

Часть I

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ

Глава 1 О ПРИРОДЕ МИНЕРАЛОВ

1.1 Введение

Минералогия — старейшая из наук о Земле. По существу она стоит в одном ряду с земледелием и животноводством, принадлежа к старейшим областям практических знаний. Уже десятки тысяч лет назад люди использовали кремень для производства орудий труда и минералы, содержащие оксид железа, — для получения охры, а начало использования медных руд относится, вероятно, к 6000 г. до н. э. Само слово *минералогия* существует с 1690 г., но современное понятие минерала (гомогенное твердое тело природного происхождения) было сформулировано только в начале XIX в. Тогда минералогия была гораздо теснее связана с химией и физикой, чем с геологией. Можно считать, что среди основателей и неорганической химии, и минералогии были такие известные ученые того времени, как швед Йене Якоб Берцелиус (1779-1848) и англичанин Гемфри Дэви (1778-1829). Тесные связи между минералогией и геологией способствовали развитию петрографии начиная примерно с 1840 г. На протяжении последних 150 лет минералогия постоянно развивалась и изменялась, и теперь эксплуатация минеральных ресурсов и открытие новых способов использования минералов в технике происходят быстрее, чем когда-либо прежде. Развитие техники также способствует изучению минералов и позволяет глубже понять их состав и структуру. Сейчас нам стало намного яснее, как изменяются минералы в соответствии с изменением физических и химических свойств окружающей среды. Сегодня исследования состава, структуры и свойств кристаллов в физике и химии твердого тела и в материаловедении тесно связаны с аналогичными исследованиями в минералогии.

Многие минералы обладают большой эстетической привлекательностью не только тогда, когда они обработаны как драгоценные камни, но и в натуральном виде. Помимо этого имеются и некоторые другие особенности минералов, от которых зависят и их полезные свойства и интерес к ним. Одной из таких особенностей является ценность минералов как рудного сырья. Это качество минералов заключено в их химическом составе, так как он определяет, какие элементы могут быть извлечены из минерала посредством плавления или разрушения его структуры другим способом. Такой ценностью обладают, например, халькозин, галенит и сфалерит (сульфиды меди, свинца и цинка), касситерит (оксид олова) и многие другие минералы.

Другой особенностью минералов является их значимость как кристаллического материала, т. е. наличие у них уникальных свойств, связанных с кристаллической структурой. Алмаз и графит представляют собой различные кристаллические формы чистого углерода, а весьма заметные различия в их физических свойствах обусловлены только способом, по которому атомы углерода расположены в пространстве и объединены в кристаллы. Именно структура алмаза, представляющая собой трехмерную решетку прочно связанных между собой атомов углерода, делает его самым твердым из всех минералов и является причиной широкого использования его как драгоценного камня или абразива. С другой стороны, графит находится в ряду самых мягких минералов, что определяет его применение в качестве смазочного материала или в карандашных грифелях. Особенности минералов, которые используются для получения различных материалов, — это не только их твердость и оптические характеристики, но

и пьезоэлектрические и магнитные свойства. Например, кварц, обладающий пьезоэлектрическими свойствами, применяется при изготовлении часов и манометров.

Третья особенность минералов заключается в существовании их ассоциаций, которые слагают горные породы и позволяют получать информацию о геологических процессах. Петрография, занимающаяся изучением минеральных агрегатов или пород, неизбежно связана с минералогией, и весьма трудно провести границу, разделяющую описание минералов и оценку петрологических обстановок их образования. Проведя эксперименты и поняв, как меняются структура и состав минералов при изменении температуры и давления, мы получаем основу для построения теорий эволюции земной коры, а также можем судить о строении и составе глубоких недр Земли.

Значение пространственного расположения атомов в структуре и их фундаментальная связь с составом минералов стали ясны уже во второй половине XIX в., но у исследователей не было тогда прямого метода для подтверждения этого. Такая возможность появилась в 1912 г., когда Макс фон Лауэ впервые показал, что кристалл может служить трехмерной дифракционной решеткой для пучка рентгеновских лучей. В одной из последующих глав мы вернемся к методам рентгеновского изучения кристаллов. Здесь же достаточно сказать, что по величине углов, под которыми происходит дифракция рентгеновских лучей, можно определять расстояние между плоскостями, содержащими атомы, из которых построен кристалл, а изучая интенсивность рентгеновских лучей, можно делать выводы о положении атомов различных элементов на этих плоскостях. Вооружившись точным знанием химического состава кристаллического соединения, мы оказываемся в состоянии установить приблизительное положение всех элементов в его структуре. В этой книге рассматривается главным образом связь между кристаллической структурой и химическим составом при температурах и давлениях, существующих в земных недрах. Вопросы, связанные с минеральными ассоциациями в породах, оставляем для книг, посвященных различным аспектам петрографии.

1.2 Формальное определение минерала

Прежде чем продолжить дальнейшее изложение материала, уместно дать формальное определение минерала.

Минерал представляет собой гомогенное твердое тело, образованное природными процессами. Минерал обладает правильным, закономерным расположением атомов, что устанавливает пределы для области изменения его химического состава и придает ему характерные физические свойства.

Данное определение исключает все жидкости, газы, искусственные твердые тела и природные аморфные вещества. И все же два аморфных вещества — опал и лешательерит — описаны в этой книге просто потому, что они представляют интерес в связи с другими, кристаллическими формами кремнезема. Янтарь, уголь, битумы и нефтяные масла исключены по той причине, что имеют переменный состав и не обладают правильной атомной структурой. Хотя наше определение минерала не включает некоторые вещества, которые обычно считают минералами, оно является, по видимому, столь же четким и недвусмысленным, как определение любого понятия в естественной истории, и эта книга посвящена описанию минералов, определенных именно таким образом¹.

На сегодняшний день науке известно около 3800 минеральных видов и разновидностей. Это число медленно возрастает по мере того, как открываются и описываются новые минералы (в настоящее время скорость прироста составляет примерно 50 новых минералов в год). В противоположность этому небольшое число минералов (обычно менее пяти в год) дискредитируется после того, как оказывается, что они являются по существу какими-либо из уже известных минералов или же смесью двух или большего числа минералов.

Чтобы вещество действительно представляло собой определенный минерал, необходимо иметь единственную в своем роде *комбинацию* химического состава и структуры. Это не означает, что у минерала должны быть уникальны и структура и состав. Как мы увидим, имеется много минералов с одинаковой структурой и множество химических составов, которые являются общими для нескольких минералов. Именно сочетание этих двух параметров должно быть строго определенным.

Минералы, обладающие идентичной структурой, называются *изоморфными* или изоструктурными. Примерами изоморфных групп или рядов являются минералы группы оливина и группы граната.

Минералы с одинаковым химическим составом, но различной кристаллической структурой называют *полиморфными*. Ярким примером полиморфизма, не считая упомянутых выше алмаза и графита, являются три полиморфные формы Al_2SiO_5 , а именно андалузит, силлиманит и кинит, встречающиеся в метаморфических породах. Более детально понятия изоморфизма и полиморфизма будут рассмотрены в гл. 2. Однако, прежде чем перейти к детальному описанию структуры и химических свойств минералов, нам следует вначале коротко коснуться основных химических понятий, которые определяют, каким образом атомы соединяются в кристаллах, т.е. рассмотреть природу химической связи. Затем мы вкратце обратимся к принципам образования связей, которые встречаются в некоторых наиболее важных минералах.

1.3 Строение атомов

В следующих разделах будет дано упрощенное нематематическое описание природы атомов и типов химической связи. Полная и подробная трактовка этого предмета находится за рамками данной книги; более детальное описание этих вопросов можно найти в некоторых книгах, перечисленных в конце главы.

С химической и минералогической точки зрения можно считать, что атом состоит из ядра, окруженного оболочкой электронов. Именно электронная оболочка атомов и ее взаимодействие с электронами других атомов определяют их поведение в химическом соединении. Ядра атомов со-

стоят из положительно заряженных частиц (протонов) и нейтральных частиц (нейтронов), которые вместе составляют практически всю массу атома. Вокруг ядра располагается оболочка, или облако, электронов с ничтожной массой, каждый из которых несет единицу отрицательного электрического заряда. Общее число электронов равняется числу протонов (единицы положительного заряда) в ядре; таким образом строится нейтральный атом. Число протонов в ядре определяет атомное число Z . Каждый химический элемент имеет определенное атомное число (атомный номер). Например, для Cu $Z = 29$, и все атомы меди обладают 29 протонами. Число нейтронов в ядре атома того или иного элемента может варьировать, что приводит к существованию различных *изотопов* у одного элемента. Изотопы элемента сохраняют общий атомный номер и характеризуются одинаковыми химическими свойствами, но различаются по атомной массе. Различное количество незаряженных нейтронов в изотопах не приводит к изменению электростатического заряда ядра и, следовательно, не меняет число окружающих его электронов. Но именно последние обуславливают химические свойства элементов. Поэтому изотопы имеют одинаковые химические свойства.

Наши знания об электронной структуре в значительной степени опираются на изучение атомных спектров излучения, испускаемого атомом вследствие его возбуждения при нагревании или за счет других причин. В ранних представлениях об атоме его структуру уподобляли строению Солнечной системы, где ядро играло роль Солнца, а электроны сопоставлялись с планетами. В 1913 г. Нильс Бор выдвинул идею о приуроченности электронов к определенному числу фиксированных орбитальных зон, или оболочек, каждая из которых характеризуется определенным значением энергии. Электрон может сменить свою оболочку и при этом излучает или поглощает фиксированную порцию энергии (квант) в виде света или рентгеновского излучения. Испускание энергии связано с переходом электрона на более близкую к ядру оболочку, а поглощение — с его перемещением на более отдаленную оболочку. Природа подобного испускания или поглощения энергии подробнее рассматривается в гл. 4 и 5, так как на основе этих процессов определяется химический состав минералов посредством электронно-

зондового микроанализа либо других аналитических методов.

Современная теория электронной структуры атомов использует развитые американским физиком Эрвином Шредингером математические принципы волновой механики, а не представления о круговых или эллиптических траекториях электронов. Луи де Бройль показал, что электроны можно рассматривать как частицы, обладающие волновыми свойствами. Посредством сочетания этой идеи с представлениями о простом атоме Бора Шредингер сформулировал принцип распределения электронов в атоме, используя волновую функцию ψ . Последняя определяет вероятность нахождения электрона в какой-либо определенной точке, причем эта вероятность оказывается самой высокой там, где электронное облако является наиболее плотным. Плотность вероятности можно определить путем выделения в направлении от ядра ряда объемов, в пределах которых вероятность нахождения электронов закономерно уменьшается. При расчетах заряда электронных облаков предполагается, что последние могут быть представлены либо в виде окружающих атомное ядро сферических оболочек, либо в виде отходящих от него выступов. Каждый такой объем, в пределах которого электрон с наибольшей вероятностью находится в какой-то момент времени, называется *электронной орбиталью*. Чтобы ее изобразить, можно построить изолинии плотности вероятности, за пределами которой доля заряда мала (скажем, менее 10%), — это и есть граничная поверхность орбитали.

Понятие волновой функции ϕ пространственного расположения электронов требует определения для каждого электрона в атоме четырех квантовых чисел:

1. Первое из них является главным квантовым числом, определяющим в атомной модели Бора разрешенные орбитальные зоны, или *квантовые оболочки*. Они обозначаются буквами К, L, M, N, O, P, Q последовательно начиная от ядра, и им соответствуют главные квантовые числа от 1 до 7.

2. Тщательное изучение атомных спектров показало, что в пределах квантовых оболочек электроны занимают второстепенные группы орбиталей, которые классифицируются как типы *s*, *p*, *d* и *f*. Таким образом, электрон обозначается его глав-

ным квантовым числом и второстепенным буквенным символом — орбитальным квантовым числом, характеризующим энергетический уровень электрона. Количество второстепенных орбитальных групп в какой-либо оболочке ограничено, и поэтому имеются следующие возможности их заполнения:

	К	L	M	N	O	P	Q
Главная квантовая оболочка	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Символ электрона	<i>1s</i>	<i>2s</i> <i>1p</i>	<i>3s</i> <i>3p</i> <i>3d</i>	<i>4s</i> <i>4p</i> <i>4d</i> <i>4f</i>	<i>5s</i> <i>5p</i> <i>5d</i> <i>5f</i>	<i>6s</i> <i>6p</i> <i>7d</i>	<i>7s</i>

3. Орбитальные группы *p*, *d* и *f* подразделяются на индивидуальные орбитали относительно плоскости, в которой перемещается электрон. Данное обстоятельство вынуждает ввести понятие *магнитного квантового числа*. В общем случае энергии электронов на различных подуровнях обычно одинаковы, но когда атом находится в сильном магнитном поле, электроны начинают проявлять различие в энергиях, приводящее к расщеплению спектральных линий.

4. Наконец, еще одной характеристикой электрона является наличие у него спина, который может быть положительным или отрицательным, и поэтому электрону присваивается *спиновое квантовое число* $+1/2$ или $-1/2$.

На рис. 1.1 представлена карта электронной плотности, полученная в результате измерения интенсивностей дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей, рассеяние которых определяется в основном распределением электронов внутри кристалла. Рисунок 1.2 иллюстрирует распределение электронов в щелочных металлах в радиальном направлении от ядра и пространственное расположение электронов на главных квантовых оболочках. Обращает на себя внимание то, что более тяжелые атомы являются более крупными. Однако по мере увеличения заряда ядра внутренние оболочки сдвигаются в сторону ядра. На рис. 1.3 показаны «граничные поверхности» различных орбитальных типов: орбиталь *s*, которая является сферически-симметричной; три орбитали *p* направленного характера, что облегчает группе *p* подразделение на p_x , p_y и p_z , и орби-

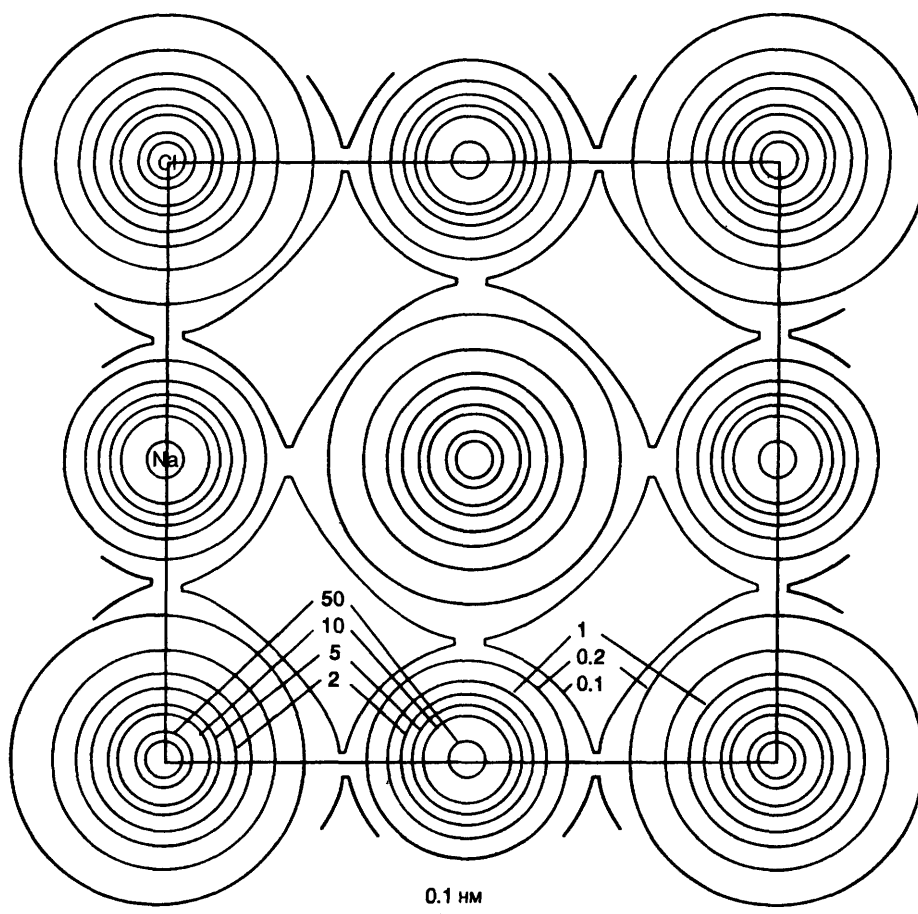


Рис. 1.1 Изолинии электронной плотности структуры NaCl. Видно, что большинство электронов концентрируется вокруг ионных центров, а не в межионном пространстве. (По H. Witte and E. Wolfel, Z Phys Chem , NF, 3: 296-329, 1955)

таль d , также имеющую направленный характер и проиллюстрированную только одним примером. В общем имеется пять различных ориентации для орбиталей d и семь для орбиталей f (последние на рис 1.3 не показаны).

Главное квантовое число, т.е. оболочка, в которой находится электрон, в основном определяет его энергию. Более удаленные оболочки обладают более высокой, чем внутренние, связанной с ними энергией, и, как уже упоминалось, именно переход электронов с внешней оболочки на внутреннюю приводит к испусканию света или рентгеновских лучей. Внешние оболочки менее устойчивы, чем внутренние, и это обстоятельство ограничивает рост все более и более тяжелых элементов.

В пределах любой квантовой оболочки орбитали обладают энергиями, располагающимися в следующем порядке: $s < p < d$, но орбиталь s одной оболочки может иметь в грубом приближении такую же энергию, как орбиталь d следующей по направлению к ядру оболочки. Обычный порядок энергетических уровней выглядит следующим образом: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 4f$.

