий обычно не входит в натриевые полевые шпаты из-за значительного различия ионных радиусов Ba и Na.

Ион-радикал NH_4^+ обнаружен в природе в полевом шпате — баддингтоните $\text{NH}_4 [\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [65]. В лабораторных условиях баддингтонит получен в результате обмена NH_4 из раствора со щелочными полевыми шпатами [54]. Авторы не делают вывода о том, какой именно катион участвует в обмене, однако по данным, которые они приводят, можно заключить, что происходит в основном обмен $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, а Na в обмене участвует мало (ионный радиус K близок к эффективному радиусу аммониевого иона). Структурное состояние воды в баддингтоните не изучено. Предполагается, что она имеет цеолитный характер.

Литий в полевых шпатах содержится в весьма малых количествах, его структурное положение до конца не выяснено, так как из-за малого ионного радиуса этого иона M-позиция может оказаться для него невыгодной [84].

Цезий и рубидий, очевидно, достаточно легко изоморфно замещают K в полевых шпатах. Их содержание достигает 4,1% Rb_2O и 0,5% Cs_2O [84].

В качестве изоморфных примесей в полевых шпатах обнаружены также таллий, стронций, уран, торий, магний и многие другие, имеющие незначительные концентрации.

Достаточно обычным изоморфным замещением в полевых шпатах является свинец, с которым связывается характерная зеленая окраска амазонитов [45].

Предполагается, что двухвалентное железо может входить в структуру полевых шпатов, занимая М-позицию.

В тетраэдрических позициях наиболее распространена примесь трехвалентного железа, причем концентрация Fe_2O_3 может достигать нескольких процентов. Со структурным железом связывают желтую окраску некоторых образцов. Сравнение данных ЯМР АІ и ЭПР Fe^{3+} свидетельствует о том, что ион железа занимает позицию $T_1(0)$, т. е. имеет место изоморфизм $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$.

Существование борсодержащего минерала ридмерженита $NaBSi_3O_8$ и частое наличие бора в полевых шпатах дают возможность предположить изоморфное вхождение бора в тетраэдрические позиции. Кроме этого Дж. Смит [84] перечисляет в качестве возможных изоморфных заместителей кремния или алюминия в полевых шпатах такие элементы, как галлий, германий, титан, бериллий, олово.

В литературе нет данных о каких-либо изоморфных замещениях кислорода в полевых шпатах.

Синтетические полевые шпаты. В последнее время интенсивно ведутся работы, посвященные изучению синтетических полевых шпатов. Так, в гидротермальных условиях при давлении $1 \cdot 10^8$ Па и температурах выше 718 К синтезированы соединения состава $NaAl_2PSiO_8$ и KAl_2PSiO_8 [82]. Оба соединения изоструктурны с высокотемпературными щелочными полевыми шпатами и обусловлены замещениями (Si + Si) на (Al + P).

Результаты исследования показали, что Al и P могут полностью замещать Si в полевых шпатах. Отсутствие природных полевых шпатов, богатых фосфором, связано с особенностями поведения последнего, а не кристаллохимической природой полевых шпатов.

Осуществлен синтез калиевых полевых шпатов, альбита, плагиоклазов (20—38% An) и кварца из гелей гидроокисей в водных растворах с различными рН и содержаниями Fe_2O_3 , SiO_2 и щелочей [68]. Оптическое и рентгеновское исследования полученных монокристаллов позволили авторам обнаружить химически чистые моноклинные и триклинные калиевые шпаты, промежуточный и низкий альбиты. Установлено, что химический состав и степень упорядоченности полевых шпатов зависят от рН и концентрации щелочей. При более высоких рН и концентрациях щелочей возникли более упорядоченные минералы. Так, образование альбита проходит при рН выше 8, а калиевого полевого шпата — при рН 5—10. Полученные при синтезе крупные кристаллы имеют неидеоморфные формы.

Кристаллическая структура синтетического полевого шпата $BaAl_2Ge_2O_8$ описана в [60].

Результаты синтеза полевых шпатов свидетельствуют о возможностях природных полевых шпатов вследствие изоморфизма захватывать многочисленные примесные ионы.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Большинство атомных ядер характеризуются отличным от нуля спиновым моментом. Во внешнем магнитном поле в системе таких ядер возникают энергетические подуровни (зеemanовское расщепление). При облучении такой системы ядер электромагнитными квантами с энергией, равной зеemanовскому расщеплению, можно зарегистрировать резонансное поглощение таких квантов.

Условие резонанса для наиболее простых случаев записывается в виде

$$h\nu = \frac{\mu}{I} B, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка; ν — частота электромагнитного кванта; μ — магнитный момент ядра; I — спин ядра; B — магнитная индукция.

Рассмотрению теоретических основ явления ядерного магнитного резонанса и его практическому применению посвящено большое количество работ [1, 34].

Явление ЯМР обладает очень высокой эффективной «добротностью» — сигналы ЯМР в твердом теле имеют обычно ширину несколько килогерц при рабочей частоте несколько десятков мегагерц. Отношение μ/ν протабулировано для всех распространенных ядер, эти отношения значительно отличаются друг от друга, поэтому никогда не возникает проблемы приписывания зарегистрированного сигнала определенному ядру.

К основным факторам, влияющим на форму и положение линии в спектре ЯМР твердых тел, следует отнести диполь-дипольное взаимодействие, химический сдвиг и квадрупольные взаимодействия.

Дипольная ширина линии. С точки зрения ЯМР твердое тело представляет систему спинов, расположенных на небольших расстояниях друг от друга и упорядоченных пространственно. Каждый спин создает вокруг себя магнитное поле, которое в месте локализации соседей накладывается на внешнее магнитное поле. Существование таким образом связанной спиновой системы приводит к тому, что линия ЯМР оказывается уширенной.

Существуют два способа представления формы линии ЯМР — лоренцова и гауссова. Реальная линия обычно не совпадает точно ни с одной из них. Поэтому для описания формы линии применяют

метод моментов. n -Момент резонансной линии определяется следующим образом:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega, \quad (2)$$

где $f(\omega)$ — функция, описывающая реальную форму линии. Формула Ван-Флека связывает второй момент линии ЯМР с параметрами структуры кристалла:

$$M_2 = M_2' + \Sigma M_2^S, \\ M_2' = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \neq j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}, \quad (3) \\ M_2^S = \frac{1}{3} \gamma_i^2 \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2 \sum_{k \neq j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}.$$

Здесь M_2' и M_2^S соответствуют вкладу во второй момент от ядер одного сорта с ядром, ЯМР которого регистрируется, и других ядер структуры соответственно. Суммирование в (3) ведется по всем магнитным ядрам кристалла. r_{jk} — радиус-вектор от рассматриваемого j -го ядра до k -го, θ_{jk} — угол между вектором r_{jk} и внешним магнитным полем.

Сумма в (3) сходится достаточно быстро, поэтому расчет второго момента не представляет особых трудностей. При совпадении расчетного и экспериментального второго моментов можно сделать вывод о том, что уширение линии вызвано в основном диполь-дипольным взаимодействием и другие механизмы уширения вклада в уширение линии не вносят. Как видно из (3), второй момент для линии ЯМР не зависит от величины внешнего магнитного поля.

Квадрупольные взаимодействия. У ядер, спин которых больше $1/2$, распределение заряда отклоняется от сферически симметричного, поэтому такое ядро кроме магнитного имеет также электрический квадрупольный момент. Если в месте локализации квадрупольного ядра электрическое поле имеет градиент, отличный от нуля, то в экспериментах по ЯМР, кроме зеемановского взаимодействия, необходимо учитывать и квадрупольное. Учет квадрупольного взаимодействия в монокристаллах разработан Г. М. Волковым [91].

Электростатическое взаимодействие, представляющее собой скалярное произведение тензоров ядерного квадрупольного электрического момента Q и градиента электрического поля в точке локализации ядра, можно представить в виде

$$F = Q \cdot \nabla E. \quad (4)$$

Для описания экспериментов по ЯМР удобен только случай, когда энергия электростатического взаимодействия значительно меньше зеемановской. Тогда для расчета задачи можно воспользоваться теорией возмущений. Если зеемановская энергия меньше электростатической, приходим к случаю слабых полей, т. е. к ядерному квадрупольному резонансу с возмущением внешним магнит-

ным полем. При соизмеримости электростатической и зеемановской энергий — случай промежуточных полей — теория возмущений неприменима и решение задачи усложняется.

В случае сильного магнитного поля рассматриваем энергию квадрупольного взаимодействия как возмущение зеемановской энергии. Выбираем ось z' , совпадающую с направлением внешнего магнитного поля B_0 . Тогда пять компонент ∇E в неприводимом представлении запишутся как

$$\begin{aligned}(\nabla E)_0 &= \frac{1}{2} \Phi_{z'z'}, \\(\nabla E)_{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\Phi_{z'z'} \pm i\Phi_{y'y'}], \\(\nabla E)_{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} [\Phi_{z'z'} - \Phi_{y'y'} \pm 2i\Phi_{x'y'}].\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь

$$\Phi_{x'y'} \equiv \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x' \partial y'} = -\frac{\partial E_{x'}}{\partial y'} \text{ и т. д.}$$

После преобразований получаем

$$\begin{aligned}\frac{v - v_0}{v_0} &= \pm \lambda (2m - 1) \frac{(\nabla E)'_0}{eq} + \frac{\lambda^2}{3} P_2(m) \pm \\&\pm \frac{\lambda^3}{3} (2m - 1) P_3(m) + O(\lambda^4), \\P_2(m) &\equiv C_2(m) \left| \frac{(\nabla E)'_{\pm 2}}{eq} \right|^2 - c_1(m) \left| \frac{(\nabla E)_{\pm 1}}{eq} \right|^2, \\P_3(m) &\equiv k_1(m) \left| \frac{(\nabla E)'_{\pm 1}}{eq} \right|^2 \frac{(\nabla E)'_0}{eq} - k_2(m) \left| \frac{(\nabla E)_{\pm 2}}{eq} \right|^2 \frac{(\nabla E)'_0}{eq} - \\&- \frac{k_3(m)}{\sqrt{6}} \times \frac{(\nabla E)'_{+1} (\nabla E)'_{-2} + (\nabla E)'_{-1} (\nabla E)'_{+2}}{(eq)^3}.\end{aligned}\quad (6)$$

Если $eq = \varphi_{z'z'}$ представляет собой одно из собственных значений тензора, два остальных могут быть выражены как $\Phi_{x'x'} = -eq(1 - \eta)/2$, $\Phi_{y'y'} = -eq \cdot (1 + \eta)/2$. При расположении осей так, что $|\Phi_{x'x'}| < |\Phi_{y'y'}| < |\Phi_{z'z'}|$, получаем $0 \leq \eta \leq 1$. η — так называемый параметр асимметрии — часто используется при интерпретации. Он соответствует степени отклонения симметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) от аксиально-симметричной. Можно также ввести константу квадрупольного взаимодействия $C_2 \equiv eQ\Phi_{zz}/h$.

Коэффициенты в (6) определяются следующим образом:

$$c_1(m) = 4 \left[\left(I + \frac{3}{2} \right) \left(I - \frac{1}{2} \right) - 6 \left(m - \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

$$\begin{aligned}
 c_2(m) &= 2 \left[\left(I + \frac{3}{2} \right) \left(I - \frac{1}{2} \right) - 3 \left(m - \frac{1}{2} \right)^2 \right], \\
 k_1(m) &= 12I(I+1) - 40m(m-1) - 27, \\
 k_2(m) &= 2 [3I(I+1) - 5m(m-1) - 6], \\
 k_3(m) &= 3 [8I(I+1) - 20m(m-1) - 15].
 \end{aligned} \tag{7}$$

Введем также безразмерный параметр, определяющий соотношение между квадрупольной и зеемановской энергиями:

$$\lambda \equiv \frac{3C_z}{2I(2I-1)v_0}. \tag{8}$$

Уравнение (6) можно разбить на два:

$$(v' - v'')_m = 2v_0\lambda(2m-1) \left[\frac{(\nabla E)_0'}{eq} + \frac{\lambda^2}{3} P_3(m) + O(\lambda^4) \right], \tag{9}$$

$$\bar{v}_m - v_0 = \frac{1}{3} \lambda^2 v_0 P_2(m) + O(\lambda^4). \tag{10}$$

Выражение (9), учитывающее первый и третий порядки теории возмущений, описывает изменение формы линии ЯМР при расщеплении ее на $2I$ (для ядра с полуцелым спином — центральной и боковых сателлитов). При учете только первого порядка линии расположены эквидистантно, при «включении» третьего порядка эквидистантность нарушается. Выражение (10) соответствует второму порядку теории возмущений и описывает сдвиг центра тяжести спектра (для ядер с полуцелым спином — центральной линии) от невозмущенного значения резонансной частоты v_0 .

Рассмотрим следующие координатные системы: xyz совпадает с главными осями тензора ГЭП в месте локализации ядра; $x'y'z'$ — лабораторная, в которой ось z' совпадает с направлением внешнего магнитного поля, и XYZ , связанная с кристаллом (уравнение (5) записано в штрихованной системе координат, константа C_z — в системе xyz).

Будем вращать кристалл вокруг его X оси, расположив ее так, чтобы она совпадала с осью y' лабораторной системы. Начальное положение кристалла, при котором угол вращения θ равен нулю, определим так, чтобы Y совпадала с z' , а Z — с x' .

Проведя соответствующие преобразования, приходим к выражениям

$$\begin{aligned}
 (\nabla E)_0' &= \frac{1}{4} (\Phi_{YY} + \Phi_{ZZ}) + \frac{1}{4} (\Phi_{YY} - \Phi_{ZZ}) \cos 2\theta_x - \frac{1}{2} \Phi_{YZ} \sin 2\theta_x, \\
 (\nabla E)_{\pm 1}' &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \mp [\Phi_{YZ} \cos 2\theta_x + \frac{1}{2} (\Phi_{YY} - \Phi_{ZZ}) \sin 2\theta_x] - \right. \\
 &\quad \left. - i [\Phi_{XY} \cos \theta_x - \Phi_{ZX} \sin \theta_x] \right\}, \tag{11}
 \end{aligned}$$

$$(\nabla E)_{\pm 2}^i = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left\{ \frac{3}{2} (\Phi_{YY} + \Phi_{ZZ}) - \frac{1}{2} (\Phi_{YY} - \Phi_{ZZ}) \cos 2\theta_X \pm \right. \\ \left. \pm 2i (\Phi_{ZX} \cos \theta_X + \Phi_{XY} \sin \theta_X) \right\}.$$

Теперь для первого порядка теории возмущений получаем

$$(v' - v'')_X = \frac{1}{2} (2m - 1) (a_X + b_X \cos 2\theta_X + c_X \sin 2\theta_X), \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} a_X &= v_0 \lambda (\Phi_{YY} + \Phi_{ZZ}) / e q, \\ b_X &= v_0 \lambda (\Phi_{YY} - \Phi_{ZZ}) / e q, \\ c_X &= -2v_0 \lambda \Phi_{YZ} / e q, \end{aligned} \quad (13)$$

а для второго порядка

$$(\bar{v}_m - v_0)_X = n_X + p_X \cos 2\theta_X + r_X \sin 2\theta_X + u_X \cos 4\theta_X + \\ + v_X \sin 4\theta_X, \quad (14)$$

где коэффициенты n , p , r , u , v связаны с коэффициентами a , b , c следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} n_X &= \frac{1}{576v_0} [18c_2 a_X^2 + (c_2 - 4c_1)(b_X^2 + c_X^2) + 4(c_2 - c_1)(c_Y^2 + c_Z^2)], \\ p_X &= \frac{1}{576v_0} [-12c_2 a_X b_X + 4(c_2 + c_1)(c_Y^2 - c_Z^2)], \\ r_X &= \frac{1}{576v_0} [-12c_2 a_X c_X + 8(c_2 + c_1)c_Y c_Z], \\ u_X &= \frac{1}{576v_0} (c_2 + 4c_1)(b_X^2 - c_X^2), \\ v_X &= \frac{1}{576v_0} (c_2 + 4c_1) 2b_X c_X. \end{aligned} \quad (15)$$

Величины a , b , c , n , p , r , u , v представляют собой коэффициенты Фурье угловых зависимостей, получаемых экспериментально при вращении образца вокруг оси, перпендикулярной внешнему магнитному полю. Тензор ГЭП — тензор второго ранга, в котором девять компонент связаны условиями $\Phi_{ij} = \Phi_{ji}$ и $S\rho(\nabla E) = 0$. Таким образом, количество независимых компонент уменьшается до пяти. При изучении эффектов первого порядка одно вращение дает только три постоянных, поэтому для построения тензора необходимо выполнить еще одно вращение вокруг оси Y или Z . При этом формулы, описывающие такое вращение, остаются без изменений при условии циклической перестановки индексов.

В случае эффектов второго порядка одно вращение дает пять коэффициентов Фурье, однако при решении системы уравнений получаются по два корня для каждой компоненты тензора, и для определения истинного корня необходимо второе вращение.

Выражение (12) описывает изменение расстояния между спутниками при вращении образца, а (14) — сдвиг центральной линии относительно невозмущенного резонансного значения частоты.

Структурный смысл тензора ГЭП. Квадрупольные эффекты проявляются только в тех веществах, в которых квадрупольное ядро находится в электрическом поле с ненулевым градиентом. Если градиент создается единичным точечным зарядом, простым дифференцированием можно получить

$$\Phi_{X_i X_j} = \frac{3X_i X_j - \delta_{ij} r_{ij}^2}{r_{ij}^5}. \quad (16)$$

Здесь значение градиента относится к началу системы координат; X_i обозначает проекцию вектора, проведенного из начала координат в точку расположения заряда на оси координат XYZ , а r — длину этого вектора; δ_{ij} равно 0 при $i \neq j$ и 1 при $i = j$.

Система точечных зарядов даст градиент, являющийся суперпозицией градиентов точечных зарядов. В реальном кристалле в качестве точечных зарядов можно рассматривать только ионы, достаточно удаленные от ядра. Ближние ионы имеют заряд, значительно размазанный в пространстве, поэтому применение суммирования по точечным зарядам не дает удовлетворительного согласия с экспериментом. Кроме того, собственное электронное облако вокруг исследуемого ядра деформируется, искажая, таким образом, значение ГЭП на ядре. Для более точных расчетов тензора ГЭП применяются сложные квантово-механические модели, дающие все же приближенные и не всегда удовлетворительные результаты.

Тем не менее даже из общих соображений можно сделать следующие выводы. Симметрия тензора ГЭП не может быть ниже точечной симметрии для данной позиции в структуре. Дефекты структуры, искажения решетки и т. д., расположенные вблизи данного ядра, необходимо приводят к изменению тензора ГЭП. Ядра одного и того же сорта, локализованные в разных позициях решетки, должны в общем случае иметь различные тензоры ГЭП, следовательно, различаться ЯМР-спектрами.

Химический сдвиг. Если атом помещен во внешнее магнитное поле с индукцией B_0 , то вследствие экранирующего действия электронов в месте расположения его ядра значение индукции определяется выражением

$$B = B_0(1 - \sigma), \quad (17)$$

где σ — постоянная экранирования.

Значение σ определяется состоянием электронной оболочки атома и характеризует вещество. Практически значение σ определяют из сдвига линий ЯМР. Этот сдвиг достаточно хорошо изучен в экспериментах по ЯМР высокого разрешения в жидкостях, где ширина линии ЯМР (порядка нескольких герц) значительно меньше величины сдвига. Величина σ , оказывается, сильно зависит от типа химической связи атома с данным ядром (различные плотности и

конфигурации валентных электронных орбиталей), что и определило название химический сдвиг. Для твердого тела величина химического сдвига одного порядка или менее ширины линии, поэтому его регистрация затруднена. Кроме того, в кристалле плотность и конфигурация распределения валентных электронов зависят от направления, и при изменении ориентации образца во внешнем магнитном поле величина сдвига может меняться, поэтому в общем случае σ следует считать тензором второго ранга. В приближении первого порядка у этого тензора в собственных осях от нуля отличаются только три диагональных члена.

Для описания анизотропного химического сдвига, проявляющегося в спектрах ЯМР монокристаллов, воспользуемся теми же системами координат, что и при рассмотрении квадрупольных эффектов, приведенных выше для химического сдвига (рассматриваются только эффекты первого порядка).

Гамильтониан, описывающий эффекты химического сдвига, имеет вид [55]

$$\mathcal{H}_{cs} = \gamma \sigma I B_0, \quad (18)$$

где B_0 — магнитная индукция; σ — тензор химического сдвига, γ — гиромагнитное отношение ядра; I — оператор спина.

Угловую зависимость сдвига линии ЯМР, обусловленного эффектами химического сдвига, можно записать следующим образом (вращение кристалла вокруг оси X):

$$(\Delta \nu'_{cs})_X = d_X + f_X \cos 2\theta_X + q_X \sin 2\theta_X, \quad (19)$$

где θ — имеет тот же смысл, что и в (11).

Имея угловые зависимости химического сдвига, снятые вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, по коэффициентам Фурье $d_X, d_Y, d_Z; f_X, f_Y, f_Z; g_X, g_Y, g_Z$ можно построить тензор химического сдвига

$$\begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (20)$$

После диагонализации полученного тензора от его главных значений можно перейти к константам, которые характеризуют электронную оболочку рассматриваемого атома. К ним относятся анизотропная (σ_{an}), изотропная (σ_{is}) и аксиальная (σ_{ax}) константы:

$$\begin{aligned} \sigma_{an} &= \frac{1}{2} (\sigma_{YY} - \sigma_{XX}), \\ \sigma_{is} &= \frac{1}{3} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ}), \\ \sigma_{ax} &= \frac{1}{6} (2\sigma_{ZZ} - \sigma_{XX} - \sigma_{YY}). \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь $\sigma_{XX} < \sigma_{YY} < \sigma_{ZZ}$ — главные оси диагонализированного тензора химического сдвига.

Комбинация эффектов первого порядка анизотропного химического сдвига и второго порядка для квадрупольного взаимодействия. Опыт показывает, что при изучении дефектных кристаллов (к ним относятся и полевые шпаты) информацию приходится извлекать из данных по эффектам второго порядка для квадрупольного взаимодействия (сателлиты из-за уширения могут не наблюдаться). Однако метод построения тензора ГЭП по эффектам второго порядка, рассмотренный выше, становится неприменим, если в спектрах ЯМР квадрупольных ядер эффекты химического сдвига соизмеримы по величине с квадрупольными. При этом необходимо записывать спектры ЯМР на разных частотах, что технически не всегда возможно.

Отметим, что метод разделения эффектов химического сдвига и квадрупольных эффектов второго порядка для поликристаллов описан (например, [55]). В его основе лежит обработка форм центральной $\left(-\frac{1}{2} \rightleftharpoons +\frac{1}{2}\right)$ линии ЯМР, записанной на разных частотах (в предположении, что главные оси тензоров ГЭП и химического сдвига совпадают).

В литературе не описан метод построения этих тензоров по данным спектров ЯМР квадрупольных ядер, снятых на одной частоте в монокристаллах, для которых проявляются квадрупольные эффекты второго порядка и эффекты анизотропного химического сдвига.

Для построения тензора ГЭП в месте локализации ядра в структуре обычно используется метод, предложенный Г. Волковым. По коэффициентам Фурье (определенным из экспериментальных результатов) составляется система уравнений (15). Однако подстановка экспериментальных данных ЯМР Al (полученных на частоте 20 МГц) микроклина и альбита в (15) дает решения, различные для разных вращений. Поэтому следует предположить, что линия в спектре сдвигается не только в результате квадрупольного взаимодействия, но и вследствие эффектов химического сдвига, в общем случае, возможно, анизотропного. Для разделения этих эффектов и описания экспериментальных угловых зависимостей нами была предложена методика, изложенная в [43, 81].

Если предположить независимость эффектов химического сдвига и квадрупольного взаимодействия, угловую зависимость сдвига центральной линии на спектре ЯМР квадрупольного ядра можно описать выражением (сумма выражений (14) и (19))

$$\Delta\nu_X = (n_X + d_X) + (p_X + f_X) \cos 2\theta_X + (r_X + g_X) \sin 2\theta_X + u_X \cos 4\theta_X + v_X \sin 4\theta_X. \quad (22)$$

Здесь коэффициенты n_X , p_X , r_X , u_X , v_X связаны со вторым порядком эффектов квадрупольного взаимодействия, а d_X , f_X , g_X — с первым порядком химического сдвига. Экспериментально измеряются суммарные коэффициенты $n_X + d_X$, $p_X + f_X$, $r_X + g_X$ и коэффициенты u_X и v_X .

Из системы (15) можно выделить подсистему уравнений:

$$u_X = \frac{1}{576\nu_0} (c_2 + 4c_1)(b_X^2 - c_X^2), \quad (23)$$

$$v_X = \frac{1}{576\nu_0} (c_2 + 4c_1) 2b_X c_X.$$

Используя данные угловых зависимостей сдвига линии ЯМР, полученных в результате вращения вокруг каждой из трех взаимно перпендикулярных осей, можно определить шесть значений коэффициентов — $b_X, b_Y, b_Z; c_X, c_Y, c_Z$, по которым, применяя (13), строится тензор ГЭП Φ_{ij} . В этом тензоре только пять независимых компонент и три коэффициента b_i связаны между собой в соответствии со вторым уравнением (13) условием

$$b_X + b_Y + b_Z = 0. \quad (24)$$

Это условие используется для оценки точности полученных экспериментальных данных. Так как коэффициенты Фурье экспериментальных угловых зависимостей получаются в результате Фурье-анализа, они, как правило, не содержат значительных погрешностей. Основная ошибка связана с неточностью установки кристалла в держателе, причем ошибка по углу вращения легко устраняется сдвигом начальной точки отсчета угла вращения (критерием в этом случае служит совпадение значений сдвигов линии при разных вращениях, когда кристалл принимает одно и то же положение относительно направления магнитного поля). Ошибка в установке кристалла на три точно взаимно перпендикулярные оси вращения приводит к неустраняемой ошибке результатов, которая легко определяется по условию (24).

По полученным значениям тензора ГЭП с использованием (13) определяются коэффициенты a_X, a_Y, a_Z , по которым можно рассчитать и коэффициенты n_i, p_i, r_i , дающие вклад от квадрупольного взаимодействия в сдвиг линии ЯМР.

Вычитая в (22) из суммарных коэффициентов квадрупольную часть, можно получить коэффициенты Фурье, описывающие химический сдвиг. При заметном проявлении в спектрах ЯМР анизотропного химического сдвига его тензор можно получить из условий:

$$\begin{aligned} \sigma_{XX} &= d_Z + f_Z = d_Y - f_Y, \\ \sigma_{XY} &= g_Z, \\ \sigma_{XZ} &= g_Y, \\ \sigma_{YY} &= d_X + f_X = d_Z - f_Z, \\ \sigma_{YZ} &= g_X, \\ \sigma_{ZZ} &= d_Y + f_Y = d_X - f_X. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь снова получаем некоторую избыточную информацию, пригодную для проверки точности экспериментальных данных. Полученные тензоры ГЭП и химического сдвига необходимо

перевести в систему координат, связанную с собственными осями, т. е. диагонализировать матрицы тензоров. Собственные векторы определяют направления главных осей тензоров относительно кристаллографических осей. По собственным значениям тензора ГЭП можно определить величину константы квадрупольного взаимодействия и коэффициент асимметрии η .

Следовательно, для разделения эффектов квадрупольного взаимодействия и химического сдвига, проявляющихся в спектрах ЯМР квадрупольных ядер, достаточно снять на одной частоте угловые зависимости сдвига центральной линии вокруг трех взаимно перпендикулярных осей кристалла.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

В методе ЭПР излучение микроволновой мощности поглощается парамагнитными центрами, содержащими электронные неспаренные спины. Наиболее полно вопросы теории ЭПР и изучения парамагнитных центров в кристаллах изложены в монографиях А. Х. Альтшуллера и Б. Козырева [3], А. Абрагама и Б. Блини [2]. Многие вопросы моделей центров описаны в книгах П. Эткинса и М. Саймонса [51], А. Керрингтона и Э. Мак-Лечлана [29]. Получению и обработке спектров ЭПР посвящены работы Ч. Пула [44], Дж. Вертуа и Дж. Болтона [11].

У электронов квантовое число спинового углового момента может принимать значение $m_S = \pm 1/2$, что в отсутствие магнитного поля приводит к наличию дважды вырожденных энергетических спиновых состояний. При наложении магнитного поля с индукцией B это вырождение снимается. В состоянии с низшей энергией магнитный момент электрона ориентирован по полю, что соответствует значению $m_S = -1/2$, а в состоянии с более высокой энергией $m_S = +1/2$ и магнитный момент направлен противоположно полю.

В ЭПР переход между двумя различными энергетическими уровнями (n_1 и n_2), различающимися ориентацией электронного спинового момента, происходит при поглощении кванта излучения в радиочастотной или микроволновой области. Энергия перехода между уровнями описывается выражением

$$E = h\nu = g\beta B_0, \quad (26)$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения; β — магнетон Бора; B_0 — магнитная индукция; g — спектроскопический фактор расщепления, характеризующий вещество.

Поскольку вероятность индуцированных переходов с уровня n_1 на уровень n_2 и, наоборот, одинакова, решающим фактором должна быть заселенность образовавшихся зеемановских уровней. Поглощение энергии будет происходить, если заселенность n_1 нижнего уровня превосходит заселенность n_2 верхнего уровня.

Согласно закону распределения Больцмана [3]

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\beta g B / kT} = e^{-h\nu / kT} \quad (27)$$

в магнитном поле с индукцией B на нижнем уровне должен быть небольшой избыток заселенности $n_1 - n_2$. Эта избыточная заселенность при поглощении энергии должна исчезать, если нет обмена энергией между спиновой системой и окружением.

Обмен энергией, называемый спин-решеточной релаксацией, предотвращает исчезновение избыточной заселенности. Время T_1 является мерой готовности решетки принять избыток энергии спинов, необходимый для восстановления больцмановского распределения. Поскольку время релаксации определяет время жизни Δt спинового состояния N_{1S} , оно связано с неопределенностью энергии ΔW зеэмановских уровней W_1 и W_2 соотношением Гейзенберга

$$\Delta W \Delta t \approx h/2\pi \quad (28)$$

и, следовательно, влияет на ширину линий поглощения. На ширину линий поглощения влияет также время спин-спиновой релаксации T_2 , которое характеризует обмен энергией внутри системы спинов.

Ширину линии можно оценить выражением [51]

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}. \quad (29)$$

Таким образом, ширина линии определяется тем механизмом, который имеет более короткое время релаксации. Короткие времена релаксации могут привести к уширению линии до ненаблюдаемости сигнала ЭПР.

Другим параметром, характеризующим одиночную линию поглощения, является значение магнитного поля, при котором наблюдается резонанс. Электрон в атомах может обладать, кроме спинового, еще и орбитальным моментом количества движения, а также связанным с ним орбитальным магнитным моментом. Если атом входит в состав молекул или твердых тел, где электрон находится в сильных электрических полях, как правило, орбитальное вырождение снимается и в первом приближении орбитальный момент не дает вклада в общий момент. Однако в результате спин-орбитального взаимодействия неспаренному электрону все же придается небольшой орбитальный момент, который изменяет эффективный магнитный момент. При этом резонансное условие (26) для свободного электрона должно измениться, но его вид остается неизменным, а величина g -фактора уже отличается от таковой для свободного электрона и становится характеристикой спектра ЭПР в данном веществе.

Обычно величина g представляет собой тензор. В растворе или газовой фазе вследствие свободного движения парамагнитного центра g усредняется по всем ориентациям. В твердых телах движение ограничено, поэтому величина g -фактора зависит от ориентации

кристалла в магнитном поле и принимает тензорную форму, так как внутрикристаллические поля через спин-орбитальное взаимодействие создают дополнительное поле соответствующей симметрии. Такое поле существенно влияет на спиновый момент электрона, определяя его квантование вдоль направления этого поля. Величина расщепления уровней во внешнем магнитном поле зависит от ориентации осей кристаллического поля относительно магнитного. Это позволяет использовать ориентационную зависимость спектра ЭПР для установления локальной симметрии парамагнитного центра и точного определения направления осей кристаллического поля (совпадающего с направлениями главных значений g -тензора).

При наличии в парамагнитном центре (или в ближайшем окружении) магнитных ядер наблюдается мультиплетность спектра ЭПР, называемая сверхтонкой структурой (СТС). Такое расщепление спектра ЭПР связано с тем, что на электрон действует не только внешнее магнитное поле, но и магнитное поле ядер. Последние не приводят к смещению линий спектра, но расщепляют их на несколько компонент, поскольку спиновый момент I ядра, как и электронный, квантован.

Оператор энергии сверхтонкого взаимодействия (СТВ) при одном магнитном ядре записывается в виде

$$\mathcal{H} = AIS, \quad (30)$$

где A — константа СТВ; I и S — спины ядра и электрона соответственно.

СТВ включает изотропное контактное взаимодействие, обусловленное отличной от нуля плотностью неспаренного электрона на ядре, и анизотропное, вызванное диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов электрона и ядра. В твердых телах анизотропное взаимодействие не усредняется до нуля и для монокристаллов может дать ценную информацию о «геометрии» ближайшего окружения парамагнитного центра. В связи с наличием анизотропного СТВ константа A приобретает в них тензорную форму.

С учетом СТВ полный спин-гамильтониан принимает вид [11]

$$\mathcal{H} = \beta SgB + SAI, \quad (31)$$

где g и A — тензорные величины.

Поглощение энергии происходит с соблюдением правил отбора $\Delta M_S = 1$. Это означает, что при СТВ электронные переходы осуществляются без изменения ориентации ядерного момента. В этом случае в спектре ЭПР наблюдается $2I + 1$ линий согласно с числом ориентаций ядерного магнитного момента.

Парамагнитные центры могут содержать два и более электрона. Вырождения спиновых состояний могут быть сняты частично или полностью (в соответствии с теоремой Крамерса) кристаллическим полем в отсутствие внешнего магнитного поля. Для центров с не-

четным числом неспаренных электронов двукратное вырождение сохраняется в кристаллическом поле любой симметрии. Снятие этого вырождения наступает лишь при наложении внешнего магнитного поля. Следовательно, сигнал ЭПР для таких систем будет наблюдаться независимо от величины начального расщепления. Само начальное расщепление позволяет очень точно фиксировать особенности искажения координационного полиэдра вокруг данного парамагнитного центра. Оно описывается системой параметров B_n^m , расшифровывающей вклад компонент различной симметрии в это искажение.