Электроны, находящиеся на одной и той же орбитали, но имеющие противоположные спины, обладают одинаковой энергией. Это также справедливо для орбиталей, расположенных внутри одной подоболочки, но такие орбитали имеют различную ориентацию: три эквивалентных ориента-

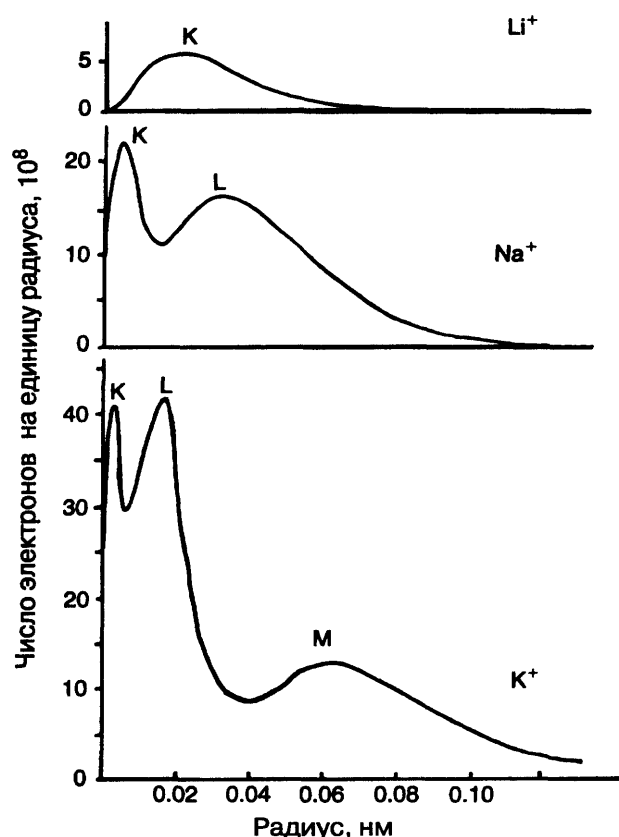


Рис. 1.2 Радиальные электронные плотности ионов щелочных металлов [2, р. 38]. Отметим сжатие внутренних квантовых оболочек при увеличении заряда ядра.

ции в группе p , пять одинакового вида пространственных расположений в группе d и семь также одинаковых орбиталей f (исключая случаи, когда сказывается влияние магнитных полей, что уже отмечалось).

Энергия каждого типа орбиталей может быть рассчитана и в первом приближении представляет собой энергию, требуемую для того, чтобы удалить электрон из атома, т. е. эта энергия представляет собой потенциал ионизации электрона.

1.4 Периодическая система

Используя данную выше характеристику квантовых чисел, можно постепенно продолжать построение электронных структур элементов посредством заполнения энергетических уровней элект-

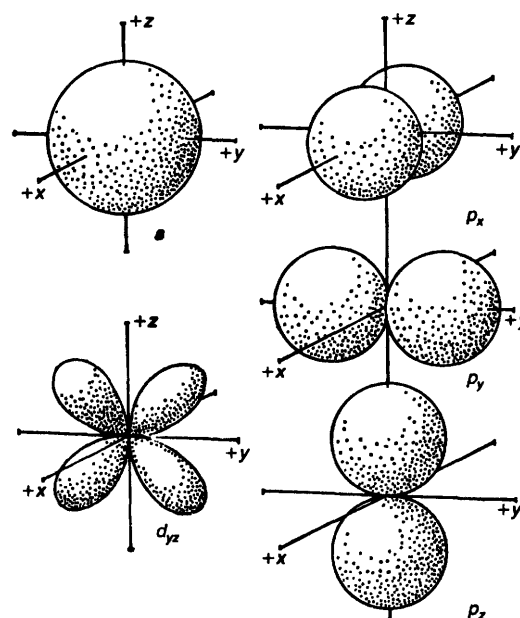


Рис. 1.3 Распределение электронов, рассчитанное из волнового уравнения для орбиталей s , p и d [2, р. 38] (сопоставьте с рис. 1.7).

тронами, начиная с самого низкого уровня $1s$. При этом следует руководствоваться двумя важными правилами, приведенными ниже.

1. *Принцип исключения*, сформулированный Паули, утверждает, что два электрона не могут иметь совершенно одинаковый набор квантовых чисел. Это означает, что два электрона способны занимать одно и то же суборбитальное пространство (например, $1s$ или $2p$ и т.д.), только если они обладают противоположно направленными спинами. Когда же два электрона занимают одну орбиталь, то их называют спаренными.

2. *Правило наибольшей мультиплетности*. Это эмпирическое правило гласит, что электроны избегают находиться на одних и тех же орбиталях. Поэтому в каждой из групп p , d или f в первую очередь заполняется как можно больше орбиталей различной ориентации, прежде чем начнется какое-либо спаривание электронов.

Построение атомных конфигураций по этим принципам приводит, естественно, к известному пространственному расположению, присущему периодической системе элементов (см. Приложение IV). В табл. 1.1 показан процесс заполнения

Таблица 1.1 Электронная структура первых десяти элементов

Оболочка	L				
Квантовая группа	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
Элемент					
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
N	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

энергетических уровней для первых десяти элементов. Из нее видно действие двух приведенных выше правил, согласно которым электроны на одинаковых орбиталях имеют противоположно направленные спины. Так, при переходе от бора к азоту сначала заполняются три орбитали *p*, прежде чем происходит спаривание электронов.

В полном объеме электронные конфигурации элементов даны в табл. 1.2. Из нее видно, что максимальное число электронов в оболочке равно $2n^2$, где *n* — главное квантовое число. Важно отметить также, что у аргона (*Z* = 18) оболочка *M* оказывается временно заполненной восемью электронами и при этом начинает заполняться оболочка *N*. Оболочка *M* снова начинает застраиваться у скандия (*Z* = 21) с появлением электрона на орбитали 3*d*. У меди (*Z* = 29) эта оболочка полностью укомплектована 18 электронами, а после цинка (*Z* = 30) снова начинает расширяться оболочка *N*. Ряд скандий-цинк охватывает переходные элементы. Похожее явление с оболочкой *N* наблюдается у Y (*Z* = 39), тогда как оболочка *O* заполняется у лантана, а оболочка *N* вновь увеличивается у церия, пока не достигнет предельного максимума из 32 элементов у иттербия. Последний ряд переходных элементов начинается с актиния (*Z* = 89).

Поскольку на способность элементов вступать в химическую связь доминирующее влияние ока-

зывают внешние электронные орбитали, рассмотренные ряды переходных элементов охватывают элементы, которые хотя и возрастают по атомному номеру, но имеют очень близкие химические свойства. Эта особенность наиболее четко проявляется у редкоземельных элементов, чьи химические свойства столь близки, что их химическое разделение представляет большие трудности.

1.5 Образование химических связей

Взаимодействие между внешними электронными орбиталями атомов и переход (или частичный переход) электронов из-под контроля ядра одного атома под контроль другого создает силы, которые связывают атомы между собой. Эти силы бывают электростатическими или могут возникать за счет снижения общей энергии внешних электронных орбиталей в результате обобществления электронов, которое сопровождается последующим ростом стабильности системы.

Для удобства рассмотрения можно подразделить химические связи на четыре типа:

- 1) электростатическая связь,
- 2) ионная связь,
- 3) ковалентная связь,
- 4) металлическая связь.

Ниже описаны основные особенности этих типов связи и каждый из них служит полезной моделью для рассмотрения связей в различных группах минералов. Однако связь атомов в минералах (и других соединениях) редко бывает чисто ионной, металлической, ковалентной или электростатической, и зачастую более реалистично рассматривать типы связей как смешанные, состоящие из представленных ниже их чистых форм.

1.5.1 Электростатическая связь

Электростатические связи — самые слабые из упомянутых типов химических связей. Этот тип, известный также под названием *Ван-дер-Ваальсовой связи*, представляет собой слабую ненаправленную силу притяжения, которая связывает вместе, например, молекулы или атомы сконденсированного газа в твердом состоянии. Электростатическая связь не подразумевает обобществление или потерю электронов и возникает в результате дипольных взаимодействий, вызванных движением

Таблица 1.2 Строение электронных оболочек атомов первых 92 элементов

Электронная оболочка													Электронная оболочка													
Квантовый номер		K	L			M			N				O	Квантовый номер		N	O					P				Q
Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	Z	Элемент	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	
1	H	1											55	Cs	10	..	2	6	..	..	1					
2	He	2											56	Ba	..	..			..	..	2					
3	Li	Complete	1										57	La	..	..		1	..	..	2					
4	Be	Complete	2										58	Ce	Complete	2	Complete	Complete	..	..	2					
5	B	Complete	Complete	1									59	Pr	Complete	3	Complete	Complete	..	..	2					
6	C	Complete	Complete	2									60	Nd	Complete	4	Complete	Complete	..	..	2					
7	N	Complete	Complete	3									61	Pm	Complete	5	Complete	Complete	..	..	2					
8	O	Complete	Complete	4									62	Sm	Complete	6	Complete	Complete	..	..	2					
9	F	Complete	Complete	5									63	Eu	Complete	7	Complete	Complete	..	..	2					
10	Ne	Complete	Complete	6									64	Gd	Complete	7	Complete	Complete	1	..	2					
11	Na	Complete	Complete	Complete	1								65	Tb	Complete	9	Complete	Complete	..	..	2					
12	Mg	Complete	Complete	Complete	2								66	Dy	Complete	10	Complete	Complete	..	..	2					
13	Al	Complete	Complete	Complete	Complete	1							67	Ho	Complete	11	Complete	Complete	..	..	2					
14	Si	Complete	Complete	Complete	Complete	2							68	Er	Complete	12	Complete	Complete	..	..	2					
15	P	Complete	Complete	Complete	Complete	3							69	Tm	Complete	13	Complete	Complete	..	..	2					
16	S	Complete	Complete	Complete	Complete	4							70	Yb	Complete	14	Complete	Complete	..	..	2					
17	Cl	Complete	Complete	Complete	Complete	5							71	Lu	Complete	Complete	Complete	1	..	2						
18	Ar	Complete	Complete	Complete	Complete	6							72	Hf	Complete	Complete	Complete	2	..	2						
19	K	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	1					73	Ta	Complete	Complete	Complete	3	..	2						
20	Ca	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	2					74	W	Complete	Complete	Complete	4	..	2						
21	Sc	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	2					75	Re	Complete	Complete	Complete	5	..	2						
22	Ti	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	2					76	Os	Complete	Complete	Complete	6	..	2						
23	V	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	3					77	Ir	Complete	Complete	Complete	9	..	0						
24	Cr	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	5	1				78	Pt	Complete	Complete	Complete	9	..	1						
25	Mn	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	5	2				79	Au	Complete	Complete	Complete	10	..	1						
26	Fe	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	6	2				80	Hg	Complete	Complete	Complete	Complete	..	2						
27	Co	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	7	2				81	Tl	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	1					
28	Ni	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	8	2				82	Pb	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	2					
29	Cu	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	10	1				83	Bi	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	3					
30	Zn	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	2				84	Po	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	4					
31	Ga	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	1				85	At	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	5					
32	Ge	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	2				86	Rn	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	6					
33	As	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	3				87	Fr	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	..	..	1			
34	Se	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	4				88	Ra	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	..	..	2			
35	Br	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	5				89	Ac	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	1	..	2			
36	Kr	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	6				90	Th	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	2	..	2			
37	Rb	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	1	91	Pa	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	1	..	2			
38	Sr	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2	92	U	Complete	Complete	Complete	..	..	Complete	3	..	2			
39	Y	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
40	Zr	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
41	Nb	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
42	Mo	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
43	Tc	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
44	Ru	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
45	Rh	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
46	Pd	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
47	Ag	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
48	Cd	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
49	In	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
50	Sn	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
51	Sb	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
52	Te	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
53	I	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														
54	Xe	Complete	Complete	Complete	Complete	Complete	..	Complete	Complete	..	..	2														

Complete — заполнена (перев.)

Complete — заполнена (перев.)

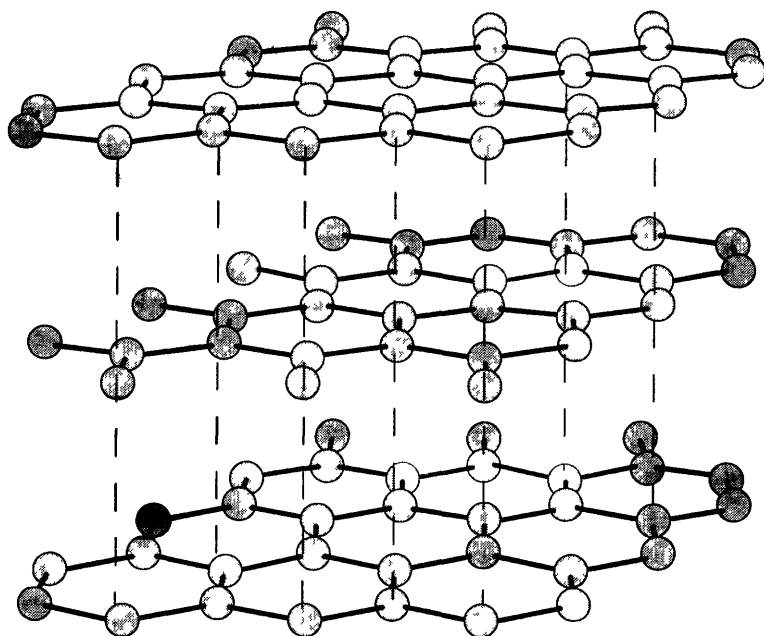


Рис. 1.4 Структура графита. Связь между атомами углерода внутри слоев является ковалентной и длина связи $C-C$ составляет $0,142\text{ нм}$. Слои удерживаются вместе за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, показанных пунктирными линиями, расстояние между слоями $0,35\text{ нм}$.

электронов внутри атомов или молекул. К помощи Ван-дер-Ваальсовых сил приходится прибегать, чтобы объяснить слабое сцепление между слоями в кристаллах графита (рис. 1.4).

Для дипольных взаимодействий не требуются колебания, а достаточно того, чтобы молекула или далее атом имели постоянный диполь (общая постройка с отрицательным зарядом на одном конце молекулы или атома и соответствующая постройка с положительным зарядом на другом конце). Одиночная пара электронов (два спаренных электрона внешней оболочки, не участвующих в других связях) может действовать как отрицательный диполь, и эти электроны способны притягивать положительный диполь к другому атому. В результате одиночная пара электронов обобществляется двумя атомами с образованием электростатической связи. Эта форма связи является обычной для многих комплексных ионов в органической и неорганической химии, и химики называют соединения, содержащие такие ионы, «координационными соединениями».

Самой сильной формой электростатической связи является водородная связь. Она возникает между ионами водорода и такими анионами, как кислород, фтор, хлор, а также азот. Ее сущность — взаимодействие между принадлежащими анионам одиночными парами электронов, обобществленных с атомом водорода, который ковалентно связан с другими анионами (см. ниже). Именно водородная связь позволяет молекулам воды при достаточно низких температурах соединяться таким образом, как это показано на рис. 1.5, и кристаллизоваться в виде льда. У льда атомы водорода образуют тетраэдры с атомами кислорода. При таянии льда около половины этих связей распадается, и разрушение структуры позволяет молекулам воды упаковаться более плотно, что вызывает хорошо известное увеличение плотности у жидкой воды по сравнению с ее твердой фазой.

Присутствие водородной связи наблюдается у ряда минералов (в бемите, лепидокроките и некоторых слоистых силикатах), в частности у тех, которые образовались в результате выветривания

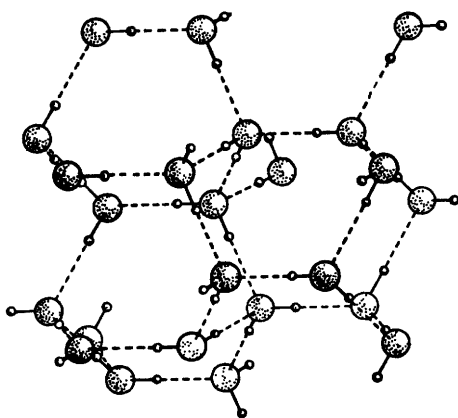


Рис. 1.5 Связь молекул воды у льда. Каждый атом кислорода соединен с четырьмя другими, окружающими его по тетраэдру, и вдоль каждой линии связи находится атом водорода, который располагается ближе к одному из атомов кислорода, чем к другим. Каждый атом кислорода имеет два приближенных к нему атома водорода (на рисунке они соединены с ним сплошными линиями). Более длинные «водородные связи» показаны пунктирными линиями.

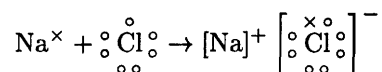
или других низкотемпературных процессов. Этот факт и существование водородной связи в воде, наряду с низкой энергией образования и разрушения такой связи, имеют большое значение в естественных химических процессах, происходящих при нормальных температурах. В частности, возникновение и разрыв водородных связей рассматриваются как явления чрезвычайной важности в биологических процессах, особенно при образовании сложных молекул белка, которые являются основой воспроизводимости живых структур.

1.5.2 Ионная связь

Ионная модель связи основана на электростатическом притяжении, возникающем между ионами с противоположными зарядами. Предполагается, что один атом (катион) отдает один или большее число электронов, находящихся на его внешней оболочке, другому атому (аниону). При этом можно считать, что и донор и акцептор находятся в ионизированном состоянии. Считается, что положительно заряженный катион принимает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего инертного газа из числа предшествующих ему

в периодической таблице, тогда как отрицательно заряженный анион имеет электронную конфигурацию инертного газа, следующего за ним. Формальная валентность (или заряд) иона определяется числом электронов, которые он может отдавать или получать, приобретая такую устойчивую конфигурацию инертного газа. Отдавая электроны, катион приобретает положительный заряд, что связано с преобладанием в ядре протонов над оставшимся количеством электронов, в то время как анион аналогичным образом получает избыток отрицательного заряда.