В результате начального расщепления в спектре ЭПР наблюдается тонкая структура. Число линий последней зависит от симметрии кристаллического поля и величины спина S парамагнитного центра.

С учетом рассмотренных взаимодействий выражение спин-гамильтониана, описывающего поведение электронного спина парамагнитного центра кристалла в магнитном поле, можно записать в следующем виде [38]:

$$\mathcal{H} = \beta SgB + SAI + \sum B_n^m Q_n^m, \quad (32)$$

где Q — эквивалентные операторы Стивенса.

Конкретная форма спин-гамильтониана зависит от тех или иных взаимодействий и локальной симметрии в местах расположения парамагнитного иона.

Экспериментальное определение g - и A -тензоров. Методы разделения спектров ЭПР от различных парамагнитных центров. На практике для определения главных значений g - и A -тензоров и их направляющих косинусов часто применяют метод последовательных приближений. Сущность его заключается в следующем: при работе с сигналами ЭПР, наблюдающимися на осциллографе, простыми по форме и имеющими «крутые» угловые зависимости, вращением кристалла вокруг двух или трех осей выводят спектр на «крайности». Здесь применяется достаточно сложное в изготовлении многоосное вращательное устройство с точной калибровкой по углу осей. Сама же процедура выхода на «крайности» не менее трудоемка (особенно при слабых сигналах и пологих угловых зависимостях), чем снятие угловых зависимостей. Из-за недостаточной, как правило, интенсивности и сложности спектров используют метод снятия угловых зависимостей. Он позволяет к тому же разделять спектры от различных парамагнитных центров с многокомпонентными линиями. Например, спектр ЭПР некоторых образцов полевых шпатов Украинского щита состоит из линий, соответствующих трем парамагнитным центрам NH_3^+ , N^{2-} и E_1 -центра (рис. 3). Из рис. 3 видно, что без принятия специальных мер разделить эти сигналы можно лишь путем снятия угловых зависимостей. Для определения главных значений g -тензора можно воспользоваться выводами, приведенными в [29]. Спиновый момент кван-

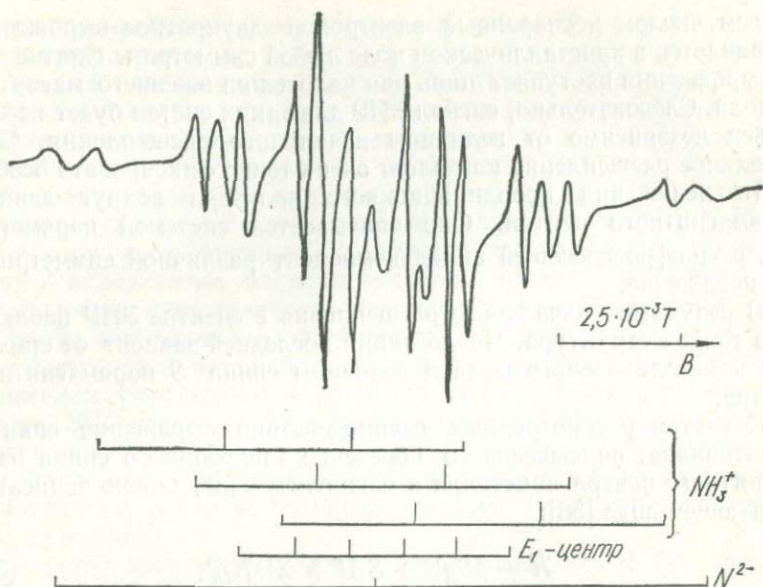


Рис. 3. Суперпозиция спектров ЭПР NH_3^+ , N_2^- , E_1 -центров в полевых шпатах.

туется вдоль $\vec{B}_{\text{эф}}$ таким образом, что возникают следующие два электронных энергетических уровня:

$$W_1 = + \frac{1}{2} g_{\text{эф}} B, \quad (33)$$

$$W_2 = - \frac{1}{2} g_{\text{эф}} B.$$

Расстояние между этими уровнями

$$\Delta W = \beta g_{\text{эф}} B. \quad (34)$$

Здесь $g_{\text{эф}}$ для произвольной ориентации остается неизвестным до тех пор, пока не установлен g -тензор. Возведя (34) в квадрат, с учетом методов векторной алгебры, получаем

$$(\Delta W)^2 = \beta^2 g_{\text{эф}}^2 B^2 = \beta^2 B g^2 B, \quad (35)$$

где g^2 — матричное произведение g на транспонированную матрицу. Произведение (35) слева выражается через компоненты $B_x l_x$, $B_y l_y$, $B_z l_z$ в виде строчной, а справа — столбцовой матрицы. Тогда для произвольной системы координат (a, b, c) выражение для $g_{\text{эф}}$ в развернутом виде можно представить как

$$g_{\text{эф}}^2 = [l_a, l_b, l_c] \begin{vmatrix} g_{aa}^2 & g_{ab}^2 & g_{ac}^2 \\ g_{ba}^2 & g_{bb}^2 & g_{bc}^2 \\ g_{ca}^2 & g_{cb}^2 & g_{cc}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} l_a \\ l_b \\ l_c \end{vmatrix}. \quad (36)$$

Для систем с $S = 1/2$ тензор симметричный для любых видов симметрии кристалла, т. е. $g_{ij}^2 = g_{ji}^2$ [11]. Элементы g^2 -тензора экспериментально определяются последовательным вращением кристалла в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (ac) , (bc) , (ab) .

Если θ — угол между B и осью a , то для плоскости (ac) имеем $l_c = \cos \theta$, $l_b = 0$, $l_a = \sin \theta$, тогда

$$g_{\text{эф}}^2 = \begin{bmatrix} \sin \theta, 0, \cos \theta \end{bmatrix} \begin{vmatrix} g_{aa}^2 & g_{ab}^2 & g_{ac}^2 \\ g_{ba}^2 & g_{bb}^2 & g_{bc}^2 \\ g_{ca}^2 & g_{cb}^2 & g_{cc}^2 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{bmatrix} = \\ = g_{aa}^2 \sin^2 \theta + 2g_{ac}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{cc}^2 \cos^2 \theta. \quad (37)$$

Аналогичное вращение кристалла в двух других плоскостях дают еще два уравнения:

$$g_{\text{эф}}^2 = g_{cc}^2 \sin^2 \theta + 2g_{bc}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{bb}^2 \cos^2 \theta. \quad (38)$$

$$g_{\text{эф}}^2 = g_{aa}^2 \cos^2 \theta + 2g_{ab}^2 \sin \theta \cos \theta + g_{bb}^2 \sin^2 \theta. \quad (39)$$

Используя выражение для квадрата энергии СТВ [11], можно получить аналогичные выражения для определения тензора A^2 :

$$A_{\text{эф}}^2 = A_{bb}^2 \cos^2 \theta + 2A_{bc}^2 \sin \theta \cos \theta + A_{cc}^2 \sin^2 \theta. \quad (40)$$

$$A_{\text{эф}}^2 = A_{aa}^2 \sin^2 \theta + 2A_{ac}^2 \sin \theta \cos \theta + A_{cc}^2 \cos^2 \theta. \quad (41)$$

$$A_{\text{эф}}^2 = A_{aa}^2 \cos^2 \theta + 2A_{ab}^2 \sin \theta \cos \theta + A_{bb}^2 \sin^2 \theta. \quad (42)$$

Из этих уравнений видно, что в каждой плоскости достаточно произвести только три измерения, например, при $\theta = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}$. При этом диагональные члены определяются дважды (есть возможность сравнения точности определения). При трехкратном измерении недиагональные члены вычисляются лишь по одному разу. Для повышения точности определения в каждой плоскости достаточно сделать четыре измерения при $\theta = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{4}$.

Недиагональные элементы рассчитываются по разности $g_{\text{эф}}^2$ при $\theta = \frac{\pi}{4}$ и $\theta = \frac{3\pi}{4}$, которая равна удвоенному недиагональному элементу. Рассмотренная система определения элементов g^2 и A^2 тензоров особенно удобна, если ее представить в виде табл. 1.

Определенные таким образом тензоры g^2 и A^2 в произвольной системе координат, как правило, недиагональны. Дальнейшая задача сводится к определению главных значений этих тензоров в системе собственных осей. Главные значения тензоров и направляющих косинусов его осей по отношению к выбранной системе координат находились на электронно-счетной машине МИР-1. При этом использовалась стандартная программа для нахождения собственных значений векторов. В машину вводилось не менее трех матриц с

различными разбросами параметров, учитывающих точность измерения приборов и условий эксперимента. В природных полевых шпатах спектр ЭПР от нескольких парамагнитных центров наблюдается одновременно, поэтому спектры имеют сложный вид. К тому же он усложняется СТС и двойникованием. Для разделения спектров применялся метод снятия угловых зависимостей. При этом ис-

Таблица 1

Определение элементов тензора A [11]

Плоскость	θ , рад	Элемент тензора
(ab)	0	$A_{\text{эф}}^2 = A_{aa}^2$
	$\frac{\pi}{2}$	$A_{\text{эф}}^2 = A_{bb}^2$
	$\frac{\pi}{4}$	$A_{\text{эф}}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) - A_{\text{эф}}^2\left(\frac{3\pi}{4}\right) = 2A_{ab}^2$
(bc)	0	$A_{\text{эф}}^2 = A_{bb}^2$
	$\frac{\pi}{2}$	$A_{\text{эф}}^2 = A_{cc}^2$
	$\frac{\pi}{4}$	$A_{\text{эф}}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) - A_{\text{эф}}^2\left(\frac{3\pi}{4}\right) = 2A_{bc}^2$
(ac)	0	$A_{\text{эф}}^2 = A_{cc}^2$
	$\frac{\pi}{2}$	$A_{\text{эф}}^2 = A_{aa}^2$
	$\frac{\pi}{4}$	$A_{\text{эф}}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) - A_{\text{эф}}^2\left(\frac{3\pi}{4}\right) = 2A_{ac}^2$

Примечание. При других углах проверяется правильность определения элементов тензора.

пользовалось различие в ширине линий спектра от различных центров, а следовательно, и различная реакция на изменение амплитуды модуляции. Однако это не всегда приводит к желаемому результату. Различные крутизны угловых зависимостей, направления осей тензоров, а отсюда и различное уширение (из-за мозаичности полевых шпата) в одной и той же плоскости приводят к уравниванию линий по ширине. Эти эффекты затрудняют снятие угловых зависимостей. Если не удавалось использовать различия в зависимостях интенсивности линий ЭПР от температуры образца, то вид спектра упрощался методом последовательного отжига некоторых парамагнитных центров. Недостатком этого метода является то, что некоторые сигналы ЭПР исчезали необратимо, к тому же образец часто растрескивался. Этот метод неприменим при исследовании E_1 -центра, поскольку

ку его температурная зависимость минимальная из известных нам центров в полевых шпатах.

Интенсивности конкретных парамагнитных центров в различных образцах полевых шпатов сравнивались на поликристаллических образцах одинаковой зернистости. Выбор объясняется удобством эксперимента и простотой обработки спектров.

Таким образом, предпочтительное применение метода снятия угловых зависимостей при определении главных значений и ориентации векторов тензоров g и A вызвано тем, что его использование не только позволяет работать с малыми сигналами, но и способствует разделению спектров ЭПР от неэквивалентных позиций и совсем различных парамагнитных центров.

ЯМР ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Из обзора структуры полевых шпатов следует, что существуют задачи, которые с трудом или с недостаточной точностью могут быть решены традиционными рентгеноструктурными методами. Весьма перспективен в некоторых случаях может быть метод ЯМР. Ядрами, удобными для ЯМР и входящими в структуру полевых шпатов, являются Al и Na, а также Si. К настоящему времени есть работы по изучению полевых шпатов, выполненные методом ЯМР.

Первыми исследовали полевые шпаты методом ЯМР в 1959 г. Е. Брун и др. [59], которые изучали природные и отожженные образцы. Установлено, что на спектрах ЯМР упорядоченных образцов — микроклина и низкого альбита — наблюдаются довольно узкие центральные линии ЯМР Al и Na (альбитовая фаза входила в микроклин в виде микроскопических прорастаний). Наблюдались также достаточно четкие боковые линии — сателлиты. При отжиге образцов, который соответствовал рентгеновскому и оптическому разупорядочению, линии на спектре размывались и уширялись таким образом, что в разупорядоченных образцах, а также в природном сандине наблюдались только центральные линии. Сателлиты были размыты до полной ненаблюдаемости. Авторы [59] объясняли их размытие тем, что от разупорядоченных образцов наблюдается суперпозиция сигналов от ядер, локализованных в различных структурных позициях. Двоение линий ЯМР Al в микроклине обусловлено решетчатым двойникованием. Отмечались сильные эффекты насыщения, искажающие форму линии, поэтому запись приходилось вести на дисперсии методом быстрого прохождения.

Дальнейшее исследование полевых шпатов проведено С. Хафнером и др. [71]. Были сняты угловые зависимости расстояния между сателлитами для микроклина и альбита при вращении их вокруг оси; перпендикулярной магнитному полю.

Интересны исследования ряда ортоклазов и адуляров. По данным рентгеноструктурных и оптических исследований эти образцы

моноклинны или слабо триклинны, что соответствует весьма малой степени упорядочения алюминия по тетраэдрическим позициям. Тем не менее в спектрах ЯМР этих образцов наблюдаются размытые максимумы, соответствующие сателлитам микроклинов. В то же время у полностью разупорядоченных санидинов и санидизированных в результате отжига образцов подобных максимумов нет.

Таблица 2

Главные значения тензоров ГЭП на ядрах алюминия в микроклине и альбите

Минерал	$c^2 qQ/h,$	Направляющие косинусы		
	МГц	X	Y	Z
Микроклин	3,51	0,007	-0,356	0,934
	3,50	0,014	-0,404	0,914
	5,43	0,888	-0,428	-0,170
	5,52	0,896	-0,401	-0,191
	8,94	0,461	0,831	0,313
	9,02	0,444	0,822	0,357
Альбит	1,74	0,783	-0,488	0,375
	1,20	0,786	-0,458	0,415
	7,41	-0,551	-0,288	0,783
	7,96	-0,562	-0,250	0,788
	9,15	0,274	0,824	0,496
	9,14	0,258	0,852	0,454

Примечание. В каждой паре данных первая цифра взята из [70], вторая — результат, полученный в настоящей работе.

Сделан вывод о сложной структуре ортоклазов и предполагается существование в них небольших доменов триклинного полевого шпата, когерентных для рентгеновских лучей.

В работе С. Хафнера и Р. Хартмана [70] сравниваются экспериментальные и расчетные параметры тензоров ГЭП для микроклина и альбита. Экспериментальные собственные значения направляющих векторов тензоров ГЭП (табл. 2) измерялись по эффектам первого порядка на образцах с четко наблюдаемыми сателлитами.

Предварительный расчет теоретических значений параметров тензоров ГЭП для Al в микроклине и Al и Na в альбите был выполнен по методу точечных зарядов и оказался неудовлетворительным. Для лучшего согласия расчетных данных с экспериментальными было сделано предположение о поляризуемости ионов кислорода. Поляризуемость катионов, а также искажения в результате поляризуемости порядка выше дипольных не принимались во внимание. Поляризуемость кислорода теоретически не предсказана, поэтому серия тензоров рассматривалась при разных значениях поляризуемости от 0 до $0,5 \cdot 10^{-30}$ м³. Сравнением рассчитанных значений па-

раметров тензоров с теоретическими было установлено, что наилучшее согласие достигается, если принять поляризуемость кислорода равной $0,35 \cdot 10^{-30}$ м³. Такое значение поляризуемости соответствует значительной степени ковалентности химической связи кислорода в полевоом шпате.

Вычисления тензоров сильно зависели от точности определения атомных координат из рентгеноструктурного анализа. Интегрирование следует вообще проводить по всему объему кристалла, однако С. Хафнер и П. Хартман получили разумные результаты при интегрировании по сфере, содержащей около 4000 ионов. Не было сделано дополнительных расчетов, однако следует предположить, что резкие отчетливые линии ЯМР могут быть получены, если упорядочение распространяется на участки не меньше, чем указанные размеры сферы интегрирования. Возможно, что размытые спектры ЯМР (от ортоклазов и т. п.) и связаны с тем, что размеры упорядоченных доменов меньше и составляют только несколько элементарных ячеек.

Интересны данные по ядерному магнитному резонансу кальциевого полевого шпата — анортита [56, 57, 85]. Исследовались только эффекты второго порядка (отжиг центральной линии при вращении образца). От монокристалла анортита при комнатной температуре были зарегистрированы восемь линий примерно равной интенсивности, что хорошо согласуется с установленным рентгеноструктурным анализом строением анортита — примитивная ячейка с удвоенной по сравнению с щелочными полевыми шпатами осью *c*. В такой структуре существует восемь кристаллографических неэквивалентных позиций, занятых алюминием. При нагревании кристалла до температуры выше (514 ± 4) К структура в результате обратимого фазового перехода становится объемоцентрированной и количество неэквивалентных позиций уменьшается до четырех, что соответствует уменьшению до четырех количества линий на спектре ЯМР.

Определение параметров тензоров ГЭП по экспериментальным данным связано с определенными трудностями. Компоненты тензоров, рассчитанные по угловым зависимостям спектров ЯМР Al при вращении кристалла вокруг его кристаллографических осей, не соответствовали друг другу, поэтому подбирались значения нулевого магнитного поля V_0 для каждой позиции в отдельности. Авторы [85] не указывают физического смысла подобной операции. Необходимость варьирования V вызвана, по-видимому, проявлением в спектрах ЯМР Al кроме квадрупольного взаимодействия некоторого значительного химического сдвига, возможно анизотропного.

Из результатов расчета, выполненного методом точечных зарядов, следует, что параметры тензоров ГЭП для различных структурных позиций Al разные. Эти результаты сопоставлялись с экспериментальными данными ЯМР Al и дали удовлетворительное согласие [86].

Плагиоклазы промежуточного состава методом ЯМР Al изучались в [83]. Во всех изученных образцах спектр ЯМР Al состоит из

одиночной линии. Эта линия соответствует центральному переходу и подобна спектру ЯМР разупорядоченных щелочных полевых шпатов. По полученным результатам можно сделать вывод об отсутствии в промежуточных плагиоклазах упорядоченных областей значительных размеров.

Нами методом ЯМР детально изучались образцы полевых шпатов Украинского щита. Отобранные образцы предварительно анализировались традиционными (оптическими и рентгеновскими) методами.

Спектры ЯМР Al, Na, Si полевых шпатов записывались на спектрометре BS-487 С на кварцованной частоте 20 МГц.

Вид спектров ЯМР полевых шпатов. Типичный спектр ЯМР Al

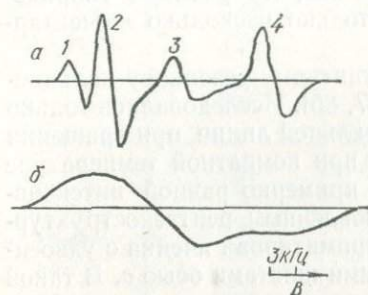


Рис. 4. Спектры ЯМР Al в монокристаллических образцах полевых шпатов:

1 — микроклин; 2 — адуляр.

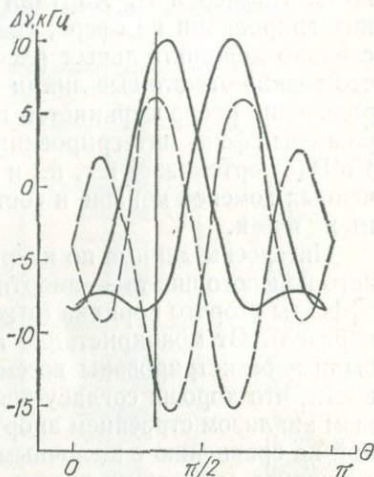


Рис. 5. Угловая зависимость положения линий ЯМР Al в двойникованном образце микроклин-пертита.

кристалла пертита состоит из четырех компонент (рис. 4, обр. 301). Наилучшее их разрешение наблюдается, когда кристаллографическая ось a перпендикулярна направлению магнитного поля, а ось b^* составляет с этим направлением угол около $0,39\pi$. Все записанные линии соответствуют квантовому переходу $-1/2 \leftrightarrow +1/2$. Все четыре линии имеют ширину порядка 1 кГц. Вид спектра разных образцов различен. Так, у кристаллов альбита или олигоклаза при указанной ориентации нет линий 1 и 3, у кристаллов микроклина с небольшими примесями альбитовой фазы линии 2 и 4 не наблюдаются или проявляются очень слабо. Следовательно, можно связать линии 1 и 3 с ядрами Al, расположенными в структуре микроклина, а линии 2 и 4 — с Al в альбите. Интенсивность линий значительно изменяется от образца к образцу, в некоторых образцах, в частности в санидинах, промежуточных микроклинах, плагиоклазах промежуточного состава, линии шириной около 1 кГц (узкие линии) вообще не наблюдаются. Интенсивности линии в пределах одной пары (альбитовой или микроклиновой) также могут быть раз-

ными. Так, были записаны спектры ЯМР альбитов и микроклинов, состоящие только из одной линии. Положение линий на спектре сильно зависит от ориентации образца и обусловлено эффектами химического сдвига и вторым порядком эффектов квадрупольного взаимодействия. Отметим, что угловые зависимости сдвига линий таковы, что две микроклиновые (или две альбитовые) линии имеют сдвиг, симметричный относительно отражения в плоскости (010), и, следовательно, представляют собой сигналы от двух систем альбитовых или периклиновых двойников. Различие в интенсивностях двух линий одной пары будет в таком случае соответствовать степени уравниваемости двойников в образце — уравниваемое двойникование при равных интенсивностях и отсутствие одной из линий при несдвоенном кристалле.

При вращении кристалла пиковая интенсивность и полуширина линии меняются, интегральная интенсивность сигнала при этом остается постоянной. Наиболее узкий сигнал наблюдается на «крайностях», т. е. в таких ориентациях кристалла, где его незначительный поворот не изменяет положения линии. Наиболее широким сигнал становится при таких ориентациях, где малый поворот кристалла значительно изменяет положение линии. Такую зависимость ширины от ориентации можно объяснить мозаичностью образца — в этом случае набор нескольких разориентированных «блоков» будет давать сигнал с одинаковым или почти одинаковым сдвигом на «крайностях» и существенно размазанный сигнал в ориентациях с сильной угловой зависимостью. С этой точки зрения ориентация $a \perp \bar{B}$, $\angle b \bar{B} = 0,39 \pi$ очень удобна: все четыре линии разнесены по полю и не перекрываются и, кроме того, они находятся на «крайностях» и их полуширины практически одинаковы у разных образцов. Следовательно, интенсивность сигнала можно определять непосредственно по пиковой интенсивности линии (рис. 5).

Описанные эффекты мозаичности должны особенно сильно проявляться на сателлитах, где даже очень небольшое изменение ориентации кристалла приводит к изменению положения линии, во много раз превосходящему ее ширину. Таким образом, сателлиты должны быть сильно уширены и в природных кристаллах с развитой мозаичностью в большинстве случаев не будут наблюдаться.

Кроме описанных узких линий в спектре ЯМР Al в полевых шпатах наблюдается также широкая линия с $\Delta\nu \approx 20$ кГц. В тех образцах, в которых есть и узкие линии, исследование ее затруднено, так как для четкой записи необходимо устанавливать амплитуду низкочастотной модуляции в несколько раз больше ширины узкой линии. Последняя испытывает сильное модуляционное уширение и значительно маскирует широкую линию. В образцах, в которых узких линий нет, широкая линия по форме приближается к спектрам порошкообразных образцов (рис. 6). При вращении кристалла в магнитном поле широкая линия ЯМР Al не меняет своих параметров.

Спектр ЯМР Na монокристаллов полевых шпатов обычно состоит из двух линий, соответствующих двум системам двойников.

Как и в случае Al, их интенсивности изменяются от образца к образцу, при этом отношение интенсивностей I_{Al}/I_{Na} остается постоянным, следовательно, сигналы ЯМР Al и Na связаны с одними и теми же областями и объемами в кристалле (рис. 7). Угловые зависимости сдвига линий ЯМР Na также связаны со вторым порядком эффектов квадрупольного взаимодействия.

Так как размах сдвига линии при вращении образца в магнитном поле для Na значительно больше, чем для Al, то мозаичное размывание линии выражено сильнее. Ширина линии на «крайностях»

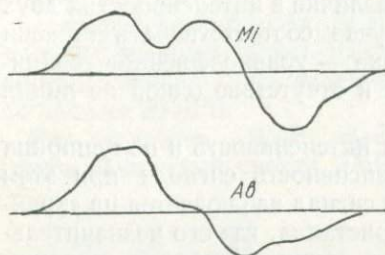


Рис. 6. Спектры ЯМР Al поликристаллических образцов микроклина и альбита.

примерно равна 1 кГц, а при размывании ее ширина у некоторых образцов увеличивается в четыре-пять раз. Часто линия ЯМР Na

в альбите при размывании уширяется неравномерно, наблюдается раздвигание линии. Правда, такое раздвигание не разрешается полностью. Интерпретация его затруднена. Оно может быть связано со сложным двойникованием образца. Можно также предположить, что позиция Na в структуре распадается на две, занятые одним атомом, перескакивающим за счет теплового движения из одной в другую. Кроме того, не исключено, что элементарная ячейка альбита удвоена по сравнению с микроклином. Тогда она состоит из двух примерно одинаковых субъячеек, в которых ионы Na^+ смещены от среднего положения. Проблема «размазанности» позиции натрия в структуре альбита до сих пор не решена окончательно традиционными структурными методами. Вышеуказанные особенности информативности спектров ЯМР могут оказаться весьма полезными для решения этой проблемы, однако из-за недостатка экспериментальных данных нуждаются в дальнейшем изучении.

Отметим, что в изучении полевых шпатов методами ЯМР за счет модуляционного уширения и других инструментальных эффектов, как правило, не наблюдалась узкая линия и переход $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ записывался в виде широкой линии. Исключение составили только работы [56, 57, 85].

Спин ядра Si^{29} равен $1/2$, поэтому его квадрупольный момент равен нулю и квадрупольный сдвиг в спектре ЯМР отсутствует.

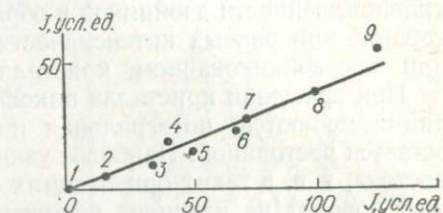


Рис. 7. Соотношение интенсивностей линии ЯМР Al (по горизонтали) и Na (по вертикали) в пертитах (1 — 18374/15; 2 — 419Г; 3 — 406; 4 — 402Б; 5 — 402В; 6 — 419Б; 7 — 301; 8 — 301; 9 — 419Б). Интенсивности сравниваются отдельно для каждой системы двойников, если образец двойникован.

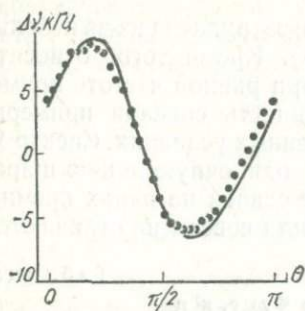


Рис. 8. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в микроклине. Вращение образца вокруг оси X, перпендикулярной магнитному полю.

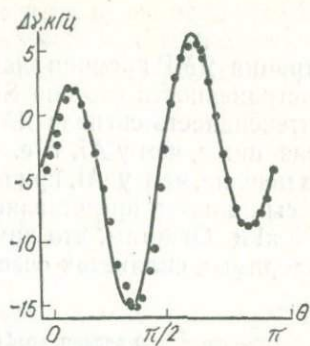


Рис. 9. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в микроклине. Вращение образца вокруг оси Y, перпендикулярной магнитному полю.

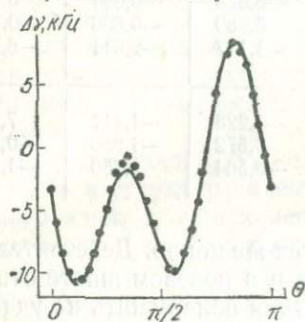


Рис. 10. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в микроклине. Вращение образца вокруг оси Z, перпендикулярной магнитному полю.

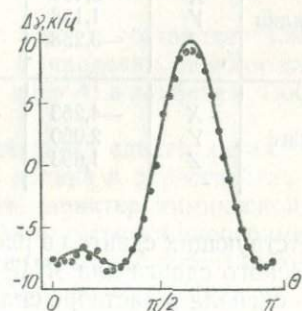


Рис. 11. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в альбите. Вращение образца вокруг оси X, перпендикулярной магнитному полю.

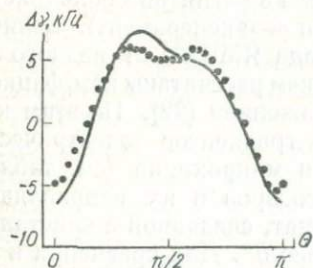


Рис. 12. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в альбите. Вращение образца вокруг оси Y, перпендикулярной магнитному полю.

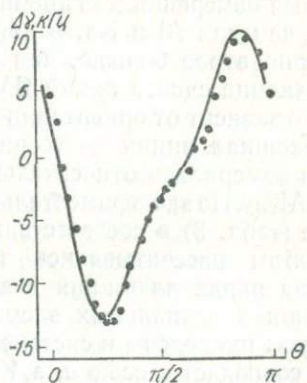


Рис. 13. Угловая зависимость сдвига линии ЯМР Al в альбите. Вращение образца вокруг оси Z, перпендикулярной магнитному полю.

Регистрация ЯМР кремния значительно затруднена из-за небольшой распространенности изотопа Si^{29} (4,7%). Кроме того, относительная интенсивность сигнала ЯМР Si^{29} при равной частоте примерно в 15 раз ниже, чем у Al, т. е. интенсивность сигнала примерно в 300 раз меньше, чем у Al, при прочих равных условиях. Спектр ЯМР Si полевых шпатов представляет собой одиночную линию шириной около 1 кГц. Отметим, что химические сдвиги на ядрах кремния в нерастворимых силикатах очень мало или совсем не отличаются от

Таблица 3

Значения коэффициентов Фурье, кГц

Кристалл	Ось вращения	$n + d$	$p + f$	$r + g$	u	v
Микроклин	X	-2,439	-5,650	-5,628	-0,094	3,722
	Y	1,158	3,800	5,989	-0,606	-0,250
	Z	-3,258	2,256	-4,117	-2,611	-6,167
Альбит	X	-4,253	0,967	-3,228	-1,411	7,828
	Y	2,050	-4,933	0,572	-1,956	-0,416
	Z	1,693	5,087	-8,564	2,750	-1,806

соответствующих сдвигов в растворах тех же ионов. Действительно, химического сдвига для ЯМР в кварце и в полевом шпате относительно сигнала в растворе силиката натрия обнаружить не удалось (спектры ЯМР Si^{29} записывались на частоте 20 МГц). Интенсивность сигнала не зависела от типа полевого шпата, отчетливая линия регистрировалась даже в тех образцах, где полностью отсутствовала узкая линия ЯМР Al. Из-за слабой интенсивности сигнала количественные измерения для кремния имеют значительно меньшую точность, чем для Al и Na. Ширина линии кремния в полевом шпате примерно втрое больше, чем в кварце.

Величина сдвига линий ЯМР Al в микроклине и альбите существенно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле (рис. 8—13, сплошная линия — теория, точки — эксперимент). Величина сдвига измерялась относительно сигнала ЯМР Al от водного раствора AlCl_3 . По экспериментальным точкам рассчитаны коэффициенты Фурье (табл. 3) в соответствии с выражением (22). По этим коэффициентам рассчитывались тензоры градиентов электрического поля на ядрах алюминия в альбите и микроклине (см. табл. 2). Значения диагональных элементов тензоров и их направляющие косинусы приведены в системе координат, связанной с кристаллом, где X совпадает с осью a , а Y — с осью b^* . Для сравнения в этой таблице приведены аналогичные параметры тензоров ГЭП, полученные по экспериментальным данным эффектов первого порядка квадратного взаимодействия.

Видно, что определенные по предложенной нами методике пара-

метры тензора ГЭП хорошо согласуются с ранее опубликованными литературными данными. По этой же методике вычислялись и параметры тензора химического сдвига для ядра Al. Для микроклина, например, этот тензор имеет вид

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} 2,65 & 0,49 & -0,79 \\ 0,49 & 2,73 & 0,62 \\ -0,79 & 0,62 & 2,73 \end{vmatrix}.$$

(элементы тензора выражены в килогерцах).

С учетом экспериментальной ошибки только диагональные элементы тензора существенно отличны от нуля. Поэтому разумно предположить, что химический сдвиг в полевом шпате приблизительно изотропен и его величина равна 2,70 кГц при записи спектра на частоте 20 мГц, или в единицах, принятых для измерения химического сдвига в ЯМР высокого разрешения, $\sigma = 135$ м. д. (миллионных долей).

В альбите величина химического сдвига составляет 139 м. д. и также приблизительно изотропна. В пределах ошибки эксперимента значения химических сдвигов у ядер Al в альбите и микроклина совпадают.

Как указывалось, величина химического сдвига характеризует плотность и структуру электронного облака в окрестностях исследуемого ядра, т. е. в конечном счете характер химической связи для данного иона. К сожалению, из-за недостатка экспериментальных и расчетных данных (которые чаще не согласуются) метод оценки химической связи по величине химических сдвигов на ядрах, локализованных в твердых телах, не разработан. Из полученных нами данных следует, что замена катиона-компенсатора K^+ на Na^+ практически не сказывается на химической связи Al.

Анализ интенсивности линий ЯМР Al. Положение линии на спектре ЯМР, как было показано, определяется параметрами тензора ГЭП. Ширина линии ЯМР Al в полевых шпатах составляет примерно 1 кГц, в то время как ее положение может изменяться примерно на 15—20 кГц, поэтому два ядра Al (ГЭП, на которых отличается хотя бы на 10%), будут писаться раздельно.

Параметры тензора ГЭП в большой степени структурно-чувствительны: суммирование выражения (16) представляет собой медленно сходящийся ряд. Идеальный кристалл имеет одинаковые значения ГЭП для всех структурно-эквивалентных ядер. В реальных кристаллах в окрестностях дефектов параметры тензоров ГЭП будут отличаться от идеальных значений тем больше, чем ближе к дефекту расположено данное ядро и чем большее искажение структуры вызывает данный дефект. Соответственно линия ЯМР будет смещаться от своего идеального положения. В полевых шпатах «идеальным» или близким к ним участкам структуры будут соответствовать узкая, а дефектным, искаженным — широкая линия ЯМР Al.

К дефектам, изменяющим значения ГЭП в своих окрестностях следует отнести краевые — границы кристалла, границы трещин, двойников, блоков, пертитовых прорастаний и т. д.; точечные — связанные с упорядочением — перемена местами ионов алюминия и кремния, которая приводит к перераспределению заряда и искаже-

Таблица 4

Оптические (данные Н. К. Крамаренко) и рентгеновские (данные В. С. Мельникова) характеристики полевых шпатов

Номер образца	Оптическая характеристика						Рентгеновская характеристика				
	Упорядоченность	Триклинность	Уравновешенность двойникования			Пертиты		Триклинность $M_1, \Delta p$	Триклинность $M_1, \Delta \alpha^* \gamma^*$	Упорядоченность	Валовой состав (Ab), %
			Субмикроскопическая	Микроскопическая	Средняя	Содержание (на глаз)	Уравновешенность двойникования				
18374/15	0	0,51	—	—	—	—	0	0	0,68	10,51	
422Б	0,70	0,31	85	—	85	25	—	0	0	0,88	26,6
406	1,03	1,05	0	85	42	20	15	1,0	0,90	1,02	13,4
301	0,70	0,17	83	90	85	30	60	0,92	0,79	0,98	28,8
419Г	1,00	0,37	80	80	80	22	25	0,97	0,84	1,02	21,35
407Б-1	1,05	0,39	95	32	60	30	—	0,70	0,79	0,97	20,6
424К	1,08	0,51	54	—	54	35	85	0,92	0,92	1,00	32,9
402В	1,14	0,83	15	50	25	20	40	0,96	0,89	1,02	21,4
414В	1,00	1,00	—	95	95	25	50	0,76	0,73	0,98	24,9
414Б	1,00	1,00	—	90	90	15	—	0,89	0,94	0,98	19,0

нию решетки за счет длин алюмо- и кремнекислородных связей; изоморфные точечные — внедрение не свойственных данному минералу ионов (К, Са вместо натрия, Fe^{3+} вместо Al и т. д.).

Влияние всех этих дефектов на ГЭП оценить довольно трудно. В [70] показано, что суммирование формулы (16) по решетке следует проводить по сфере, содержащей около 4000 ионов, т. е. радиусом около 2 нм. Отсюда следует, что в кристалле полевого шпата все ядра Al, находящиеся в областях, удаленных более чем на 2 нм от дефектов, перечисленных выше, дадут вклад в узкую линию, остальные имеют спектр в виде широкой, трудно поддающейся анализу линии. Естественно, что величина 2 нм весьма условна, разные типы дефектов будут иметь свой критический радиус.

Из перечисленных дефектов наиболее распространен дефект, связанный с разупорядочением. Следовательно, интенсивность узкой линии ЯМР непосредственно связана со степенью порядка в кристалле и пропорциональна объему химически чистых упорядоченных областей кристалла, удаленных от дефектных зон.

Размеры частиц, упорядоченность в которых оценивается мето

дами ЯМР, сравнимы или меньше, чем в рентгеноструктурных методах. Наличие узкой линии и соответственно строго когерентных областей в большом количестве природных образцов свидетельствует о большой неравномерности упорядоченности по объему кристалла. Согласно рентгеновским данным предельно упорядоченные образцы достаточно редки, в то время как данные ЯМР показывают, что большие объемы упорядоченной фазы существуют даже в частично разупорядоченных образцах.

Таблица 5
Радиоспектроскопические характеристики полевых шпатов (по данным ЯМР)

Номер образца	Интенсивность линии		Упорядоченность		Уравновешенность двойников	
	Альбит	Микроклин	Альбит	Микроклин	Альбит	Микроклин
18374/15	0	0	0	0	—	—
422Б	0	0	0	0	—	—
406	16,0	103,0	119	119	0	0
301	44,0	16,2	153	23	0,78	0,80
419Г	6,8	50,1	32	64	0,86	0,82
407Б-1	4,3	6,0	20	7	0,84	0,40
424К	13,6	20,5	41	31	0,92	0
402В	21,0	48,0	98	61	1,00	0
414В	6,4	16,0	30	21	0	0,60
414Б	14,7	14,4	77	18	0,40	0
419Б	43,9	0	—	—	0,70	—

Методом ЯМР удобно сравнивать упорядоченность в микроклинах и альбитах, так как механизмы образования узкой линии в них совершенно идентичны и не зависят от параметров решетки.

Из предположения, что упорядоченность и степень дефектности разных двойниковых индивидов одного и того же кристалла одинакова, следует, что отношение интенсивностей линий ЯМР Al двух двойниковых систем равно отношению объемов этих систем и, следовательно, представляет степень уравновешенности двойникова-ния в кристалле. В экспериментах по ЯМР степень уравновешенности двойникова-ния определяется по объему кристалла, равному или больше $0,5 \text{ см}^3$, что значительно больше объемов, используемых в оптических и рентгеноструктурных исследованиях. Поэтому данные ЯМР менее подвержены ошибкам, связанным с отклонением от среднего.

Определять соотношение фаз в пертитах методом ЯМР следует очень осторожно, так как степени совершенства микроклина и альбита в одном пертите могут сильно различаться. Для выяснения возможности метода ЯМР в исследовании щелочных полевых шпатов некоторые образцы из Украинского щита тщательно анализировались оптическими и рентгеновскими методами (табл. 4).

Образцы отбирались из соображения существенного различия особенностей их спектров ЯМР Al (табл. 5).

Для записи спектров ЯМР использовались продолговатые выколки по (001) и (010), удлинённые по оси *a*. Длина образцов превышала длину рабочей радиочастотной катушки. Таким образом, для всех образцов высота рабочего объема равна и определялась только размерами катушки. Поперечное сечение всех образцов было при-

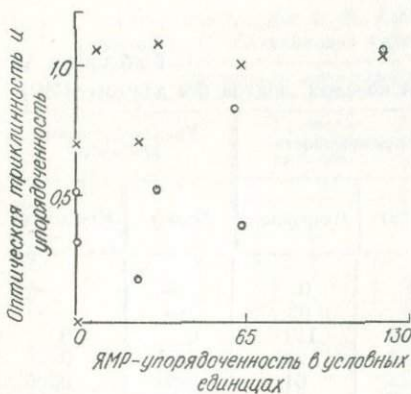


Рис. 14. Зависимость оптических характеристик микроклинов от ЯМР-упорядоченности.

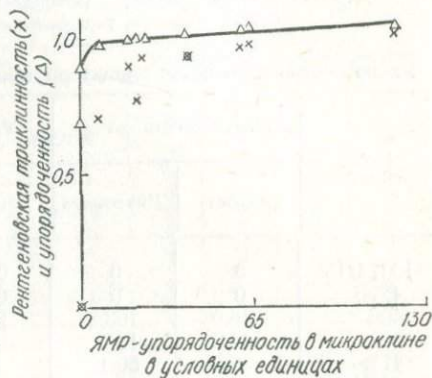


Рис. 15. Связь между рентгеновскими характеристиками и ЯМР-упорядоченностью в микроклине.

мерно равно $0,8 \times 0,8$ см, уточнялось для каждого образца, и по этому уточнению результаты приводились к сечению 1 см^2 .

Интенсивность линии измерена в относительных единицах и рассчитывалась как произведение пиковой интенсивности в миллиметрах на квадрат ширины. При измерении коэффициент усиления измерительного тракта установки был постоянен и контролировался периодической записью эталонного кристалла. Кристаллы закреплялись в держателе и устанавливались в датчике с точностью $\pm 5^\circ$, достаточной для идентификации и разделения линий на спектре. Ошибка измерения интенсивности не превышала 2,5 условных единиц.

Для определения ЯМР-упорядоченности пертитов необходимо из независимого источника получить соотношение фаз для данного образца. В настоящей работе в качестве такого независимого источника были использованы данные рентгеноструктурного анализа.

Рис. 14, 15 свидетельствуют о связи данных ЯМР с оптическими и рентгеновскими характеристиками изученных полевых шпатов. На рис. 14 сравниваются интенсивность линии ЯМР Al с оптической триклинностью (о) и упорядоченностью (х), измеренной оптически. Как видно из этого рисунка, трудно судить о каком-либо количественном соответствии между результатами, однако следует отметить тенденцию к более высоким значениям оптических триклин-

ности и упорядоченности у образцов с более интенсивными линиями ЯМР. Расхождение оптических данных с результатами ЯМР, с нашей точки зрения, аналогичны расхождениям между оптическими и рентгеновскими данными и заключаются в основном в различиях разрезающих способностей методов.

Значительно лучшая корреляция наблюдается при сравнении метода ЯМР с рентгеновскими методами (см. рис. 15). Особенно четкая зависимость прослеживается при сравнении интенсивности линии ЯМР с рентгеновской упорядоченностью Δbc . Образцы с упорядоченностью менее 0,97 не дают узкого сигнала ЯМР, а при возрастании рентгеновской упорядоченности от 0,97 до 1,02 интенсивность сигнала увеличивается, достигая максимального значения. Это может оказаться полезным для разделения по степени упорядочения максимально или почти максимально упорядоченных полевых шпатов, имеющих с точки зрения рентгеноструктурного анализа почти одинаковую упорядоченность.

Удовлетворительная корреляция не была обнаружена между измерениями уравниваемости двойникования по методу ЯМР и по оптическим измерениям. Возможные причины расхождения рассмотрены выше.

Представляет интерес сравнение степени упорядочения в альбитовой и микроклиновой фазах пертита, измеренной методом ЯМР (рис. 16). В основном эти упорядоченности примерно совпадают, хотя альбит более упорядочен. Некоторые точки, резко выпадающие из зоны близких значений упорядоченности, заслуживают особого внимания.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа изученный адуляр (обр. 18374/15, см. табл. 4, 5) имеет нулевую триклинность и сравнительно низкую упорядоченность. Спектр ЯМР Al данного образца представлен только широкой «порошковой» линией (см. рис. 4), форма которой почти не зависит от ориентации образца в магнитном поле. С точки зрения данных ЯМР Al изученный адуляр разупорядочен.

Исследованная серия пертитов (обр. 402В, 419Г, 406) характеризуется высокой степенью упорядоченности. Среди всех исследованных

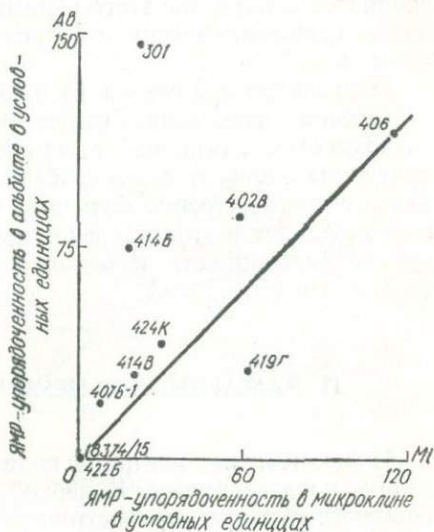


Рис. 16. Связь между ЯМР-упорядоченностями альбита и микроклина пертитовых образцов полевых шпатов.

нами микроклинов обр. 406 имеет наибольшее значение ЯМР-упорядоченности.

Особый интерес представляет обр. 301 резко различающимися по данным ЯМР Al значениями упорядоченности для микроклина и альбита. Так, в микроклине интенсивность узкой компоненты — 23 мм, в то время как в альбите — 153, несмотря на то что по валовому составу альбита в нем меньше (см. табл. 4). Как показало микроскопическое изучение этого образца, альбит в нем имеет вторичное, более низкотемпературное происхождение по сравнению с микроклином.

Плагноклаз с номером 10 (обр. 419Б) на спектре ЯМР имеет достаточно интенсивную узкую линию с параметрами и угловыми зависимостями, типичными для альбита, из чего следует, что в этом плагноклазе зоны чистого альбита перемежаются с зонами плагноклаза с соответственно большим, чем в среднем по кристаллу, номером. Альбит в этом образце упорядочен, однако оценить степень его упорядоченности невозможно, так как количество альбитовой фазы неизвестно.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Парамагнитные центры в полевых шпатах условно можно разделить на две группы. К первой относятся парамагнитные ионы, изоморфно замещающие в структуре полевых шпатов другие магнитные ионы. К таковым прежде всего относятся ионы железа, марганца, титана и др. Вторую составляют различного рода дефекты, возникающие в результате внешних воздействий (облучение частицами или гамма-квантами, соответствующая температура обработки и др.). Те и другие парамагнитные центры могут возникать в минерале в процессе роста и при последующих преобразованиях.

Одним из самых распространенных парамагнитных центров в полевых шпатах является ион Fe^{3+} , замещающий в тетраэдрических позициях ион Al^{3+} . Для описания спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в кристаллическом поле полевых шпатов используется спин-гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = g\beta BS + \sum_{m=-2}^{m=+2} B_2^m Q_2^m + \sum_{m=-4}^{m=+4} B_4^m Q_4^m. \quad (43)$$

В связи с широким диапазоном величин начальных расщеплений уровней в кристаллических полях полевых шпатов необходимо выделить три ситуации, которые встречаются при решении спин-гамильтониана (43).

Случай сильного эффекта Зеемана (сильного магнитного поля) — зеемановский член намного больше члена, связанного с кристаллическим полем, и последний рассматривается как малое возмущение.

Разрешенными являются переходы с $\Delta m = \pm 1$, и спектр ЭПР Fe^{3+} состоит из пяти линий тонкой структуры. Изучая угловые зависимости спектра, снятые вокруг трех взаимно перпендикулярных осей кристалла, можно определить все константы спин-гамильтониана (43).

Случай слабого эффекта Зеемана — зеемановский член намного меньше члена, связанного с кристаллическим полем, и рассматри-

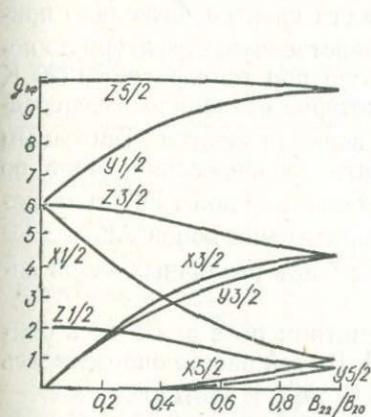


Рис. 17. Диаграмма зависимости эффективных g -факторов крамерсовых дублетов как функции B_{22}^2/B_{10}^0 .

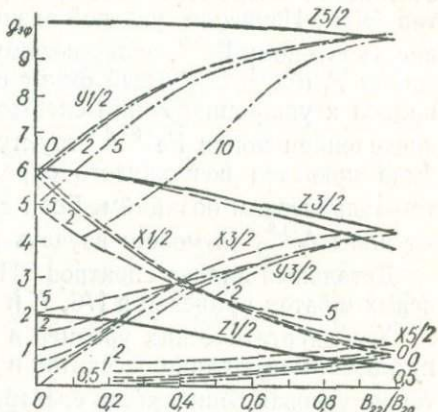


Рис. 18. Диаграмма эффективных g -факторов крамерсовых дублетов как функции B_{22}^2/B_{20}^0 при разных значениях параметра $h\nu/B_{20}^0$.

вается как возмущение. Переходы осуществляются внутри трех крамерсовых дублетов. Поэтому вводятся эффективные g -факторы для каждого перехода, которые являются функцией параметра $\eta = \frac{B_{22}^2}{B_{20}^0}$. В настоящее время есть работы, в которых с помощью

вычислений построены номограммы для определения $g_{\text{эф}}$.

Номограмма [67] (рис. 17) при малых значениях η дает значительные расхождения с экспериментальными данными. Поэтому лучше использовать номограмму значений $g_{\text{эф}}$ как функцию параметра $h\nu/B_{20}^0$, представленную на рис. 18.

Случай среднего эффекта Зеемана — оба члена спин-гамильтониана сравнимы. При этом нет чисто разрешенных и запрещенных переходов. Спектр очень сложный и его интерпретация неоднозначна. Решение спин-гамильтониана (43) затруднительно. Выход из такого положения заключается в применении спектрометров ЭПР с различной длиной волны. При этом $h\nu$ -квант должен быть величинной, значительно большей или меньшей по сравнению с начальным расщеплением в кристаллическом поле (т. е. создать рассмотренные варианты эффекта Зеемана).

Ион Fe^{3+} входит в структуру почти всех разновидностей полевых шпатов. В литературе нет данных по изучению методом ЭПР иона Fe^{3+} в бариевых и аммониевых полевых шпатах. Уже первая работа [73] по изучению спектров ЭПР иона Fe^{3+} в микроклине показала информативность этого метода относительно тонких особенностей структуры полевых шпатов. Теоретически было рассчитано и экспериментально проверено совпадение параметров спектра ЭПР. Изучение угловой зависимости спектра позволило приписать его иону Fe^{3+} , занимающему единственную структурную позицию $T_1(0)$. Длительный отжиг образца при температуре 1020 К привел к уширению линий спектра, которое объяснялось перераспределением ионов Fe^{3+} в структуре полевых шпатов. Тем самым была показана возможность определять распределение ионов по тетраэдрическим позициям. Если действительно ионы Fe^{3+} замещают ионы Al^{3+} , то можно изучать распределение ионов Al^{3+} .

Детальный анализ спектров ЭПР Fe^{3+} для различных видов полевых шпатов приведен в [76, 77].

Ход энергетических уровней в магнитном поле для Fe^{3+} в олигоклазе и микроклине рассчитан в [76]. В этой работе определялась также угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в олигоклазе.

Сопоставление экспериментальных данных ЭПР Fe^{3+} , полученных в восьмимиллиметровом и трехсантиметровом диапазонах, позволило авторам [76] точнее определить ориентировку магнитных осей и сравнить ход энергетических уровней в магнитном поле с рассчитанными. Было показано, что в микроклине, альбите и олигоклазе ион Fe^{3+} занимает единственное положение в структуре этих минералов и замещает при этом ион Al^{3+} в тетраэдрической позиции $T_1(0)$. Наличие линий ЭПР от двух ионов Fe^{3+} в микроклине объясняется двойникованием исследуемых образцов.

В низком санитиде выделены сигналы от двух структурных положений иона Fe^{3+} . Наблюдаемые линии спектра ЭПР очень уширены, это доказывает неупорядоченность распределения ионов в кристалле.

Отмечается, что из-за мозаичности исследуемых образцов полевых шпатов ширины линий ЭПР Fe^{3+} зависят от ориентации кристалла в магнитном поле.

Обобщающее изучение различных полевых шпатов методом ЭПР приведено в [69]. При этом часть образцов была та же, что и в [76]. Для этих исследований использованы восьмимиллиметровый и трехсантиметровый диапазоны. В результате были подтверждены выводы [76] о том, что Fe^{3+} занимает в микроклине и альбите тетраэдрическую позицию $T_1(0)$.

В адуляре и ортоклазе наблюдаются сигналы от двух ионов Fe^{3+} , расположенных симметрично относительно плоскости (010).

На основании сопоставления ширины линий ЭПР Fe^{3+} установлено, что адуляр более упорядочен, чем ортоклаз.

В спектрах ЭПР микроклин-пертитов обнаружены четыре сигнала от ионов Fe^{3+} , параметры двух из них не отличаются от таковых в микроклине, а двух других несколько отличаются от наблюдаемых

Таблица 6

Константы спин-гамма-гиперфинной для иона Fe^{3+} в полевых шпатах (члены B_4^2, B_4^0 опущены как малые величины)

Минерал	g_x	g_y	g_z	B_2^0 см ⁻¹	B_2^2 см ⁻¹	$\frac{2}{3} \frac{B_2^2}{B_2^0}$	Литература
Микроклин	2,00	2,00	2,00	0,035	0,017	0,16	[73]
	2,00	2,00	2,00	0,1118	0,1062	0,32	[76]
	1,995	2,002	2,002	0,0362	0,0338	0,31	[69]
Альбит	2,003	2,003	2,003	0,0600	0,0124	0,07	[69]
Олигоклаз	2,001	2,001	2,005	0,1798	0,0357	0,07	[76]
»	2,003	2,003	2,002	0,601	0,0128	0,07	[69]
Битовнит	—	—	—	0,185	0,185	0,33	[69]

Примечание. Из-за уширенных линий спектра ЭПР в битовните авторы [69] не смогли выделить другие структурные позиции. В апортите, согласно [69], значение $\frac{B_2^2}{3B_2^0}$ равно 0,33; 0,20; 0,16. В плагиоклазах битовнит-апортитового состава, по [33], —0,33; 0,28, 0,27.

в альбите. Делается вывод о влиянии микроклина на кристаллические поля в альбите, приводящем к изменению расположения энергетических уровней ионов трехвалентного железа.

В олигоклазе спектр ЭПР ионов Fe^{3+} не отличается от такового в альбите, что объясняется двумя фазами олигоклаза. Одна фаза представляет собой структуру альбита, а другая — усредненного плагиоклаза. Для плагиоклаза усредненной структуры наблюдается очень сложный спектр. Из-за большой размытости спектра в [69] не делаются выводы о количестве положений ионов Fe^{3+} , лишь отмечается, что в структуре изученных плагиоклазов их несколько.

Спектр ЭПР битовнита мало чем отличается от такового плагиоклазов усредненной структуры. Это противоречит представлению о том, что битовнит состоит из областей альбита и анортита. Установлено, что анортит полностью упорядочен, его спектры хорошо разрешаются, выделено три структурных положения иона Fe^{3+} . Порошкообразные образцы плагиоклазов битовнит-анортитового состава магматического и метасоматического происхождения изучались в [83].

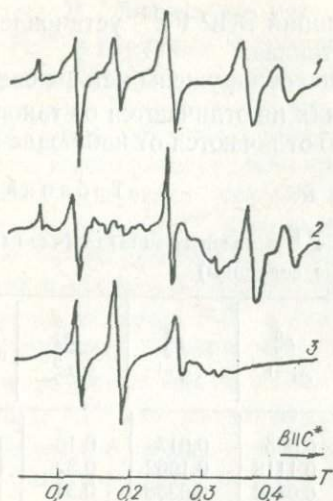


Рис. 19. Вид спектров ЭПР Fe^{3+} в монокристаллах полевых шпатов:
1 — 402 В; 2 — 406; 3 — 419 А.

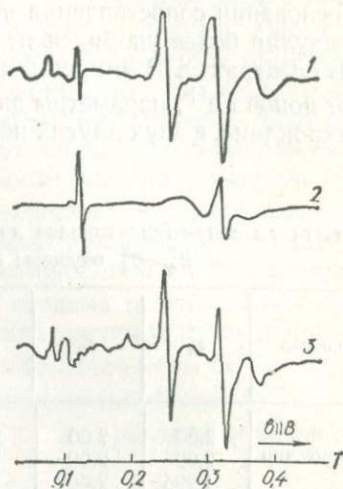


Рис. 20. Спектры ЭПР Fe^{3+} в монокристаллических образцах:
1 — 402 В; 2 — 419 А, 3 — 406.

В спектрах ЭПР Fe^{3+} всех образцов наблюдалась широкая линия в области $g \approx 2$ и узкие линии в малых полях. Здесь выделяется одиночная узкая линия с $g \approx 4,3$, по обе стороны которой располагаются более широкие линии.

Узкие линии приписываются различным положениям Fe^{3+} в структуре плагиоклаза. Широкая линия характерна для железосодержащих примесей (неструктурное Fe^{3+}). Для плагиоклазов метасоматического происхождения характерно повышенное содержание этих примесей.

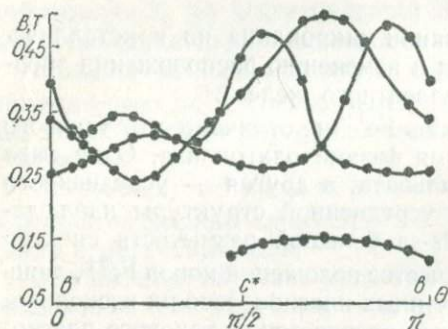


Рис. 21. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле микроклина. Вращение кристалла вокруг оси a .

В спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} промежуточных плагиоклазов в области $g \approx 4,3$ наблюдаются сигналы от трех положений иона Fe^{3+} [83]. Одно из положений приписывается ионам Fe^{3+} в тетраэдрической позиции. Два других положения с учетом [93] приписываются к позициям шести- и семикоординированного кальция. Поскольку распределение Al, Si влияет на кристаллические поля в позиции Ca, в [83] отмечается, что по спектрам ионов Fe^{3+} в этих позициях

46

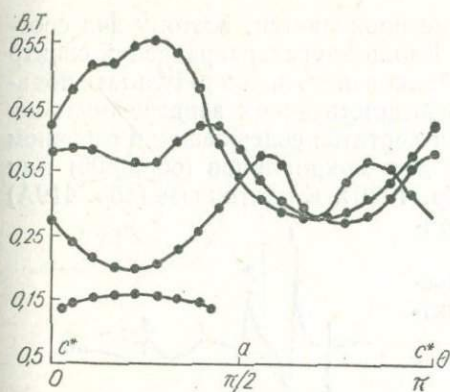


Рис. 22. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле микроклина. Вращение кристалла вокруг оси b .

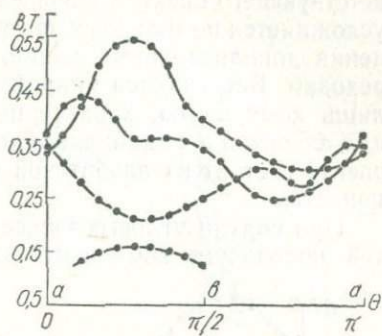


Рис. 23. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле микроклина. Вращение кристалла вокруг оси c^* .

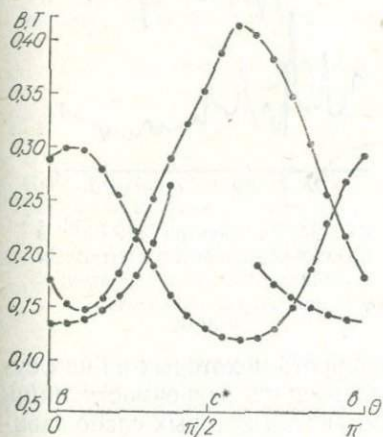


Рис. 24. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле олигоклаза. Вращение кристалла вокруг оси a .

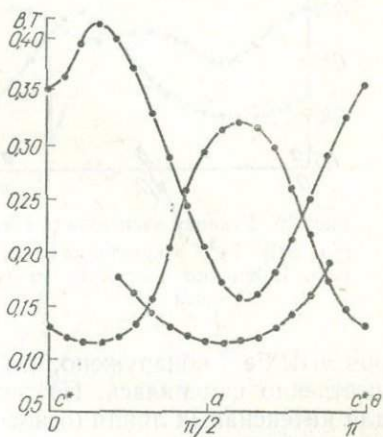


Рис. 25. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле олигоклаза. Вращение кристалла вокруг оси b .

можно изучать степень упорядоченности этого распределения. В этой связи битовнит и лабрадорит являются неупорядоченными. Параметры спектров ЭПР ионов Fe^{3+} , соответствующие различным полевым шпатам, существенно различаются (табл. 6).

Нами изучались щелочные полевые шпаты в трехсантиметровом диапазоне, где реализуется промежуточный эффект Зеемана.

В монокристалльных образцах полевого шпата при направлении магнитного поля вдоль их кристаллографических осей b и c^* (c^* — перпендикуляр к плоскости (001)) спектр ЭПР Fe^{3+} (рис. 19, 20) состоит из ряда компонент. При такой ориентации кристалла в

магнитном поле двойникование не проявляется, поэтому вид соответствующего спектра упрощен. Вдоль других направлений спектр усложняется не только из-за двойникования, но и в результате появления дополнительных линий, соответствующих запрещенным переходам. Встречаются микроклин-пертиты, содержащие в основном лишь компоненты, характерные для микроклиннов (обр. 406) или для альбитов и микроклиннов (обр. 402В). В олигоклазе (обр. 419А) спектр состоит из альбитовой компоненты.

При снятии угловых зависимостей положения компонент спек-

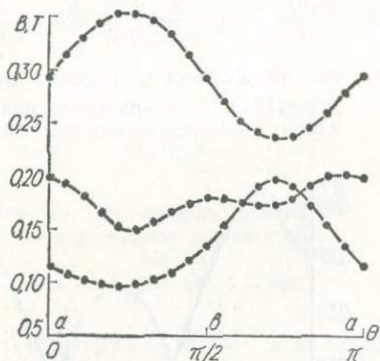


Рис. 26. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в кристалле олигоклаза. Вращение кристалла вокруг оси c^* .



Рис. 27. Вид спектра ЭПР Fe^{3+} в порошках низкотемпературных щелочных полевых шпатов: а — микроклин; б — альбит; в — пертит.

ров ЭПР Fe^{3+} обнаружено, что интенсивность некоторых из них существенно изменялась. Поэтому удалось снять зависимости лишь для интенсивных линий (основные), амплитуда которых слабо зависела от ориентации кристалла в магнитном поле (рис. 21—26, сплошная). Интенсивности линий, у которых амплитуда зависит от ориентации образца (рис. 21—26, разрывные), на один-два порядка превышают основные.

Как видим, угловые зависимости в трехсантиметровом диапазоне длин волн очень сложны (как и расчетные в [76] для олигоклаза).

Трудности интерпретации, связанные со сложностью спектра, не позволяют, к сожалению, использовать монокристаллы в этом диапазоне для определения констант спин-гамильтониана (43). Поэтому измерения проводились на мономинеральных порошкообразных фракциях полевых шпатов. Здесь теряется информация о количественных отношениях, поскольку угловые зависимости линий ЭПР Fe^{3+} (см. рис. 21—26) расходятся в большом диапазоне магнитных полей, усреднение в спектрах порошкообразных образцов приводит к потере чувствительности примерно на порядок. В трехсанти-

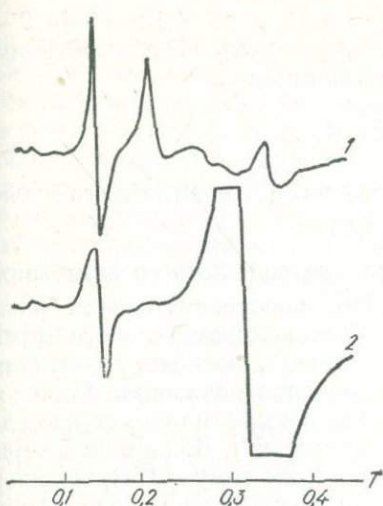


Рис. 28. Вид спектра ЭПР Fe^{3+} в порошках калиевых полевых шпатов:

1 — микроклин; 2 — ортоклаз.



Рис. 29. Вид спектра ЭПР Fe^{3+} в порошках натриевых полевых шпатов:

1 — альбит; 2 — олигоклаз.

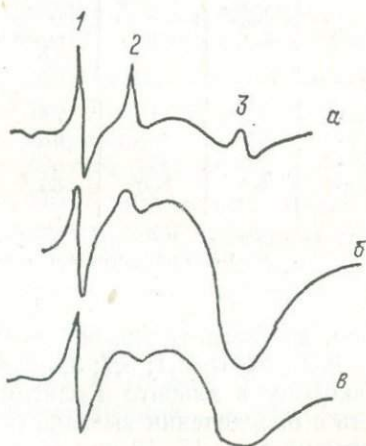


Рис. 30. Вид спектра ЭПР Fe^{3+} в порошках микроклина, подвергнутых термической обработке.

метровом диапазоне энергия $h\nu$ -кванта сравнима с начальными расщеплениями. Поскольку рассматривается промежуточный эффект Зеемана, в спектре должны наблюдаться линии переходов, характерные для большого и малого начальных расщеплений. В связи с этим, используя расчетный спектр для порошков и константы спин-гамма-гильтониана, определенные в восьмимиллиметровом диапазоне [68, 76], можно выделить фрагменты спектра, обусловленные переходами внутри крамеровских дублетов.

Спектр ЭПР Fe^{3+} поликристаллических образцов мономинеральных фракций в трехсантиметровом диапазоне имеет сложный вид (рис. 27). Как и в монокристаллах, спектр микроклин-пертита является наложением спектров Fe^{3+} микроклина и альбита. Спектр микроклина представлен тремя основными линиями 1, 2, 3. Линия 1

состоит из трех компонент с $g_{эф} = 4,44; 4,36; 4,12$; линия 2 — с $g_{эф} = 3,03$; линия 3 — также с $g_{эф} = 1,84$. По номограммам (см. рис. 17—18) установлено, что для линии 1

$$\lambda = \frac{B_2^2}{B_2^0} = \frac{E}{D} = 0,31, \left(\lambda = \frac{\eta}{3} \right).$$

Линию 1 можно приписать переходу внутри крамерсового дублета $\pm \frac{3}{2}$. Линии 2 соответствует $\lambda = 0,15$.

Таким образом, подтверждается предположение о возможности применения к части спектра ЭПР Fe^{3+} порошкообразных образцов

Таблица 7

Сопоставление данных ЭПР Fe^{3+} с температурой образования полевых шпатов (коллекция Н. К. Крамаренко)

№ п/п образца	Соотношение I_2/I_1	Температура образования, К	Температура упорядочения, К
Пр-1	0,0	940	770
На-2	0,3	860	670
Пг-2	0,5	740	650
Св-1	0,5	630	650

Примечание. Чем меньше соотношение I_2/I_1 , тем более разупорядочен полевой шпат.

полевых шпатов слабого эффекта Зеемана, поскольку полученное значение λ для линии 1 такое же, как в восьмимиллиметровом диапазоне [67]. Для линии 2 λ близко к таковому в [71], однако это не может служить однозначным утверждением о наличии Fe^{3+} в другой позиции микроклина, поскольку часть спектра (в позициях 2 и 3) может быть образована линиями переходов с правилом отбора $\Delta m = \pm 1$ (сильный эффект Зеемана).

Спектр, характерный для низкотемпературного альбита, состоит из большого числа линий с эффективными g -факторами двух

типов, соответствующими $\lambda = 0,06; g_{эф} = 6,9; 5,7; 4,1; 1,9; 1,4$ и $\lambda = 0,10; g_{эф} = 8,1; 5,7; 3,6; 2,6; 1,9; 1,6$. Первое значение λ ближе к таковому в альбите и олигоклазе [67], чем второе. Меньшая точность в определении вызвана большими отклонениями между диаграммами рис. 17, 18 при малых λ .