Простой пример ионной связи дает нам соединение NaCl, у которого перенос электрона можно представить следующим образом:



Помимо устойчивой 8-электронной конфигурации наиболее удаленной оболочки относительно высокую степень устойчивости имеет также 18-электронная конфигурация. Поэтому ряд элементов переходных металлов могут образовывать ионы, отдавая электроны, с тем чтобы вернуться к этой 18-электронной внешней оболочке. Для примера можно привести конфигурации оболочек следующих элементов:

Zn	2.8.18.2	Zn ²⁺	2.8.18
Cd	2.8.18.18.2	Cd ²⁺	2.8.18.18
Hg	2.8.18.32.18.2	Hg ²⁺	2.8.18.32.18

В случае Cu, Ag и Au, которые непосредственно предшествуют этим элементам в соответствующей подгруппе периодической системы, мы видим следующие переменные валентности:

Cu	2.8.18.1	Cu ⁺	2.8.18	Cu ²⁺	2.8.17
Ag	2.8.18.18.1	Ag ⁺	2.8.18.18	Ag ²⁺	2.8.18.17
Au	2.8.18.32.18.1	Au ⁺	2.8.18.32.18	Au ³⁺	2.8.18.32.16

Таким образом, эти элементы осуществляют связь с предшествующими переходными элементами каждого периода, в которых переменные валентности являются типичными для следующей подгруппы элементов. Следовательно, электронные конфигурации Cu, Ag и Au свидетельствуют о некоторой нестабильности 18-электронной оболочки, что обусловлено очень малой разницей в энергиях между *s*-электронами наиболее удаленной оболочки и *d*-электронами предшествующей

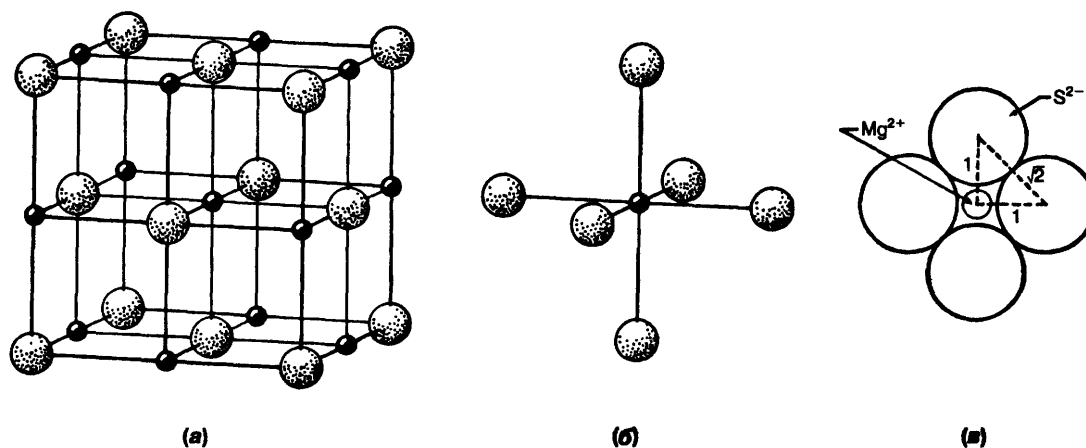


Рис. 1.6 Определение радиуса иона S^{2-} . (а) Структура соединения NaCl — показаны атомные центры, (б) Шестерная координация единичного атома, (в) Разрез через центральную часть рис. (б) —показаны границы ионов.

оболочки. С увеличением заряда ядра в Zn, Cd и Hg эта нестабильность исчезает.

Многие минералы, в частности породообразующие силикаты, рассматриваются как ионные кристаллы, и такая трактовка с большим успехом объясняет их химический состав. В ионной модели тип образующейся структуры определяют два главных фактора:

- 1) относительные размеры входящих в нее ионов,
- 2) баланс зарядов между ионами.

«Размер» или радиус атома (иона) является некоторой фиксированной величиной. Когда два противоположно заряженных иона притягиваются друг к другу, они сближаются до тех пор, пока на некотором расстоянии силы отталкивания между ними (возникающие или за счет частичного перекрытия соседних заряженных электронных облаков, или в результате отталкивания ядер, чьи равные заряды недостаточно экранированы на этом расстоянии электронным облаком) не уравновесятся силами притяжения, и тогда эти ионы остаются на определенном среднем расстоянии друг от друга. Это расстояние наибольшего сближения следует рассматривать как сумму радиусов двух участвующих в данном процессе ионов. Часть указанного промежутка между ними, представляющая собой радиус одного атома, и часть, занимаемая радиусом другого, можно определить с учетом межатомных расстояний

в чистых элементах (у которых радиус составляет половину расстояния наибольшего сближения) и межионных расстояний в соединениях. Если радиус одного элемента в соединении известен, то по расстоянию наибольшего сближения можно непосредственно определить радиус другого. Заметим, что каждое новое определение расширяет область возможных оценок. В.М. Гольдшmidt широко использовал межатомные расстояния для пополнения таблицы ионных радиусов, которая уже долгое время применяется минералогами и кристаллографами. При построении своей таблицы Гольдшmidt в качестве исходных значений использовал радиусы $O^{2-} = 0,132$ нм и $F^{-} = 0,133$ нм. Последние были установлены при допущении, что сближение анионов около меньшего из катионов ограничивается силами отталкивания, возникающими между анионами (т.е. заряженные электронные облака реально соприкасаются) (рис. 1.6). Полинг построил аналогичную таблицу, прибегнув к не столь эмпирическому способу. Он проанализировал закономерности изменения размеров ионов в изоэлектронных рядах, т.е. в рядах элементов с одинаковыми остаточными электронными конфигурациями, которые сформировались после отрыва валентных электронов (что соответствует интервалам в периодах элементов, не нарушенным переходными рядами). Впоследствии в эти первые таблицы был внесен ряд изменений, из которых наиболее существенными оказались поправки, сде-

Таблица 1.3 Ионные радиусы элементов в шестерной координации (НМ) (*R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32: 751-67, 1976*)

Ag ⁺	0,115	Hf ⁴⁺	0,071	Rh ³⁺	0,0665
Ag ²⁺	0,094	Hg ²⁺	0,102	Ru ⁴⁺	0,062
Al ³⁺	0,0535	Ho ³⁺	0,0901	S ²⁻	0,184
As ³⁺	0,072	I ⁻	0,220	S ⁶⁺	0,029
As ⁵⁺	0,046	In ³⁺	0,080	Sb ³⁺	0,076
Au ⁺	0,137	Ir ⁴⁺	0,0625	Sb ⁵⁺	0,06
Au ³⁺	0,085	K ⁺	0,138	Sc ³⁺	0,0745
B ³⁺	0,027	La ³⁺	0,1032	Se ²⁻	0,198
Ba ²⁺	0,135	Li ⁺	0,076	Se ⁶⁺	0,042
Be ²⁺	0,045	Lu ³⁺	0,0861	Si ⁴⁺	0,04
Bi ³⁺	0,103	Mg ²⁺	0,072	Sm ³⁺	0,0958
Bt ⁻	0,196	Mn ²⁺	0,083	Sn ⁴⁺	0,0690
O ⁴⁺	0,016	Mn ⁴⁺	0,053	Sr ²⁺	0,118
Ca ²⁺	0,100	Mo ⁶⁺	0,059	Ta ⁵⁺	0,064
Cd ²⁺	0,095	N ³⁻	0,146	Tb ³⁺	0,0923
Ce ³⁺	0,101	Na ⁺	0,102	Te ²⁻	0,212
Ce ⁴⁺	0,087	Nb ⁵⁺	0,064	Te ⁶⁺	0,056
Cl ⁻	0,181	Nd ³⁺	0,0983	Th ⁴⁺	0,094
Co ²⁺	0,0745	N ²⁺	0,069	Ti ³⁺	0,067
Co ³⁺	0,061	O ⁻	0,140	Ti ⁴⁺	0,0605
Cr ³⁺	0,0615	P ³⁺	0,044	Ti ⁺	0,150
Cs ⁺	0,167	Pb ²⁺	0,119	Ti ³⁺	0,0885
Cu ⁺	0,077	Pb ⁴⁺	0,0775	Tm ³⁺	0,088
Cu ²⁺	0,073	Pd ²⁺	0,086	U ⁴⁺	0,089
Er ³⁺	0,089	Pm ³⁺	0,097	U ⁶⁺	0,073
Eu ³⁺	0,0947	Pr ³⁺	0,099	V ⁴⁺	0,058
F ⁻	0,133	Pr ⁴⁺	0,085	V ⁵⁺	0,054
Fe ²⁺	0,078	Pt ⁴⁺	0,0625	W ⁶⁺	0,060
Fe ³⁺	0,0645	Pu ³⁺	0,100	Y ³⁺	0,090
Ga ³⁺	0,062	Pu ⁴⁺	0,086	Yb ³⁺	0,0868
Gd ³⁺	0,0938	Rb ⁺	0,152	Zn ²⁺	0,074
Ge ⁴⁺	0,053	Re ⁷⁺	0,053	Zr ⁴⁺	0,072

данные Р. Д. Шенноном (1976), определившим для шестерной координации значения $O^{2-} = 0,140$ НМ и $F^- = 0,133$ НМ (табл. 1.3).

Факторы, контролирующие ионные радиусы

На размер радиусов ионов обычно оказывают влияние следующие факторы.

1. *Состояние ионизации.* С увеличением атомного номера происходит заполнение электронных уровней и заряд ядра атомов возрастает. При этом внутренние квантовые оболочки сдвигаются ближе к ядру (см. рис. 1.2) таким образом, что даже у ионов с одинаковой валентностью электронная «сердцевина» в пределах валентных уровней сжимается.

В процессе ионизации катионы, теряющие электроны, стремятся уменьшить свои размеры. Анионы, приобретающие электроны, увеличиваются в размерах. Но чем больше заряд ионов, положительный или отрицательный, тем сильнее их стремление к взаимному сближению в кристаллической структуре. Это сильное электростатическое притяжение направлено, по существу, к уменьшению радиусов и катионов и анионов. Важно отметить, что в ионной модели *катионы обычно рассматриваются как более мелкие по сравнению с анионами.*

2. *Состояние координации.* Координационное число иона определяет количество непосредственно окружающих его ионов, с которыми он связан (пример см. на рис. 1.6). В определенной степени оно зависит от валентности иона и, следовательно, связано с состоянием ионизации. Если какой-либо ион способен проявлять два валентных состояния, то для него возможно существование двух координационных чисел. Иногда ион, обладающий только одним валентным состоянием, может находиться в различных координациях. Например, Al^{3+} встречается как в шестерной, так и в четверной координации.

Как мы увидим, координация иона в большой степени определяется его размером, но и сам размер также может меняться (в определенных пределах) в зависимости от координационного состояния, так как чем большее количество связей наблюдается в радиальном направлении от иона, тем меньше будет прочность каждой из них и с тем меньшей силой будут притягиваться соседние ионы. Это обстоятельство следует учитывать, сравнивая размеры ионов, и поэтому значения ионных радиусов в табл. 1.3 приведены к стандартному состоянию шестерной координации, когда соединяются шесть соседних ионов, как в структуре NaCl на рис. 1.6.

3. *Поляризация иона.* Пытаясь преодолеть некоторые проблемы, ограничивающие использование ионной теории, Гольдшмидт ввел понятие поляризации ионов. Он предложил принимать во внимание тот факт, что силы притяжения к соседним ионам, воздействующие на данный ион, не одинаковы по всем направлениям. Эти силы зависят от валентности и электронных конфигураций соседних ионов, а также от расстояний, на которых они располагаются. Поскольку силы притя-

жения могут быть различными в разных направлениях, ионы, испытывающие их воздействие, деформируются, или *поляризуются*. Например, чем выше заряд катиона и чем он ближе расположен, тем сильнее будет его воздействие на соседние анионы. В качестве меры степени поляризации иона Гольдшмидт использовал величину Ze/r^2 , где Ze —его заряд, а r — радиус. При этом чем меньше координационное число иона, тем менее симметричным будет силовое поле, в котором он находится, и тем больше его тенденция к поляризации.

Введение понятия поляризации по существу является признанием того, что для многих классов химических соединений и минералов химическую связь нельзя трактовать исключительно как ионную. Как мы увидим ниже, круг соединений, для которых можно допустить стопроцентно ионный тип связи, очень ограничен и во многих случаях необходимо признать существование по крайней мере некоторого числа связей ковалентного или металлического характера.

Отношение радиусов

После того как мы определили, что имеется в виду под размером иона, и описали факторы, которые воздействуют на этот размер, можно перейти к обсуждению его влияния на типы образующихся кристаллических структур. При этом мы будем рассматривать ион как твердую сферу с определенными границами (наподобие бильярдного шара), хотя мы знаем из предыдущего материала, что в действительности внешнему влиянию подвергается локально действующее силовое поле. Однако трактовать это поле как ограниченную сферу весьма удобно и часто оправданно.

Когда катион притягивает к себе анионы, последние стремятся к нему присоединиться. Число анионов, с которыми может быть одновременно установлен контакт, зависит от относительных радиусов катионов и анионов. Мы уже видели, что катионы по размеру являются сравнительно небольшими, а анионы относительно крупными. Если катион очень мал по сравнению с анионами, он может непосредственно контактировать только с двумя анионами. Но с увеличением размера катиона с ним могут взаимодействовать одновременно три, четыре и т.д. анионов. Каким бы ни был реальный размер ионов, число взаимо-

Таблица 1.4 Предельные значения отношений радиусов для различных координации

Координационное число	Пространственное расположение анионов	Отношение радиусов при изменении координационного числа
2	Напротив друг друга	0,155-($\sqrt{3}/3-1$)
3	Вершины равностороннего треугольника	
4	Вершины тетраэдра	0,225-($\sqrt{1,5}-1$)
4	Вершины тетраэдра	0,414-($\sqrt{2}-1$)
6	Вершины октаэдра	
8	Вершины куба	0,732-($\sqrt{12}/2-1$)
12	Плотнейшая упаковка равных шаров	1,00

действующих с катионами анионов определяется отношением их радиусов. Пространственное расположение, когда анионы не способны контактировать с катионом из-за их столкновений друг с другом, является неустойчивым. Чтобы преодолеть силы притяжения между противоположно заряженными ионами, требуется совершить работу, в результате которой потенциальная энергия системы будет возрастать. Иными словами, катионы должны почти полностью заполнить пространство между анионами, иначе вся схема пространственного расположения ионов трансформируется до такого состояния, при котором только очень небольшое количество анионов сгруппируется вокруг катиона. Число анионов, сгруппированных вокруг катиона, называется его *координационным числом*. Предельные значения отношений радиусов R_k/R_a для разных координационных чисел приведены в табл. 1.4.

В составе очень многих минералов важным анионом является O^{2-} , и на рис. 2.2 показаны номинальные ионные радиусы некоторых катионов, наиболее часто связанных с ним, а также соответствующие этой связи координационные числа. На основе рядов ионных радиусов, первоначально предложенных Гольдшмидтом и Полингом, было показано, что по отношению радиусов можно достаточно надежно предсказывать координацион-

ные числа катионов. Однако при использовании более новых и точных табличных данных оказалось, что предельные значения стандартных отношений радиусов только приблизительно соблюдаются в кристаллических структурах, даже когда O^{2-} является *единственным анионом*, но они все еще остаются пригодными для предсказания природы катионных замещений в породообразующих минералах. За исключением этой очень важной группы минералов стандартные отношения радиусов и само понятие об ионном радиусе следует применять с большой осторожностью. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в кристаллах катионы в действительности имеют радиусы на 0,01-0,02 нм *большие*, а анионы — на 0,01-0,02 нм *меньшие*, чем их номинальные значения. Таким образом, отношения радиусов, о которых говорилось выше, в реальности никогда не наблюдаются. Детальное рассмотрение несоответствий ионной модели находится за рамками этой книги; дополнительная информация имеется в некоторых книгах, перечисленных в библиографическом списке в конце главы.

Понятие о ионах, связанных в координационные многогранники — полиэдры, типы которых приведены в табл. 1.4, значительно упрощает описание структур минералов. Полиэдры соединяются между собой различными способами: через промежуточные ионы металлов, путем обобществления вершин или ребер (см. разд. 1.8.2).

Баланс ионных зарядов

Правила Полита. Схему действия электростатических сил, связывающих ионы в ионные кристаллы, в обобщенном виде описывают следующие эмпирические правила, сформулированные американским химиком Лайнусом Полингом.

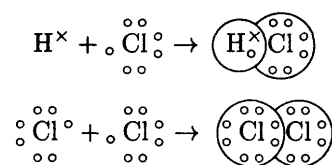
1. Если общий заряд катиона разделить на число непосредственно окружающих его анионов (т. е. на его координационное число), то получается величина заряда, которую вносит катион для компенсации заряда каждого отдельного аниона.
2. Доля заряда, полученная анионом от соседних катионов, должна равняться (или приблизительно равняться) его валентности, т. е. заряды каждого иона в структуре должны быть уравновешены зарядами их непосредственных сосе-

дей или по крайней мере находящихся от него на близком расстоянии.

3. Наличие общих ребер (и особенно общих граней) между координационными полиэдрами уменьшает устойчивость структуры. Это происходит потому, что такое пространственное расположение полиэдров сближает их центральные катионы и тем самым приводит к возрастанию сил электрического отталкивания.
4. В кристаллах, содержащих различные катионы, имеющие к тому же высокую валентность при низком координационном числе, не проявляется тенденция к обобществлению элементов полиэдров, так как силы отталкивания между такими энергоемкими ионами очень велики.
5. Число существенно различающихся компонентов, составляющих кристаллическую структуру, стремится быть небольшим (принцип Парсимони).

1.5.3 Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется в тех случаях, когда у двух атомов, которые могут принадлежать и различным элементам, обобществляется пара электронов, причем каждый атом предоставляет в эту пару по одному электрону. Например, в молекулах HCl и Cl_2 такая связь может быть выражена следующим образом:



Число образуемых атомом ковалентных связей зависит от числа электронов, которое требуется привнести на его внешнюю оболочку, чтобы получить устойчивую конфигурацию следующего за ним в периодической системе инертного газа. Это число составляет $8 - n$, где n — число электронов на самой дальней квантовой оболочке.

Природу ковалентной связи легче всего объяснить на примере образования молекулы водорода. Представим себе два атома водорода, удаленных на такое расстояние друг от друга, которое не позволяет им взаимодействовать. Тогда каж-

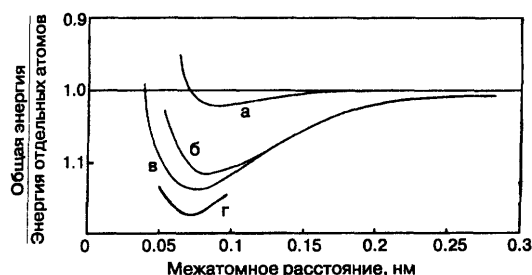


Рис. 1.7 Энергия связи в молекуле водорода, рассчитанная путем постепенных уточнений (см. текст) [2, р. 116].

дый из атомов будет обладать энергией, равной $-13,60$ эВ. Теперь будем мысленно сближать эти атомы таким образом, что на электрон каждого из них начнет воздействовать ядро другого. С помощью методов волновой механики можно рассчитать изменение энергии в результате их взаимодействия в зависимости от расстояния между ними. Расчет учитывает притяжение ядра A заряженным облаком B и обратный эффект, а также силы отталкивания, возникающие между двумя ядрами и двумя заряженными облаками. На кривой, показывающей зависимость величины энергии от расстояния между атомами, имеется минимум (рис. 1.7, кривая а), где притяжение превышает отталкивание настолько, что хотя связь и возникает, она обладает гораздо меньшей энергией, чем известная энергия связи молекулы H_2 .

Если затем два электрона окажутся в состоянии, когда их невозможно отличить друг от друга (так что при достаточном сближении любой из них может вращаться вокруг любого ядра), то приходится определять новую комбинированную волновую функцию. При этом мы будем иметь минимальную энергию (рис. 1.7, кривая б), величина которой гораздо ближе к измеренной энергии связи. Еще точнее получится результат, если внести поправку, учитывающую экранирование одного ядра другим таким образом, что электронные орбитали сжимаются до меньшего объема (рис. 1.7, кривая в). Далее можно принять во внимание поляризацию (т. е. деформацию двух заряженных облаков). На следующей стадии необходимо учитывать возможность того, что два электрона могут в течение некоторого времени находиться вблизи одного и того же ядра, т. е. связь

может в какой-то степени походить на ионную. Такое явление определяется как «резонанс» между ковалентным и ионным типами связи. В конце концов, путем подобного постепенного уточнения удалось получить значение энергии связи, равное $4,7467$ эВ, сравнимое с экспериментально установленным значением $4,7466 \pm 0,0007$ эВ (рис. 1.7, кривая г).

Такой анализ относится к теории валентных связей и представляет собой один из двух математических подходов к рассматриваемой проблеме; другим подходом является «теория молекулярных орбиталей» (см. разд. 1.7). Он удовлетворительно объясняет, почему спаривание электронов, принадлежащих двум атомам, приводит к образованию химической связи, и может быть распространен на атомы с более сложным строением, чем водород.

В кристаллах при образовании ковалентных связей на внешних электронных орбиталях завершается спаривание атомов, которые в свободном состоянии имеют неспаренные электроны. Данные табл. 1.1 показывают, как, основываясь на сказанном выше, можно объяснить валентности первых десяти элементов.

Однако сразу возникает вопрос: каким образом углерод, имеющий два неспаренных электрона, соединяется либо с двумя атомами кислорода при образовании CO_2 , либо с четырьмя соседними атомами углерода в структуре алмаза (рис. 1.8)? Ответ заключается в таком понятии, как гибридизация орбиталей. Проблема опять-таки решается математически с помощью поло-

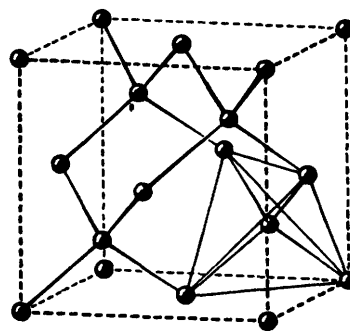


Рис. 1.8 Структура алмаза с тетраэдрической координацией атомов углерода. Тонкой линией показана одна тетраэдрическая группа.

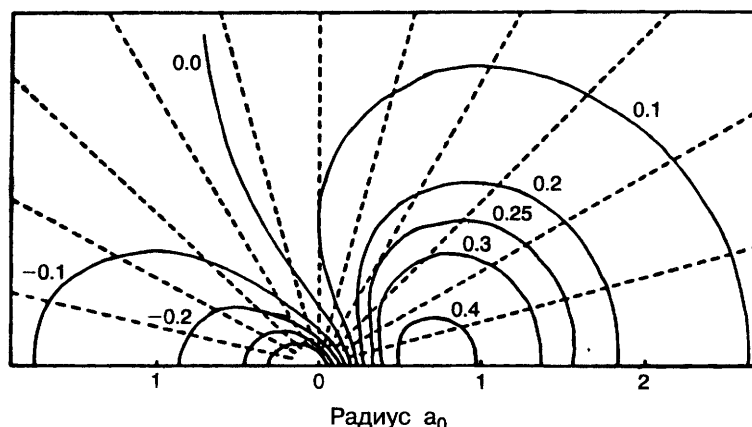


Рис. 1.9 Вид волновой функции ψ для одной орбитали тетраэдров углерода с sp^3 -гибридной связью. Форма орбитали выявляется при вращении рисунка вокруг линии его основания. Такой тип диаграммы является основой для изображения образующих связи орбиталей в виде лепестков, исходящих из атомного ядра (по [2, р 199]) Каждая единица радиуса равна 0,0529 нм.

жений волновой механики. Для данного случая Полинг выдвинул идею о том, что за счет возбуждения, требующего около 400 кДж на г-моль, один из s -электронов продвигается к свободной p -орбитали (табл. 1.1), предоставляя таким образом возможность четырем неспаренным электронам образовывать связи. Так, закономерное пространственное расположение атомов в алмазе и другие данные показывают, что эти четыре связи не совпадают с тремя p -связями на p_x -, p_y - и p_z -орбиталях направленного характера, располагающихся под углом 90° друг к другу (а также с какой-нибудь иной связью с s -орбиталью), а представляют собой четыре эквивалентные связи, расположенные под равными углами ($109^\circ 28'$) друг к другу, т. е. по направлению к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом (рис. 1.8). Коротко говоря, различия между s - и p -орбиталями исчезают и в результате образуется одинаковый тип связи. Такой процесс называется *гибридизацией электронных орбиталей*.

В случае углерода в образовании связи участвуют одна орбиталь s и три орбитали p и поэтому она называется sp^3 -гибридной связью. Однако возможны и другие типы гибридизации. Их интересная особенность, выявляемая при математическом анализе, состоит в том, что они обладают определенной геометрической формой, а имен-

но: заряженные электронные облака расходятся лучами от центрального атома под определенными углами друг к другу. На рис. 1.9 в качестве примера приведены точно рассчитанные изолинии плотности вероятности для одной из четырех sp^3 -гибридных орбиталей в углероде, а полная картина четырех связей схематически показана на рис. 1.10. Формы некоторых других важных гибридных связей даны в табл. 1.5.

Характерными особенностями ковалентных связей являются строгая направленность их свойств, а также необходимость компенсации валентностей электронов между непосредственными соседями. Первая из этих особенностей представляет собой полную противоположность металлической связи. Вторая содержит в себе важное отличие от ионной связи, где возможна определенная свобода при уравнивании зарядов, об-

Таблица 1.5 Формы некоторых гибридных связей

Гибридная связь	Геометрическая форма	Координационное число*
sp	Линейная	2
sp^3	Тетраэдрическая	4
dsp^2	Квадратная	4
d^2sp^3	Октаэдрическая	6

* Число атомов, связанных с центральным атомом.

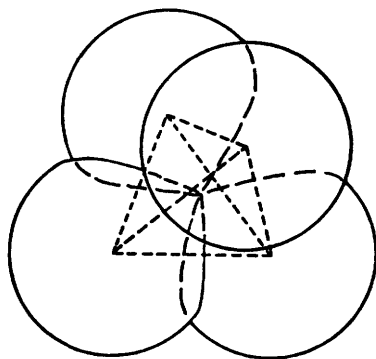


Рис. 1.10 Изображение тетраэдрического заряженного облака sp^3 -гибридных орбиталей углерода, составленного из четырех ячеек такого типа, как показано на рис. 1.9.

условленная тем, что они не аккумулируются в структуре на больших расстояниях.

1.5.4 Металлическая связь

Металлы являются проводниками электричества, а это означает, что электроны в них должны находиться в свободном состоянии, чтобы иметь возможность протекать через кристаллическую структуру под действием даже небольшой разности потенциалов. Кроме того, чистый металл сложен атомами одного вида и, следовательно, одинакового размера. По этой причине они пространственно будут располагаться в одинаковых сферах в той или иной из трех возможных упаковок (см. разд. 1.8.1). Металлы обладают ковкостью и пластичностью, которые не свойственны гетероатомным соединениям. Частично это может объясняться наличием большого числа плоскостей, параллельных слоям атомов одинакового размера и пересекающих плотноупакованную структуру. Скользящие движения по таким плоскостям осуществляются легко. Ковкость и пластичность также предполагают низкую жесткость и связь фиксированной направленности.

Считается, что металлическая связь включает в себя передачу каждым атомом электронов внешней оболочки общей массе электронов, наполняющих всю структуру. Подобным же образом на основе теории молекулярных орбиталей (см. разд. 1.7) может быть получено представление о металлической связи как о наборе орбита-

лей, охватывающем комбинации валентных орбиталей отдельных атомов. Возникающие орбитали кристалла образуют типовые наборы связей с дискретной энергией.

Внедрение чужеродных ионов другого размера нарушает закономерное расположение частиц плотноупакованной структуры и, следовательно, разрушает плоскости легкого скольжения. Такие «загрязнения» приводят также к заметному возрастанию твердости, прочности, а иногда и хрупкости металлов, что наблюдается у хорошо известных сплавов. В сплавах вообще происходит беспорядочное обобществление электронов. Если нет необходимости в балансе электронных зарядов у непосредственного окружения атома, то это означает, что уже не требуется сохранения фиксированных соотношений между атомами различного рода, и процесс сплавления может протекать при широко меняющихся пропорциях компонентов. В некоторых случаях, когда доля чужеродных атомов достигает определенного значения, могут возникать интерметаллические соединения, в структуре которых различные виды атомов занимают закономерные расположенные позиции. Когда закономерность таким образом восстанавливается, соединение может стать столь же мягким, как и чистый металл; это наблюдается в сплавах Cu и Au с упорядоченной и неупорядоченной структурой (рис. 1.11).

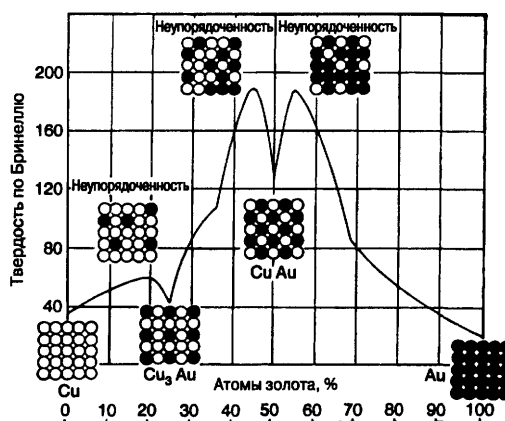


Рис. 1.11 Кривая изменения твердости сплавов меди и золота, а также зависимость между твердостью и упорядоченностью в пространственном расположении атомов (данные взяты из *N. Kurnakow, S. Zetecuzny and M. Zasedatelev, J. Inst. Met. 15: 325, 1916*).

1.6 Электроотрицательность и промежуточный ионно-ковалентно-металлический характер связи

Хотя в приведенном выше описании химические связи рассматривались так, как если бы в природе они существовали по отдельности, в действительности же большинство связей обладает свойствами, промежуточными между чисто ковалентной, чисто ионной и чисто металлической. Изучение энергий связи, главным образом путем измерения теплоты образования и теплоты диссоциации различных веществ, показывает, что энергия подлинной связи между несходными атомами, как правило, оказывается выше, чем рассчитанная энергия обычной ковалентной связи между ними. Дополнительно привнесенная доля энергии зависит от степени развития ионного характера связи.

Обычная ковалентная энергия определяется приблизительно как среднее арифметическое значение¹ энергий связи между сходными атомами двух рассматриваемых элементов. Следовательно, для двух элементов A и B энергия связи D определяется уравнением

$$D = \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)],$$

и если найденная энергия связи равняется $D(A-B)$, то дополнительная энергия ионной связи Δ составит

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)].$$

Энергии единичных связей между подобными атомами можно рассчитать из теплоты диссоциации молекул на атомы. Такой расчет основан на эмпирическом постулате, согласно которому энергия диссоциации многоатомных молекул может быть поделена поровну между всеми имеющимися связями.

Установлено, что значение Δ в приведенном выше уравнении увеличивается по мере того, как атомы A и B все в большей степени начинают различаться по электроотрицательности, т.е. по способности притягивать к себе электроны. Это свойство атомов отличается от двух других характеристик — потенциала ионизации и сродства к электрону — хотя и связано с ними. Поэтому

было предложено рассматривать среднее из значений первого ионизационного потенциала (энергия, необходимая для отрыва первого валентного электрона от атома, плюс энергия реакции $A^+ + e^- \rightarrow A$) и сродства к электрону (энергия реакции $A^+ + e^- \rightarrow A$) как меру электроотрицательности нейтрального атома.

Проанализировав значения Δ (энергия дополнительной ионной связи) для соединений 14 элементов, у которых были известны единичные энергии связи, Полинг построил полную шкалу электроотрицательностей элементов, произвольно начав ее с водорода, имеющего электроотрицательность 2,1 (табл. 1.6). На этой шкале элементы с электроотрицательностью примерно > 2 входят в группу неметаллических элементов, которая в табл. 1.6 отделена слева жирной линией. Кремний и мышьяк отнесены к неметаллам, так как они, подобно бору, углероду, азоту, фосфору и сере, имеют тенденцию к образованию с кислородом дискретных анионных групп в структурах минералов.

Поскольку ионный вклад в энергию связи возрастает с увеличением разницы между электроотрицательностями участвующих в образовании связи элементов, то по значениям электроотрицательности связанных элементов оказывается возможным приблизительно оценивать процентную долю вклада ионной связи. Приблизительно рассчитанное соотношение между разницей в значениях электроотрицательности и степенью ионной связи показано на рис. 1.12.

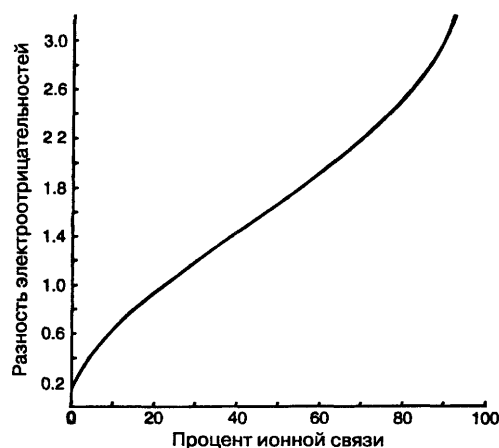


Рис. 1.12 Кривая зависимости между разностью значений электроотрицательности двух атомов и степенью ионной связи между ними [6, р. 98].

Таблица 1.6 Электроотрицательности элементов (по Полингу [6]). Заметим, что значения электроотрицательности варьируют в зависимости от валентного состояния атома. Например, V^{3+} 1,4, V^{4+} 1,6, $V^{5+} \sim 1,8$; Cr^{2+} 1,5, Cr^{3+} 1,6, $Cr^{4+} \sim 2,1$; Mn^{2+} 1,4, $Mn^{3+} \sim 1,5$, $Mn^{7+} \sim 2,3$; Fe^{2+} 1,8, Fe^{3+} 1,9

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 2.1																	2 He
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57 La 1.1	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89 Ac 1.1															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu 1.2	
			90 Th 1.3	91 Pa 1.5	92 U 1.7	93 Np 1.3	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No 1.3		

Смысл электроотрицательности можно описать по-другому: когда между двумя атомами образуется ионная связь, отдача электрона может быть неполной. В большинстве связей некоторая часть заряженного электронного облака остается связанной с атомом-донором. Это демонстрируют, например, результаты исследований дифракции рентгеновских лучей, когда рентгеновское излучение рассеивается главным образом электронами. При определении кристаллической структуры по данным измерения интенсивности дифрагированных лучей строятся карты электронной плотности (рис. 1.1). Так, для NaCl установлено, что на всей площади, располагающейся под кривой радиального распределения электронов (такого типа, как приведенная на рис. 1.2), вокруг точек расположения Cl находится 17,85 электронов, в то время как полностью ионизированный Cl⁻ должен содержать 18 электронов. Следовательно, Na⁺ сохраняет небольшую часть своего валентного электрона. Однако NaCl можно рассматривать как вещество, действительно обладающее чисто ионной связью. В других случаях наблюдается еще большее сопротивление полной отдаче электронов и связь по своему характеру становится промежуточной между ионной и ковалентной.