Спектры, приведенные на рис. 27, характерны для низкотемпературных разновидностей щелочных полевых шпатов. На рис. 28 для сравнения приведены спектры низкотемпературного микроклина и искусственного ортоклаза (коллекция Т. А. Рокачук), а на рис. 29 — низкотемпературного альбита, а также более высокотемпературного олигоклаза. При сравнении спектров ортоклаза и микроклина обращает внимание их различие в соотношении интенсивностей и ширин линий в позициях 1 и 2. Аналогичная ситуация наблюдается и в натриевых полевых шпатах.

Спектр ЭПР в микроклине в результате отжига образца при температуре 1280 К с последующей закалкой в жидком азоте существенно изменяется (рис. 30: *a* — спектр в исходном образце; *b* — после двухчасового прогрева; *в* — после последующего семичасового прогрева). Уже после двухчасового прогрева изменяется соотношение

интенсивности спектра в позициях 1 и 2. После девятичасового прогрева спектр очень напоминает таковой для ортоклаза. Наблюдается постепенное уширение линий в обеих позициях спектра, однако этот процесс идет быстрее в позиции спектра 2. Различия в соотношении интенсивностей линий 1 и 2 калиевых и натриевых полевых шпатов, по-видимому, можно использовать для оценки их «высокотемпературности». Иллюстрацией такой возможности служат данные табл. 7, полученные для природных полевых шпатов. Различия будут более точными для низких полевых шпатов.

В санидине не удалось зафиксировать спектр от Fe^{3+} из-за отсутствия этих ионов в имеющихся образцах или из-за уширения соответствующей линии до ненаблюдаемости.

Особо информативными являются исследования спектров ЭПР Fe^{3+} , связанных с двойникованием полевых шпатов. В спектрах ЭПР Fe^{3+} монокристаллов некоторых пертитов (например, обр. 301) наблюдаются лишь компоненты от альбита. Малая ширина линий свидетельствует об упорядоченном распределении Fe^{3+} . Из одинаковых интенсивностей компонент, соответствующих разным индивидам, следует, что двойникование в альбите уравновешено. В спектре ЭПР Fe^{3+} отсутствует компонента, характерная для ионов Fe^{3+} , локализованным в структуре микроклина.

В то же время в монокристалле пертита (обр. 406) спектр ЭПР Fe^{3+} представлен в основном компонентой микроклина. Малая ширина линий обусловлена упорядоченным распределением ионов Fe^{3+} в микроклине. Наблюдается двойникование, но неуравновешенность настолько велика, что можно считать, что сигнал ЭПР Fe^{3+} в основном дает один индивид микроклина. Сигналы от альбитовой составляющей очень слабые и по ширине узкие. Высокая упорядоченность альбита и микроклина в образце пертита свидетельствует, по-видимому, об одновременной кристаллизации обеих фаз.

Встречаются образцы, в спектрах ЭПР которых присутствуют примерно одинаковой интенсивности линии ионов железа, соответствующих микроклину и альбиту. Например, в пертите (обр. 402Б) наблюдаются альбитовая и микроклиновая компоненты, свидетельствующие об упорядоченном в них распределении ионов Fe^{3+} . Более упорядочен альбит. В микроклине двойникования нет, а в альбите наблюдается его незначительная неуравновешенность. В некоторых полевых шпатах спектр ЭПР от структурных ионов Fe^{3+} вообще не отмечается (обр. 422Е) или прослеживается широкая линия от неструктурного Fe^{3+} с уширенными компонентами структурного Fe^{3+} (обр. 424).

В адуляре (обр. 18374/15) спектр ЭПР представлен широкой линией неструктурного железа, а от структурного наблюдается лишь уширенная линия Fe^{3+} .

Методом ЭПР определялось относительное количество ионов Fe^{3+} , входящих в структуру плагиоклазов блоковых и пегматоидных структур из пегматитов мусковитовой и мусковит-редкометальной формаций Карелии и Кольского п-ова. Образцы для изучения подбирались с учетом наибольшего охвата типов пегматитов. Данные интенсивности линии структурного железа (табл. 8) свидетельствуют о наличии структурного Fe^{3+} во всех образцах плагиоклазов из

Таблица 8

Относительные интенсивности линий ЭПР Fe^{3+} плагиоклазов из месторождений пегматитов Карелии и Кольского п-ова

Формация пегматитов	Месторождение	Количество определений	Вариации интенсивности линий структурного Fe^{3+}	Среднее значение интенсивности линий структурного Fe^{3+}
Мусковитовая Мусковит-редкометальная	Лейвойва	18	0,00—0,03	0,005
	Слюдяной Бор	3	0,03—0,2	0,11
	Пиртима	3	0,04—0,15	0,10
	Муолайнеми	2	0,07—0,10	0,08
	Мельгозера	3	0,04—0,015	0,10

мусковит-редкометальных пегматитов, в то время как из 18 проанализированных образцов плагиоклазов мусковитовых пегматитов в 14 образцах Fe^{3+} вообще не зафиксировано, а в четырех интенсивность линии едва сравнима с минимальными значениями интенсивности для плагиоклазов мусковит-редкометальных пегматитов. Этот факт объясняется тем, что более крупный катион Fe^{3+} может изоморфно замещать более мелкий катион Al^{3+} в структуре минерала лишь в условиях снижения давления, что подтверждает справедливость вывода о меньшей глубинности формирования мусковит-редкометальных пегматитов относительно мусковитовых [31].

Следовательно, с помощью метода ЭПР Fe^{3+} в трехсантиметровом диапазоне в комплексе с другими методами при исследовании полевых шпатов можно решать следующие задачи: 1) вхождение ионов Fe^{3+} в структуру минерала; 2) распределение Fe^{3+} по структурным позициям в каждой фазе; 3) наличие двойникования и степень их уравниваемости; 4) распределение ионов Fe^{3+} по минералам полевого шпата.

Такая информация, на наш взгляд, может служить важной характеристикой конкретных особенностей геохимических процессов регионов.

Кроме иона Fe^{3+} в структуру полевых шпатов, в особенности плагиоклазов, может входить и Fe^{2+} . Общее количество железа в образце и отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} может значительно изменяться и зависит от условий образования кристалла [84]. Для разделения

двух- и трехвалентного железа и для определения структурных позиций Fe^{2+} можно с успехом использовать метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) (по крайней мере для образцов с высоким общим содержанием железа). Полевые шпаты методом ЯГР изучались сначала на лунных, а затем и на земных плагиоклазах [72].

В спектрах ЯГР наблюдаются два дублета, соответствующие двухвалентному железу, что обусловлено двумя различными структурными позициями. Одна из них — семикоординированная позиция — хорошо описывается замещениями иона Ca^{2+} ионом Fe^{2+} (M-позиция). Вторая имеет существенно меньшее координационное число и поэтому не может быть обычной M-позицией. В то же время параметры спектра для этой позиции не соответствуют тетраэдрической позиции для Fe^{2+} вместо Al^{3+} или Si^{4+} . Авторы [72] считают, что это не регулярная позиция, связанная с вакансиями, дефектами и дополнительными изоморфными замещениями в структуре. Не исключено, что из-за сложной и неоднородной структуры плагиоклазов зарегистрированный дублет представляет суперпозицию близких позиций с небольшими различиями параметров окружения. К сожалению, из-за малого времени релаксации спектры ЭПР Fe^{2+} в полевых шпатах наблюдать не удается.

В [33, 77, 93] указывалось на наличие в спектре ЭПР плагиоклазов шести линий СТС «центрального» перехода $\Delta m_S = \pm 1/2$ иона Mn^{2+} . Часто в спектрах ЭПР поликристаллических образцов щелочных полевых шпатов Украинского щита также наблюдаются шесть компонент, характерных иону Mn^{2+} (рис. 31).

Нами обнаружен в полевом шпате (близком по составу к олигоклазу) спектр ЭПР, состоящий из пяти групп по шесть линий, принадлежащих иону Mn^{2+} . Для лучшего разрешения линий ЭПР Mn^{2+} в монокристалле олигоклаза использовалась запись второй производной (рис. 32). Наблюдается угловая зависимость тонкой структуры. На «крутых» участках угловой зависимости линии резко уширяются, что обусловлено мозаичным строением полевого шпата. Линии перехода $\Delta m_S = 1/2$ испытывают незначительную анизотропию, вызванную анизотропией СТВ и g -тензора. Из представленных фрагментов спектра рис. 33 видно, что при некоторых ориентациях образца происходит не только изменение положения основных линий, но и интенсивности запрещенных переходов. Аналогичную анизотропию проявляет спектр Mn^{2+} в микроклине

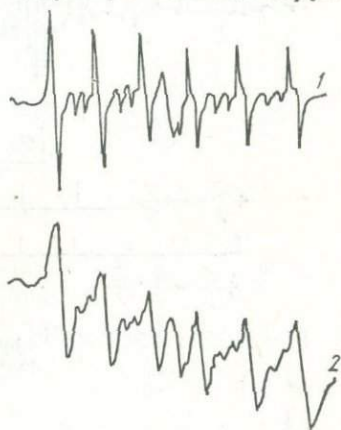


Рис. 31. Спектр ЭПР Mn^{2+} в порошках олигоклаза (1) и микроклина (2).

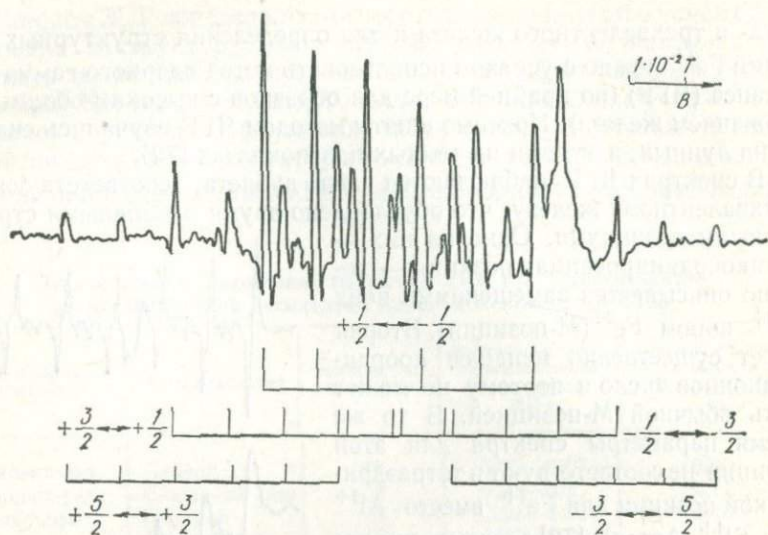


Рис. 32. Спектр ЭПР Mn^{2+} в кристалле олигоклаза. Ось b кристалла параллельна магнитному полю.

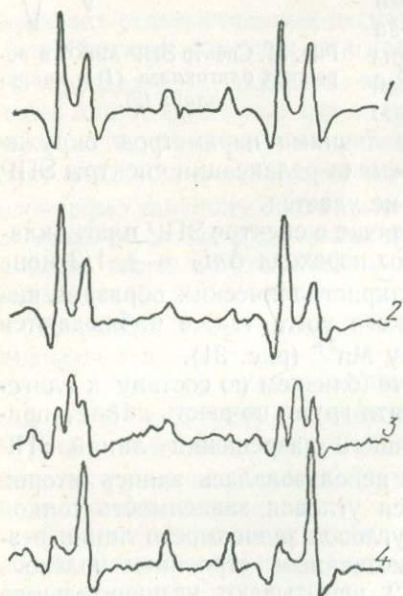


Рис. 33. Фрагменты спектров Mn^{2+} в порошке $CaCO_3$ (1) и в кристалле олигоклаза при вращении в плоскости 001, угол между направлением магнитного поля и осью b составляет $\pi/2$ (2), $\pi/4$ (3) и 0 (4).

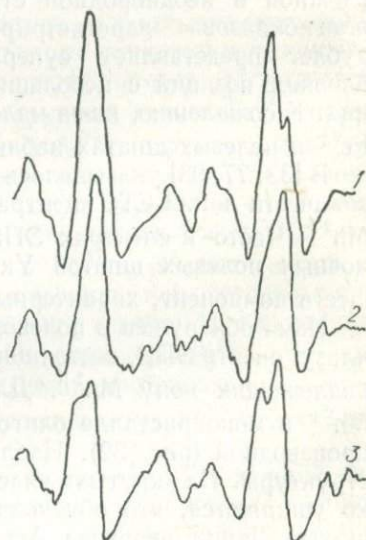


Рис. 34. Фрагменты спектров ЭПР Mn^{2+} кристалла микроклина. Ориентация кристалла та же, что и на рис. 33.

(рис. 34), хотя и не столь ярко выраженную из-за более широких линий.

Из-за трудности «выведения на крайности» нам не удалось определить константы кристаллического поля. Среднее значение констант $CTB-A = 9,4 \times 10^{-3} T$, $g = 2,005$. Mn^{2+} в олигоклазе может занимать положения Ca^{2+} . Из опыта изучения спектров ЭПР Fe^{3+} и ЯМР Al^{3+} в олигоклазе установлено, что узкие компоненты спектра обусловлены альбитовой компонентой, а структура промежуточного плагиоклаза дает вклад в широкие линии, поэтому можно полагать, что описанный спектр Mn^{2+} в олигоклазе принадлежит альбитовой составляющей. Можно утверждать, что ионы Mn^{2+} входят в структуру полевых шпатов, по-видимому, в местах щелочных ионов.

Из рис. 33, 34 видно, что в монокристаллах, кроме «подвижных» линий, есть и неподвижные усредненные, аналогичные тем, что наблюдаются в порошках. (На рис. 33, кривая 1, для сравнения приведен фрагмент спектра Mn^{2+} в порошке $CaCO_3$.) Этот усредненный спектр, по-видимому, принадлежит примесным марганецсодержащим минералам. Обычно спектры ЭПР Mn^{2+} в монокристаллах из пегматитов имеют малую интенсивность. В то же время во многих мономинеральных фракциях, выделенных из мелкозернистых пород, эти сигналы очень интенсивны. Обработка таких образцов соляной и азотной кислотами уменьшает сигнал [6].

Изложенные факты свидетельствуют о том, что сигналы ЭПР Mn^{2+} в полевых шпатах связаны с ионами как входящими в структурные позиции, так и принадлежащими неструктурной примеси.

Самым распространенным из электронно-дырочных центров в полевых шпатах является $Al-O^- - Al$. Спектр последнего состоит из 11 компонент. В литературе описано две модели его образования. Согласно [39], при «вхождении» Al^{3+} в позицию Si^{4+} возникший при этом избыток отрицательного заряда приводит к потере электрона ионом кислорода этого дефектного тетраэдра (O^{2-} с конфигурацией $2p^6$ переходит в O^- с конфигурацией $2p^5$). Образовавшаяся положительная «дырка» взаимодействует с двумя ионами алюминия (структурным и «примесным» [39]). В частности, в микроклине каждый «структурный» ион алюминия окружен четырьмя кремнекислородными тетраэдрами. При захвате последними «примесного» иона алюминия могут возникнуть четыре структурно-неэквивалентные $Al-O^- - Al$ -центры с участием одного из ионов кислорода $O_{A1}, O_{B1}, O_{C1}, O_{D1}$. На ионах кислорода O_{A2}, O_{C2} (m), O_{D2} центры в микроклине не образуются. Авторы [20] предполагают образование дырки на двух кислородах O_1 и O_2 (рис. 35). В такой модели

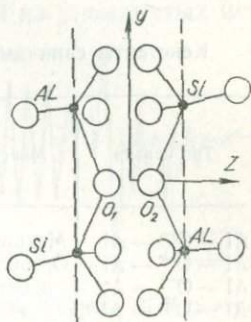


Рис. 35. Модель центра в ячейке альбита [20].

расстояние между этими ионами кислорода относительно мало, что позволяет предположить расположение уровней по аналогии с таковыми для молекулы кислорода. При облучении один электрон выбивается с разрыхляющей орбиты, образуя дырки, и центр становится парамагнитным. Вследствие решетчатого двойникования количество компонент в спектре ЭПР этих центров обычно удваивается.

Таблица 9
Константы спин-гамильтонова электронно-дырочных центров в полевых шпатах [39], [20] *

Тип центра	Минерал	g_x	g_y	g_z	$A_x,$ $\times 10^{-4}$ Г	$A_y,$ $\times 10^{-4}$ Г	$A_z,$ $\times 10^{-4}$ Г
Al — O ⁻ — Al	Микроклин	2,0555	2,0070	2,0043	4,5	9,2	9,2
Al — O ⁻ — Al	Ортоклаз	2,0799	2,0280	-2,0036	4,0	9,0	9,2
Al — O ⁻ — Al	Альбит	2,075	—	2,0044	—	—	8,6
Al — O ⁻ — Al *	»	2,06	2,01	2,003	15	17	17
Si — O ⁻ — Si	Амазонит	2,0599	—	2,0036	—	—	—
O ⁻ — Pb	»	2,0579	2,0247	1,9890	70,7	99,6	104,5
O ⁻ — Na	»	2,0165	2,0092	—	1,6	1,2	—
O ⁻ — Ag	Микроклин	2,0374	2,006	—	19,7	10,6	—
Pb ⁺	Амазонит	1,8369	1,565	1,390	84	164	588
Ti ³⁺	Микроклин	1,9000	1,9445	1,9981	—	—	—

Центры Al — O⁻ — Al наблюдаются во всех природных щелочных полевых шпатах и в некоторых плагиоклазах. При облучении они возникают в большинстве полевых шпатов [39]. Их параметры в различных полевых шпатах несколько отличны (табл. 9).

В [39] описаны другие парамагнитные центры, обнаруженные в полевых шпатах. Так, дырочный центр Si — O⁻ — Si установлен в некоторых слабоокрашенных амазонитах, а в интенсивно окрашенных амазонитах наблюдается дырочный центр O⁻ — Pb.

Дырочный центр O⁻ — Ag встречается в некоторых ортоклазах и микроклинах. Отличительная особенность этих полевых шпатов — отсутствие в них центров Al — O⁻ — Al.

Центр O⁻ — Na наблюдается лишь в отдельных образцах микроклина.

Для амазонита (и только для него) характерен электронный центр Pb⁺ (замещение K⁺ по схеме Pb²⁺ + e⁻ → Pb⁺). С этим центром связывают окраску амазонита [39]. Известно, что нагревание образца до температуры 720—770 К в течение 1,5—2 ч приводит к исчезновению окраски и сигнала ЭПР этого центра.

Электронный центр Ti³⁺ образуется при замещении Al³⁺ в тетраэдре по схеме Ti⁴⁺ + e⁻ → Ti³⁺. Спектры этого центра наблюдаются в ортоклазах различных месторождений. В табл. 9 сведены

параметры спектров ЭПР электронно-дырочных центров в полевых шпатах.

Таким образом, хотя полевые шпаты в идеальной кристаллохимической формуле не содержат парамагнитных ионов в небольших количествах, как следует и из данных ЭПР, они в них находятся.

Одним из наиболее распространенных радиационных парамагнитных центров в полевых шпатах является центр O^- , в спектре которого проявляется СТВ от двух ядер Al. Менее распространен дырочный центр $O^- (Si - O^- - Si)$. Первый из упомянутых центров характерен для большинства щелочных полевых шпатов.

При изучении полевых шпатов методом ЭПР выявлены и исследованы новые центры, в том числе дырочный O^- , электронный, имеющий сверхтонкую структуру лишь от одного ядра Al [8]. Характерной особенностью этих центров является то, что они, по нашим данным, не имеют структурно-неэквивалентных положений.

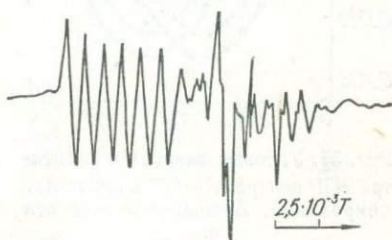


Рис. 36. Спектр ЭПР центра $Al-O^-$.

При исследовании полевых шпатов камерных пегматитов Волыни нами обнаружен и изучен дырочный парамагнитный центр $Al - O^-$. Изученные образцы представляют собой пертиты, содержащие согласно данным рентгеновского фазового анализа 70—50% микроклиновой, 30—50% альбитовой и до нескольких процентов анортитовой компонент.

Отметим, что в образцах, содержащих этот центр, сигналы $Al - O^- - Al$ менее интенсивны, чем от $Al - O^-$. Спектр ЭПР центра $Al - O^-$ при температуре образца 77 К состоит из шести компонент (ширина каждой компоненты $3 \cdot 10^{-4} T$) равной интенсивности ($S = 1/2, I = 5/2$) (рис. 36, слева). В правой части рисунка наблюдается суперпозиция сигналов от $Al - O^- - Al$ и E_1 -центра. При комнатной температуре сигнал ЭПР $Al - O^-$ не регистрируется. Исследования показывают, что центр устойчив до температуры 570 К. Прогрев образца при более высоких температурах приводит к исчезновению сигнала ЭПР, который можно восстановить рентгеновским или γ -излучением.

Спектр ЭПР $Al - O^-$ описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta B g S + S A I \quad (44)$$

(обозначения общеприняты).

Спектр ЭПР центра $Al - O^-$ зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. Угловые зависимости (рис. 37—39) сняты при вращении кристалла микроклина вокруг его трех взаимно перпендикулярных осей: a — ось 100; b — ось 010 и c^* (c^* — ось, перпендикулярная первым двум). Из угловых зависимостей по описанной выше методике определены главные значения тензора g и его на

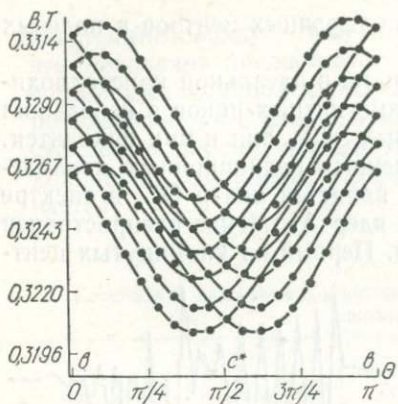


Рис. 37. Угловая зависимость спектра ЭПР центра $\text{Al}-\text{O}^-$ в кристалле микроклина. Вращение вокруг оси a .

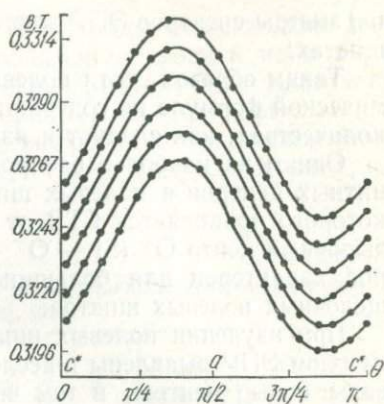


Рис. 38. Угловая зависимость спектра ЭПР центра $\text{Al}-\text{O}^-$ в кристалле микроклина. Вращение вокруг оси b .

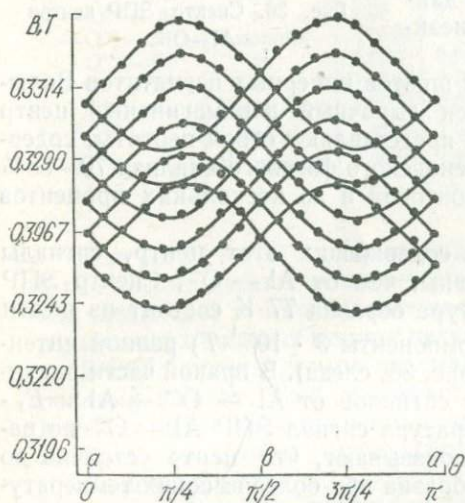


Рис. 39. Угловая зависимость спектра ЭПР центра $\text{Al}-\text{O}^-$ в кристалле микроклина. Вращение вокруг оси c^* .

правляющие косинусы по отношению к указанным трем ортогональным осям (табл. 10).

Отметим, что в спектрах ЭПР $\text{Al}-\text{O}^-$ наблюдается две группы линий. Их детальное исследование показало, что наличие двух групп линий ЭПР обусловлено решетчатым двойникованием. По данным ЭПР установлено, что в изученных образцах полевых шпатов из пегматитов Вольни широко наблюдается двойникование различной степени уравновешенности, но из-за недостатка экспериментального материала установить какие-либо закономерности не удалось.

В спектрах ЭПР $\text{Al}-\text{O}^-$ сверхтонкое взаимодействие от ядер Al проявляет слабую анизотропию. Среднее значение тензора СТВ

$$A = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) = (10 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ Г.}$$

В полевых шпатах, содержащих парамагнитные центры $\text{Al}-\text{O}^-$, обнаружен сигнал ЭПР, состоящий из двух групп по шесть относительно узких, уширяющихся к периферии линий (центрально-

ные линии имеют ширину около $0,5 \cdot 10^{-4} T$) одинаковой интегральной интенсивности. Как и в случае $Al - O^-$, наблюдаемые две группы линий обусловлены решетчатым двойникованием.

Вид спектра ЭПР обнаруженного центра в монокристалле и поликристалле различается (рис. 40, 41). Его спектр наблюдается

Таблица 10

Главные значения тензора g и направляющие косинусы

Тип центра	Главные значения тензора g с точностью 0,0001	Направляющие косинусы		
		a	b	c^*
$Al - O^-$	$g_x = 2,0225$	+0,64	$\pm 0,74$	-0,22
	$g_y = 1,9911$	$\mp 0,66$	+0,67	$\pm 0,34$
	$g_z = 2,0505$	+0,39	$\mp 0,07$	+0,92
E_1 -центр	$g_x = 2,0081$	+0,87	+0,25	-0,43
	$g_y = 2,0033$	$\pm 0,09$	+0,93	$\mp 0,36$
	$g_z = 2,0059$	+0,49	$\pm 0,28$	+0,82

Примечание. Два знака при направляющих косинусах соответствуют двум группам линий в спектре ЭПР.

как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота и описывается таким же спин-гамильтонианом, что и спектр ЭПР $Al - O^-$.

Из угловых зависимостей (рис. 42—44) определены главные значения g -тензора и направляющие косинусы (см. табл. 10). Ана-

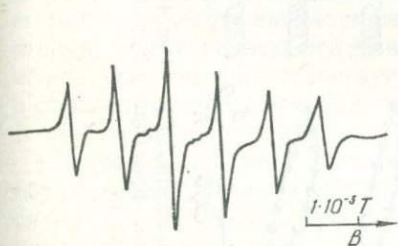


Рис. 40. Спектр ЭПР центра E_1 в кристалле полевого шпата.

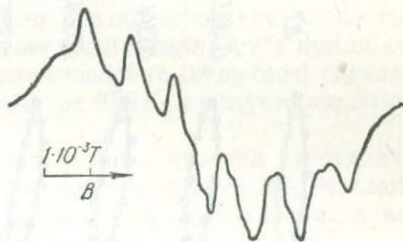


Рис. 41. Спектр ЭПР центра E_1 в порошке полевого шпата.

лиз спектров ЭПР парамагнитного центра показывает, что его тензор СТВ, как и центра $Al - O^-$, слабоанизотропный со средним значением $A = (10,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} T$.

Примерно равное значение констант СТВ для $Al - O^-$ и этого центра свидетельствует об одинаковой плотности неспаренного электрона на ядре Al . Детальный анализ полученных результатов позволил предположить, что в первом случае (центр $Al - O^-$)

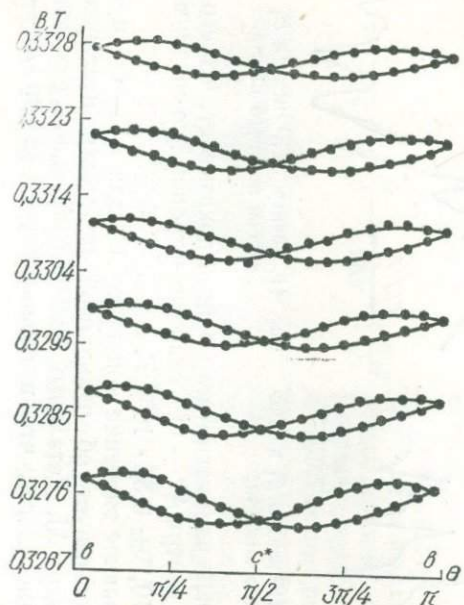


Рис. 42. Угловая зависимость спектра ЭПР E_1 -центра в полевоом шпате. Вращение кристалла вокруг оси a .

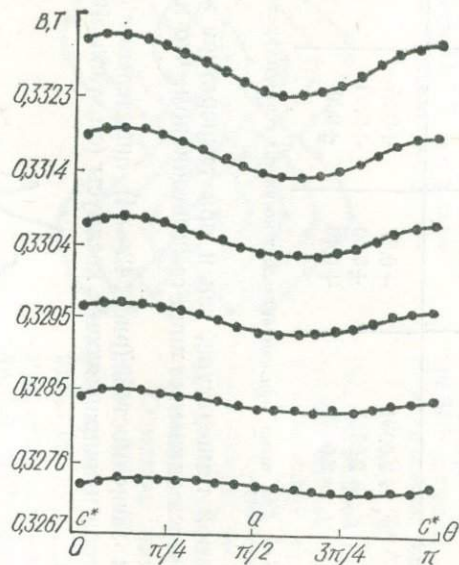


Рис. 43. Угловая зависимость спектра ЭПР E_1 -центра в полевоом шпате. Вращение кристалла вокруг оси b .

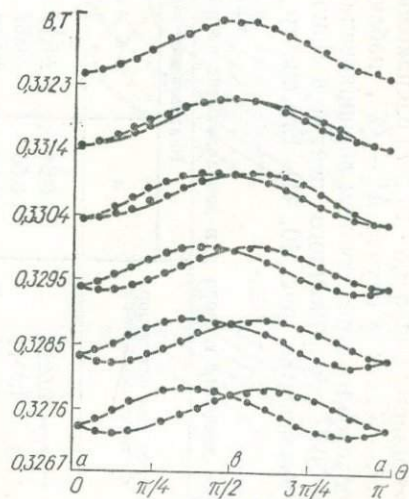


Рис. 44. Угловая зависимость спектра ЭПР E_1 -центра в полевоом шпате. Вращение кристалла вокруг оси c^* .

дырка локализована на ионе кислорода алюмокислородного тетраэдра, а во втором электрон захвачен кислородной вакансией. Малые значения СТВ определяются тем, что электрон, захваченный кислородной вакансией, смещается в направлении кремнекислородного тетраэдра, образуя 25-электронный радикал SiO_3^{3-} . По аналогии с кварцем этот центр назван нами E_1 -центром. Здесь следовало бы ожидать большое значение констант СТВ от ядер Si^{29} . К сожалению, из-за относительно слабой интенсивности основного сигнала зафиксировать СТС от ядра Si^{29} не представляется возможным. Известно, что в парамагнитном центре $\text{Al} - \text{O}^-$ дырка локализована на π -связи. Из равенства значений СТС центров $\text{Al} - \text{O}^-$ и E_1 можно сделать заключение о примерно одинаковом расстоянии дырка—электрон—ядро Al .

Согласно теории, СТС четырехатомных 25-электронных радикалов [51] должна быть изотропной с малым вкладом анизотропии, а $g \geq g_e$, что мы и наблюдаем. E_1 -центр устойчив до температуры 420 К. Прогрев образца в интервале температур 420—650 К приводит к исчезновению сигнала с последующим восстановлением при γ -или рентгеновском облучении. При прогреве выше температуры 650 К сигнал необратимо уменьшается (при обычных дозах облучения). При изучении процесса отжига и последующего восстановления E_1 -центра (рис. 45) в каждой точке значений температуры образца прогревались в течение 20 мин с последующим γ -облучением дозой $4 \cdot 10^5$ кДж/г. Видно, что интенсивность сигнала с возрастанием температуры уменьшается медленно. Это позволяет предположить, что часть отожженных центров все же восстанавливается при облучении. Об этом свидетельствует восстановление (неполное) сигнала в образце, отожженном при температуре 870 К, γ -облученном дозой $1 \cdot 10^6$ кДж/г.

На основании этого можно предположить, что при нагревании образца выше температуры 650 К вакансии кислорода «залечиваются», а при облучении большими дозами — возникают новые вакансии.

Уширение удаленных от центра спектра компонент можно было бы объяснить заторможенным вращением радикала SiO_3^{3-} . Однако вид спектра не изменяется при понижении температуры образца до 77 К, т. е. нет признаков вымораживания вращательного движения. Вероятно, на ширину узких линий мозаичная дефектность полевого шпата сказывается сильнее, поскольку в выражении, описывающем угловую зависимость спектра, имеется коэффициент, пропорциональный квадрату квантовому числу.

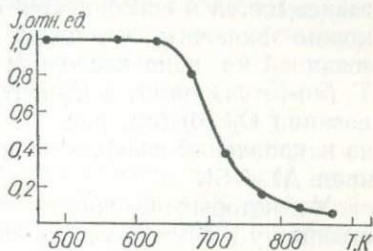


Рис. 45. Температурная зависимость интенсивности линии ЭПР E_1 -центра.

Кроме основных двух групп линий нами наблюдались еще две одиночные линии значительно меньшей интенсивности с такими же величинами главных значений тензора g , но несколько иными направлениями осей. (На рис. 40 левая центральная линия увеличена именно за счет наложения с такой линией). По-видимому, это сигналы от электронов, захваченных кислородными вакансиями, связывавшими два кремнекислородных тетраэдра. Из анализа угловых зависимостей и особенностей структуры калиевого полевого шпата можно заключить, что центр $Al - O^-$ обусловлен дыркой, локализованной на ионе кислорода в позиции $O_A(1)$ между $T_1(0)$ и $T_1(m)$ -тетраэдрами, а E_1 -центр является кислородной вакансией в позиции $O_B(0)$ (см. рис. 2), захватившей электрон. Причем одно из направлений главных значений g -тензора совпадает с направлением $Al - Si$.

У некоторых щелочных полевых шпатов, не подвергнутых искусственному облучению, наблюдаются спектры центров $Al - O^-$. После рентгеновского или γ -облучения сигналы ЭПР увеличиваются в тех образцах, где они были, и возникают практически во всех микроклин-пертитах Вольни, однако концентрация их различна. Этот центр характерен лишь для камерных пегматитов Вольни и пока не обнаружен в полевых шпатах других районов Украинского щита, как исходных, так и облученных искусственно.

В отличие от $Al - O^- E_1$ -центр распространен достаточно широко. Он наблюдается в некоторых полевых шпатах северо-западной и центральной частей Украинского щита.