1.7 Химическая связь с точки зрения теории молекулярных орбиталей

Альтернативный подход к представлениям о гибридизации орбиталей и металлической связи, описанным в разд. 1.5.3 и 1.5.4, следует из теории молекулярных орбиталей (МО). В то время как точное математическое представление молекулярных орбиталей можно получить путем расчетов с использованием мощного компьютера, комбинации орбиталей обычно рассматривают приблизительно как линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Иллюстрацией этого метода может служить простой пример с молекулой H₂. В данном случае имеется линейная комбинация двух атомных орбиталей 1s. Электронная плотность, определяемая квадратом волновой функции ψ , должна быть одинаковой около каждого из атомов водорода. Поэтому возможные комбинации атомных орбиталей χ_A и χ_B для двух атомов

представляются следующим образом:

$$\psi_1 = \chi_A + \chi_B$$

и

$$\psi_2 = \chi_A - \chi_B.$$

Электронная плотность на орбиталях показана на рис. 1.13. Из поведения функции ψ_1 видно, что электронная плотность возрастает в области между ядрами, где имеется благоприятный потенциал притяжения. С другой стороны, электроны, описываемые функцией ψ_2 , стремятся избежать данной области. Вследствие этого ψ_1 соответствует связывающей молекулярной орбитали, у которой при заполнении ее электронами энергия понижается. Функция ψ_2 характеризует соответствующую антисвязывающую ор-

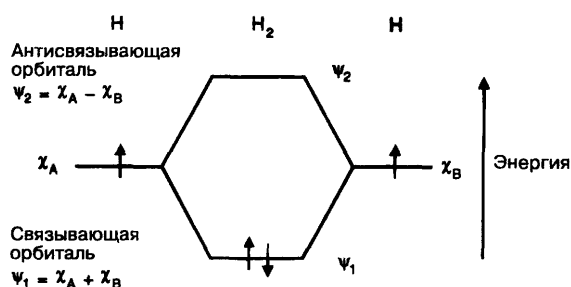


Рис. 1.13 Молекулярные орбитали H₂. При соединении двух атомов водорода отдельные электроны становятся спаренными на орбитали ψ_1 , обладающей более низкой энергией связи.

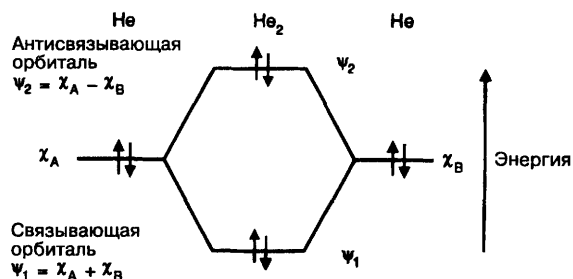


Рис. 1.14 Изображение связи в молекуле He₂ с помощью молекулярных орбиталей. Когда соединяются два атома гелия, пары электронов каждого из них разъединяются: один электрон переходит на орбиталь со связью, а другой на орбиталь с антисвязью, где они спариваются с электронами другого атома. В этом случае энергия системы оказывается выше, чем у двух отдельных атомов, и поэтому молекула He₂ не образуется.

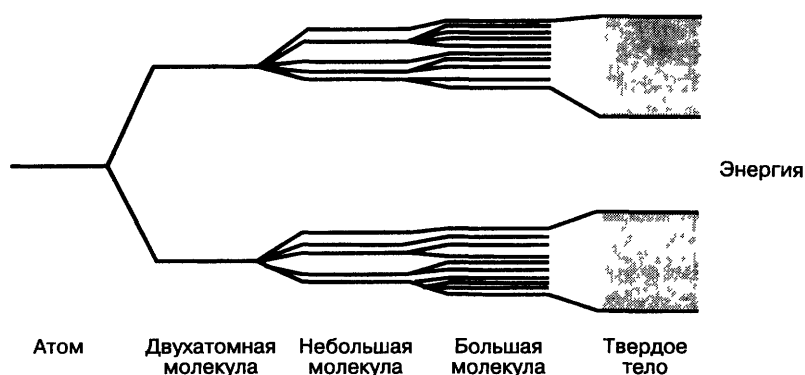


Рис. 1.15 Схематическая диаграмма, показывающая усложнение перекрытия орбиталей по мере того, как растет число атомов, создавая непрерывные энергетические пояса в твердом теле

биталь, которая обладает большей энергией, чем отдельные атомы. Если электроны двух атомов водорода будут привнесены на эти орбитали, то они будут спариваться на связывающей орбитали, в то время как антисвязывающая орбиталь будет оставаться незанятой (рис. 1.13). Если использовать аналогичные построения при рассмотрении процесса образования молекулы He_2 , то получим те же возможные комбинации орбиталей — связывающую и антисвязывающую. И тогда в случае привнесения электронов на эти орбитали один электрон каждого атома гелия переходит на связывающую орбиталь, что приводит к образованию электронной пары, а второй электрон каждого атома занимает антисвязывающую орбиталь. Такое пространственное расположение электронов является неустойчивым, так как понижение энергии, возникающее при спаривании электронов на связывающей орбитали, не компенсируется ее увеличением, обусловленным спариванием электронов на антисвязывающих орбиталях. Поэтому гелий не образует молекул He_2 , а существует в виде отдельных атомов (рис. 1.14).

Аналогичным путем молекулярные орбитали можно построить из атомных орбиталей более тяжелых атомов. Взаимодействие связей зависит от степени перекрытия атомных орбиталей соседних атомов. Чтобы две орбитали могли создать эффективную связь, обеспечивающую образование молекулярных орбиталей, две атомные орбитали должны обладать: 1) близкими значениями энер-

гии; 2) правильной относительной симметрией. Следовательно, у линейных молекул отсутствуют взаимосвязи между орбиталями σ -типа (орбитали s и p_z), обладающими максимальной плотностью вдоль молекулярной оси, и орбиталями p -типа (орбитали p_x , p_y , а также d и f), которые имеют выступы в плоскости, параллельной молекулярной оси, и выступы противоположных знаков по обе стороны от нее.

В теории МО придается особое значение де-локализованной природе распределения электронов, которая состоит в том, что молекулярные орбитали простираются через всю структуру атомов. Общее число сформировавшихся молекулярных орбиталей, которые могут быть связывающими, антисвязывающими и без связей, является таким же, как и число участвовавших в их создании орбиталей с валентными атомами. По мере укрупнения молекул их молекулярные орбитали становятся более многочисленными, а распределение их энергий более плотным (рис. 1.15). Мы можем считать кристалл не более чем гигантской молекулой, и молекулярные орбитали будут простираться через весь кристалл. Строго говоря, в конечном кристалле может находиться только ограниченное число валентных электронов и, следовательно, ограниченное число валентных орбиталей. Поэтому мы приходим к очень большому числу орбиталей в кристалле, обладающих настолько близкими значениями энергии, что их скорее следует рассматривать как энергетические пояса, чем как отдельные орбитали.

1.8 Введение в структуру минералов

Изложив разнообразные теории химической связи, с помощью которых удастся понять, как и почему разные атомы объединяются друг с другом, образуя минералы, рассмотрим теперь кратко различные типы структур, наблюдаемые в минералах. При этом мы ограничимся более или менее простыми структурами, а также сравнительно несложными принципами, по которым они строятся. Мы здесь не стараемся охватить все возможные структуры минералов или детально рассмотреть отдельные структуры, поскольку во второй части этой книги (гл. 8-11) дается описание наиболее важных с геологической точки зрения минералов и их структур.

1.8.1 Плотнейшая упаковка

Одним из фундаментальных принципов построения структуры является плотнейшая упаковка шаров. Если мы возьмем атомы одинакового типа и размера и станем укладывать их слоем толщиной в один атом таким образом, чтобы свести пространство между ними к минимуму, то в результате получим слой, в котором каждый атом окружен в плоскости, в которой он находится, шестью соседями (рис. 1.16). Такой слой называется *плотноупакованным*. Теперь, если мы захотим заполнить пространство в трех измерениях, то должны сложить эти плотноупакованные слои поперек

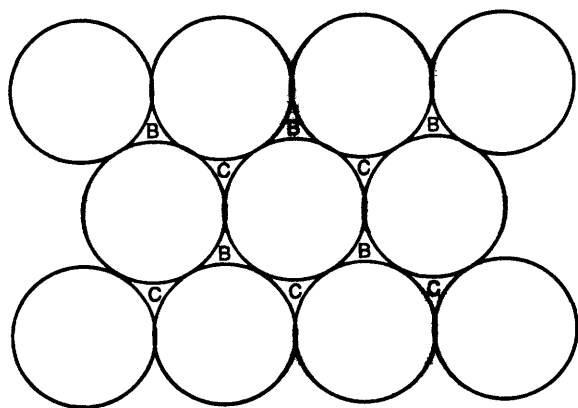


Рис. 1.16 Плотнупакованный слой атомов, в котором видно положение двух групп пустот *B* и *C*

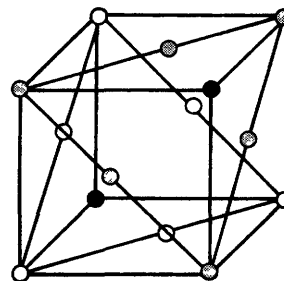
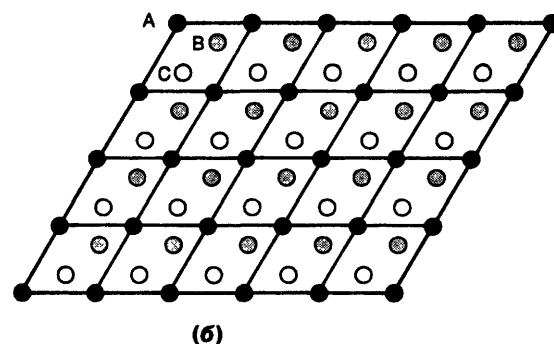
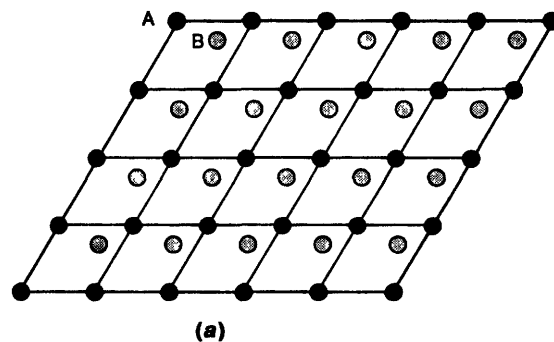


Рис. 1.17 Примеры плотноупакованных слоев, (а) Гексагональная плотнейшая упаковка. Слой *B* расположен над группой пустот *B* слоя *A*. Атомы слоя *B* находятся на высоте $z = 0,5$, а следующий слой *A* расположен над первым. Последовательность укладки *ABAB*. (б) Кубическая плотнейшая упаковка. Слой *B* снова размещен над группой пустот *B* слоя *A*. Атомы слоя *B* находятся на высоте $z = 0,333$, а следующий слой располагается поверх группы пустот *C* над первым слоем на высоте $z = 0,667$. Последовательность укладки *ABCA*.

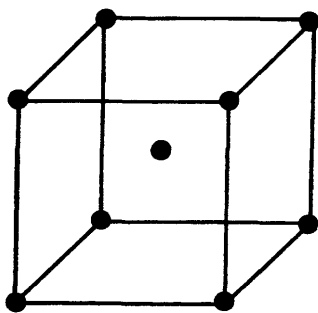


Рис. 1.18 Объемноцентрированная кубическая упаковка. Атомы находятся в вершинах ячейки (0, 0, 0) и в ее центре (0,5; 0,5; 0,5)

друг друга. Чтобы добиться наибольшего эффекта, атомы верхнего слоя необходимо расположить над углублениями в нижнем слое. Существует две группы таких углублений (на рис. 1.16 они обозначены буквами *B* и (7), и поскольку они являются равноценными, то не имеет значения, какую группу мы выбираем. Если обозначить положение самого нижнего слоя через *A* и поместить второй слой поверх углублений, назвав его слоем *B*, то получим последовательность слоев *AB*. При размещении третьего слоя мы снова сталкиваемся с необходимостью выбрать одну из двух групп углублений. Если мы поместим третий слой над первым, а четвертый над вторым, то получим последовательность *ABAB* (рис. 1.17, а). Такой тип упаковки называется *гексагональной плотнейшей упаковкой (г.п.у.)*. Если мы возвратимся к нашим двум слоям *AB* и добавим к ним третий слой поверх другой группы углублений в слое *B* таким образом, что он окажется над слоем *A*, то получим последовательность *ABC*, которая может повторяться: *ABCABC* (рис. 1.17, б). Эта последовательность также имеет гексагональную симметрию, если ее рассматривать перпендикулярно слоям. Но такое пространственное расположение атомов на самом деле характеризуется более высокой симметрией, и полная симметрия в этом случае кубическая. Этот вид плотнейшей упаковки известен под названием *кубическая плотнейшая упаковка (к.п.у.)*.

Как г.п.у., так и к.п.у. заполняют пространство с равной эффективностью, так что в каждом виде упаковки шары занимают 74% обще-

го объема. Существует и третье пространственное расположение атомов, с несколько менее плотной упаковкой, — *объемноцентрированная кубическая упаковка (о.ц.к.)*, показанная на рис. 1.18. Большинство атомов в металлах стремится образовать одну из плотноупакованных структур или одну из них с некоторым искажением. Например, металлы с к.п.у. включают в себя Cu, Ag и Au, с г.п.у. — Mg, Zn и Ca, в то время как Fe, Cr и Ba принимают о.ц.к. пространственное расположение.

Ряд известных оксидов, галогенидов и сульфидов также обладает структурами, которые можно рассматривать как плотноупакованные. Некоторые химики предпочитают вместо термина «плотнейшая упаковка» использовать термин *этаксия* для веществ, состоящих из одного или нескольких видов атомов разных размеров и валентностей¹.

Чтобы понять, как катионы и анионы заполняют плотноупакованные слои, следует вновь рассмотреть их основные виды. Выше говорилось, что в слоях шаров имеются две группы промежутков и когда мы укладываем плотноупакованные слои друг на друга, возникает два типа пустот (или узлов кристаллической решетки). В одном случае три атома располагаются внизу, а один — сверху, образуя тетраэдрическую пустоту (существуют также равноценные пустоты, в которых три атома находятся сверху и один снизу). В другом варианте упаковки три атома располагаются внизу и три сверху, образуя октаэдрическую пустоту (рис. 1.19). В структурах как с к.п.у., так и с г.п.у. для каждого шара существует два тетраэдрических узла и один октаэдрический узел. Такие минералы, как галенит PbS, периклаз MgO и галит NaCl, имеют к.п.у. структуру с катионами, занимающими октаэдрические пустоты, тогда как сфалерит ZnS и халькопирит CuFeS₂ обладают структурой, основанной на анионной решетке с к.п.у., где катионы занимают половину тетраэдрических узлов. Можно считать, что структуры пирротина Fe_{1-x}S, гематита Fe₂O₃, ильменита FeTiO₃ и корунда Al₂O₃ состоят из анионов в г.к.у. с атомами металла в некоторой части октаэдрических узлов, а вюртцит ZnS имеет г.к.у. решетку серы с Zn в тетраэдрических пустотах. Такие ми-

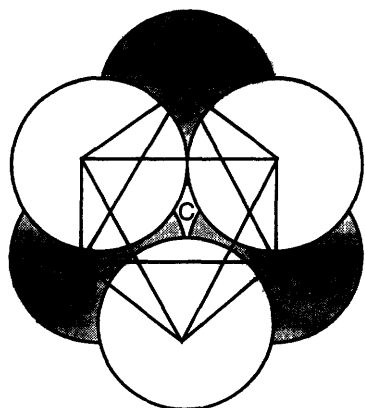
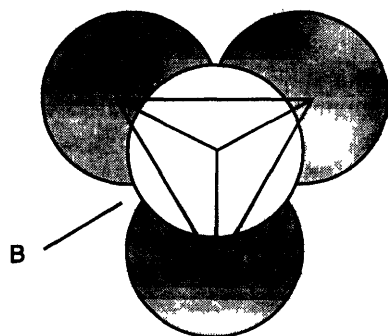
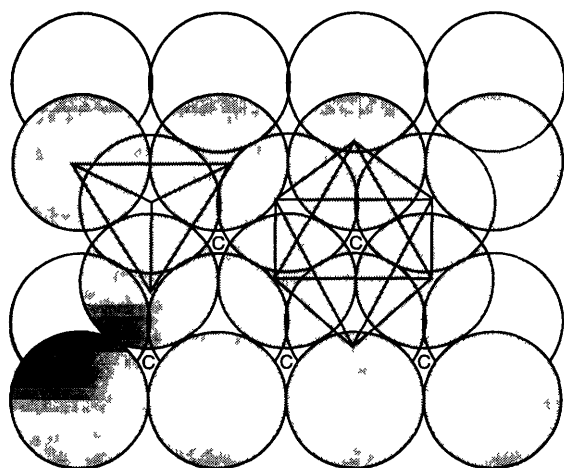


Рис 1.19 Тетраэдрические и октаэдрические пустоты между двумя плотноупакованными слоями

нералы, как шпинель $MgAl_2O_4$, магнетит $FeFe_2O_4$ и ряд сульфидов, имеют структуру шпинели. Последняя характеризуется пространственным расположением анионов в к п у с атомами металлов в $1/8$ части тетраэдрических и $1/4$ октаэдрических узлов (Упомянутые структуры рассматриваются при описании минералов в гл 8 и 9)

То, что металлы приобретают плотноупакованные структуры, легко объяснимо: все их атомы имеют одинаковый размер и ненаправленный характер связи, а эффективность заполнения пространства может рассматриваться как движущая сила структурной упаковки. Подобным же образом плотноупакованные структуры простых соединений, таких, как $NaCl$, являются преимущественно ионными и, следовательно, обладают ненаправленной связью. У ZnS связь в значительной степени характеризуется ковалентностью. Но в то же время его структуру вполне можно объяснить как заполнение небольшими катионами цинка тетраэдрических пустот в плотноупакованных слоях серы. Аналогичным образом можно судить о структурах, оценивая качество направленности связей в sp^3 -гибридизированных орбиталях. Альтернативное описание структуры ZnS , основанное на рассмотрении соединений вершинами тетраэдров ZnS_4 , является в равной степени обоснованным и во многих случаях легче поддается визуальному представлению.

1.8.2 Координационные полиэдры

Многие важные породообразующие силикаты, например полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды и гранаты, обладают структурой, которую трудно или даже невозможно трактовать в рамках представлений о плотной упаковке. Часто подобные структуры легче представить как кристаллические решетки, основу которых составляют *координационные полиэдры* с расположенными в их центрах катионами¹. Различные координационные полиэдры, использованные при описании и изображении структуры минералов,

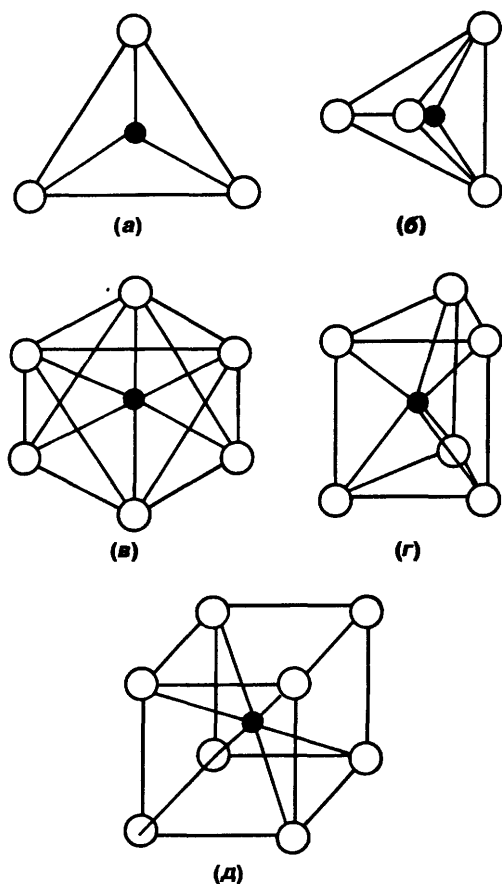


Рис. 1.20 Типы координационных полиэдров (а) треугольный, (б) тетраэдр, (в) октаэдр, (г) тригональная призма, (д) куб.

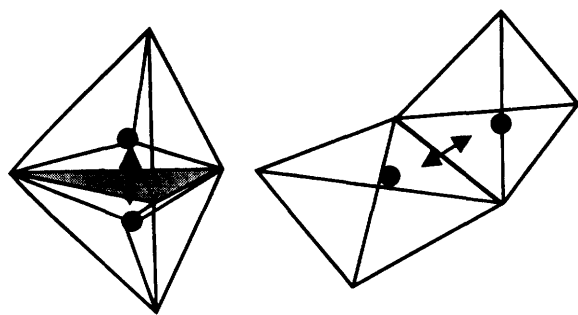


Рис. 1.21 Обобществление граней или ребер вынуждает центральные катионы сближаться. Такое пространственное расположение является энергетически невыгодным.

приведены на рис. 1.20. Полиэдры могут соединяться путем обобществления вершин или ребер и, реже, посредством обобществления граней. При соединении тетраэдров по ребру или грани происходит относительное сближение двух центральных катионов (рис. 1.21), что делает такое пространственное расположение энергетически невыгодным, и поэтому оно редко встречается в минералах.

Наиболее важным полиэдром, как с точки зрения его распространенности в качестве основной ячейки при построении структур порообразующих минералов, так и в связи с большим разнообразием способов его соединения, является тетраэдр SiO_4 . Связь Si-O можно рассматривать как промежуточную между ионной и ковалентной, а тетраэдрическое пространственное расположение связей Si-O объясняется с учетом sp^3 -гибридизации кремниевых орбиталей 3s и 3p. В силикатах углы связей в большинстве тетраэдров SiO_4 близки к $109,5^\circ$. Ввиду того что катион кремния имеет формальный заряд +4, а анион кислорода -2, каждый из четырех анионов O^{2-} , связываясь с кремнием, компенсирует половину своих валентных связей. Остающийся в отдельной ячейке заряд должен быть уравновешен одним или большим числом катионов. Чтобы это произошло, простым выходом для аниона O^{2-} является связь с другим Si и образование при этом группы $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Аналогичным образом тетраэдры SiO_4 могут полимеризоваться, образуя цепочки, слои и решетки посредством обобществления анионов O^{2-} (рис. 1.22). Кварц SiO_2 имеет структуру кристаллической решетки, сложенную из соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 , в которых каждый атом кислорода образует мостик между двумя атомами Si (см. рис. 2.15, б). У полевошпатовых минералов, таких, как альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ортоклаз KAlSi_3O_8 и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, кристаллическая решетка также состоит из соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , причем более крупные катионы Na, K и Ca в пределах этих структур занимают 8- и 12-координационные узлы (рис. 2.22). Структуры пироксенов $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и амфиболов $\text{A}_2\text{M}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$ состоят из цепочек соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 , связанных между собой октаэдрами с катионом металла в их

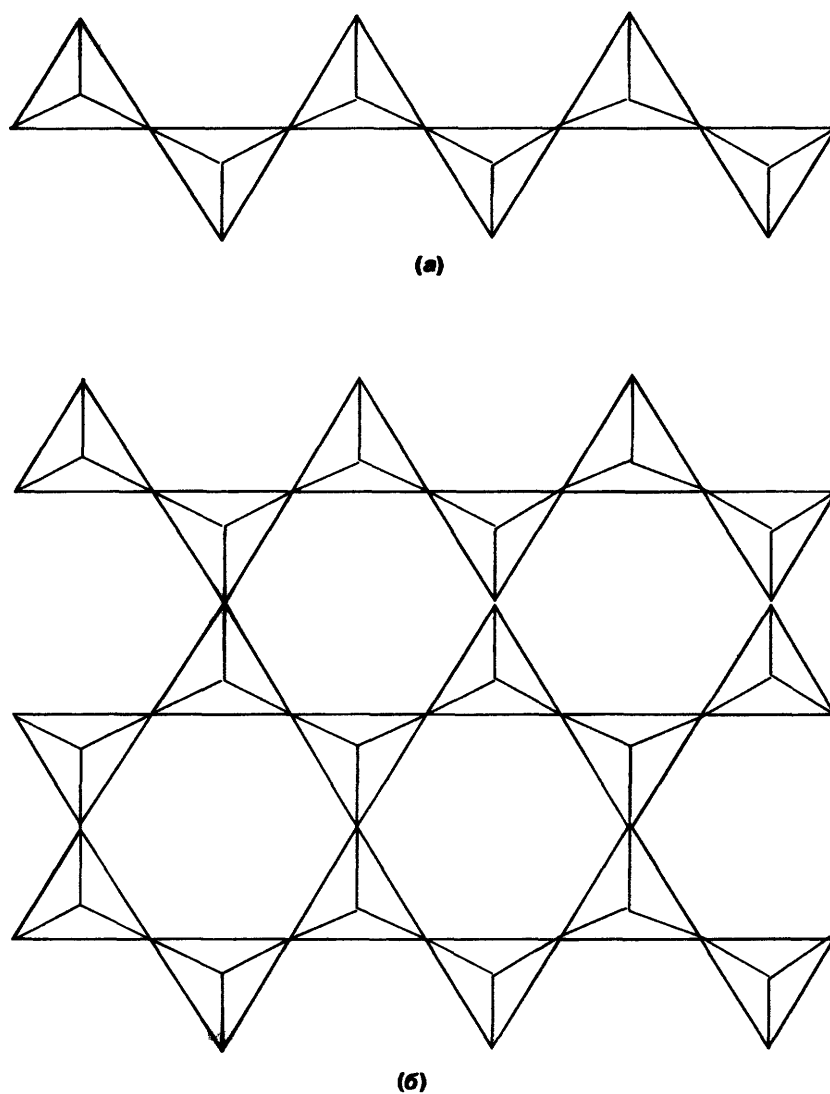
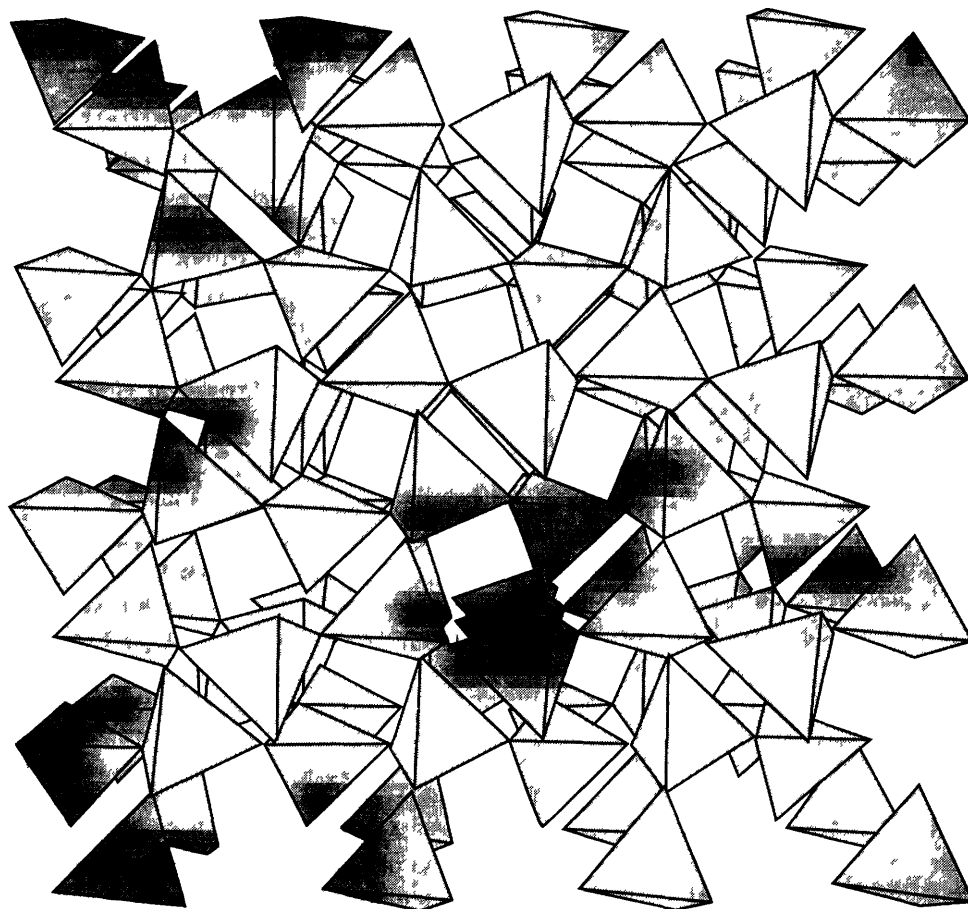


Рис. 1.22 Виды соединения тетраэдров SiO_4 в породообразующих минералах: (а) цепочки, (б) слои, (в) трехмерные решетки.

центрах (см. рис. 11.31 и 11.41). Слюды и минералы группы хлоритов сложены множеством слоев, содержащих соединенные вершинами тетраэдры, которые, в свою очередь, связаны слоями соединенных по ребрам октаэдров (рис. 11.53). В минералах оливиновой группы Mg_2SiO_4 тетраэдры SiO_4 изолированы друг от друга и связаны через октаэдры с катионом металла в центре (рис. 2.20, а).

Тетраэдры SiO_4 в силикатах либо находятся в изолированном состоянии, как у оливина, либо соединены за счет обобществления вершин. В породообразующих минералах этого класса обобществление ребер и граней у тетраэдров SiO_4 не встречается.

В следующей главе мы продолжим рассмотрение структуры минералов и ее связь с химическим составом.



(■)

Рис 1 22 Продолжение

Литература для дальнейшего изучения

1. *Atkms P.W.* Physical Chemistry Oxford, Oxford University Press, 1990
2. *Coulson C.A.* Valence Oxford, Oxford University Press, 1961
3. *Cox P.A.* The Electronic Structure and Chemistry of Solids Oxford, Oxford University Press, 1987
4. *Evans R.C.* An Introduction to Crystal Chemistry Cambridge, Cambridge University Press, 1964
5. O'Keeffe M., Navrotsky A. eds Structure and Bonding in Crystals New York, Academic Press, 2 volumes, 1981
6. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond Ithaca, NY, Cornell University Press, 1960

Дополнение редактора

1. *Брэгг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов М, Мир, 1967, 390 с.
2. *Годовиков А.А.* Краткий очерк по истории минералогии М., РАН, 1998, 162 с.
3. *Годовиков А.А.* Химические основы систематики минералов М., Недра, 1979, 303 с.

глава 2 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

2.1 Структурные формулы

Как было показано в гл. 1, химический состав и структура минералов играют столь же важную роль в минералогии, как и основные законы кристаллохимии. Поэтому необходимо более подробно рассмотреть изменения химических свойств и структуры минералов. Поскольку химический состав и структура связаны между собой, для выражения этой взаимосвязи используется *структурная формула*. Хотя структурная формула не дает детальной информации о подлинном пространственном расположении атомов, тем не менее она показывает количество различных катионных и анионных узлов в кристаллической решетке (если имеется только один анион, например кислород, то число узлов часто не указывается). Так, структурная формула минералов группы оливина дается в виде M_2SiO_4 , где М представляет собой двухвалентный катион Fe^{2+} или Mg. Структурная формула гранатов выглядит как $A_3B_2Si_3O_{12}$, где А — двухвалентные катионы Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, а В — трехвалентные катионы Al, Fe^{3+} , Cr. Если различные атомы занимают позицию в эквивалентных узлах решетки, то в структурной формуле они помещаются совместно в скобках. Например, формула кальцийсодержащего альмандина (группа граната) будет выглядеть как $(Fe^{2+}, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$, где Fe^{2+} и Ca занимают одинаковые узлы кристаллической решетки. Наиболее преобладающие в узлах элементы даются первыми, а далее приводятся другие элементы в порядке снижения их количеств.

2.2 Изоморфизм и атомные замещения

Изоморфные минералы¹ обладают одинаковой кристаллической структурой, т. е. пространственное расположение их атомов в основных структурных ячейках оказывается идентичным, хотя отдельные атомы могут полностью или частично относиться к разным видам. Изоморфные минералы, обладая близкими химическими свойствами, способны формировать изоморфные ряды, в которых существуют промежуточные составы. Например, минералы группы оливина представляют собой изоморфный ряд между форстеритом Mg_2SiO_4 и фаялитом Fe_2SiO_4 . Форстерит и фаялит являются соответственно магниальным и железистым конечными членами ряда, и природные оливины могут иметь составы с любым отношением Mg к Fe. Состав оливина может, к примеру, выражаться как $(Mg_{0,8}Fe_{0,2})_2SiO_4$ или $(Mg_{0,67}Fe_{0,33})_2SiO_4$. Подобные изоморфные серии известны под названием *твердые растворы* в силу того, что и Mg и Fe могут занимать один и тот же узел в кристаллической структуре, а замещение одного из них на другой часто происходит беспорядочно. Общее представление о твердом растворе можно получить по аналогии с жидким раствором, в котором присутствуют соли двух металлов. Металлические ионы беспорядочно распределены в жидкости, а не находятся в ситуации, когда все ионы какого-либо одного типа сконцентрированы в одном месте. В твердом растворе ионы металлов произвольно распределяются по имеющим-

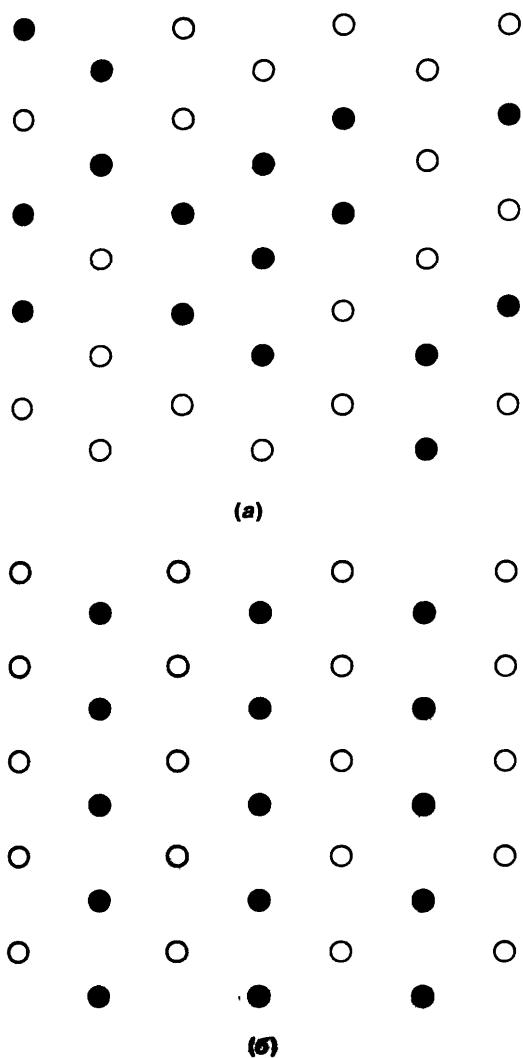


Рис. 2.1 Схемы, иллюстрирующие, (а) твердый раствор, в котором 15 атомов (закрашены) беспорядочно распределены по 35 узлам; (б) упорядоченное пространственное расположение, при котором 15 закрашенных атомов находятся в трех рядах узлов, содержащих два типа упорядоченных катионов.

ся узлам. Противоположностью твердым растворам является упорядоченное замещение атомов (рис. 2.1).

Отнюдь не все изоструктурные минералы образуют изоморфные ряды. Например, такие минералы, как галит NaCl , галенит PbS и периклаз MgO , являются изоструктурными, но не создают

друг с другом ряды твердых растворов, так как составляющие их атомы имеют разные размеры и заряды.