Азотсодержащие парамагнитные центры. Многие вопросы геохимии азота до сих пор не ясны. Поэтому обнаружение и изучение новых форм существования азота в природе представляют большой интерес, так как конкретизируют представления о тех или иных геохимических процессах. А. Ферсман [47] отмечал, что до сих пор нет не только геохимии азота как законченной картины его миграции, но нет даже фактического материала для суждений о ней. Он отмечал также, что об азоте в твердой земной коре практически нет информации, особенно о его роли в глубинных процессах Земли. Сведения об азоте сводятся к информации о миграции его в гипергенном цикле реакций с участием азота воздуха, где встречаемся с аммиачными, азотнокислыми и азотистыми соединениями по преимуществу щелочных металлов.

В атмосфере азот, находясь в молекулярном (N_2) состоянии, весьма инертен и методом «грубой силы» с большим трудом поддается связыванию. Кроме того, известны весьма «мягкие» пути биохимического связывания азота.

В магматических породах одной из вероятных форм существования азота является NH_4^+ , который может в процессе кристаллизации изоморфно замещать в структуре силикатов однозарядные ионы подходящих размеров.

Возможность изоморфных замещений ионов щелочных металлов аммиаком в алюмосиликатах отмечали еще В. Вернадский, А. П. Ви-

ноградов и др. [13, 15, 41]. Вообще кроме вхождения в структуру минерала азот и его соединения могут сорбироваться на поверхности зерен и входить в состав газовых включений.

По содержанию азотных форм в полевых шпатах камерных пегматитов Вольни данных нет. Но есть сведения о распространенности азота, полученные по результатам исследования газового и солевого состава растворов включений [19, 26, 28]. Установлено, что в графической зоне и примыкающих гранитах с приближением к пегматиту, начиная с 8—10 м от контакта, в гранитах постепенно увеличивается содержание углекислоты (от 3—8 до 70—80%) и уменьшается количество азота вместе с редкими газами (от 75—80 до 13—20%) и водорода (от 17—22 до 2—4%). В графической зоне содержание углекислоты (в газовой зоне) составляет 17—80 и азота 75—20%. Обнаружено, что свежие разновидности полевого шпата пегматоидной и блоковой зон содержат около 20—25% углекислоты и несколько повышенное количество азота (60—70%). При замещении микроклина кварц-флюоритовым и кварц-топаз-слюдистым комплексами содержание углекислоты увеличивается до 40—80%, а количество азота уменьшается до 35—40%.

Эти материалы свидетельствуют лишь о наличии газообразного азота во включениях минералов (в том числе и полевого шпате) камерных пегматитов и вмещающих гранитов. Но как показывают многочисленные данные, наличие тех или других газовых компонент в минерале не доказывает вхождение их атомов в структуру последнего. Для этого необходимы специальные условия.

При изучении этого вопроса раскрываются некоторые новые возможности метода ЭПР. Так, можно фиксировать катион-радикалы NH_3^+ , NO_2 , N^{2-} и др., а по параметрам спектров ЭПР можно судить о месте локализации и характере их взаимодействия с ближайшим окружением.

При систематическом изучении полевых шпатов Украинского щита методом ЭПР нами обнаружены и детально исследованы два азотсодержащих парамагнитных центра NH_3^+ и N^{2-} .

NH_3^+ в щелочных полевых шпатах. Спектры ЭПР-радикала NH_3^+ ранее были изучены в искусственных кристаллах перхлората аммония NH_4ClO_4 и подробно описаны в [61, 74]. Указанные парамагнитные центры возникли при рентгеновском облучении образцов перхлората аммония. Спектры ЭПР образцов при температуре 298 К почти изотропны, а при температуре 370 К ион-радикал NH_3^+ находится в состоянии свободного вращения.

Нами детально изучены спектры ЭПР катион-радикала NH_3^+ , обнаруженного в щелочных полевых шпатах [4, 5, 9]. При комнатной температуре образца спектр ЭПР исследуемого радикала от монокристалла щелочного полевого шпата состоит из трех квартетов линий (рис. 46). Каждый квартет соответствует различным проекциям спина ядра азота (1,0—1 для N^{14}) на направление магнитного поля. Возникновение квартета линий обусловлено взаимодействием

спина электрона с тремя эквивалентными протонами. Ширина отдельной компоненты спектра примерно $1,5 \cdot 10^{-4}$ Т. Спектр описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta B g S + S A_N I_N + \sum_{i=1}^3 S A_{H_i} I_{H_i}, \quad (45)$$

где A_N и A_H — тензоры СТВ неспаренного электрона с ядром азота и протона соответственно. Остальные обозначения описаны выше. Суммирование в (45) проводится по трем эквивалентным протонам, расположенным в вершинах правильного треугольника. В этом

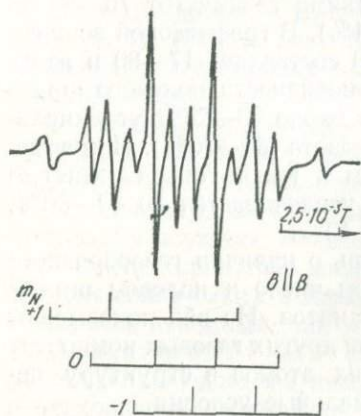


Рис. 46. Спектр ЭПР NH_3^+ в полевого шпата при температуре 298 К.

случае соотношение интенсивностей линий в квартетах должно быть равно 1 : 3 : 3 : 1. Указанное соотношение довольно хорошо выполняется для боковых квартетов и несколько хуже — для центрального.

Линии центрального квартета по сравнению с боковыми уже. Уширение боковых квартетов, по-видимому, можно объяснить мозаичным разупорядочением полевых шпатов, которое больше сказывается на боковых квартетах в анизотропном спектре ЭПР.

Спектры ЭПР NH_3^+ снимались при вращении кристалла щелочного полевого шпата вокруг трех взаимно перпендикулярных осей по методике, описанной выше. На основании анализа полученных

угловых зависимостей спектра ЭПР определены главные значения тензоров A_N и A_H (табл. 11). В табл. 11 приведены также направляющие косинусы, характеризующие ориентацию главных осей тензоров A_N и A_H по отношению к трем ортогональным осям кристалла: a — ось 100, b — ось 010, c^* — ось, перпендикулярная к первым двум (ориентация осей A_N и A_H совпадает).

В соответствии с общепринятой теорией СТВ π -электронных радикалов главные значения тензоров СТВ с протонами отрицательны [29]. Для изотропных констант СТВ, равных

$$a = \frac{1}{3} (A + B + c),$$

получено $1,92 \cdot 10^{-3}$ Т для СТВ с ядром азота и $2,47 \cdot 10^{-3}$ Т для СТВ с протонами. g -Тензор проявляет слабую анизотропию со средним значением $g = 2,003 \pm 0,0005$. Наблюдаемые угловые зависимости (рис. 47—49) спектра ЭПР показывают, что радикал NH_3^+ строго ориентирован в кристалле полевого шпата. Кроме того, размеры ионного радиуса и его валентность, а также существование

в природе минерала баддингтонита $\text{NH}_4 [\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [65] позволяют сделать вывод, что NH_3^+ замещает ион калия в полевом шпате. Как видно из табл. 11, уже при комнатной температуре спектр катион-радикала NH_3^+ существенно анизотропен.

Исследования, проведенные на моно- и поликристаллических образцах в интервале температур 300—420 К, показали, что при нагревании образца анизотропия СТВ как с протонами, так и с ядром азота уменьшается, однако даже при температуре 420 К тензор с азотом остается анизотропным.

Таблица 11

Главные значения А-тензоров радикала NH_3^+ и их направляющие косинусы

Константа	Азот, 10^{-3} Г	Протон, 10^{-3} Г	Направляющие косинусы		
			a	b	c*
A_x	4,20	-2,80	-0,83	0,40	0,38
A_y	1,13	-2,35	0,07	-0,56	0,78
A_z	0,59	-2,25	0,55	0,69	0,47

Катион-радикал NH_3^+ стабилен до температуры 470 К. При более высоких температурах исчезает сигнал ЭПР. Однако его можно восстановить облучением образца рентгеновскими или γ -лучами.

Представленная на рис. 50 зависимость количества центров от температуры построена по амплитудным значениям сигнала ЭПР центрального квартета, который наблюдается и в порошкообразных образцах (рис. 51). Образец нагревался в каждой точке значений температуры в течение 20 мин, после чего он охлаждался и производилась запись сигнала ЭПР. Установлено, что ход кривой не зависит от концентрации центров. Концентрация центров создавалась облучением образцов различными дозами рентгеновских лучей.

Для выяснения механизма уширения линий спектра ЭПР радикала NH_3^+ изучены зависимости интенсивности сигнала от мощности сверхвысокочастотного поля (СВЧ) в резонаторе при комнатной температуре.

Характерная кривая насыщения ЭПР-поглощения радикала NH_3^+ приведена на рис. 52. Экспериментально установлено, что все 12 линий спектра зависят от величины мощности согласно рис. 52.

Параметр, характеризующий насыщение $\sqrt{T_1 T_2}$, равен 10^{-6} с, где T_1 — время спин-решеточной, а T_2 — время спин-спиновой релаксации. Анизотропия параметра $\sqrt{T_1 T_2}$ отсутствует. Это указывает на то, что в радикале NH_3^+ релаксация определяется изотропным взаимодействием. Независимость параметра $\sqrt{T_1 T_2}$ от концентрации парамагнитных центров дает возможность предположить, что $T_1 \approx T_2$. Тогда $T_1 \approx 10^{-6}$ с. Из характера кривой насыщения следует, что уширение линий ЭПР обусловлено промежуточным

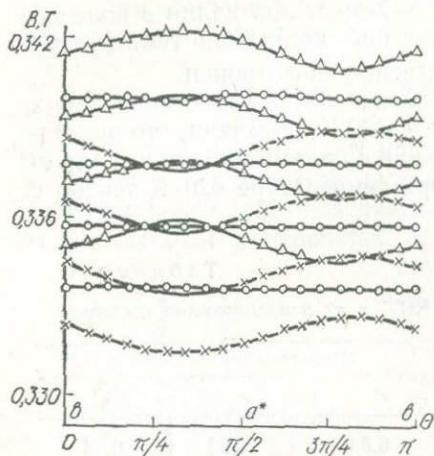


Рис. 47. Угловые зависимости спектра ЭПР центра NH_3^+ в полевом шпате. Вращение кристалла вокруг оси a .

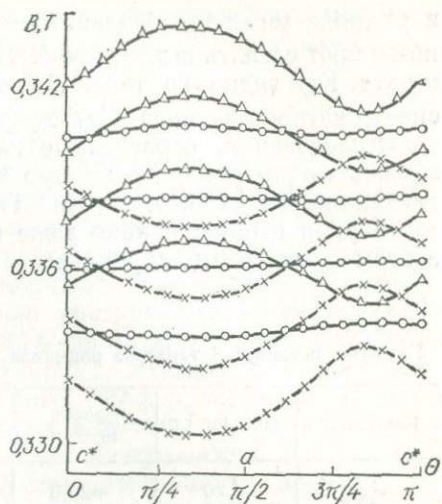


Рис. 48. Угловые зависимости спектра ЭПР центра NH_3^+ в полевом шпате. Вращение кристалла вокруг оси b .

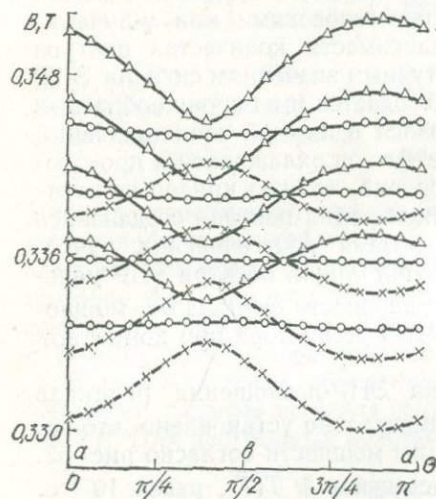


Рис. 49. Угловые зависимости спектра ЭПР центра NH_3^+ в полевом шпате. Вращение кристалла вокруг оси c^* .

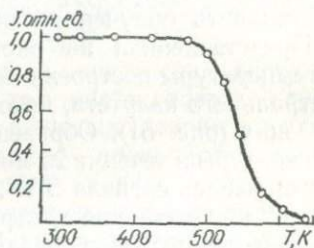
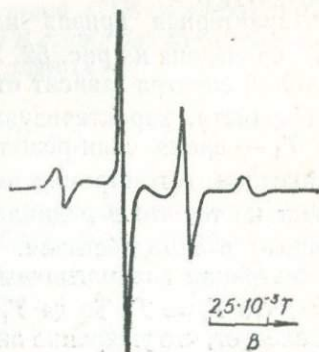


Рис. 50. Зависимость относительной концентрации NH_3^+ от температуры прогрева образца.

Рис. 51. Вид спектра ЭПР NH_3^+ в порошках полевых шпатов.



(однородным и неоднородным) уширяющим механизмом, однако вклад неоднородно уширяющего механизма доминирует. Это вытекает из незначительного увеличения ширины линий ЭПР с ростом напряженности СВЧ-поля [22]. При максимальной мощности СВЧ-поля линии уширяются на 20—30%.

Наиболее вероятной формой соединения азота, входящего в структуру алюмосиликатов вместо щелочных ионов, является катионная форма NH_4^+ . В природе есть полевые шпаты, в которых сигнал ЭПР NH_3^+ наблюдается без предварительного облучения.

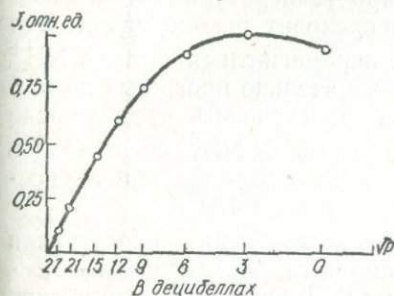


Рис. 52. Кривая насыщения сигнала ЭПР NH_3^+ в полевом шпате.

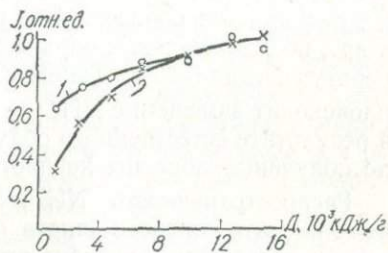
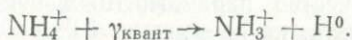


Рис. 53. Зависимость от дозы облучения концентрации NH_3^+ (1) и H^0 (2) в полевом шпате при температуре 77 К.

Однако при рентгеновском или γ -облучении увеличивается количество этих центров. Особенно эффективным оказалось γ -излучение, которое приводит к увеличению сигнала более чем на порядок. Таким образом, в полевых шпатах происходит изоморфное замещение иона K^+ на NH_4^+ , а под воздействием облучения — отрыв водорода по схеме



При нагревании образца до температуры 470 К происходит обратный процесс. Подтверждением этого может служить появление в спектре ЭПР после облучения образца линий атомарного водорода. В этом плане был проведен следующий опыт. Образец полевого шпата подвергался термической обработке при температуре 970 К, затем облучался различными дозами при температуре жидкого азота. При этих температурах в спектре ЭПР действительно наблюдаются линии от атомарного водорода. Поскольку сигналы от NH_3^+ при температуре 77 К сильно насыщаются, поведение их интенсивности от дозы облучения, изучалось при комнатной температуре. Из хода кривых (рис. 53) видно, что при дозах, превышающих $1 \cdot 10^4$ кДж/г, величина сигнала NH_3^+ мало изменяется. В то же время кривая для H^0 продолжает немного расти (разница была бы еще более заметной, если бы кривые были пронормированы на минимум).

Особенно заметна разница в скорости роста кривых при относительно малых дозах облучения. Однако различный ход этих кривых

не опровергает предположения о модели образования NH_3^+ из NH_4^+ . Различное количество центров NH_3^+ и H^0 в начале облучения можно объяснить отрывом атомарного водорода не только от NH_4^+ , но и от других водородсодержащих комплексов. Дополнительным «поставщиком» атомарного водорода может служить, например, вода, которая содержится в полевых шпатах в количествах, достаточных для наблюдения ее методом ПМР вплоть до температуры 1170 К [35]. Кроме того, происходит повторный отрыв атомов водорода от NH_3^+ , которые стабилизируются при температуре жидкого азота, а при комнатной температуре происходит рекомбинация. Это подтверждается образованием новых парамагнитных центров NH^+ и др., после облучения образцов предварительно прогретых до температур свыше 1180 К. Таким образом, можно считать, что в природе происходит замещение $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$, а радикалы NH_3^+ образовались в результате естественного облучения этих минералов. Причем после облучения образцы не прогревались свыше 470 К.

Распространенность NH_3^+ . Условия нахождения и образования аммониевого полевого шпата баддингтонита $\text{NH}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ достаточно подробно описаны в [65]. Он встречается вблизи воды в действующей системе горячих источников как гидротермальный заместитель в четвертичных андезитовых лавах и более древних породах. Он почти полностью замещает в этих породах пироксеновый андезит и частично альбитовый плагиоклаз. Калиевый полевой шпат сохраняется и, по мнению авторов [65], может также замещаться баддингтонитом. Последний отсутствует в кислой среде. Он имеет низкую температуру образования [65].

Изученные нами полевые шпаты из Украинского щита содержат незначительное количество аммиака (аммония), замещающего калий. Максимальное количество парамагнитных центров, с которыми пришлось нам работать, не превышало 10^{17} сп/см³.

Впервые сигналы ЭПР от NH_3^+ обнаружены и детально изучены в микроклин-пертитах, отобранных из пегматитов, генетически связанных с гранитами Кировоградско-житомирского комплекса. Это жильные, полниодифференцированные и незамещенные пегматиты, залегающие среди биотит-плагиоклазовых гнейсов, по рекам Случи и Тетерев. Пегматиты содержат мусковит в виде «солнц» и крупнопластинчатых агрегатов. Менее развит в них крупнопластинчатый биотит. Характерными минералами пегматитов являются также апатит, гранат, реже турмалин. Согласно классификации [18], описываемые пегматиты относятся к формации больших глубин (слюдоносные). Вмещающие биотит-плагиоклазовые гнейсы р. Случи содержат $\text{N} \div \text{NH}_3^+$ 40—50 г/т [41]. Полевые шпаты, содержащие структурный NH_3^+ , отобраны из блоковой и пегматоидной зон пегматитов, где они находились в ассоциации с серым кварцем и пластинчатым мусковитом. Калиевый полевой шпат представлен решетчатым микроклином с редкими ленточными пертитовыми

вростками альбита. Методом пламенной фотометрии в нем установлено 12,84% K_2O и 2,72% Na_2O .

Дальнейшее изучение показало, что NH_3^+ входит в структуру полевых шпатов и других пород. Аммиак встречается в микроклинах (мономинеральные фракции) из пегматитов, микроклинитов, альбититов, сиенитов и метасоматитов Эмельчино-Житомирской полосы и Брусилловской зоны, сиенитов, альбититов, пегматитов и гранитов Кировоградской области.

В полевых шпатах камерных пегматитов Волыни сигнал ЭПР NH_3^+ появляется в основном после облучения рентгеновскими или γ -лучами. В основном полевые шпаты, богатые NH_3^+ , принадлежат породам северо-западной части Украинского щита. Кроме полевых шпатов Украинского щита сигналы ЭПР от NH_3^+ наблюдаются в адулярах кварц-адуляровой породы Закарпатья, Казахстана, в микроклинах слюдonoсных пегматитов Мамского месторождения и в некоторых микроклинах из осадочных пород Днепровско-Донецкой впадины (нефтеносные скважины глубиной до 5000 м).

Характерной особенностью изученных полевых шпатов, в которых имеется NH_3^+ , является то, что в них не наблюдается значительных количеств ионов Fe^{3+} , локализованных в структурных положениях. Это, по-видимому, указывает на общность сред образования баддингтонита и полевых шпатов, содержащих NH_3^+ , т. е. они, как и баддингтонит, отсутствуют в кислой среде.

Для выяснения возможности замещения щелочных ионов аммиачными в искусственных условиях совместно с отделом экспериментальной минералогии ИГФМ АН УССР проведен эксперимент этого замещения по методике [54]. Для эксперимента были отобраны образцы микроклин-пертита (без NH_3^+), альбита и олигоклаза. Эти образцы выдерживались в течение 5 суток при температуре 820 К и давлении $1 \cdot 10^8$ Па в 18% растворе NH_4Cl . После этого образцы подвергались γ -облучению с последующей записью их спектров ЭПР. Оказалось, что сигнал ЭПР от NH_3^+ наблюдался лишь в микроклин-пертите. Согласно [54], происходит 100%-ное замещение K^+ и Na^+ на NH_3^+ . В нашем эксперименте наблюдалось лишь частичное замещение. По-видимому, такое несоответствие вызвано тем, что эксперимент проводился в автоклавах из нержавеющей стали с медными уплотнительными прокладками. Поэтому взаимодействие раствора с автоклавом и прокладками привело к понижению концентрации раствора, что отрицательно сказывалось на замещении. Однако, поскольку условия для микроклин-пертитов, альбитов и олигоклазов были примерно одинаковыми, можно полагать, что NH_3^+ предпочтительнее замещает K^+ , чем Na^+ . Последнее объясняется близостью ионных радиусов K^+ и NH_4^+ . Этим же можно объяснить и отсутствие сигналов ЭПР NH_3^+ в натриевых полевых шпатах.

Изоморфное вхождение катион-радикала NH_3^+ в щелочные полевые шпаты Коростенского плутона. Для выяснения количественного замещения радикалом NH_3^+ ионов K^+ и Na^+ в щелочных полевых шпатах в зависимости от соотношения микроклиновой и альбитовой компонент, а также от степени постмагматического преобразования магматического материала эти минералы изучались из различных пегматитовых тел и вмещающих их гранитов [9]. Исследования проведены на поликристаллических образцах.

По химико-структурным особенностям среди изучавшихся полевых шпатов выделяются [32] максимальные микроклин-пертиты (внутренние зоны полнодифференцированных пегматитов и граниты у контакта с пегматитовыми телами), промежуточные ортоклазы (граниты, удаленные от пегматитов) и низкий альбит (зоны альбитизации в пегматитах и измененных гранитах под пегматитовыми телами). Промежуточные ортоклазы представляют собой различной зернистости пертиты от нерешетчатых до решетчатых.

Анализ распределения содержания NH_3^+ показал, что количество аммиака неодинаково в полевых шпатах, различающихся составом и условиями нахождения. Связь с составом определяется в основном стерическим эффектом: близость размеров ионов в паре K^+ и NH_3^+ , различие Na^+ и NH_3^+ способствуют изоморфному вхождению последнего в структуру калиевого полевого шпата и объясняют отсутствие замещения в альбите. По этой причине увеличение альбитовой составляющей (независимо от природы — изоморфная примесь, пертитовый росток или метасоматическое выделение) сопровождается уменьшением количества NH_3^+ вплоть до полного исчезновения в нацело альбитизированных микроклинах в зоне выщелачивания (рис. 54).

В полевых шпатах гранитов, удаленных от пегматитов, сигнал ЭПР NH_3^+ не зафиксирован. Он появляется в образцах из пегматитоносных гранитов, которые находятся относительно недалеко от пегматитовых тел и, вероятно, испытали их влияние. Содержание NH_3^+ в полевых шпатах гранитов широко изменяется (0,0—1,0 отн. е). В значительной мере процент замещения зависит от степени альбитизации калиевого шпата и обогащения гранита темноцветными (главным образом лепидомеланом) минералами. Замечено, что среди гранитов метасоматически измененные разновидности под пегматитовыми телами отличаются полевыми шпатами, содержащими наиболее контрастные изменения интенсивности сигнала ЭПР NH_3^+ . Можно полагать, что в них баланс распределения NH_3^+ определяется соотношением количеств двух основных концентратов аммиака — лепидомелана и калиевого полевого шпата. Изучение закономерности изменения количества NH_3^+ в полевых шпатах из вертикального разреза пегматитовых тел определялось по средним значениям интенсивности сигнала ЭПР NH_3^+ (см. рис. 54).

Анализ рис. 54 показывает, что содержание и характер распре-

деления аммиака неодинаковы в пегматитовых телах, отличающихся степенью и характером дифференциации, продуктивности и минерализации. В полидифференцированных продуктивных (с точки зрения технического кварца) пегматитовых телах (см. рис. 54, объект 423) установлено наиболее низкое и примерно одинаковое содержание NH_3^+ в калиево-натриевых полевых шпатах, образовавшихся в магматический этап становления пегматитов. Такие же средние содержания, но с некото-

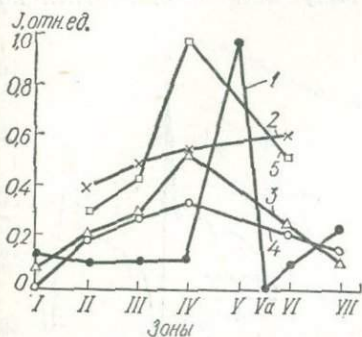


Рис. 54. Распределение интенсивности сигнала ЭПР NH_3^+ в полевых шпатах из различных зон камерных пегматитов Волыни:

1 — полидифференцированный продуктивный пегматит (объект 423). 2, 3 — неполнодифференцированный непродуктивный пегматит (скв. 6771, 7290). 4 — небольшой полидифференцированный низкопродуктивный пегматит (объект 426). 5 — топазоносный пегматит (объект 429). I — гранит у верхнего контакта с пегматитом; II — периферическая графическая зона над занорышем; III — пегматоидная зона; IV — полевошпатовая зона; V — зона выщелачивания; VI — нижняя часть пегматита; VII — гранит под пегматитом.

микроклинах из зоны выщелачивания и занорышевой области (см. рис. 54, объект 423, зона V) и практически нулевые количества в псевдоморфозах альбита по микроклин-пертигу в зоне выщелачивания (рис. 54, объект 423, зона V_a). Образование в полидифференцированных пертигах контрастных по содержанию NH_3^+ полевых шпатов происходило в послееверсионный период (после α -, β -перехода кварца) их формирования из растворов, обогащенных аммиаком и его производными. Природа этого обогащения точно неизвестна.

Можно предположить следующие причины обогащения: оно связано а) с наложенными процессами (перекристаллизацией и метасоматическим замещением калийсодержащих минералов), в ходе которых аммиак выносился из структуры (в процессе перекристаллизации реализовывалось стремление к минимуму энергии путем уменьшения концентрации примесных дефектов или в результате замены калия более малыми ионами-метасоматоз) и попал в растворы;

б) с выщелачиванием аммиака из пегматитовых тел в результате перекристаллизации пегматитов. Такие же средние содержания, но с некото-

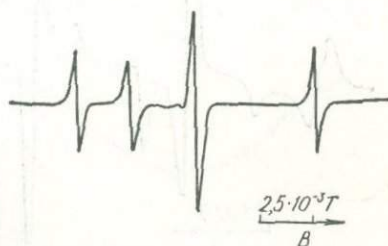


Рис. 55. Вид спектра ЭПР N^{2-} и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в монокристалле полевого шпата при температуре 77 К.

рой дисперсией, свойственны микроклин-пертигам из пегматоидной полевошпатовой зоны, которые, по нашему мнению, образовались в результате перекристаллизации магматического материала. На фоне этих относительно равных содержаний резко выделяются повышенные концентрации NH_3^+ в

б) с понижением температуры аммиак накапливался в растворах.

При переходе от продуктивного полнодифференцированного пегматита к подобному телу (объект 426), но меньшего размера и слабой продуктивности, наблюдается четкая тенденция увеличения аммиака в зонах II, III, IV и VI (см. рис. 54). В зоне V этого пегматита микроклин не обнаружен. Подобная закономерность, но с более интенсивным обогащением NH_3^+ микроклин-пертита по-

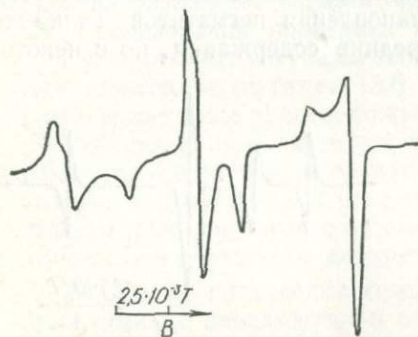


Рис. 56. Вид спектра ЭПР N^{2-} в порошке полевого шпата при температуре 77 К.

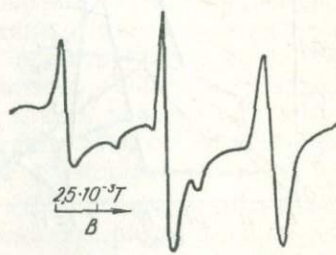


Рис. 57. Вид спектра ЭПР N^{2-} в поликристаллическом образце полевого шпата при комнатной температуре.

левошпатовой зоны IV и с более высоким содержанием NH_3^+ характерна для неполнодифференцированных непродуктивных пегматитов (см. рис. 54 скв. 6771, скв. 7290). Высокие содержания NH_3^+ свойственны также микроклин-пертитам из пегматита, содержащего большое количество топаза (см. рис. 54, объект 429, так называемый топазоносный пегматит).

Парамагнитный центр N^{2-} . Во многих полевых шпатах, содержащих катион-радикал NH_3^+ , нами обнаружен триплетный сигнал ЭПР парамагнитного центра со спином $S = 1/2$, взаимодействующего с ядром азота ($I = 1$). Сигнал ЭПР этого центра наблюдается уже при комнатной температуре. При температуре 77 К вид спектра в монокристалльном образце существенно не изменяется (рис. 55). Виды спектра N^{2-} порошкообразных образцов, записанных при температуре жидкого азота и комнатной температуре, различаются (рис. 56, 57).

Спектр ЭПР центра N^{2-} описан спин-гамильтонианом (44).

Из угловых зависимостей спектра ЭПР N^{2-} , снятых в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 58—60), определялись главные значения тензоров g и A , а также их направляющие косинусы по отношению к осям a , b , c^* (табл. 12). Направляющие косинусы определены к тем же осям исследуемого кристалла, что и для NH_3^+ .

Из табл. 12 видно, что тензоры, относящиеся к образцу, при температуре 300 К, аксиально-симметричны, а для образца при тем-

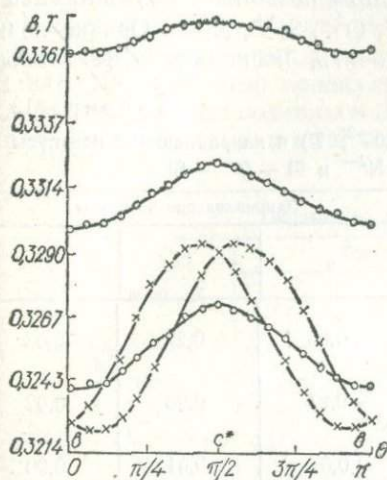


Рис. 58. Угловые зависимости спектров ЭПР центров N^{2-} и $Si-O-Si$ при вращении кристалла вокруг оси a .

пературе 77 К они становятся существенно трехосными. Изменение симметрии тензоров от аксиальной к трехосной, по-видимому, объясняется заторможенным движением центра N^{2-} при комнатной температуре, а неизменность значений тензоров g и A вдоль оси, близкой к аксиальной, указывает на то, что такое движение происходит в плоскости, перпендикулярной к этой оси. Тензоры g и A имеют различную ориентацию.

Большие значения констант СТВ указывают на большую плотность неспаренного электрона на ядре азота. Это в свою очередь свидетельствует о нахождении неспаренного электрона на атоме азота. Электронная конфигурация атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Известны соединения азота во всех возможных формальных степенях окисления

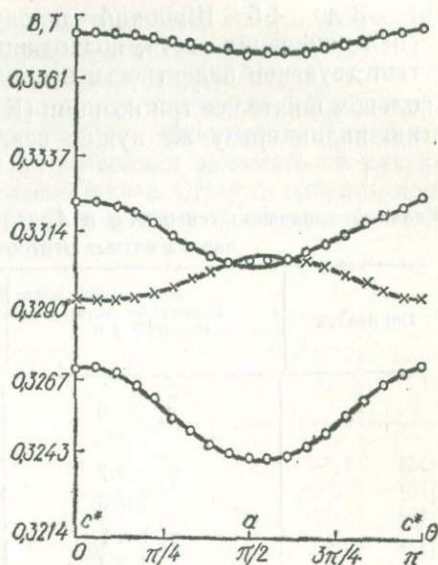


Рис. 59. Угловые зависимости спектров ЭПР центров N^{2-} и $Si-O-Si$ при вращении кристалла вокруг оси b .

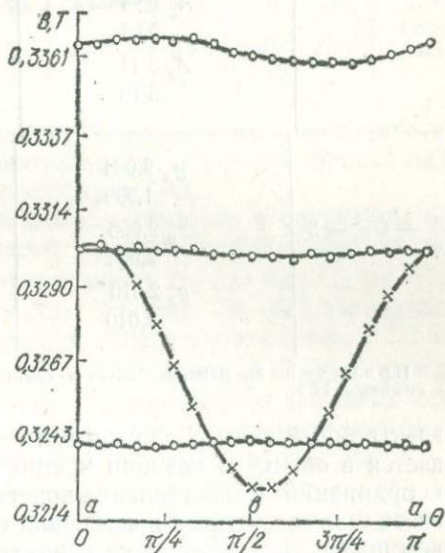


Рис. 60. Угловые зависимости спектров ЭПР центров N^{2-} и $Si-O-Si$ при вращении кристалла вокруг оси c^* .

от -3 до $+5$. Широкий диапазон возможных формальных степеней окисления азота, подходящий размер ионного радиуса в соответствующей валентности в принципе позволяют ему занимать в полевоом шпате все три позиции (K^+ , O^{2-} , Si^{4+} , Al^{3+}). Однако позицию калия сразу же нужно исключить, поскольку эффективный

Таблица 12

Главные значения тензоров g и A , ($\times 10^{-2}$, T) и направляющие косинусы парамагнитных центров N^{2-} и $Si-O-Si$

Тип центра	Главное значение тензоров g и A	Направляющие косинусы			
		a	b	c^*	
N^{2-}	g_x 2,006 2,003	0,96	0,27	-0,02	
	g_y 2,007 2,006	-0,27	0,96	0,02	
	g_z 1,994 1,992	0,02	-0,01	0,99	
	A_x 6,48 6,90	0,87	0,49	0,02	
	A_y 5,94 5,64	-0,47	0,85	0,22	
	A_z 5,11 5,10	0,09	-0,20	0,98	
	$Si-O-Si$	g_x 2,004 1,999	0,93	0,08	-0,07
		g_y 2,056 2,054	-0,09	0,98	-0,19
g_z 2,010 2,010		0,05	0,20	0,98	

Примечание. Верхние значения соответствуют комнатной температуре образца, а нижние — 77 К.