2.2.1 Структурный контроль состава минералов (размер и валентность)

Множество важных в геологическом отношении минералов имеет структуры, которые предоставляют большие возможности для атомных замещений, тогда как некоторые другие минералы характеризуются фиксированным химическим составом. В регулировании атомных замещений важную роль играют два фактора: размер атомов (или ионов) и их формальный заряд, или валентность. Когда какой-либо элемент может иметь ионы различной валентности, например Fe^{2+} и Fe^{3+} , валентности всегда представляют собой целые числа. С другой стороны, радиус иона зависит от его координации. Как число координирующих ионов, так и их тип оказывают влияние на размер радиуса, который способен изменяться (и действительно изменяется) в определенных пределах значений (см. разд. 1.5.2). Мы уже видели, что кристаллические структуры можно характеризовать числом фиксированных атомных узлов, как катионных, так и анионных, которые имеют четко определенные координации. Поскольку в породообразующих минералах кислород резко преобладает над другими элементами, мы можем считать, что координация катионов задается кислородом. В итоге мы имеем множество катионных узлов, окружающих ионы кислорода. Чтобы катион мог занять конкретный узел, он должен обладать близким размером и аналогичным зарядом с катионом, который это место обычно занимает. На рис. 2.2 (см. также табл. 1.3) приведены заряды и радиусы главных петрогенных катионов. На этом же рисунке для них представлены предпочтительные координационные числа; некоторые катионы могут находиться в двух или более различных координациях. Ион Al^{3+} встречается в октаэдрической или тетраэдрической координации, но Si^{4+} существует почти исключительно в тетраэдрической координации. Такие крупные катионы, как K^+ и Ba^{2+} , благодаря их размерам и низким значениям формальных зарядов, име-

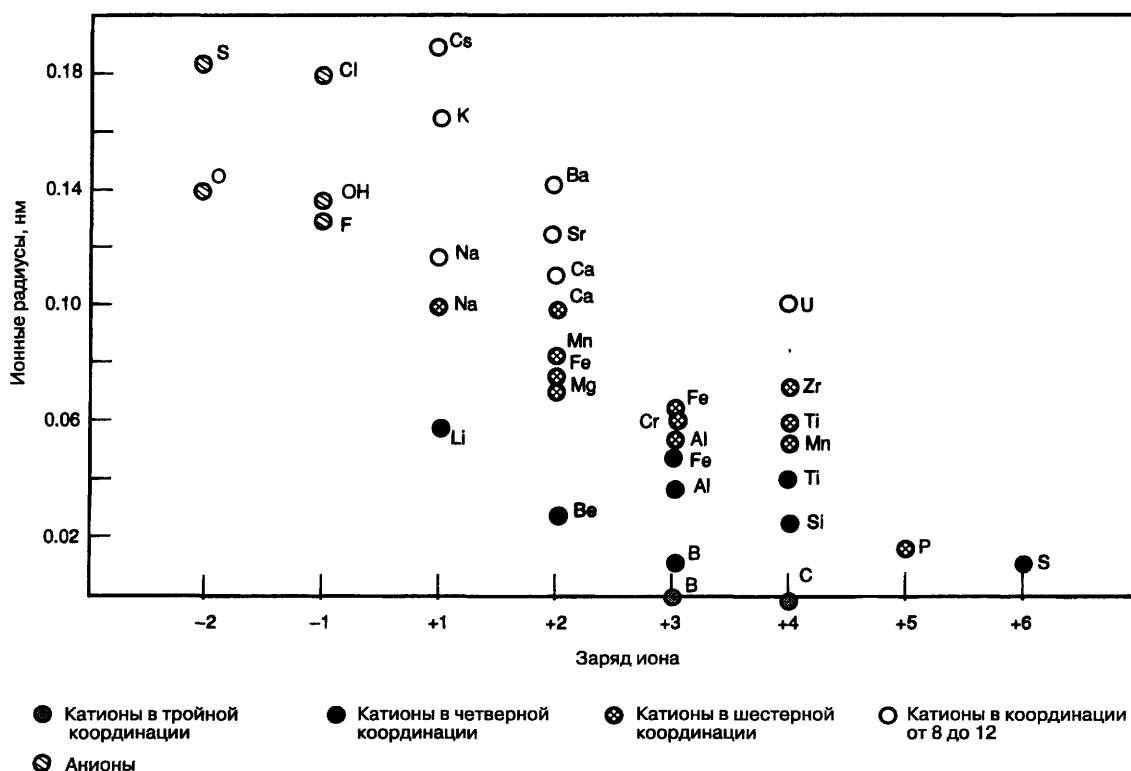


Рис. 2.2 Зависимость между зарядом иона и его номинальным радиусом для главных элементов, встречающихся в породообразующих минералах. Для катионов указаны координационные числа 3, 4, 6 и от 8 до 12. Следует отметить, что в карбонатном ионе CO_3^{2-} углерод имеет отрицательный ионный радиус.

ют непостоянную координацию, меняющуюся от 8 до 12.

2.2.2 Твердые растворы

В природе существует множество важных минералов, у которых широко развиты явления замещения. Если замещающие атомы точно соответствуют замещаемым по заряду и размеру, то химический состав минерала изменяется непрерывно во всем диапазоне составов. Двухвалентные ионы Mg и Fe, находясь в октаэдрической координации с кислородом, имеют радиусы 0,072 и 0,078 нм соответственно. Эти значения настолько близки, что между ионами возможно полное замещение, и в результате они легко образуют твердые растворы. Такие твердые растворы Mg/Fe²⁺ свойственны не только породообразующим минералам групп оливина, граната, амфибола и пироксена, но встреча-

ются также в широком круге других минеральных групп, например в карбонатах. Множество других катионов обычно замещаются Fe²⁺ и Mg, и мы воспользуемся минералами группы кальцита, чтобы показать степень развития (и ограничения) твердых растворов.

Группа кальцита имеет общую формулу MCO_3 , где М — двухвалентный катион в октаэдрической координации (см. рис. 10.1). Минералы этой группы и ионные радиусы их катионов приведены в табл. 2.1. В данном случае образование твердых растворов происходит за счет замещения и беспорядочного распределения катионов, находящихся в октаэдрических узлах. Состав карбонатных минералов может варьировать в широких пределах. Спектр составов, наблюдаемых в природе, зависит от относительных размеров катионов, а также, конечно, от химического состава раствора, из которого минералы кристаллизовались. Среди минера-

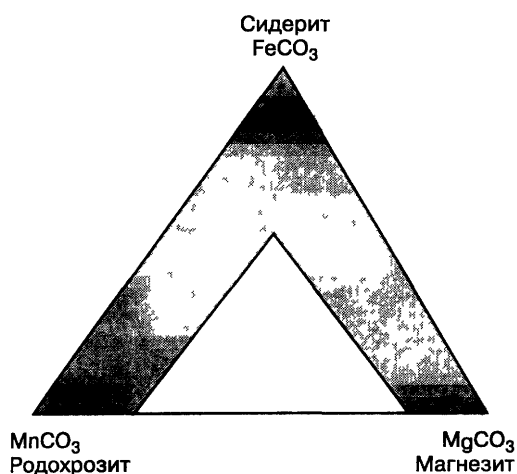


Рис. 2.3 Твердые растворы в системе сидерит—родохрозит — магнезит Поле составов затушевано

лов группы кальцита широкое развитие твердых растворов проявляется между родохрозитом и сидеритом, а также между сидеритом и магнезитом. В то же время только ограниченное число случаев образования твердых растворов наблюдается между родохрозитом и магнезитом, так как ион Mn^{2+} значительно крупнее иона Mg^{2+} . Область развития твердых растворов, изображенная в виде *полей их составов*, показана на рис. 2.3.

В кальцитовой группе крайними случаями являются замещение кальция магнием в кальците и магния кальцием в магнезите. Кальциты, содержащие более нескольких атомных процентов магния, сохраняют стабильность только в высокотемпературных условиях. При повышенных температурах (несколько сотен градусов Цельсия) образуются кальциты, у которых до 20% кальция

замещено магнием. С другой стороны, Са отличается почти ничтожной растворимостью в $MgCO_3$. Это свидетельствует о сложности замещения достаточно большого катиона Ca^{2+} в небольшом узле по сравнению с замещением не крупного катиона Mg^{2+} в большем по размеру узле. Соединение промежуточного между кальцитом и магнезитом состава $(Ca_{0,5}Mg_{0,5})CO_3$ действительно существует в природе, но не относится к твердому раствору серии кальцит — магнезит, а представляет собой самостоятельную; хотя и сходную с ним структуру. Из-за различия в размерах Са и Mg катионы не распределяются беспорядочно, как это происходит в твердых растворах, а подвергаются упорядочению, и узел катиона М в структуре кальцита превращается в два отдельных узла в структуре доломита. При этом формула доломита записывается как $CaMg(CO_3)_2$. Структура доломита аналогична структуре кальцита за исключением того, что у доломита каждый второй слой Са замещен Mg. Таким образом, несколько упрощенно можно считать, что структура доломита состоит из чередующихся слоев кальцита и магнезита. При высоких температурах в структуре минералов группы доломита нарушается строгий порядок расположения катионов и в некоторых случаях у этих минералов восстанавливается способность образовывать твердые растворы.

Примером для дальнейшего рассмотрения значимости и сложности атомных замещений могут служить минералы группы пироксена $M_2Si_2O_6$. Структура пироксена основана на существовании отдельных цепочек, объединенных вершинами тетраэдров SiO_4 с катионом металла в октаэдрических узлах, располагающихся между Si-O- цепочками (рис. 2.4). Среди пироксенов выделяется множество разных конечных членов, но мы ограничимся описанием системы Mg-Fe²⁺-Са. Конечными членами в ней являются $Mg_2Si_2O_6$ (энстатит), $Fe_2Si_2O_6$ (ферросилит), $CaMgSi_2O_6$ (диопсид) и $CaFeSi_2O_6$ (геденбергит). Чисто кальциевый конечный член волластонит $CaSiO_3$ представляет собой пироксеноид, а не истинный пироксен. Между энстатитом и ферросилитом, а также между диопсидом и геденбергитом существует полный ряд твердых растворов $Mg \leftrightarrow Fe$, но лишь ограниченное число случаев образования твердых растворов типа $Ca \leftrightarrow Mg$ и $Ca \leftrightarrow Fe$ наблюдается между энстатитом и диопсидом, а также меж-

Таблица 2.1 Минералы группы кальцита

Состав	Минерал	Ионный радиус катиона, нм
$CaCO_3$	Кальцит	0,100
$CdCO_3$	Ставит	0,095
$MnCO_3$	Родохрозит	0,083
$FeCO_3$	Сидерит	0,078
$CoCO_3$	Сферокобальтит	0,075
$ZnCO_3$	Смитсонит	0,074
$MgCO_3$	Магнезит	0,072
$NiCO_3$	Гаспеит	0,069

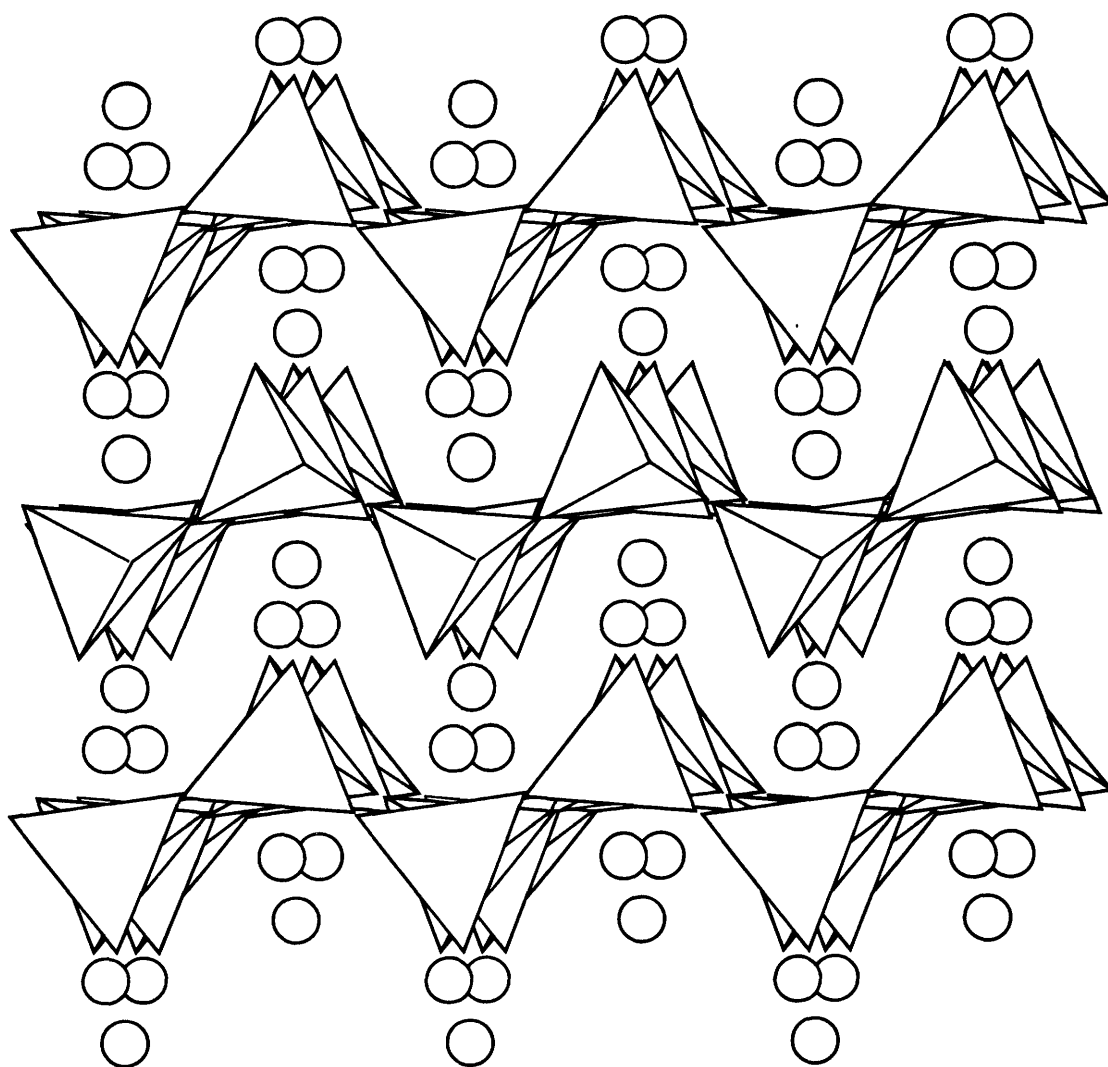


Рис. 2.4 Структура пироксена. Видны отдельные цепочки тетраэдров SiO_4 и положения катионов металлов, находящихся в октаэдрической координации.

ду ортоферросилитом и геденберgitом. Область развития таких атомных замещений показана на рис. 2.5. И в этом случае существование твердых растворов можно объяснить, рассмотрев размеры катионов. Практически одинаковые размеры ионов Mg и Fe^{2+} допускают возникновение между ними полного ряда твердых растворов, в то время как размер иона Ca , значительно больший, чем Mg и Fe^{2+} , ограничивает их взаимообмен. Область развития твердого раствора зависит от температуры, и при высоких температурах поля составов

становятся шире, так как в этих условиях структуры кристаллов расширяются и допустимые отклонения в размерах для осуществления замещения становятся менее жесткими. На рис. 2.5 показана также область существования различных пироксенов — от авгита до пижонита, — относящихся к промежуточным Ca-Mg-Fe -составам. Отмеченная зависимость содержания Ca в пироксене от температуры позволяет оценивать температуру кристаллизации при сосуществовании клино- и ортопироксена (рис. 2.6).

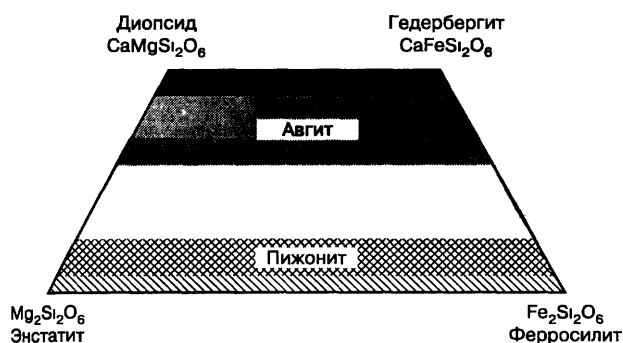


Рис. 2.5 Схематическая диаграмма, иллюстрирующая приблизительные поля составов Mg-Fe-Ca пироксенов. Заметим, что в действительности поля составов зависят от температуры (см рис 2.6).

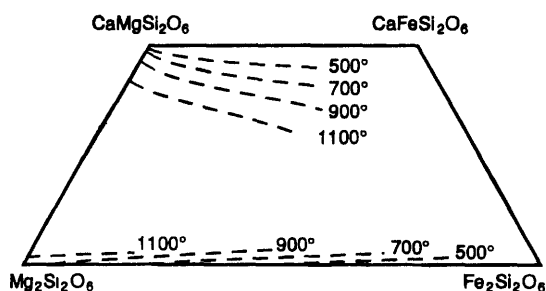


Рис. 2.6 Двупироксеновый геотермометр, который применяется для определения температуры кристаллизации пород, содержащих сосуществующие обогащенный кальцием клинопироксен и бедный кальцием ортопироксен (по данным D H. Lindsley, Am Miner 68 477-493, 1983).

2.2.3 Сопряженные (гетеровалентные) замещения

Мы видели, что атомы близкого размера и заряда способны замещать друг друга в структуре минералов. Для осуществления замещения требуется сохранение баланса зарядов. Так, например, чтобы ион M^{2+} подходящего размера заменил ион M^{3+} , должно произойти сопутствующее замещение, которое обеспечивает компенсацию противоположного заряда для сохранения общего баланса зарядов в пределах структуры. Такого рода замещения называются *гетеровалентными (сопряженными) замещениями*, и они довольно часто проявляются в минералах.

Известно, что алюминий — обычный катион, который может замещать кремний в тетраэдри-

ческой координации. Но поскольку алюминий трехвалентен, а кремний четырехвалентен, такое замещение нарушит баланс зарядов, если только кремний не окажется связанным в результате другого замещения на соседнем узле, что обеспечит сохранение общего баланса зарядов.