электронный спин S должен быть равным единице, чего не наблюдается в опыте. В позиции кремния азот должен быть в четверной координации. Сопоставление констант тензоров g и A ЭПР-спектра азота в алмазе (где он в четверной координации) с таковыми в полевоом шпате указывает на их существенное различие. Не о четверной координации свидетельствует и заторможенное движение лишь в одной плоскости. Константы, наиболее близкие к наблюдаемым, имеет молекула NO_2 во льду [5], в KNO_3 , где имеет симметрию C_{2v} , (однако тензоры g и A в них обращены по отношению к азотному центру в полевоом шпате). Спектры молекулы NO_2 во льду [51] и

азота в алмазе (четверная координация) соответственно приведены на рис. 61, 62. В табл. 13 для сравнения даны параметры спектров ЭПР некоторых азотсодержащих парамагнитных центров.

Вращение лишь в одной плоскости характерно для NO_2 , которая имеет близкие константы спектра ЭПР к наблюдаемым в полевоом шпате. Размеры этой молекулы не позволяют занимать ей какую-либо структурную позицию в полевоом шпате. Строгая ориентационная зависимость в монокристалле исключает нахождение этого

Таблица 13

Параметры спектра ЭПР азота

Тип центра	Матрица	Тензор g			Тензор A			Литература
		g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	
N^{2-}	KNO_3	2,0027	2,0008	1,9832	1,2	-0,38	-0,4	[51]
N^{2-}	NaNO_3	2,0054	2,0045	1,9688	2,0	0,4	0,49	[51]
NO_2	Лед (Т-77 К)	2,0022	2,0066	1,9920	7,021	5,060	4,964	[51]
NO_2	KNO_3	2,006	1,996	1,996	6,28	4,96	4,96	[11]
$\text{N}^{2-}_{\frac{1}{2}}$	KAlSi_3O_8	2,006	2,007	1,994	6,48	5,94	5,11	Наши данные
$\text{NO}_2^{\frac{1}{2}}$	KNO_3	2,0015	2,0057	2,0057	6,32	3,18	3,18	[11]
$\text{NO}_2^{\frac{1}{2}}$	KCl	2,0020	2,0068	2,0068	6,15	3,05	3,05	[51]
Азот	Алмаз	2,003	2,003	2,0030	2,90	2,90	4,10	Наши данные

центра в неструктурных примесях. Независимость интенсивности сигнала ЭПР от воздействия рентгеновских и γ -лучей свидетельствует об отсутствии в структуре молекулы NO_2 .

Анализ ориентационной зависимости тензоров и структуры калиевого полевого шпата позволяет приписать триплетный сигнал ЭПР центру N^{2-} (Si — N — Si) в позиции $O_D(m)$ или $O_D(o)$. Пологая угловую зависимость спектра (см. рис. 58—60) затрудняет четкое разграничение этих позиций. Однако отсутствие СТС от Al свидетельствует о локализации N^{2-} в позиции $O_D(m)$ между $T_2(o)$ и $T_1(m)$ позициями кремния. Заторможенное движение осуществляется в плоскости, перпендикулярной к направлению Si — Si, с которым совпадает ось тензора g , близкая к аксиальной.

Центр N^{2-} в полевоом шпате устойчив до температуры 820 К. Прогрев образца при температурах, превышающих это значение, приводит к необратимому исчезновению сигнала ЭПР. Исследовалась температурная зависимость относительной концентрации центров N^{2-} (рис. 63). При каждом значении температуры образец прогревался в течение 15 мин, затем охлаждался и записывался спектр. После такого прогрева спектр ЭПР N^{2-} изменялся (рис. 64). Спектры записывались при комнатной температуре. Образцы для прогрева

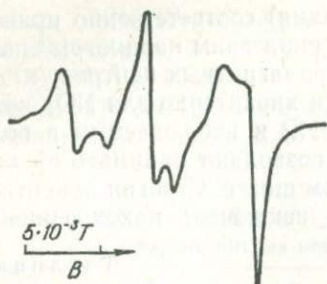


Рис. 61. Спектр ЭПР NO_2 во льду при температуре 77 К.

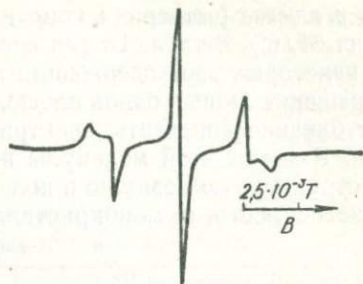


Рис. 62. Спектр ЭПР азота в поликристаллическом алмазе.

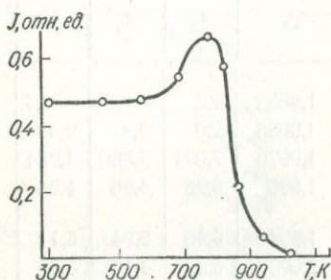
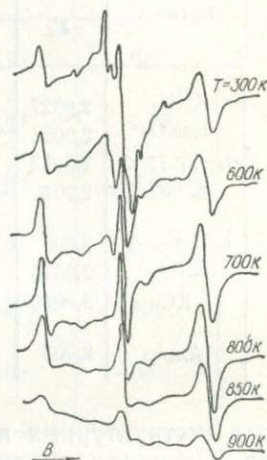


Рис. 63. Температурная зависимость относительной концентрации центров в полевом шпате.

Рис. 64. Вид спектра ЭПР N^{2-} и NH_3^+ в полевом шпате в зависимости от температуры прогрева образца.



брались в виде поликристаллов. Из рис. 63 и 64 видно, что зависимость интенсивности спектра ЭПР от температуры прогрева проходит через максимум. Чтобы исключить влияние деформации линий спектра при рекомбинации низкотемпературных центров NH_3^+ и E_1^- , измерялись все три линии, а кривая строилась по высокополевой линии триплета, которая не перекрывалась другими линиями. Изменения ширины линии при отжиге образца не наблюдалось (см. рис. 64). Ширина линии контролировалась по измерению второго момента. Наличие максимума на температурной зависимости, по-видимому, обусловлено тем, что в исходном образце часть N^{2-} находится в не парамагнитном состоянии, образуя связь, например, с водородом. Прогрев же приводит к отрыву водорода, чем и объясняется увеличение количества N^{2-} . Необратимое исчезновение сигнала ЭПР после температурной обработки образца при температурах выше 820 К, очевидно, связано с уходом азота из структуры полевого шпата или же с изменением его валентного парамагнитного состояния.

γ -Облучение полевого шпата дозой около $5 \cdot 10^5$ кДж/г не при-

водит к заметному изменению интенсивности линий ЭПР. Таким образом, единственно возможный способ увеличения сигнала на 30—40% — это прогрев образца при температуре 720—770 К. При этом исчезают мешающие сигналы от центров NH_3^+ , $E_1 \text{Al} - \text{O}^- - \text{Al}$ и $\text{Al} - \text{O}^-$. Остаются, кроме сигналов, еще две одиночные линии, пределы температурной стабильности которых близки к N^{2-} . Главные значения этого центра близки к таковым центра $\text{Si} - \text{O}^- - \text{Si}$ в амазоните (см. табл. 9) [39]. Поэтому по аналогии с [39] мы этот сигнал приписали центру $\text{Si} - \text{O}^- - \text{Si}$ в микроклине (см. табл. 9, 12).

В микроклине дырка локализована на кислороде $\text{O}_C (m)$. Две линии этого центра в монокристалле (см. рис. 2) обусловлены решетчатым двойникованием. При дозе γ -облучения $1 \cdot 10^6$ кДж/г появляется еще несколько центров $\text{Si} - \text{O}^- - \text{Si}$, имеющих другие направления осей g -тензора. Интенсивность этих линий слабее. Связи между интенсивностями сигналов ЭПР N^{2-} и $\text{Si} - \text{O}^- - \text{Si}$ не обнаружено, несмотря на то что они сопутствуют друг другу.

Распространенность N^{2-} . Центр N^{2-} наблюдается в полевых шпатах, содержащих NH_3^+ . Это, по-видимому, свидетельствует об обогащении минералообразующего материала азотом и его соединениями. Однако прямой зависимости между содержанием NH_3^+ и N^{2-} не наблюдается. Встречаются образцы с интенсивными сигналами NH_3^+ . Образцов же с N^{2-} без NH_3^+ пока не обнаружено, хотя в некоторых полевых шпатах сигналы от N^{2-} сильнее, чем от NH_3^+ .

Одна из причин колебания концентраций объясняется различным поведением этих центров от температуры. Сигналы ЭПР NH_3^+ при прогреве исчезают обратимо, а N^{2-} при температурах выше 823 К — необратимо. Не исключена возможность, что для вхождения NH_3^+ и N^{2-} в полевых шпатах необходимы несколько различные геохимические условия. Так, в полевых шпатах камерных пегматитов Вольни N^{2-} обнаружен в основном лишь в топазоносных пегматитах. Обращает внимание и то, что наиболее интенсивные сигналы N^{2-} зафиксированы в полевых шпатах из сиенитов и метасоматитов северо-западной части Украинского щита, связанных с активностью фтора. Однако для окончательных выводов мы не располагаем достаточным статистическим материалом.

ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

В кристаллах, кроме структурных дефектов, всегда есть неструктурные. Типичный пример неструктурных дефектов — газово-жидкие включения, широко распространенные в минералах. Как структурные, так и неструктурные дефекты несут информацию об

условиях образования минералов и последующих наложенных процессах.

Органические вещества в полевых шпатах. Широкое распространение природных соединений некарбонатного углерода во всех породах (осадочных, изверженных, метаморфических), а также в продуктах гидротермальной деятельности свидетельствует об участии этого элемента во всем многообразии геологических процессов, включая эндогенное и экзогенное рудообразование.

В настоящее время есть много публикаций о находках включений органического вещества в породах и минералах различного происхождения, а также детальном изучении современными методами состава и распределения органических веществ в минералах [23, 27, 48].

В [23] и других работах отмечается, что органические вещества, находящиеся в виде включений в породах и минералах представлены широкой гаммой углеродистого вещества — от простых газовых углеводородов до твердых углей [48]. Органические вещества распределены неодинаково как по составу, так и количественно в минералах различных пород. Установлено, что это распределение зависит от степени постмагматического преобразования пород. Так, в породах магматического происхождения, не испытавших значительных преобразований, органические вещества находятся в виде простых газовых углеводородов [27, 48]. Породы, подвергнутые интенсивному постмагматическому преобразованию, насыщены включениями сложных органических битуминозных веществ [23, 48]. При этом «тип битумоида» изменяется от маслянистого к осмоленному [46]. Нефтеподобные вещества появляются в минералах, связанных с концом гидротермального процесса.

Для диагностики органических веществ в породах и минералах, а также изучения их состава применяются различные методы [23, 48]. Среди них отметим обычный химический анализ, молекулярную масс-спектрографию и газово-жидкостную, хроматографию, которые требуют значительных количеств выделенного органического вещества. Применимость их ограничивается не только слабой чувствительностью, но и тем, что многие углеводороды не растворимы, чем затрудняется их выделение из минералов в достаточных для анализа количествах. Сочетание химических и спектральных методов с люминесцентными позволяет довольно полно изучать распределение, разновидность и состав высокомолекулярных органических веществ. Однако применение этих методов также затруднительно для растворимых и нерастворимых в органических растворителях органических веществ, находящихся в виде мелкодисперсных включений в минералах.

Эффективным методом в изучении распределения органического вещества в минералах может стать метод ЭПР, который наряду с ЯМР широко применяется для изучения органических веществ в любом агрегатном состоянии [11, 24]. В частности, для изучения высокомолекулярных органических веществ в минералах можно

использовать то, что при пиролизе органического материала образуются циклические углеродистые конденсированные системы, которые содержат высокие концентрации неспаренных электронов, приводящие к принципиальной возможности наблюдения ЭПР.

Достоинство этого метода заключается в высокой чувствительности ($\sim 10^{10}$ сп/г); отпадает необходимость выделения органического вещества в чистом виде, поскольку пиролиз можно осуществлять непосредственно в самом минерале, а также нет надобности в изготовлении шлифов и аншлифов. При этом исследуется все высоко-

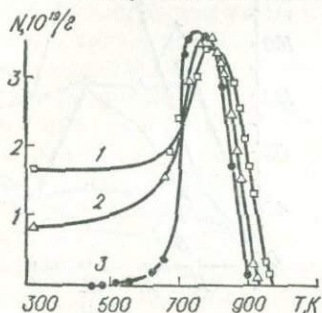


Рис. 65. Изменение концентрации свободных радикалов в зависимости от температуры карбонизации для образцов с различным начальным содержанием углерода (в %): 1 — 89; 2 — 82; 3 — остаточные фракции.

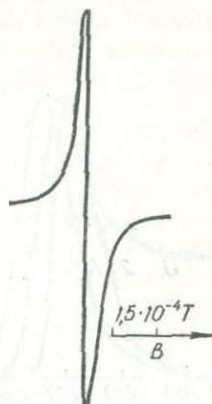


Рис. 66. Спектр ЭПР карбонизованного органического вещества, проявляющийся в полевых шпатах (Вольнии) после прогрева.

комолекулярное углеводородное вещество, в том числе и нерастворимое. Ценным качеством в этом методе также является независимость сигнала ЭПР от вида образца — монокристалл или порошок. Это дает возможность изучать распределение органического вещества по минералам данной породы (используя мономинеральные фракции). К недостаткам этого метода следует отнести потерю информации о газовых компонентах и невозможность точной идентификации самого органического вещества, поскольку спектр ЭПР состоит из одиночной изотропной линии, не дающей сведений о ближнем окружении парамагнитного центра. Эти недостатки могут быть компенсированы комплексным использованием других методов, учитывающих газовые компоненты. Кроме того (как видно из рис. 65, заимствованного из [24]), по кривой температурной зависимости интенсивности спектра ЭПР можно судить об агрегатном состоянии органического вещества и процентном содержании в нем углерода. Поэтому некоторые аспекты информации, полученные ЭПР, уникальны.

Методика эксперимента и параметры спектра ЭПР. Образцы в виде монокристаллов или мономинеральных порошкообразных фракций весом 0,5—1,0 г подвергались термической обработке в кварцевой ампуле в атмосфере воздуха. После охлаждения образца до комнатной температуры записывались спектры ЭПР. Последние представляют собой одиночные изотропные линии с g -фактором $2,0036 \pm 0,0001$ и шириной линии около 1×10^{-4} Т.

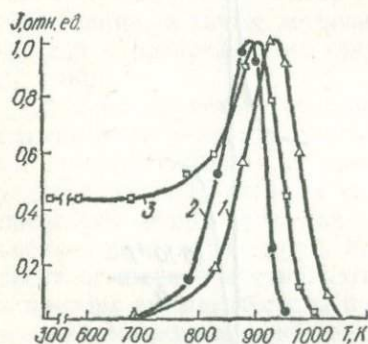


Рис. 67. Изменение относительной интенсивности линии ЭПР в зависимости от температуры карбонизации:

1 — в черных опалах Волюны; 2 — в микроклин-пертитах из пегматитов Волюны; 3 — в полевом шпате Мамского месторождения.

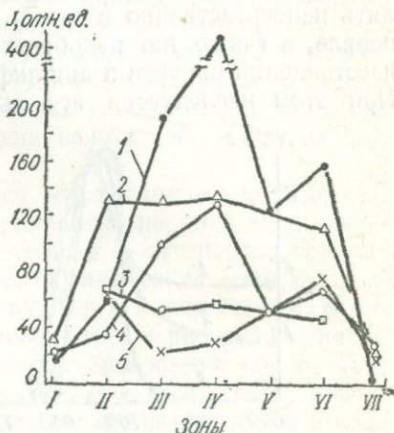


Рис. 68. Распределение интенсивности линии ЭПР в полевых шпатах из различных зон пегматитовых тел. Обозначения те же, что и на рис. 54.

Интенсивность линии ЭПР существенно зависит от температуры карбонизации (рис. 66, 67). Вид кривой температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР существенно не зависит от времени прогрева образцов, однако переход через экстремальное значение происходит при разных температурах. Время прогрева образца в каждой точке температуры выбиралось таким, что дальнейший прогрев не изменял интенсивности линии. (Обычно образцы прогревались в течение 3 ч). Основное изменение интенсивности линии происходит в течение 1 ч (для обнаружения сигнала достаточно прогреть образец в течение 10—20 мин, при температуре 770—870 К).

Поскольку ширина линий спектра во всех полевых шпатах одинакова, для сопоставления интенсивностей линий различных образцов использовались амплитудные значения производной линии поглощения. Образцы брались одинаковой навески, а их спектры сравнивались со спектром эталона. В качестве эталонного использован спектр Mn^{2+} в MgO . Эталон в виде порошка вклеен в рабочую ампулу, т. е. постоянно находился в резонаторе в качестве внутреннего стандарта.

Для некоторых полевых шпатов Волюны проведена обработка

органическими растворителями (хлороформом, бензолом, ацетоном) мономинеральных фракций в течение нескольких дней при комнатной температуре. Дальнейший пиролиз этих полевых шпатов не выявил значительного уменьшения интенсивности линии сигнала ЭПР по сравнению с таковой необработанных образцов. Не установлен и так называемый кислородный эффект, сущность которого заключается в следующем. Если углеродистое вещество прогревать в вакууме или в присутствии инертных газов, концентрация свободных радикалов оказывается очень высокой, однако при контакте с кислородом по мере диффузии через карбонизированный материал сигнал быстро уменьшается.

В данном случае, по-видимому, исследуемое органическое вещество очень мелкодисперсно и рассеяно по всему объему образца, в результате ни кислород воздуха, ни тем более органические растворители с ним не контактируют. На дисперсность битуминозных веществ в полевых шпатах Хибинского массива указывает также С. Икорский [23]. Трудность экстрагирования органических веществ из амазонитов отмечал также К. Матвеев [40]. Температурные зависимости интенсивности линии ЭПР органического вещества в полевых шпатах и опалах Воьны (рис. 67, кривые 1 и 2 соответственно) имеют вид, схожий с таковыми для органических веществ с содержанием углерода меньше 80% (см. рис. 65, кривая 3), следовательно, они близки по составу и, по-видимому, представлены битуминозными веществами. В пользу этого свидетельствует масс-спектрометрический анализ органического вещества в черных опалах Воьны [42]. Аналогичный вид спектра и температурной зависимости дают образцы силикагеля, заподимеризованного в органическом растворе нефти (пиролиз для этих образцов проводили в атмосфере азота [42]). Однако в отличие от полевых шпатов по сигналам ЭПР органического вещества в опале заметно влияние «кислородного эффекта». Это связано, вероятно, с тем, что содержание органического вещества в опалах значительно больше (до нескольких процентов), поэтому при дроблении образца значительная его часть может контактировать с кислородом воздуха.

Наряду с полевыми шпатами Украинского щита нами исследовано несколько образцов полевых шпатов из слюдносных пегматитов Мамского месторождения. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР органического вещества несколько отличается от описанной выше. Ход ее характерен для органических веществ с содержанием углерода выше 80% (см. рис. 65, кривая 3).

Распределение органического вещества полевых шпатов на примере камерных пегматитов и вмещающих их гранитов Коростенского плутона. Для изучения распределения органического вещества взяты мономинеральные фракции полевых шпатов из нескольких пегматитовых тел и вмещающих их гранитов (коллекция В. И. Павлишина).

По химико-структурным особенностям полевых шпатов выделяются максимальные микроклин-пертиты (внутренние зоны полно-

дифференцированных пегматитов и граниты у контакта с пегматитовыми телами), промежуточные ортоклазы (граниты, удаленные от пегматитов, частично периферическая зона пегматитов) и низкий альбит (зоны альбитизации в пегматитах и измененных гранитах под пегматитовыми телами). Промежуточные ортоклазы представляют собой различной зернистости пертиты от нерешетчатых до решетчатых.

При анализе спектров ЭПР выяснилось, что количество органического вещества в полевых шпатах из структурно-минералогических разновидностей гранитов различно и особенно изменяется в пегматитах.

В полевых шпатах гранитов γ_1 [32], удаленных от пегматитов, после температурной обработки описанная выше линия ЭПР обычно не проявляется, а в аналогичных минералах пегматитоносных гранитов ее амплитудная интенсивность составляет 16—30 относительных единиц (отн. ед.). Примерно такая же интенсивность линии полевых шпатов из гранитов γ_2 , контактирующих с верхней частью пегматитов. Для полевых шпатов метасоматически измененных гранитов, приуроченных к нижним частям пегматитов, в целом наблюдаются две тенденции изменения интенсивности линии — уменьшение до 0 + 5 отн. ед. под полнодифференцированными пегматитами и увеличение до 40 отн. ед. под неполнодифференцированными.

Основные закономерности изменения интенсивности линии в измененных метасоматическими процессами щелочных полевых шпатах пегматитов (рис. 68) получены для образцов из kernового материала, т. е. характеризуют пегматиты по вертикальному разрезу.

Анализ зависимостей свидетельствует о том, что в полнодифференцированном продуктивном (с точки зрения технического кварца) пегматите интенсивность линии возрастает при переходе от полевых шпатов вмещающих гранитов и графико-пегматоидных образований к полевошпатовой зоне, для которой составляет 450 отн. ед. (рис. 68, кривая 1). При этом наблюдается прогиб в зоне выщелачивания. Аналогичная, но на более низком количественном уровне кривая изменения интенсивности линии наблюдается у меньшего по размерам и продуктивности полнодифференцированного пегматита (рис. 68, кривая 4). Принципиально иное распределение интенсивности линии отмечается для неполнодифференцированных (со слабым развитием или отсутствием зоны выщелачивания и занорыша) пегматитов. Они отличаются близким и характерным для каждого пегматита уровнем значений по всему вертикальному разрезу пегматита (рис. 68, кривые 2, 3).

В пегматитовом теле сложного внутреннего строения с большим количеством топаза (топазоносный пегматит) интенсивность линии уменьшается при переходе от внешних зон к внутренним (рис. 68, кривая 5). В результате анализа щелочных полевых шпатов, претерпевших при температуре ниже 670 К замещение альбитом, обна-

ружено значительное уменьшение в них органического вещества. Так, в зоне выщелачивания при замещении микроклин-пертита с интенсивностью линии 127—160 отн. ед. образуется альбит с интенсивностью линии 12 отн. ед. С появлением метасоматоза (главным образом альбитизации), вероятно, связано уменьшение органического вещества в полевых шпатах измененных гранитов под пегматитовыми телами. Кроме того, судя по вариациям интенсивности линии ЭПР в микроклин-пертитах, контактирующих в зоне выщелачивания с метасоматическим альбитом, можно полагать, что даже без явных признаков замещения воздействие метасоматизирующих растворов привело к некоторому уменьшению органического вещества в микроклин-пертитах. Поэтому в полнодифференцированных пегматитах, претерпевших интенсивное метасоматическое преобразование [32], наряду с полевыми шпатами, имеющими высокие и только им свойственные значения интенсивностей линии, часто встречаются измененные полевые шпаты с низкими значениями интенсивности линий (5 + 20 отн. ед.). При переходе к менее дифференцированным пегматитам этот контраст уменьшается.

Характер распределения интенсивности сигнала ЭПР в полевых шпатах полнодифференцированных пегматитов (см. рис. 68) свидетельствует о тесной геохимической связи органического вещества с постмагматическими флюидами, выделившимися в магматический этап кристаллизации пегматитов. (Отметим, что на генетическую связь битуминозных веществ нефтяного типа с постмагматическими процессами неоднократно указывала В. Флоровская [49, 50]). Под влиянием этих растворов совершалась перекристаллизация магматического материала, а возможно, происходил и синтез более сложных углеводов из простых, входящих в состав полевых шпатов. Любопытно, что увеличение в полевых шпатах органического вещества в процессе формирования полнодифференцированных пегматитов сопровождалось, по данным [27], возрастанием концентрации углекислоты в растворах.

В процессе метасоматоза экстрагированное из включений органическое вещество концентрировалось в более поздних минералах или могло выноситься за пределы пегматита. Такое предположение подтверждает находки органического вещества во включениях кварца поздней генерации [27], а также в черных опалах Волюни [17]. Изучение спектров ЭПР органического вещества черных опалов показало идентичность их с таковыми в полевых шпатах (см. рис. 67, кривая 1) [42]. (Количество органического вещества в опалах по данным ЭПР на несколько порядков выше). В неполнодифференцированных пегматитах со слабо проявленными постмагматическими процессами содержание органического вещества в основном находится на уровне магматической стадии кристаллизации пегматитов. Уменьшение количества органического вещества в топазонном пегматите (см. рис. 68, кривая 5), вероятно, связано с первичной геохимической спецификацией, высокой активностью фтора и пониженной углекислотностью. Заметим, что в минералах пегматитов

«фтор-бериллиевого» типа Ильменских гор отмечается также пониженное содержание органического вещества [48]. Авторы предположительно объясняют также явление относительно высокой температурой образования пегматитов этого типа. Таким образом, в результате изучения органического вещества в полевых шпатах методом ЭПР установлено, что оно находится в них в мелкодисперсном рассеянном виде. Об этом свидетельствуют отсутствие «кислородного эффекта» и трудность экстрагирования.

В полевых шпатах непегматитоносных гранитов органическое вещество в заметном количестве не обнаружено. Сигналы ЭПР

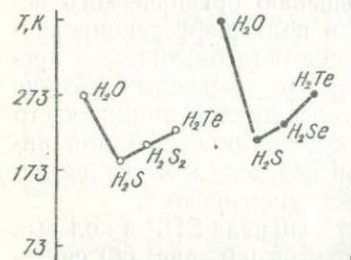


Рис. 69. Точки замерзания и кипения гидридов шестой группы.

являются в полевых шпатах пегматитоносных гранитов. Все полевые шпаты из камерных пегматитов Волыни содержат органическое вещество, однако его количество зависит от степени проявления постмагматических процессов.

Распределение органического вещества на вертикальном разрезе пегматитов различно, причем ход кривых (см. рис. 68) имеет свои закономерности для полно- и неполнодифференцированных пегматитов. Среди полнодифференцированных продуктивные (с точки зрения технического кварца) пегматиты отличаются большими количествами органического вещества. Для пегматитов замечены общие закономерности увеличения органического вещества при переходе от собственно магматических образований к измененным постмагматическими процессами. Интенсивные метасоматические преобразования приводят к уменьшению в полевых шпатах органического вещества, которое накоплялось в более поздних минералах или выносилось за пределы пегматитов.

Установлено, что органическое вещество полевых шпатов из пегматитов Волыни и Мамских слюдоносных пегматитов отличается по процентному содержанию углерода. Установлено, что метод ЭПР может наряду с другими методами успешно применяться для изучения органических веществ в минералах.

Вода в щелочных полевых шпатах Украинского щита. Независимо от того, является ли молекула воды структурным элементом минерала или нет, в большинстве случаев она с ним неразрывно связана.

В геологических процессах, в результате которых происходит образование или преобразование того или иного минерала, существенную роль играет вода. Она обладает замечательными свойствами, причем природа некоторых из них не раскрыта до сих пор. В настоящее время с большой точностью измерено много физических констант, достаточно хорошо изучены ее химические свойства. Ряд физических свойств воды аномальны и не обнаружены у других веществ. Так, при плавлении вода не расширяется в отличие от ос-

тальных веществ, а сжимается. Плотность воды растет с повышением температуры от 273 до 277 К и лишь при более высоких температурах начинает уменьшаться. Известно также, что температура замерзания воды примерно на 100° выше по сравнению с точкой, полученной в результате экстраполяции таковых для гидридов шестой группы периодической таблицы элементов (рис. 69). Аномалии наблюдаются также в величине диэлектрической постоянной воды. Эти и другие аномалии физических свойств воды обусловлены особенностями строения ее молекул и характером межмолекулярных связей.

Давление и температура воды существенно влияют на характер межмолекулярных связей и, следовательно, на внутреннюю структуру воды и ее свойства. Установлено, что аномалия точки замерзания и кипения воды (см. рис. 69) объясняется наличием водородных связей. Если каким-либо путем препятствовать образованию водородных связей (или же уменьшить количество связей), температура ее замерзания снижается. Примером могут служить капельки тумана, температура замерзания которых снижается вплоть до температуры 230 К. Причиной этого является соизмеримое количество молекул в объеме и поверхностном слое, где нет условий для участия молекулы в четырех водородных связях, как у льда. К понижению температуры замерзания воды приводит и наличие в ней ионов, которые препятствуют образованию трехмерной сетки водородных связей между ее молекулами. В общем в геологических процессах участвует не чистая вода, а, как правило, растворы различной концентрации, находящиеся под высоким давлением и при высокой температуре. Поэтому детальное изучение водных растворов для геологии является важной задачей.

Ранее в геологической литературе под общим названием «вода» было принято называть следующие группировки: H_2O , OH^- , H^+ , H_3O^+ . В зависимости от ее связи и роли в минералах общепринято различать следующие типы воды: конституционную, кристаллизационную и адсорбированную. Следует выделить еще один тип — это вода в вакуолях (аналог коллоидной). Здесь молекулы воды могут образовать очень слабую связь с поверхностью минерала и находятся в подвижном состоянии. Тем не менее эта вода в минерале может сохраняться до очень высоких температур вплоть до температуры плавления минерала.

Причина этого заключается в том, что при прогреве они не могут покинуть минерал, так как давление образовавшихся паров в вакуолях часто недостаточно для преодоления прочности минерала. Здесь решающими факторами являются размер вакуоли, соотношение фаз, заселяющих ее, и т. д. К минералам, содержащим такую воду, относятся прежде всего кварцы, бериллы, топазы, полевые шпаты и др.

Если сопоставить величины энергии связи молекул воды с окружением, то в конституционной она на два-три порядка больше, чем в адсорбированной.

Для адсорбированных молекул воды энергия связи между молекулами определяется свойствами поверхности минерала. Обычно любая поверхность существенно влияет на энергию связи между ее молекулами. Последнее приводит к тому, что температура заморозания адсорбированной воды, как правило, ниже таковой для чистой. Причем поверхность минерала может понизить температуру на 100° и более.

Наличие воды в полевых шпатах общеизвестно. Уже в первых работах по определению их химического состава потери при прокаливании относились за счет содержания воды в образцах. Было подсчитано, что из 1 км^3 гранита при плавлении может выделиться 26 млн. т воды и большое количество различных газов.

В последнее время особое внимание уделяется роли воды в образовании полевых шпатов. Известна ее роль как катализатора, понижающего температуру их образования и влияющего на процессы упорядочения кремния и алюминия по структурным позициям. Так, О. Татл и Н. Боуэн [90] показали, что при наличии 6—12 % воды в расплаве точка плавления ортоклаза понижается на $100\text{—}400^{\circ}$ по сравнению с сухим плавлением.

Считается, что для каталитического действия воды нужны предельно малые ее количества.

Г. Девис и О. Татл [63] также придают большое значение роли воды, основываясь на том, что «...под давлением паров воды в 1000 атм происходит синтез гексагонального и ромбического анортита при температуре гораздо ниже (970 K) той, при которой в отсутствие воды не обнаруживается никакого перехода». Ж. Виар [12] отмечает: «Обычно методы неорганической химии сухим путем не позволяют воспроизводить щелочные полевые шпаты, такие, как ортоклаз KAlSi_3O_8 и альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, самые распространенные минералы, и, наоборот, необычайно легко они воспроизводятся в гидротермальных условиях, когда вода действует при повышенных температурах и давлениях».

Для понимания роли воды в превращениях полевых шпатов необходимо более детально остановиться на механизме взаимодействия вода — силикат.

Превращения щелочных полевых шпатов в присутствии воды представляют собой реакции в твердом состоянии, при которых не изменяется ни форма, ни кристаллографические особенности минералов. Например, кристалл альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) в присутствии раствора KCl в процессе обмена $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ образует такой же кристалл санидина (KAlSi_3O_8). Из-за гидратации щелочных катионов молекулы воды вместе с ними входят в кристаллическую решетку. Последнее подтверждено следующими экспериментальными результатами [12]: в структуру щелочного полевого шпата внедрялись молекулы воды, обогащенные кислородом O^{18} , затем с помощью масс-спектрометрических методов определялось распределение O^{18} в твердой фазе и жидкости. Интерес представляют результаты по определению коэффициента диффузии кислорода в щелочных полевых шпатах

при температуре 620—1070 К и при повышении давления паров воды от $0,15 \cdot 10^8$ до $1,8 \cdot 10^8$ Па. Кислород полевых шпатов после конца реакции извлекался воздействием фтористого кобальта. Можно предположить, что в присутствии чистой воды изотопный состав атомов кислорода, расположенных на границе полевого шпата и воды, быстро становится равновесным. Как показывает опыт, при температуре 1070 К и давлении $0,6 \cdot 10^8$ Па коэффициент диффузии (D) для альбита равен $2,10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Измерение при различных температурах показывает, что для адуляра $D = 9 \times 10^{-7} \exp(3200/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а для альбита $D = 4,5 \cdot 10^{-5} \exp(-3700/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Значения D для кислорода в растворах, находящихся в равновесии с полевым шпатом, равны замеренным для чистой воды. Последнее справедливо и для случаев, когда адуляр находится в контакте с раствором KCl или альбит в контакте с раствором NaCl. Но если полевой шпат претерпевает превращение под влиянием щелочных ионов, отмеченное соответствие не наблюдается. Скорость обмена атомов кислорода многих твердых веществ с раствором оказывается значительно больше, чем при воздействии воды. Если рассматривать, например, превращение альбита под воздействием концентрированного до 1,0 *n.* раствора KCl при температуре 770 К и давлении $0,65 \cdot 10^8$ Па, можно отметить, что внешняя часть превращена в моноклинный санидин. Таким образом, атомы щелочей и кислорода находятся в равновесии с соответствующими атомами раствора.

Смена атома щелочного металла приводит к смещению восьми атомов кислорода. В «молекуле» $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, перешедшей в KAlSi_3O_8 , все атомы замещены, поскольку Si и Al в альбите, первоначально распределенные упорядоченно, в адуляре распределены более случайно [12].

В настоящее время экспериментально установлено, что развитие новообразования происходит от поверхности кристалла внутрь. Фронт растворения развивается под воздействием раствора и сопровождается быстрой кристаллизацией [12]. Смена катионов сопровождается одновременной сменой структурного кислорода полевого шпата и воды раствора.

Ж. Виар [12] считает, что механизм обмена щелочных катионов в полевых шпатах в гидротермальных условиях сильно отличается от механизма обмена, происходящего в отсутствие воды. Например, при «сухой» обработке альбита в расплаве KCl при температуре 1170 К ионы K^+ раствора замещают ионы Na^+ твердого вещества без изменения решетки AlSi_3O_8 . Распределение Al и Si в структуре альбита не изменяется и после перехода полевого шпата в калиевую форму — микроклин, который до сих пор не был получен гидротермальным синтезом.

Состояние воды в полевых шпатах из камерных пегматитов Волыни по данным ПМР. Не вызывает сомнения, что проблема изучения наличия мест преимущественной локализации молекул воды в полевых

шпатах — одна из актуальных. Недавно изучение включений под микроскопом ограничивалось лишь кварцем, топазом, бериллом и другими светопрозрачными минералами. В последнее время интенсивно исследуются включения и в полевых шпатах. Для их изучения привлекаются такие методы, как оптическая и электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, люминесценция, масс-спектрометрия, хроматография, метод квазилинейных спектров и др.

Для получения состояния молекул воды в полевых шпатах нами использован метод протонного магнитного резонанса (ПМР), кото-

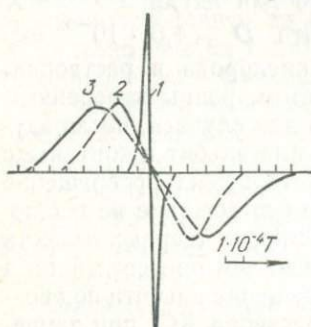


Рис. 70. Спектры ПМР полевых шпатов:

1 — H_2O во включениях; 2 — ОН в мусковите; 3 — ОН в каолините.

рый в этих целях до сих пор не применялся. Изучалась серия полевых шпатов из камерных пегматитов Волыни Украинского щита. Оказалось, что не все исследуемые образцы содержат фиксируемое ПМР количество воды, а содержащие ее образцы по форме спектров ПМР можно разделить на две группы. К первой относятся образцы, спектры ПМР которых состоят из одиночной узкой линии, ко второй — образцы, дающие, кроме узкой, широкую компоненту. Узкая компонента по ширине во всех изученных образцах примерно одинакова и равна $5 \cdot 10^{-6} T$. По ширине широкой компоненты полевые шпаты можно раз-

бить на три группы с параметрами $\Delta\nu = 2,0 \cdot 10^{-4} T$; $4,5 \cdot 10^{-4} T$; $6,0 \cdot 10^{-4} T$ (рис. 70).

Нами установлено, что линия с $\Delta\nu = 2 \cdot 10^{-4} T$ соответствует протонам, локализованным в структуре полевых шпатов. Линии ПМР с ширинами $\Delta\nu = 4,5$ и $6,0 \cdot 10^{-4} T$ обусловлены структурными ОН-группами мусковита и каолинита соответственно. Наличие в некоторых полевых шпатах примеси этих минералов подтверждается и рентгенофазовыми исследованиями.

Состояние воды в полевых шпатах детально изучено на образце микроклин-пертита из пегматитов Волыни (обр. 301). Его спектр ПМР состоит из двух компонент: узкая с $\Delta\nu = 5 \cdot 10^{-6} T$ и широкая с $\Delta\nu = 2 \cdot 10^{-6} T$ [35]. Установлено, что узкая линия ПМР соответствует воде, локализованной в вакуолях. Природа широкой линии раскрыта пока не полностью, а однозначная интерпретация требует дополнительных исследований.

Ширина узкой компоненты практически одинакова у всех изученных образцов, что характерно для водных растворов электролитов с малыми концентрациями парамагнитных ионов. Об этом свидетельствует нелинейная зависимость ее интенсивности от мощности высокочастотного поля (эффект насыщения). Анализом спектров ПМР установлено, что количество воды в минерале существенно зависит от дисперсности изученного образца (рис. 71). По-видимому,

по мере дробления образца вакуоли разрушаются и содержащаяся в них вода испаряется. Как следует из рис. 71, интенсивное разрушение вакуолей начинается при размерах частиц меньше 1,0 мм. Факт, что вода локализована в вакуолях, подтверждается также температурными измерениями (рис. 72). Уменьшение количества воды в образце при повышении температуры его нагревания связано, видимо, с разрушением вакуолей вследствие увеличения в них давлений до значений, превышающих прочность минерала. Заметная декрепитация образца происходит при температуре 500—600 К. Образец растрескивается главным образом по плоскости 001.

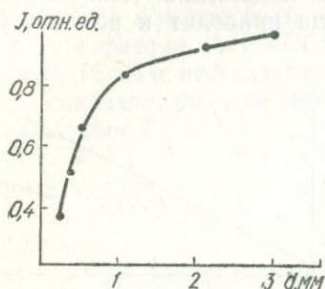


Рис. 71. Зависимость интенсивности линии ПМР от размера частиц порошка полевых шпатов.

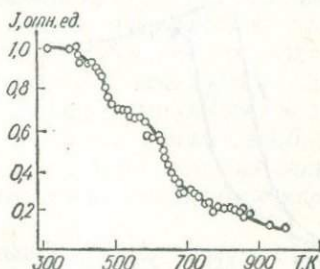


Рис. 72. Зависимость интенсивности линии ПМР от температуры прогрева.

Отметим, что такой же процесс растрескивания происходит и в некоторых образцах, не содержащих по данным ПМР воду. Однако те образцы, которые содержат воду, растрескиваются интенсивнее, распадаясь на более тонкие ($< 0,3$ мм) пластинки. При этом даже после прокалки при температуре 900 К некоторая часть воды (меньше 10%) остается в образце. Прогрев образца при обдувании его сухим азотом и последующей конденсации выделившихся газов в холодильнике при температуре жидкого азота дал возможность с уверенностью связать линию ПМР с находящейся в образце водой. Самое сильное выделение воды происходит при наибольшей декрепитации образца, т. е. при температуре 500—600 К. В спектре ПМР высокого разрешения полученного конденсата не обнаружено существенных количеств протонов других химических соединений, кроме воды.

В литературе описаны полевые шпаты, содержащие воду, например беддингтонит ($\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Согласно [65], в беддингтоните вода имеет цеолитный характер, процесс удаления которой обратим. В исследуемом образце микропертита этот процесс необратим. Более того, при прогреве образца в гидротермальных условиях ($T = 870$ К, $P = 10^8$ Па) вода частично уходит из минерала.

Особый интерес вызывает процесс вымерзания воды в микроклине. Возможность таких исследований методом ПМР связана с тем,

что ширины линий воды в жидком и твердом состояниях существенно различаются. Так, ширина линии ПМР льда около $1 \cdot 10^{-3}$ Г, а жидкой воды — $5 \cdot 10^{-6}$ Г, а если при записи спектра жидкой воды интервал магнитного поля составляет малую долю ширины линии льда, спектр ПМР части воды, перешедшей в твердую фазу, не регистрируется. Из рис. 73 видно, что интенсивность линии ПМР уменьшается. Это связано с вымерзанием части воды при понижении температуры образца. Вся вода в изученном образце микроклина в жидком состоянии сохраняется до температуры 230 К. Дальнейшее понижение температуры образца приводит к резкому умень-

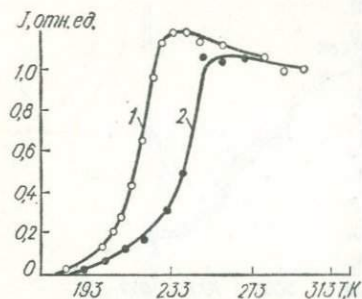


Рис. 73. Зависимость интенсивности линии ПМР от понижения температуры образца:

1 — уменьшение; 2 — увеличение.

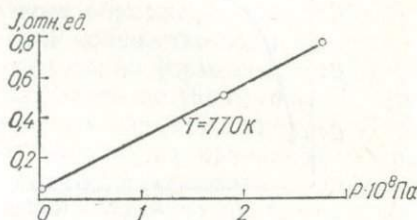


Рис. 74. Зависимость интенсивности сигнала ПМР образцов пертита от величины приложенного давления.

шению интенсивности узкой линии ПМР в результате вымерзания воды. Полное вымерзание наступает при температуре 180 К.

Необходимо выяснить причины, влияющие на температуру замерзания воды, локализованной во включениях полевых шпатов. Температура замерзания чистой воды почти на 100° выше ожидаемой (см. рис. 69). Причиной являются водородные связи между ее молекулами. В малых объемах или в адсорбированном состоянии температура замерзания воды понижается из-за наличия большого количества поверхностных ее молекул, не принимающих участия в образовании трехмерной сетки водородных связей. Такой эффект наблюдается и в растворах электролитов, где эта сетка разрушена ионами. Указанные причины справедливы и для воды, локализованной во включениях полевых шпатов, но какая из них доминирует, определить трудно. Отметим, что характерный для полевых шпатов размер вакуолей $(1-20) \cdot 10^{-3}$ мм еще достаточно велик, чтобы эффекты поверхностных молекул были существенными.

Содержание вакуолей в изученном образце щелочного полевого шпата анализировалось в шлифе. По данным Е. Е. Лазаренко, в изученном образце щелочного полевого шпата включения газовой-жидкие. Максимальный размер включений составляет $(0,4-1,5) \times 10^{-2}$ мм. Они содержат примерно 75% жидкой фазы. Температура гомогенизации 450 К, температура вскрытия 519 К. Встречаются

газово-жидкие включения со следами расшнуровывания. Температуры гомогенизации этих включений могут быть различными в зависимости от того, сколько газовой фазы попало во включения. Расстояние между включениями достигает в среднем $2 \cdot 10^{-2}$ мм.

Параметром, характеризующим состояние и окружение атомов или молекул в веществе, является время их спин-решеточной релаксации (T_1). Для молекулы воды время спин-решеточной релаксации протонов — надежный индикатор, позволяющий судить о ее связи с ближайшим окружением и о степенях свободы. Для измерения T_1 обычно используют импульсные методы ЯМР.

T_1 протонов молекул воды во включениях (обр. 301) измерялось в Институте физики АН УССР в отделе резонансных явлений на частоте 16 мГц нестандартного импульсного спектрометра. Измерения показали, что при температуре 303 К время спин-решеточной релаксации $T_1 = 1,6$ с (для чистой воды при указанной температуре $T_1 = 3,6$ с). Уменьшение T_1 в нашем случае необходимо объяснить влиянием примесных ионов. Отметим, что как величина T_1 , так и точка замерзания воды существенно зависят от концентрации раствора.

В настоящее время есть обширные экспериментальные данные по исследованию зависимости T_1 от сорта катионов, а также их концентрации. Поэтому, сопоставляя зависимости T_1 от температуры воды во включении с таковыми для известных растворов, можно определить тип катионов и их концентрацию во включениях минералов. При прогреве образца в диапазоне интенсивного выделения воды (500—600 К) он растрескивается по плоскостям спайности на тонкие пластинки. При помещении образца в автоклав и прогреве его до температуры 870 К образец частично теряет воду, но не растрескивается. Из рис. 74 следует, что потеря воды образцом щелочного полевого шпата при его прогреве существенно зависит от внешнего давления при $T = 773$ К. Количество воды в образцах определялось по спектрам ПМР. Образец помещался в камеру высокого давления и прогревался в течение 10 мин при температуре 770 К. Давление создавалось инертными газами.

Из полученной зависимости следует, что при температуре 770 К и атмосферном давлении в образце остается примерно 10% воды (см. рис. 72), тогда как при внешнем давлении $2,8 \cdot 10^8$ Па и той же температуре в образце остается воды до 80%.

Как следует из анализа шлифов, прогретых при различных значениях внешнего давления образцов, все включения в них вскрыты, но мест скопления воды не обнаружено. Количество вскрытых включений больше в образце, выдержанном при меньшем давлении, т. е. $1,8 \cdot 10^8$ Па. Эти данные свидетельствуют о том, что при наложении процессов метаморфизма существенную роль играет также внешнее давление. Несмотря на то что включения вскрываются, вода в полевых шпатах остается, после чего происходит самозалечивание вскрытых включений, которые могут классифицироваться как вторичные.

Сорбционные свойства щелочных полевых шпатов. Сорбционные свойства твердого тела во многих случаях являются характеристикой его поверхности. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молекулы воды образуют связь с поверхностью вещества, величина которой определяется свойствами поверхности. Обычно, чтобы разорвать эту связь, достаточно прогреть образец до температуры 370—470 К.

Количество сорбированной воды существенно зависит от размера поверхности образца, что чаще всего определяется его дисперс-

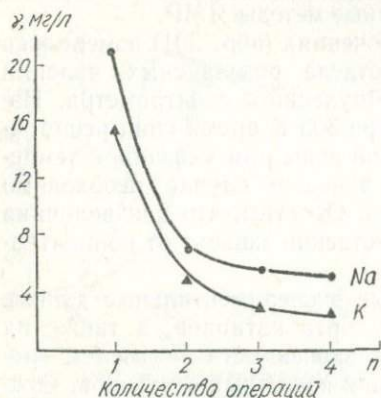


Рис. 75. Содержание Na и K в водной вытяжке пертита.

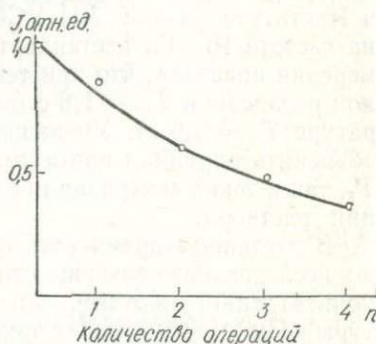


Рис. 76. Зависимость интенсивности сигнала ПМР от количества операций промывки пертита.

ностью. Сорбционные свойства нами исследовались на щелочных полевых шпатах из пегматитов Волини. Детально изучались два образца щелочного полевого шпата. По данным ПМР в одном из образцов содержалось 0,5% воды, которая локализована во включениях. Во втором образце сигнал ПМР не наблюдался. Из рис. 71 следует, что при измельчении образца до фракции $2 \cdot 10^{-4}$ м вода из него уходит, при дальнейшем измельчении количество воды во включениях уменьшается, но величина сигнала ПМР начинает возрастать. Анализ данных показывает, что такой ход зависимости обусловлен молекулами воды, локализованными на поверхности минерала. Отметим, что вода, сорбированная поверхностью щелочных полевых шпатов, и вода, локализованная в вакуолях, по форме спектров ПМР различается незначительно.

Отобранные образцы измельчались до фракции примерно $5 \cdot 10^{-5}$ м. Для эксперимента было взято по 5,0 г измельченного полевого шпата. Затем образцы обрабатывались бидистиллатом (объем 0,1 л), после осаждения вода анализировалась на пламенном фотометре. Оказалось, что в воде, в которой промыт образец с водными включениями, в два раза больше K и Na, чем в образце, не содержащем таких включений. Последнее объясняется тем,

что после разрушения включений вода испаряется, но на поверхности остаются гидратированные катионы Na^+ , K^+ и др. Многократная промывка водой измельченного щелочного полевого шпата показывает, что количество Na и K уменьшается (указанные катионы переходят в раствор). Как следует из рис. 75, четырехкратная промывка не обеспечивает полного удаления щелочных ионов с поверхности полевых шпатов. После каждой операции промывки образцы высушивались при комнатной температуре, затем записывались на спектрометре. Оказалось, что интенсивность сигнала ПМР зависит от количества операций промывки образцов (рис. 76). Эти данные свидетельствуют о том, что щелочные ионы существенно влияют на сорбционные свойства. Причем указанные свойства зависят от количества включений в полевых шпатах, так как в них содержится заметное количество щелочных ионов.

Природа воды в полевых шпатах. Для установления природы воды проведено комплексное изучение щелочных полевых шпатов из чарнокитов среднего Побужья и крупнозернистых пегматоидных обособлений, развитых в ассоциации с пегматитами среди пород гнейсового комплекса на территории приазовской и побужской частей Украинского щита. Упомянутые полевые шпаты, характеризующие резко различные фации регионального метаморфизма, детально исследованы оптическими (с помощью коноскопирования на столике Федорова), рентгенографическими и радиоспектроскопическими (ПМР и ЭПР) методами. Основное внимание уделялось особенностям вхождения воды в полевые шпаты. Химические анализы щелочных полевых шпатов часто обнаруживают заметную потерю при прокаливании, природа которой оставалась неясной. Наблюдаемые спектры ПМР некоторых образцов имеют двухкомпонентную структуру, состоящую из узкой ($\Delta\nu = 5 \cdot 10^{-6} \text{ T}$) и широкой линий ПМР. Приводимые ниже выводы и заключения основываются лишь на анализе узкой линии, ширина которой для всех полученных образцов была неизменной.

Наибольшее количество воды в образце изученной коллекции достигает 0,5%. При измельчении образцов интенсивность линии ПМР резко уменьшается. Последнее связано с разрушением вакуолей, в которых она локализована. При размерах частиц до 0,1 мм интенсивность сигнала ПМР уменьшается примерно на порядок. При нагревании образца интенсивность сигнала также уменьшается. Его максимальное уменьшение соответствует области температур 570—670 К, при этом обычно образец растрескивается, как правило, по плоскости 001. Вода в образце сохраняется до температуры 1170 К.

По данным ПМР полевые шпаты содержат переменные количества отмеченных водных растворов. Методом ПМР изучалась коллекция (Б. Г. Яковлева и Н. Н. Багмута) из 148 образцов, которые существенно различаются по степени однородности, особенностям двойникования и содержанию пертитов. Рентгенографическое

(А. А. Карпенко) изучение полевых шпатов производилось на установке УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком на отфильтрованном Си-излучении. Определение общего состава щелочных полевых шпатов выполнено по логарифмическому графику Ф. Кюльмера [75]:

$$\lg \frac{I_{(201)Or}}{I_{(201)Ab}} = -0,0026 + 1,0628 \lg \frac{Or}{Ab + An}.$$

Оценка рентгеновской триклинности, согласно [37], произведена по эмпирическому соотношению $\Delta\rho = 12,5 (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}})$. В максимальном микроклине наблюдалась наибольшая разность между плоскостными расстояниями (131) и ($\bar{1}\bar{3}\bar{1}$) в 0,008 нм, принятая за 1,0. Структурное состояние определялось по отражениям (060) и (204), использование которых предложено в [37]. Полученные соотношения натриевых и калиевых составляющих в полевых шпатах представлены в [52].

Общая характеристика изученных щелочных полевых шпатов. Неоднородность в микроскопическом облике калиевых полевых шпатов постоянно устанавливается как в чарнокитах, так и в пегматитах Украинского щита. Преобладающая часть калиевых полевых шпатов представлена решетчатыми микроклинами с крайне неравномерным двойникованием. Последовательность превращения в них в значительной степени замаскирована способностью этих минералов к ионообменным замещениям и метасоматической пертитизацией. Вместе с тем в одном кристалле нередко встречаются гомогенные участки, лишенные пертитовых вростков и решетчатых двойников, которые находятся в сложном сочетании с зонами развития пертитов и различных (по величине полосок) двойников.

Многочисленные наблюдения показывают, что появление двойников и пертитов распада относятся к более поздним явлениям, чем кристаллизация щелочного гомогенного полевого шпата.

Сопоставляя результаты обработки ПМР-спектров с данными микроскопического изучения полевых шпатов из чарнокитов и пегматитов, можно заметить, что установленное количество воды в каждом образце прямо пропорционально площади сохранившихся гомогенных участков. Эта закономерность довольно устойчива: наибольшее количество воды отмечается в несдвойникованных зернах, соответствующих промежуточным или низким ортоклазам (водных включений, как правило, нет в решетчатых микроклинах и пертитах замещения, полевые шпаты в которых встречаются одновременно решетчатые, слабосетчатые и гомогенные участки, занимают по содержанию воды промежуточное положение). Обычно переход от несдвойникованных щелочных полевых шпатов, представляющих собой твердые растворы без следов распада, к решетчатым микроклин-пертитам протекает постепенно через промежуточные состояния: гомогенный твердый раствор — крипто-

пертит распада — микрорешетчатый пертит. Отметим, что неизменные и частично разупорядоченные твердые растворы щелочных полевых шпатов как реликтовые образования встречаются сравнительно редко. Оптически гомогенные кристаллы в большинстве случаев оказываются «рентгеновскими» криптопертитами, отражающими, по-видимому, спиноидальный распад твердых растворов. Это явление, по нашим данным, отвечающее ступени появления ме-

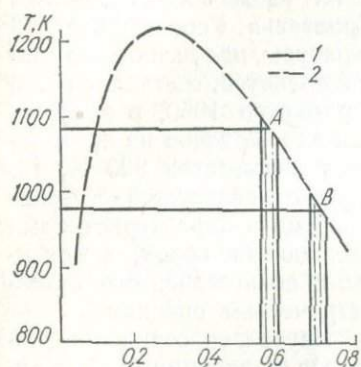


Рис. 77. Кривая сольвуса микроклин — низкий альбит, полученная методом гомогенизации — распад.

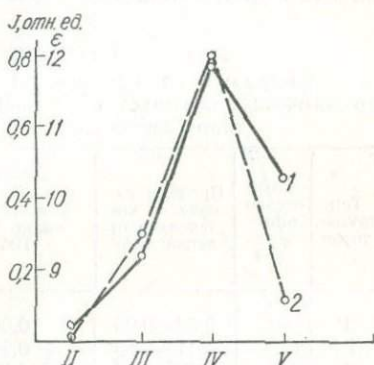


Рис. 78. Зависимость средних значений интенсивности линий ПМР (1) и диэлектрической проницаемости (2) плагиоклазов мусковитовых пегматитов от типа пегматита.

тастабильных продуктов распада, не влияя на физико-химические свойства кристаллов, благодаря которым удерживается вода.

Полученные данные позволяют рассматривать водосодержащие щелочные полевые шпаты из чарнокитов и пегматитов как первичные образования, включающие линзовидные обособления породообразующего флюида. Отмеченные образования характеризуются низкой стабильностью и испытывающие с различной скоростью явления распада, постепенно превращаясь из субрентгеновских в микроскопические и иные пертиты, а также приобретая все более отчетливую двойниковую структуру. В этих случаях кристаллы щелочного полевого шпата можно представить как некую замкнутую систему, сохраняющую исходный состав, объем и очертания зерна. В этих условиях первичные полевые шпаты сохраняют линзочки концентрированного раствора. Освобождение последнего происходит при развитии двойникового умеренных деформаций и пертитов замещения.

Если предложенная интерпретация достаточно близка к природным процессам, то составы твердых растворов первичных полевых шпатов должны отражать наиболее низкую температуру, при которой возможно существование однофазного минерала. С этой целью мы рассмотрели ряд сольвусов калиевый полевой шпат—альбит, предложенных в литературе, и остановились на варианте кривой

несмесимости микроклин — альбит, построенной по данным гомогенизации природных пертитов, что, видимо, лучшим образом соответствует данному случаю (рис. 77). В эксперименте природные пертиты были гомогенизированы без перехода в более высокое структурное состояние. Отмеченные на рис. 77 интервалы характеризуют пределы изменения состава первичных твердых растворов щелочных полевых шпатов из чарнокитов среднего Побужья и пегматитов (пегматоидных обособлений) из гнейсового комплекса

Приазовья. Усредненные температуры, полученные по кривой сольвуса, составляют для чарнокитов 1050, в то время как для образцов из приазовских пегматитов 923 К, что хорошо согласуется с фациальными характеристиками вмещающих пород, выведенными по независимым термометрическим оценкам.

Изучалась серия плаггиоклазов (коллекция А. И. Крохина) из мусковитовых и мусковит-редкометалльных пегматитов [31]. Наличие в них

Таблица 13
Содержание воды (в огн. е.)
во включениях плаггиоклазов из различных
типов пегматитов

Тип пегматитов	Количество определений	Пределы изменения интенсивности линий ПМР	Среднее значение интенсивности линии ПМР
II	4	0,03—0,05	0,04
III	5	0,11—0,63	0,24
IV	3	0,39—1,03	0,77
V	5	0,10—0,68	0,46

газово-жидких включений подтверждается микроскопическим изучением полированных плоскопараллельных пластинок.

В некоторых образцах спектр состоит из двух компонент шириной с $\Delta\nu = 4,5$ и $0,05 \cdot 10^{-4}$ Т. Интенсивность узкой компоненты спектра ПМР измерялась в относительных единицах (за единицу взята интенсивность сигнала ПМР эталонного образца полевого шпата, содержащего 0,5% воды) (табл. 13). Характер поведения кривой 1 (рис. 78) свидетельствует о возрастающей роли воды при формировании пегматитов от II к III и IV типам и некоторому снижению ее к V типу, что хорошо согласуется с данными по диэлектрической проницаемости (2) и декрепитационной активности плаггиоклазов из этих же пегматитов. Таким образом, изменение диэлектрической проницаемости плаггиоклазов, по-видимому, связано с изменением в них количества воды.

Спектр ПМР детально исследовали для образцов, содержащих наибольшее количество воды (IV тип). Изучалась зависимость интенсивности широкой и узкой компонент от температуры прогрева образца. Образец размером $10 \times 10 \times 20$ мм в каждой точке температуры прогревался в течение 30 мин, после чего охлаждался до комнатной температуры, при которой проводилась запись спектров ПМР (рис. 79). Кривая 1 соответствует изменению интенсивности узкой компоненты и по своему виду напоминает зависимость, приведенную на рис. 72. Кривая 2 соответствует широкой компоненте, которая по своим параметрам и поведению в зависимости от темпе-

ратуры прогрева соответствует структурным ОН-группам, характерным для мусковитов. Последнее согласуется с данными порошкограмм, снятыми на рентгеновской установке УРС-50, в которых оказались рефлексы, соответствующие слоистым силикатам типа мусковит. Отметим, что в изученном плагиоклазе поведение зависимости интенсивности узкой компоненты от дисперсности образца отличается от таковой, приведенной на рис. 71. С измельчением образца, несмотря на разрушение вакуолей, молекулы воды не покидают образец, а, по-видимому, сорбируются на его поверхности при комнатной температуре. Достаточно мелкодисперсный образец прогреть при температуре 370—420 К, как вода удаляется (остается небольшое количество воды в неразрушенных вакуолях).

Вода в щелочных полевых шпатах гранитных комплексов Украинского щита. Изучалась вода, локализованная в различного рода трещинах, вакуолях и на поверхности минерала. В общем случае перечисленные типы воды несут информацию как об условиях образования (первичные включения) и последующих наложенных про-

цессах (наличие воды в трещинах), так и о физико-химических свойствах поверхности щелочного полевого шпата. Исследованные образцы щелочных полевых шпатов представляют собой порошки дисперсностью до миллиметра. При указанной дисперсности крупные трещины и вакуоли разрушены и основное количество воды из них удалено. Сорбированная поверхностью минерала вода составляет незначительную часть. Последнее следует из таких фактов, как отсутствие в некоторых образцах щелочных полевых шпатов линий ПМР. Кроме того, прогрев образцов, дающих относительно интенсивные линии, показывает, что основное количество воды в образцах находится не в адсорбированном состоянии.

Таким образом, в щелочных полевых шпатах из гранитных комплексов Украинского щита удается фиксировать воду, преимущественно локализованную в трещинах и вакуолях. Была предпринята попытка установить корреляцию между количеством воды в щелочных полевых шпатах, определенном по данным ПМР и химическим анализом, а также потерями при прокаливании. Для этого подготовленная коллекция образцов щелочных полевых шпатов (Н. К. Крамаренко) подробно изучена с точки зрения как химического анализа, так и других традиционных методов. Не установлено какой-либо связи ПМР с потерями при прокаливании и с результатами химического анализа. Заметим, что потери при прокаливании

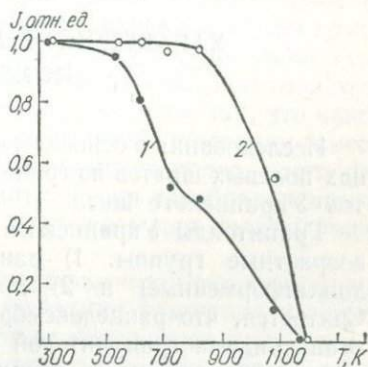


Рис. 79. Зависимость интенсивности широкой (2) и узкой (1) линий ПМР плагиоклаза от температуры прогрева.

и данные химических анализов не всегда имеют прямую связь с количеством воды в образце. В гранитных комплексах разброс в содержании воды существен. Так, подольские граниты содержат 0,17% H_2O , боковьянские — 0,10, пержанские менее 0,03%.

Щелочные полевые шпаты из пержанских метасоматитов содержат меньше воды, чем, например, кировоградские.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Исследования в основном выполнены на мономинеральных образцах полевых шпатов из гранитоидов, жильных и камерных пегматитов Украинского щита.

Гранитоиды Украинского щита делятся на две генетические и возрастные группы: 1) раннедокембрийские (геосинклинальные, доплатформенные) и 2) позднедокембрийские (платформенные). Считается, что раннедокембрийские представлены разнообразными гранитоидами гранулитовой и амфиболитовой фаций. Наибольшие трудности связаны с расчленением раннедокембрийских гранитоидов.

По общности вещественного состава, возраста, глубинности образования и территориальности граниты Украинского щита классифицированы на 34 группы. Из-за недостатка экспериментального материала различить эти группы по радиоспектроскопическим характеристикам полевых шпатов пока не удастся. Имеющиеся данные свидетельствуют о перспективности методов радиоспектроскопии в решении данной проблемы.

Камерные пегматиты, являющиеся источником добычи драгоценных камней, занимают особое положение среди гранитных пегматитов. Они имеют не только практическое значение, но и научное, поскольку содержат важную информацию по магматическому и постмагматическому минералообразованию.

Среди гранитов Коростенского плутона находятся уникальные образования Украинского щита — камерные пегматиты Вольни. В гранитах Коростенского плутона пегматиты распределены неравномерно. Одной из особенностей размещения пегматитов является их приуроченность к разностям гранитов с мелкозернистой структурой и хорошо выраженным мелкопорфировым строением. Наиболее крупные пегматиты залегают в гранитах, в составе которых роговая обманка преобладает над остальными темноцветными минералами.

Установлено, что камерные пегматиты содержатся преимущественно в гранитах γ_1 и γ_2 , различающихся по структурному признаку. Согласно [32], граниты γ_1 развиты вдоль контакта с основными породами. В южной части пегматитового района граниты занимают полосу, ширина которой в некоторых местах достигает 1200 м.

В северной части эти граниты отмечаются в виде небольших пятен, расположенных на некотором удалении от контакта. Западнее габбро-анортозитовых массивов граниты γ_1 образуют довольно большое поле с изрезанными границами. Граниты γ_1 наиболее развиты на северном участке. Цвет их серовато-зеленый, иногда темно-серый, минеральный состав отличается от такового других разновидностей (меньше кварца и биотита, больше пироксена и оливина).

Микроклин-пертит этих гранитов представлен двумя генерациями. Мелкие зерна ранней генерации обычно находятся внутри крупных зерен, отделены от них альбитовой каймой и пронизаны пертитовыми вростками по форме тонких, извилистых, прерывистых полосок, иглочек, капель, иногда располагающихся так, что напоминают отпечаток пальца. Микроклин поздней генерации имеет пертитовые вростки в виде широких ветвящихся полос, часто переходящих в пятна, а иногда полисинтетически сдвойникованных. Микроклиновая решетка характерна в основном для поздней генерации.

Плагноклаз в граните γ_1 также представлен несколькими генерациями. Первая, наиболее ранняя генерация плагноклаза встречается в виде реликтовых зерен внутри крупных зерен второй генерации калиевого полевого шпата. Состав плагноклаза первой генерации более основной, чем других генераций (№ 33—35, иногда № 47; закон двойникования альбитовый). Вторая генерация плагноклаза характеризуется мелкими зернами, занимающими самостоятельное положение в породе (соответствует олигоклазу № 14—16; закон двойникования альбитовый). К третьей генерации плагноклаза относится альбит № 2—5, который образует каемки вокруг калиевого шпата, а также пертитовые вростки в нем. Плагноклазы четвертой генерации встречаются как включения в калиевом шпате (олигоклаз № 12—14), образуют мелкие, часто изометричные зерна.

Граниты γ_2 располагаются широкой полосой на контакте с гранитами γ_1 , а также с гибридными и основными породами в центральной части пегматитового района. В северо-западной части эта полоса наиболее широкая. На Северном участке граниты γ_2 образуют узкие полосы различной конфигурации.

Основная масса продуктивных пегматитовых тел находится в гранитах γ_2 . Поэтому развитие и продуктивность пегматитов во многом определяются особенностями этих гранитов.

Установлено, что там, где зона гранитов γ_2 наиболее широкая, на контакте с гранитами γ_1 наблюдаются крупные продуктивные пегматитовые тела. Там, где эта полоса менее выдержана, продуктивность пегматитов ниже, а на участках, где граниты развиты отдельными пятнами, пегматиты имеют как бы рассеянный характер — встречаются часто, но мелки и малопродуктивны.

Цвет гранитов γ_2 зеленовато-, реже розовато-серый. Минеральный состав гранитов γ_2 отличается от состава γ_1 большим содержанием кварца, биотита и меньшим пироксена и оливина. Ранняя генерация микроклина, описанная в гранитах γ_1 , встречается редко.

Микроклиновая решетка для микроклина второй генерации не характерна, наблюдается изредка в виде небольших пятен и выражена нечетко. Плагноклаз в общем аналогичен описанному в гранитах, но встречается реже.

По внутреннему строению камерные пегматиты можно разбить на три типа: недифференцированные — пегматоидные тела в гранитах без определенной формы и четких очертаний. Их размеры невелики — до нескольких метров; неполнодифференцированные по форме и строению наиболее близки к камерным пегматитам. Обычно содержат одно или несколько кварцевых ядер и связанные с ними небольшие занорыши; полнодифференцированные представляют собой многокамерные пегматитовые тела размером 5—50 м.

Минеральный состав камерных пегматитов Волины следующий. Совместно с драгоценными камнями в них находятся минералы, характерные для редкометалльных и керамических пегматитов. Наряду с кварцем, полевым шпатом и магнезиально-железистыми слюдами содержатся литиевые слюды, а также минералы бериллия и др.

Полевые шпаты — наиболее распространенные минералы пегматитов и представлены в основном калиевыми и натриевыми фазами.

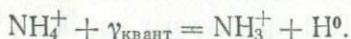
Микроклин-пертиты имеют решетчатое строение, но встречаются также участки и нерешетчатого.

В [32] приведены результаты исследования структурных особенностей полевых шпатов из различных зон пегматитов. С помощью дифрактограмм по методу, описанному в [75], определялась рентгеновская триклинность (Δbc) с использованием отражений 131 и $\bar{1}31$. Авторами [32] установлено, что степень триклинности полевых шпатов изменяется от 0 до 0,95. На основании сопоставления данных рентгеновского изучения с условиями нахождения рассмотренных образцов полевых шпатов и сделано предположение, что на изменение степени триклинности влияли следующие факторы: температура образования, скорость кристаллизации, скорость охлаждения, количество летучих компонентов. Анализ дифрактограмм альбитов показывает, что они соответствуют низкотемпературной фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полевые шпаты содержат в структуре массу дефектов, вызванных условиями образования и наложенными впоследствии различными процессами. Опыт показывает, что методы радиоспектроскопии способны определять тип дефекта и место его локализации в структуре минерала.

Наиболее распространенным парамагнитным центром для полевых шпатов является $\text{Al}-\text{O}^--\text{Al}$. Окраска амазонита обусловлена ионом Pb^+ . Детально изученный катион-радикал NH_3^+ в структуре щелочных полевых шпатов Украинского щита NH_3^+ образуется по схеме



Установлено, что NH_3^+ , замещая щелочной ион, строго ориентирован в кристалле полевого шпата. Катион-радикал NH_3^+ стабилен до температуры 470 К, выше которой происходит рекомбинация по схеме $\text{NH}_3^+ + \text{H}^0 = \text{NH}_4^+$. Однако после облучения рентгеновскими или γ -лучами его можно восстановить. В природе встречаются полевые шпаты, в которых наблюдаются сигналы ЭПР NH_3^+ без предварительного облучения.

В природных щелочных полевых шпатах аммиак локализуется в калиевой фазе, изоморфно замещая ион K^+ , что объясняется близостью их ионных радиусов. NH_3^+ встречается в микроклинах из пегматитов, альбититов, сиенитов и метасоматитов Эмельчино-Житомирской полосы и Брусиловской зоны, сиенитов альбититов, пегматитов и гранитов Кировоградской области.

Анализ распределения содержания NH_3^+ показал, что его количество неодинаково в полевых шпатах, различающихся составом и условиями нахождения. Так, в пределах Коростенского плутона в полевых шпатах гранитов, удаленных от пегматитов, сигнал NH_3^+ не зафиксирован, однако в образцах из пегматитоносных гранитов, которые находятся относительно недалеко от пегматитовых тел, NH_3^+ отмечается.

В полевых шпатах, содержащих катион-радикал NH_3^+ , обнаружен парамагнитный центр N^{2-} . Этот центр наблюдается уже при комнатной температуре. Большие значения констант СТС указывают на большую плотность неспаренного электрона на ядре азота.

Анализ полученных результатов в учетом структуры полевых шпатов позволил прийти к заключению о локализации центра N^{2-} в позиции иона кислорода $O_D (m)$, расположенного между $T_2 (o)$ и $T_1 (m)$.

Центр N^{2-} устойчив до температуры 820 К. Прогрев образца при температурах, превышающих это значение, приводит к необратимому исчезновению сигнала ЭПР N^{2-} . Облучение образцов дозой $5 \cdot 10^5$ кДж/г не изменяет интенсивности линий ЭПР. Но ее можно увеличить (до 40%) прогревом образца при температуре 720—770 К.

Центр N^{2-} наблюдается в полевых шпатах, содержащих NH_3^+ , что свидетельствует об обогащении минералообразующего материала азотом и его соединениями. Центр N^{2-} зафиксирован в полевых шпатах камерных пегматитов Волыни и в основном лишь в топазоносных пегматитах. Кроме того, наиболее интенсивные сигналы N^{2-} зафиксированы в полевых шпатах из сиенитов и метасоматитов северо-западной части Украинского щита. Характерной особенностью полевых шпатов, в которых локализуются NH_3^+ , N^{2-} , является то, что в них не наблюдается значительных количеств (фиксируемых методом ЭПР) структурных ионов Fe^{3+} .

Обнаружен новый для полевых шпатов дырочный парамагнитный центр $Al-O^-$. При комнатной температуре образца сигнал ЭПР $Al-O^-$ не наблюдается. Центр устойчив до температуры 570 К, выше которой сигнал ЭПР $Al-O^-$ исчезает. Центр можно восстановить рентгеновскими и γ -лучами.

Из анализа угловых зависимостей и особенностей структуры калиевого полевого шпата сделан вывод о локализации дырки на ионе кислорода в позиции O_{Al} между $T_1 (0)$ - и $T_1 (m)$ -тетраэдрами. Одно из направлений главных значений g -тензора совпадает с направлением $Si-Si$.

Встречаются образцы, дающие спектры центров $Al-O^-$ до их искусственного облучения. Характерной особенностью этого центра является то, что, по нашим данным, он не имеет структурно-неэквивалентных положений. Кроме того, в образцах, содержащих этот центр, интенсивность сигналов $Al-O^-—Al$ слабее, чем от $Al-O^-$. Центр характерен лишь для камерных пегматитов Волыни.

В полевых шпатах, содержащих парамагнитные центры $Al-O^-$, обнаружен и изучен сигнал ЭПР E_1 -центра, состоящий из двух групп по шесть узких линий. Как и в случае $Al-O^-$, наблюдаемые две группы линий обусловлены двойникованием. E_1 -центр обусловлен электроном, захваченным кислородной вакансией, смещенным в направлении кремний-кислородного тетраэдра, образуя при этом 25-электронный радикал SiO_3^{2-} . E_1 -центр устойчив до температуры 420 К. Прогрев образца до температуры 650 К приводит к исчезновению сигнала с последующим восстановлением γ - или

рентгеновским облучением. После прогрева выше температуры 650 К указанный центр исчезает необратимо при тех же дозах ($4 \cdot 10^5$ кДж/г). Частично он может быть восстановлен при облучении образца дозами $1 \cdot 10^6$ кДж/г. В отличие от $Al-O^-$, E_1 -центр широко распространен. Он кроме пегматитов Вольни наблюдается во всех полевых шпатах средней части Украинского щита.

Установлено, что количество органического вещества в полевых шпатах из структурно-минералогических разновидностей гранитов различно и особенно колеблется в широких пределах в камерных пегматитах. Содержание органического вещества в полевых шпатах отражает в первом приближении степень дифференциации пегматитовых тел. В продуктивных пегматитах оно резко возрастает при переходе от внешних зон к внутренним, достигая максимума в полевошпатовой зоне. Предполагается, что процесс перекристаллизации пегматитов сопровождался синтезом органического вещества, захватывавшегося полевыми шпатами. В неполнодифференцированных непродуктивных пегматитах содержание органического вещества в целом ниже (в три-четыре раза) и на разрезе пегматитового тела поддерживается примерно на уровне содержаний, свойственных полевым шпатам из графической зоны магматического происхождения. В топазоносных объектах содержание органического вещества также невысоко, намечается тенденция его уменьшения при переходе от внешних зон к внутренним.

Метод ЯМР позволяет определять степень упорядочения алюминия по структурно-неэквивалентным позициям в максимальных микроклинах. С его помощью можно устанавливать соотношение калиевой и натриевой фаз, а также определять степень уравнишенности двойников в каждой из фаз для максимальных микроклинов.

Разработанная методика разделения эффектов химического сдвига и эффектов второго порядка для квадрупольного взаимодействия, проявляющихся в спектрах ЯМР монокристаллов, позволяет изучать спектры ЯМР квадрупольных ядер, локализованных в структуре дефектных кристаллов (например, Al и Na в полевых шпатах).

Из данных метода ПМР следует, что количество воды во включениях полевых шпатов из различных гранитов Украинского щита составляет 0—0,5%.

Результаты метода ЭПР свидетельствуют (в первом приближении) о взаимосвязи распределения ионов железа в структуре щелочных полевых шпатов с их температурами образования, распада и упорядочения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 552 с.
2. *Абрагам А., Блики Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.— М.: Мир, 1972.— Т. 1. 652 с.
3. *Алтишуллер А. С., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс.— М.: Физматгиз, 1973.— 368 с.
4. *Багмут Н. Н., Беспалько Н. А., Брик А. Б. и др.* ЭПР ион-радикала NH_3^+ в полевых шпатах.— Геохимия, 1975, № 10, с. 1568—1571.
5. *Багмут Н. Н., Брик А. Б., Матяш И. В., Федотов Ю. В.* Изучение методом ЭПР радикала NH_3^+ в полевом шпате.— Докл. АН УССР. Сер. А, 1975, № 6, с. 537—539.
6. *Багмут Н. Н., Гаврусевич И. Б., Матяш И. В.* Исследование ЭПР-свойств альбитов редкометальных альбититов докембрия.— Геол. журн., 1978, № 4, с. 130—135.
7. *Багмут Н. Н., Литовченко А. С., Матяш И. В. и др.* Органическое вещество в щелочных полевых шпатах камерных пегматитов и вмещающих их гранитов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 10, с. 871—874.
8. *Багмут Н. Н., Матяш И. В., Литовченко А. С., Прошко В. Я.* О наблюдении Al-O^- и E_1 -парамагнитных центров в полевых шпатах.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 9, с. 771—774.
9. *Багмут Н. Н., Матяш И. В., Павлишин В. И., Лазаренко Н. Е.* Изучение изоморфного вхождения катион-радикала NH_3^+ в щелочные полевые шпаты Коростенского плутона.— В кн.: Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных индивидов и комплексов: Тр. IV Всесоюз. симпоз. по изоморфизму. Казань, 27—29 сент. 1977 г. Элиста: Изд-во Калмыц. ун-та, 1977, ч. 2, с. 256—260.
10. *Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии.— Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.— 240 с.
11. *Вертц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР.— М.: Мир, 1975.— 548 с.
12. *Виар Ж.* Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах.— М.: Наука, 1971.— 20 с.
13. *Виноградов А. П.* Химическая эволюция Земли.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 44 с.
14. *Виноградов А. П.* Газовый режим Земли.— В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 101.
15. *Виноградов А. П., Флоренский К. П., Вольнец В. Ф.* Аммиак в метеоритах и изверженных породах.— Геохимия, 1963, № 10, с. 875—885.
16. *Герсон Ф.* Спектроскопия ЭПР высокого разрешения.— М.: Мир, 1973.— 214 с.
17. *Гишавили Г. М., Калужный В. А.* Черные опалы из пегматитов, содержащие органическое вещество.— Докл. АН СССР, 1969, 186, № 5, с. 1154—1157.
18. *Гинзбург А. И.* Некоторые проблемы образования эндогенных редкометальных месторождений.— Геология руд. месторождений, 1967, 9, № 5, с. 59—74.
19. *Грынъкив Э. С., Калужный В. А.* Некоторые методы химического анализа жидких включений в минералах.— Тр. ВНИИ синтеза минер. сырья, 1966, 9, с. 27—40.

20. *Грунин В. С., Иоффе В. А., Янчевская И. С.* О модели радиационного центра ЭПР в алюмосиликатах.— *Физика твердого тела*, 1972, 14, вып. 7, с. 2134—2136.
21. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы.— М.: Мир, 1966.— Т. 4. 400 с.
22. *Добряков С. Н., Лебедев Я. С.* Анализ спектральной линии, форма которой описывается композицией распределений Гаусса и Лоренца.— *Докл. АН СССР*, 1968, 182, № 1, с. 68—70.
23. *Икорский С. В.* Органическое вещество в минералах изверженных горных пород.— Л.: Наука, 1967.— 120 с.
24. *Ингерэм Д. И.* Электронный парамагнитный резонанс в биологии.— М.: Мир, 1972.— 296 с.
25. *Иоффе В. А., Янчевская И. С.* Исследование электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции облученных монокристаллов алюмосиликатов.— *Физика твердого тела*, 1968, 10, № 2.
26. *Калюжный В. А.* Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах.— В кн.: *Материалы комиссии минералогии и геохимии: Междунар. геол. конгр. Карпато-Балк. ассоциации. Львов, 15—23 марта 1961 г.* Львов: Изд-во Льв. ун-та, 1961, с. 159—173.
27. *Калюжный В. А., Возняк Д. К., Гігашвілі Г. М. та ін.* Мінералоутворюючі флюїди та парагенези мінералів пегматитів заноріщевого типу України.— К.: Наук. думка, 1971.— 216 с.
28. *Калюжный В. А., Питула Э. С.* К выяснению структурных, термодинамических и геохимических условий деятельности глубинных растворов пегматитов занорыщевого типа (по реликтам минералообразующих сред).— В кн.: *Изучение геохимии глубинных растворов по углесодержащим реликтам и парагенезисам минералов.* Киев: Наук. думка, 1967, с. 33—54.
29. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии.— М.: Мир, 1970.— 448 с.
30. *Ковалишин З. І.* До методики добування і дослідження газових компонентів рідких включень у мінералах.— В кн.: *Матеріали з геології та геохімії корисних копалин України. К.: Вид-во АН УРСР*, 1962, с. 134—140.
31. *Крохин А. И., Багмут Н. Н., Литовченко А. С., Прошко В. Я.* Результаты применения протонного магнитного и электронного парамагнитного резонансов при изучении плагиоклазов из пегматитов.— В кн.: *Геология, минералогия и геохимия пегматитовых полей Карелии.* Петрозаводск: Изд-во Кар. фил. АН СССР, 1978, с. 136—138.
32. *Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш И. К., Сорокин Ю. Г.* Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни.— Львов: Вища школа, 1973.— 358 с.
33. *Лесков Ф. П., Щербакова М. Я., Истомин В. Е.* Типоморфизм плагиоклазов габброидных пород по данным исследования спектров Fe^{3+} .— *Геохимия*, 1973, № 2, с. 293—297.
34. *Леше А.* Ядерная индукция.— Изд-во иностр. лит., 1963.— 480 с.
35. *Матяш И. В., Литовченко А. С., Прошко В. Я., Багмут Н. Н.* Вода во включениях полевых шпатов по данным ПМР.— *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1977, № 1, с. 18—21.
36. *Марон Р. С., Позняк Л. Л., Шушкевич С. С.* Аппаратура для исследования электронного парамагнитного резонанса.— М.: Энергия, 1968.— 138 с.
37. *Марфунин А. С.* Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение.— *Тр. ИГЕМ АН СССР*, 1962, вып. 78, — 237 с.
38. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах.— М.: Недра, 1975.— 328 с.
39. *Марфунин А. С., Бершов Л. В.* Электронно-дырочные центры в полевых шпатах и их возможное кристаллохимическое и петрографическое значение.— *Докл. АН СССР*, 1970, 193, № 2, с. 412—414.
40. *Матвеев К. К.* О нахождении битумов в минералах.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1947, 76, вып. 2, с. 123—130.

41. *Миловский А. Ф., Волинец В. Ф.* Азот в метаморфических породах.— *Геохимия*, 1966, № 8, с. 973—977.
42. *Мицюк Б. М., Багмут Н. Н., Матяш И. В., Федотов Ю. В.* О природе спектров ЭПР черных опалов Вольни.— *Конституция и свойства минералов*, 1974, вып. 8, с. 105—107.
43. *Прошко В. Я., Литовченко А. С., Багмут Н. Н., Матяш И. В.* О разделении эффектов квадрупольного взаимодействия и химического сдвига в спектрах ЯМР монокристаллов.— *Укр. физ. журн.*, 1978, 23, № 2, с. 249—253.
44. *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии.— М.: Мир, 1970.— 558 с.
45. *Руденко С. А., Вохменцев А. Я.* Плагноклаз-амазонит.— *Докл. АН СССР*, 1969, 184, № 2, с. 422—424.
46. *Смит Ф. Г.* Геологическая термометрия по включениям в минералах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 165 с.
47. *Ферсман А. Е.* Избранные труды.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— Т. 5. 858 с.
48. *Флоровская В. Н., Зезин Р. Б., Овчинникова Л. И. и др.* Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения.— М.: Наука, 1968.— 262 с.
49. *Флоровская В. Н., Мелков В. Г.* О битумах в магматических горных породах.— *Тр. Всесоюз. ин-та минер. сырья*, 1962, № 5, с. 83—86.
50. *Флоровская В. Н., Теплицкая Т. Л., Персонов Р. И.* Результаты исследования количественного содержания многоядерных ароматических углеводородов в органическом веществе горных пород различного происхождения.— *Геохимия*, 1966, № 5, с. 538—545.
51. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов.— М.: Мир, 1970.— 310 с.
52. *Яковлев Б. Г., Матяш И. В., Литовченко А. С. и др.* О включениях воды в твердых растворах калийнатровых полевых шпатов и особенностях их кристаллизации в чарнокитах и пегматитах Украинского щита.— *Докл. АН УССР*. Сер. Б, 1978, № 8, с. 706—710.
53. *Bachinski Sh. W., Müller G.* Experimental determination of the microcline — low albite solvus.— *J. Petrol.*, 1971, 12, N 2, p. 329—356.
54. *Barker D. S.* Ammonium in alkali feldspars.— *Amer. Miner.*, 1964, 49, N 7/8, p. 851—860.
55. *Baughner J. F., Taylor P. C., Oja T., Bray P. J.* Nuclear magnetic resonance powder patterns in the presence of completely asymmetric quadrupole and chemical shift effects: application to metavanadates.— *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, N 11, p. 4914—4925.
56. *Brinkmann D., Brun E., Denigetti B.* Magnetische Kernresonanz im Anorthit.— *Helv. phys. acta*, 1967, 40, N 3, p. 381—390.
57. *Brinkmann D., Staehli J. L.* Magnetische Kernresonanz von ^{27}Al im Anorthit.— *Helv. phys. acta*, 1968, 41, N 2, p. 274—281.
58. *Brown B. E., Bailey S. W.* The structure of maximum microcline.— *Acta crystallogr.*, 1969, 17, N 11, p. 1391—1400.
59. *Brun E., Hafner St., Hartmann P. et al.* Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al, Si — Ordnungsgrades / Unordnungsgrades in einigen Feldspäten.— *Z. Kristallogr.*, 1959, 113, N 1, 65—74.
60. *Calleri B. M., Gazzoni G.* The structures of (Sr, Ba) $[(\text{Al}, \text{Ga})_2 (\text{Si}, \text{Ge})_2 \text{O}_8]$. V The crystal structures of the synthetic feldspar $\text{BaAl}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$.— *Acta crystallogr.*, 1977, B 33, N 11, p. 3275—3282.
61. *Cole T.* Paramagnetic defects in irradiated NH_4ClO_4 .— *J. Chem. Phys.*, 1969, 35, N 4, p. 1169—1173.
62. *Cole W. F., Sörum H., Kennard O.* The crystal structure of orthoclase and sanidinized orthoclase.— *Acta crystallogr.*, 1949, 2, N 3, p. 286—287.
63. *Davis G. L., Tuttle O. F.* Two new crystalline phases of the anortite composition $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.— *Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen vol., p. 107—114.
64. *Donney G., Wyart J., Sabatier G.* Structural mechanism of thermal and compositional transformations in silicates.— *Z. Kristallogr.*, 1959, 112, Festschr. 1, p. 161—168.
65. *Erd B. C., White D.-E., Fahey J. J., Lee D. E.* Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water.— *Amer. Miner.*, 1964, 49, N 7/8, p. 831—850.

66. *Ferguson R. B., Trull R. J., Taylor W. H.* The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites.— *Acta crystallogr.*, 1959, **11**, N 2, p. 331—348.
67. *Fischer K., Sehme H.* Röntgenografische Untersuchung der Si—Al — Verteilung in einem Mikroklin durch Verfeinerung des atomarischen Strenvermögens. — *Schweiz. Miner. und Petrogr. Mitt.*, 1967, **47**, N 1, S. 163—170.
68. *Flehmig W.* The synthesis of feldspars at temperatures between 0—80° C. Their ordering behaviour and twinning.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1977, **65**, N 1, p. 1—9.
69. *Geite J. M., Michoulier J.* Application de la resonance paramagnetic electronic de l'ion Fe^{3+} a l'etude de la structure des feldspaths.— *Bull. Soc. Franc. miner. et cristallogr.*, 1970, **93**, N 3, p. 341—356.
70. *Hajner S., Hartmann P.* Elektrische Feldgradienten und Sauerstoff — Polarisierbarkeit in Alkali Feldspäten ($NaAlSi_3O_8$ und $KaAlSi_3O_8$).—*Helv. phys. acta*, 1964, **37**, N 3, p. 348—360.
71. *Hajner Z., Hartmann P., Laves F.* Magnetische Kernresonanz von Al^{27} in Adular. Zur Deutung der Adularstruktur.— *Schweiz. Miner. und Petrol. Mitt.*, 1962, **42**, N 3, p. 277—294.
72. *Hajner S. S., Virgo D., Warburton D.* Oxidation state of iron in plagioclase from lunar basalts.— *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 1971, **12**, N 2, p. 159—166.
73. *Höshli U.* Electron spin resonance of Fe^{3+} in feldspars.— In: *Electronic magnetic resonance and solid dielectrics*: Proc. 12 Colloque AMPERE, Bordeaux, 1963. New York: Pergamon press, 1964, p. 191—197.
74. *Hyde G. S., Freeman C. S.* EPR observation of NH_3^+ formed by X-ray irradiation of ammonium perchlorate crystals.— *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, N 9, p. 1636—1638.
75. *Kullmer F. J.* X-ray intensity measurements on perthitic materials. II. Data from natural alkali feldspars.— *J. Geol.*, 1960, **68**, N 3, p. 473—480.
76. *Marfunin A. S., Bershov L. V., Meilmen M. L., Michoulier J.* Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in some feldspars.— *Schweiz. Miner. und Petrol. Mitt.*, 1967, **47**, N 1, p. 13—20.
77. *Marfunin A. S., Michoulier J.* Resonance paramagnetic electronic de l'ion Fe^{3+} dans un monocristal d'oligoclase.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1966B, **262**, p. 1543—1546.
78. *Matyash I. V., Bagmut N. N., Litovchenko A. S., Proshko V. Ya.* New paramagnetic centers in feldspars.— *Phys. and Chem. Minerals*, 1978, **3**, N 1, p. 78.
79. *Megaw H. D.* Notation for feldspar structures.— *Acta crystallogr.*, 1956, **9**, N 1, p. 56—60.
80. *Prince E., Donnay G., Martin R. F.* Neutron diffraction refinement of an ordered orthoclase structure.— *Amer. Miner.*, 1973, **58**, N 5/6, p. 500—507.
81. *Proshko V. Ya., Litovchenko A. S., Matyash I. V.* New method of deviding chemical shift and quadrupole interaction effects in NMR monocystal spectra.— In: *Abstracts of the XX=th congress AMPERE*, Tallin, Aug. 21—26, 1978, Таллин: Изд-во Ин-та кибернетики АН ЭССР, 1978, А4320.
82. *Simpson D. R.* Aluminum phosphate variants of feldspar.— *Amer. Miner.*, 1977, **62**, N 3/4, p. 351—355.
83. *Scala C. M., Hutton D. R., Mc Laren A. S.* NMR and EPR studies of the chemically intermediate plagioclase feldspars.— *Phys. and Chem. Minerals*, 1978, **3**, N 1, p. 33—44.
84. *Smith J. V.* Feldspar minerals.— Berlin etc.: Springer, 1974.— Vol. 1. 620 p.; vol. 2. 690 p.
85. *Staepli J. L., Brinkmann D.* A nuclear magnetic resonance study of the phase transition in anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$.— *Z. Kristallogr.*, 1974, **140**, N 3, p. 360—373.
86. *Staepli J. L., Brinkmann D.* Assignment and structural dependence of electric field gradients in anorthite and simple field gradient calculations in some aluminosilicates.— *Z. Kristallogr.*, 1974, **140**, N 3, p. 374—392.

87. Taylor W. H. The structure of sanidine and other feldspars.— *Z. Kristallogr.*, 1933, 85, N 5, p. 425—442.
88. Taylor W. H., Darbyshire J. A., Strunz H. An X-ray investigation of the feldspars.— *Z. Kristallogr.*, 1934, 87, N 5, p. 464—498.
89. Trembath L. T. Hydrothermal synthesis of albite: the effects of NaOH on obliquity.— *Miner. Mag.*, 1973, 39, N 3, p. 455—461.
90. Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of graphite in light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — SiO_2 — H_2O .— *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, 74, N 2, p. 153—160.
91. Volkoff G. M. Second order nuclear quadrupole effects in single crystals.— *Can. J. Phys.*, 1953, 32, N 7, p. 820—836.
92. Wainwright J. E., Starkey J. A refinement of the structure of anortite.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, N 1, Fritz — Laves — Festband, p. 75—84.
93. Weeks R. A. Paramagnetic resonance spectra of Ti^{3+} , Fe^{3+} and Mn^{3+} in lunar plagioclases.— *J. Geophys. Res.*, 1973, 78, N 14, p. 2393—2401.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КАТАЛОГ

изученных образцов щелочных полевых шпатов Украинского щита

Номер образца	Краткая характеристика
Св-1	Гранит розовый, среднезернистый, биотитовый, лейкократовый, аплито-пегматондный; р. Ирпень, с. Сосновка, карьер (коллекция Н. К. Крамаренко)
Д-66/1	Пегматит розовый; г. Кременчуг, с. Малая Каховка, карьер (коллекция В. И. Орсы)
212	Метасоматит, среднезернистый, бурый, обохренный, ортоклазовый; Ястребецкий массив, скв. 530 (коллекция Н. А. Беспалько)

Камерные пегматиты Волыни (коллекция В. И. Павлишина)

301	Пертит из камерных пегматитов Волыни
В-2/74	Пегматит графической структуры над занорышем (объект 373)
В-3/74	То же
В-6/74	» »
В-7/74	Гранит измененный, под пегматитом (объект 373)
В-7а/74	Пегматит разной структуры под занорышем (объект 373)
В-24/74	Гранит над занорышем у контакта (объект 423)
В-25/74	Графический пегматит (объект 423, гл. 24,2 м)
В-26/74	Крупнозернистый графический пегматит (объект 423, гл. 24,5 м)
В-28/44	Графико-пегматоидная порода (объект 423, гл. 26 м)
В-29/74	Пегматит пегматоидной структуры (объект 423, гл. 26,2 м)
В-30/74	Полевошпатовая зона (объект 423, гл. 26,4 м)
В-34/74	Пегматит разнообразной структуры над занорышем (объект 423, гл. 31,2 м)
35/74	Пегматит разнообразной структуры под занорышем (объект 423, гл. 31,3 м)
В-38/74	Гранитоподобная порода, обогащенная биотитом, роговой обманкой (объект 423, гл. 34 м)
В-39/74	Существенно полевошпатовая порода, преобладает микроклин-пертит (объект 423)
В-40/74	Каолинизированный гранит у верхнего контакта с пегматитом (объект 423, гл. 21 м)
В-41/74	Микроклин-пертит из полевошпатовой зоны (объект 423, гл. 21,2 м)
В-44/74	Крупнозернистая графическая порода (объект 423, гл. 25 м)
В-45/74	Пористая альбитизированная порода из зоны выщелачивания (есть реликты микроклина) (объект 423, гл. 27 м)
В/45/74 М	То же
В-47/74	Измененный гранит под пегматитом (объект 423, гл. 30 м)

- В-48/74 То же (гл. 32 м)
 В-49/74 Графический пегматит под занорышем (объект 429)
 В-51/74 Разнозернистый графический пегматит (объект 429)
 В-53/74 Графический пегматит с полевошпатовыми обособлениями (объект 429)
 В-54/74 Пегматит пегматоидной структуры (объект 429, гл. 24,3 м)
 В-57/74 Кристаллы пертита (объект 429)
 В-60/74 Пегматит разнообразной структуры под занорышем (объект 429)
 В-62/74 Рапакививидный пегматит, отдаленный от пегматита (объект 429)
 В-63/74 Гранит у верхнего контакта (объект 426, гл. 20 м)
 В-64/74 Графический пегматит (объект 426, гл. 20,5 м)
 В-65/74 Пегматит пегматоидной структуры (объект 426, гл. 21,5 м)
 В-69/74 Пегматит графико-пегматоидной структуры с полевошпатовыми обособлениями (объект 426, гл. 23,6 м)
 В-70/74 Разнозернистый пегматит кварц-полевошпатового состава (объект 426, гл. 24 м)
 В-71/74 Разнозернистый пегматит с биотитом (объект 426, гл. 24,2 м)
 В-72/74 Мелкозернистый графитоподобный пегматит (объект 426, гл. 24,5 м)
 В-73/74 Пегматит разнообразной структуры с полевошпатовыми обособлениями (объект 426)
 В-74/74 Измененный гранит под пегматитом (объект 426, гл. 25,5 м)
 В-75/74 Слабоизмененный гранит под пегматитовым телом (объект 426, гл. 30 м)
 В-79/74 Мелко-и среднезернистый графический пегматит (скв. 7290, гл. 45,3 м)
 В-81/74 Пегматит разнообразной структуры с обособлениями полевого шпата (скв. 7290, гл. 46 м)
 В-83/74 Пегматит пегматоидной структуры (скв. 7290, гл. 47 м)
 В-85/74 То же (гл. 47,2 м)
 В-86/74 То же (гл. 47,4 м)
 В-87/74 Крупнозернистая кварцполевошпатовая порода (скв. 7290, гл. 47,6 м)
 В-90/74 То же (гл. 49 м)
 В-94/74 » (гл. 51 м)
 В-97/74 » » (гл. 53 м)
 В-100/74 Рапакививидный гранит (скв. 6771, гл. 43 м)
 В-101/74 Измененный гранит у контакта с пегматитовым телом (скв. 6771, гл. 50,2 м)
 В-103/74 Графический пегматит (скв. 6771, гл. 50,5 м)
 В-109/74 Пегматит разнообразной структуры (скв. 6771, гл. 51,4 м)
 В-111/74 Графический пегматит (скв. 6771, гл. 51,7 м)
 В-113/74 Пегматит пегматоидной структуры (скв. 6771, гл. 52,2 м)
 В-114/74 Переход графического пегматита в пегматоидный (скв. 6771, гл. 52,6 м)
 В-115/74 Измененный гранит под пегматитом (скв. 6771, гл. 53,4 м)
 В-116/74 Неизмененный рапакививидный гранит под пегматитом (скв. 6771, гл. 59, 3 м)
 В-117/74 Мелкозернистый графический пегматит (объект 383)
 В-119/74 То же
 В-120/74 Пегматит пегматоидной структуры (отвал)
 В-121/74 То же
 В-128/74 Кварц-полевошпатовая порода из зоны выщелачивания
 В-131/74 Измененный гранит под пегматитовым телом (объект 383)
 В-77/74 Полевой шпат из полевошпатовой зоны (скв. 7290, гл. 44,4 м)
 416 Гранит γ_1
 414 Гранит γ_2
 В-4/74 Пегматит блоковой структуры над занорышем (объект 373)
 В-107/74 Пегматит пегматоидной структуры (скв. 6771, гл. 51 м)
 В-55/74 Полевой шпат из полевошпатовой зоны (объект 429)
 В-123/74 То же (объект 383)
 В-77/74 » » (скв. 7290)

Корсунь-новомиргородские граниты. Приазовье
(Коллекция Б. Г. Яковлева, Н. Н. Багмута)

- 1601/71 Метасоматит, с. Малая Смелянка (коллекция Н. А. Беспалько)
506/2 Гранит (коллекция Ю. В. Кононова., скв. 306/2)
402 Б Микроклин, содержащий нефелинит (пгт Октябрьский, карьер)
402 В Пегматоидная микроклиновая линза в нефелините (пгт Октябрьский, карьер)
402 Д Щелочный пегматит в нефелиновом сиените (пгт Октябрьский карьер)
404 Б Микроклин, содержащий прожилок плагиоچارнокита (заповедник «Каменные Могилы»)
405 Б Анертозитоподобный метасоматит в дупироксеновых кристалло-сланцах (заповедник «Каменные Могилы»)
405 В Пегматит Каменномогильского гранитоидного комплекса
407А-1 Крупнозернистый гранит-биотитовый пегматит (гора Вислая близ с. Старченкова)
407А-2 То же
407Б-1 Розовые микроклины, окаймляющие серые кристаллы полевого шпата (с. Старченково)
408 Среднезернистый биотитовый пегматит (с. Старченково)
408 Б То же
4123 Среднезернистый микроклинизированный гранатовый плагиогранит (обнажение близ с. Сачки)
413 К Пегматитовое обособление в гранатовых аляскитовых гранитах (обнажение близ с. Сачки)
413 Н Белый пегматит в гранатовых гранитах (обнажение близ с. Сачки)
414 А Пегматит в основных породах (обнажение близ с. Сачки)
415 Пегматит в гранат-биотитово-графитовом гнейсе (близ с. К. Маркс)
415 Г Пегматоидный прожилок в плагиогнейсе (близ с. К. Маркс)
415 Д То же
416 Е Пегматоидные гранатовые плагиограниты на контакте с оливиновыми кальциферами (обнажение близ совхоза им. Кирова)
417 Г Пегматоидные прожилки в бесплагиоклазовых амфиболитах (обнажение близ совхоза им. Кирова)
418 Пегматит в основных кристаллосланцах
419 Крупнозернистый гранат-биотитовый плагиопегматит (Елисеевский карьер)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Структурная модель полевых шпатов	5
Ядерный магнитный резонанс	13
Электронный парамагнитный резонанс	22
ЯМР полевых шпатов	29
Парамагнитные центры в полевых шпатах	42
Включения в полевых шпатах	77
Характеристика изученных образцов полевых шпатов	98
Заключение	101
Список литературы	104
Приложение	109

ИВАН ВАСИЛЬЕВИЧ МАТЯШ
АНАТОЛИЙ СТЕПАНОВИЧ ЛИТОВЧЕНКО
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ БАГМУТ
ВАДИМ ЯКОВЛЕВИЧ ПРОШКО

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Утверждено к печати ученым советом
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор *Н. Я. Чехович*. Художественный редактор *И. Н. Косарева*. Технический редактор
И. А. Ратнер. Корректоры *Л. П. Осмишниковна*, *Л. М. Тищенко*.

Информ. бланк № 4522

Сдано в набор 07.01.81. Подп. в печ. 20.07.81. БФ 00578. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1.
Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,42. Усл. кр.-отт. 7,375. Тираж 600 экз.
Заказ 3155. Цена 1 руб. 10 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев, ГСП, Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией, г. Нестеров, Львовской обл.,
ул. Горького, 8, с матриц Головного предприятия РПО «Полиграфкнига», 252057,
Киев-57, Довженко, 3. Зак. 3011.

1 руб. 10 коп.

3653

« НАУКОВА ДУМКА »