Замещение $(Si_{1-x}Al_x)^-$ сопровождается замещением в октаэдрических узлах Mg^{2+} или Fe^{2+} на Al^{3+} , т.е. $(Mg_{1-x}Al_x)^+$. Это сопряженное замещение записывается в виде $^{161}(Mg_{1-x}Al_x)^{141}(Si_{1-x}Al_x)$ и формулируется как замещение $Mg + Si$ на $2Al$. Помещенные вверху в квадратных скобках цифры 6 и 4 обозначают координационные числа. Такое замещение, при котором замена Si на Al в тетраэдрических узлах сопровождается замещением в октаэдрических узлах двухвалентного катиона алюминием, называется *замещением Чермака* (по имени австрийского минералога Густава Чермака (1836-1927))¹.

Замещение Чермака наблюдается в пироксенах, амфиболах и слюдах. Еще одно важное в минералогии сопряженное замещение встречается в ряду полевых шпатов группы плагиоклазов между альбитом $NaAlSi_3O_8$ и анортитом $CaAl_2Si_2O_8$. Изменение состава между этими конечными членами данного изоморфного ряда происходит за счет сопряженных замещений $(Ca^{2+} + Al^{3+}$ на $(Na^{+} + Si^{4+})$. Структура и химические свойства плагиоклазовых полевых шпатов подробнее рассматриваются в разд. 11.7. Сопряженным замещением, имеющим экономическое значение, является вхождение серебра в галенит PbS . Ввиду того что Pb является двухвалентным, а Ag одновалентным, вхождение последнего в структуру галенита сопровождается замещением Pb на сурьму или висмут: $2Pb_{1-x}(Ag + Sb)$ или $2Pb \leftrightarrow (Ag + Bi)$.

2.2.4 Диаграммы составов

Поскольку замещения атомов широко распространены в минералах, химические изменения в них и взаимоотношения между ними часто изображают графически. Например, мы можем представить оливиновые твердые растворы, конечными членами которых являются форстерит и фаялит, в виде

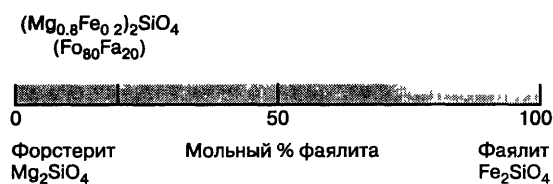


Рис. 2.7 Область составов твердых растворов форстерит—фаялит.

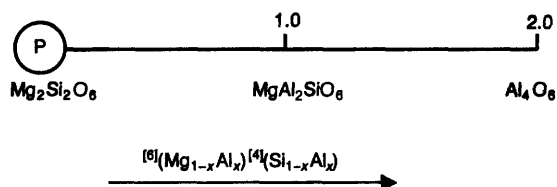


Рис. 2.8 Диаграмма состава, показывающая замещение Чермака на примере пироксена. В природе это замещение возможно для значений $x < 1$.

линии составов, показывающей степень развития замещения $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ в мольных или атомных (а не массовых) процентах (рис. 2.7). На диаграмме указан состав оливина $(Mg_{0.8}Fe_{0.2})_2SiO_4$. Упрощенный способ изображения состава состоит в использовании соотношений между конечными членами. Так, например, формула $(Mg_{0.8}Fe_{0.2})_2SiO_4$ может быть записана как $Fo_{80}Fa_{20}$. Это означает, что в данном составе имеется 80% форстеритовой компоненты и 20% фаялитовой. Обычно на таких диаграммах составы области распространения твердых растворов, или поля составов, заштрихованы. На рис. 2.7 показано поле оливиновых составов, охватывающее все существующие между форстеритом и фаялитом случаи.

Аналогичные диаграммы можно использовать для изображения степени развития сопряженных замещений. Рисунок 2.8 иллюстрирует замещение Чермака в энстатите. Если мы в формуле состава $Mg_2Si_2O_6$ заместим один атом Mg, то получим состав $MgAl_2SiO_6$. Продолжив эту операцию до тех пор, пока не будут замещены все катионы Mg (и Si), мы в итоге придем к составу Al_4O_6 , который представляет собой гипотетический конечный член группы пироксена. Однако структурные рамки ограничивают в природных пироксенах максимальную степень развития замещения Чермака значением $x < 1,0$.

Мы можем далее построить изображения составов минералов в пространстве, учитывая дополнительно другие замещения, как это показано на рис. 2.9. Здесь имеется сразу два замещения. По одной оси диаграммы показано замещение Чермака $(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{1-x}Al_x)$, а по другой — значения $(Mg_{1-x}Fe_x)$. Взяв изначальный состав флогопита $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$ и дважды осуществив замещение Чермака, мы получим слюду состава $K_2Mg_4Al_6Si_4O_{20}(OH)_4$. Или мы можем в исходном флогопите заменять Mg на Fe ($Mg_{1-x}Fe_x$) и после шестикратного замещения придем к анниту $K_2Fe_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$. Еще один вариант состоит в одновременном проведении этих замещений; но поскольку обе операции сопровождаются заменой Mg (при конкуренции за занятие его позиций), конечный результат выглядит как $K_2Fe_4Al_6Si_4O_{20}(OH)_4$ и верхний край диаграммы составов не параллелен оси замещения Чермака. Заштрихованная область на рис. 2.9 представляет собой поле составов магнезиально-железистых слюд с учетом описанных замещений. Используя подобные диаграммы, можно определить поля составов для многих групп минералов. Иногда конечный член (основной компонент) подвергается более чем двум видам замещения. Пространственные трех- или четырехмерные диаграммы таких систем трудны для построения, но принципы их составления остаются теми же.

Вероятно, наиболее обычными способами выражения состава, которые используются в минералогии, являются треугольные диаграммы. Они широко применяются для изображения составов в трехкомпонентных минеральных системах: в полевых шпатах, карбонатах группы кальцита, Ca-Fe-Mg-пироксенах и амфиболах. В качестве примера возьмем Ca-Fe-Mg-пироксены и рассмотрим построение их диаграммы составов (рис. 2.10). Диаграмма представляет собой равносторонний треугольник, на трех сторонах которого показаны замещения типа $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ и $Fe^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$. По углам треугольника располагаются конечные члены составов: энстатит $Mg_2Si_2O_6$, ферросилит $Fe_2Si_2O_6$ и волластонит $Ca_2Si_2O_6$. Диопсид $CaMgSi_2O_6$ и геденбергит $CaFeSi_2O_6$, состав которых рассматривается как смесь $Ca_2Si_2O_6$ с $Mg_2Si_2O_6$ или с $Fe_2Si_2O_6$ в отношении 50 : 50, отложены посере-

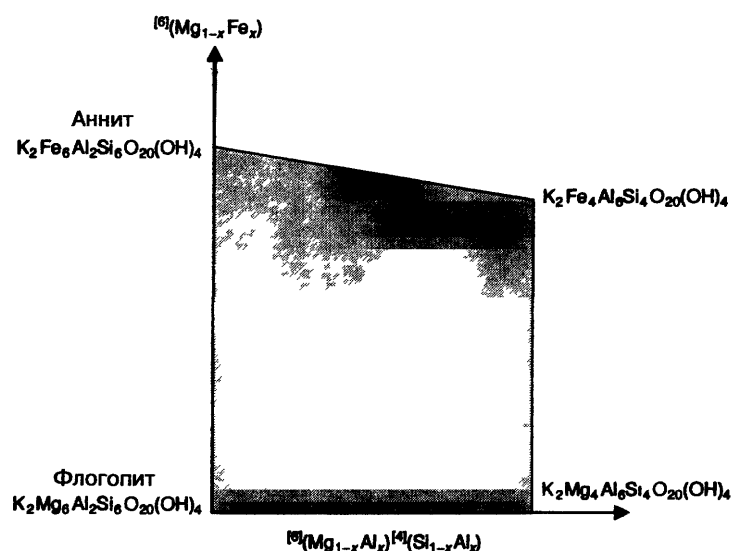


Рис. 2.9 Пространственное изображение составов магнезиально-железистых слюд, в которых проявляются замещения Чермака и Mg на Fe

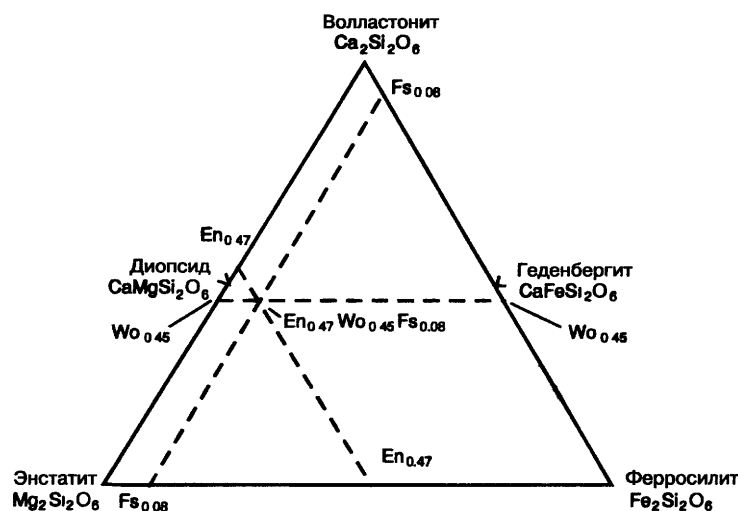


Рис. 2.10 Нахождение на пироксеновой диаграмме состава $\text{En}_{0.47}\text{Wo}_{0.45}\text{Fs}_{0.08}$ (см текст).

дине боковых сторон. Предположим, мы хотим нанести на эту треугольную диаграмму пироксен состава $(\text{Mg}_{0.47}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{0.08})_2\text{Si}_2\text{O}_6$. (Этот состав может быть также выражен через соотношение конечных членов $\text{En}_{0.47}\text{Wo}_{0.45}\text{Fs}_{0.08}$, где En — энстатит, Wo — волластонит и Fs — ортоферросилит.) Вначале нанесем на стороны треугольника составы $\text{En}_{0.47}\text{Wo}_{0.53}$ и $\text{En}_{0.47}\text{Fs}_{0.53}$. Если теперь соединить эти две точки пунктирной пря-

мой, то все составы вдоль нее будут иметь постоянное значение $\text{En}_{0.47}$, а соотношения Wo и Fs будут варьировать. Затем нанесем составы $\text{Wo}_{0.45}\text{En}_{0.55}$ и $\text{Wo}_{0.45}\text{Fs}_{0.55}$, которые также находятся на боковых сторонах треугольника. Если соединить пунктиром эти точки, то все составы вдоль нее будут иметь постоянное значение $\text{Wo}_{0.45}$ и переменные соотношения En и Fs. В точке пересечения построенных пунктирных пря-

мых состав определяется как $En_{0,47}Wo_{0,45}Fs_{0,08}$. Мы можем проверить правильность наших построений, проведя линию, на которой расположены все составы с постоянным значением $Fs_{0,08}$. Эта прямая должна пройти через точку пересечения двух уже имеющихся пунктирных линий.

2.2.5 Распад твердого раствора (экссолуция)

При высоких температурах в результате расширения кристаллической решетки пределы допускаемых замещений становятся менее жесткими, и возможности образования твердых растворов возрастают, т.е. поля составов расширяются. Рассмотрим, что произойдет в результате охлаждения минерала, состав которого, устойчивый при высоких температурах, становится неустойчивым при понижении температуры. В зависимости от минерального состава и скорости охлаждения кристалла могут развиваться следующие процессы (рис. 2.11). Если охлаждение происходит резко, т.е. если кристалл подвергается закалке, то его высокотемпературная структура оказывается замороженной. При менее резком охлаждении атомы успевают перегруппироваться, принимая частично или полностью упорядоченное пространственное расположение. В конечном счете структура может разрушиться с образованием двух веществ, имеющих различный состав, но близкую структуру. Этот последний процесс называется *распад твердого раствора (экссолуция)*. Описанное явление присуще многим минеральным системам, в число которых входят полевые шпаты, пироксены, амфиболы, а также различные оксидные и сульфидные минералы.

Для процессов распада твердых растворов характерно, что новообразованные минеральные образования состоят из *ориентированных* сросшихся кристаллических пластинок. Преобладающий минерал называется минералом-хозяином, а пластинки второго относятся к продуктам распада (рис. 2.12) (см. также рис. 4.23 и 4.24). Более подробное рассмотрение явлений упорядочения катионов и распада твердых растворов в минералах можно найти в книгах, список которых приведен в конце главы.

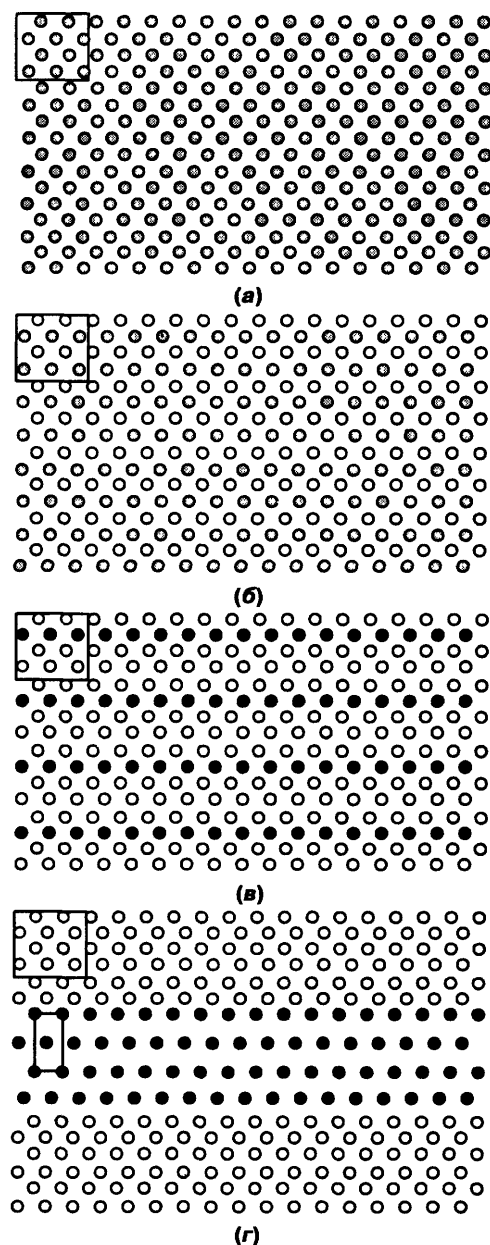


Рис. 2.11 Схема, иллюстрирующая процессы в твердых растворах: (а) Беспорядочный твердый раствор; в среднем узлы на 70% заполнены белыми атомами и на 30% — черными; выделена элементарная ячейка, (б) Частично упорядоченное состояние; затушеванные узлы содержат 50% белых и 50% черных атомов, (в) Полностью упорядоченная структура; в элементарной ячейке только три узла заняты черными атомами, (г) Распад твердого раствора с образованием двух минералов разного состава и с различными элементарными ячейками.

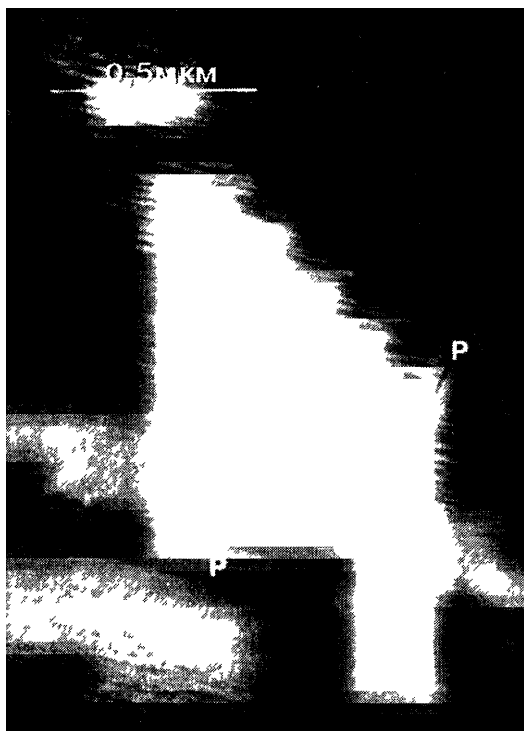


Рис 2.12 Электронная микрофотография Видны образовавшиеся при распаде твердого раствора пластины пижонита (*P*), которые включены в минерал-хозяин, представленный авгитом Образец из Вим-Силл, Северная Англия (фото П Чэмпнесса)

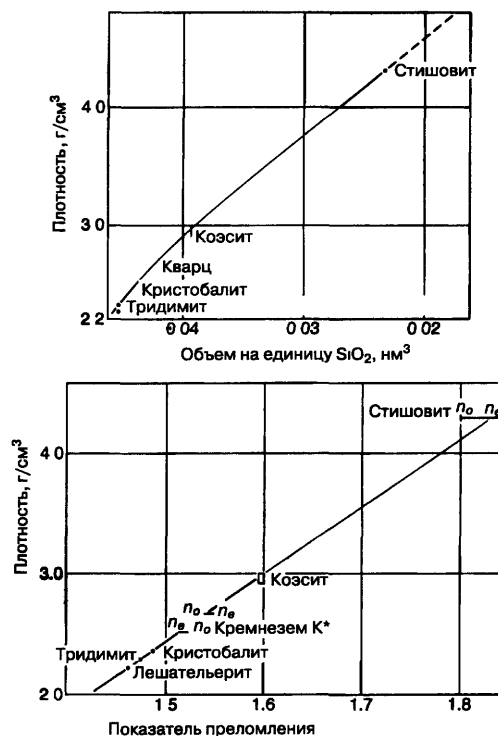
2.3 Полиморфизм

Теперь рассмотрим противоположное явление, когда соединения одного химического состава, кристаллизующиеся в различных условиях, обладают разными структурами, т. е. проявляют свойство *полиморфизма*. В этих случаях каждой структуре обычно дается свое название, что лишь раз подчеркивает фундаментальную роль кристаллической структуры в минералогии

Полиморфизм имеет громадное значение в связи с тем, что различные кристаллические структуры, которые может иметь одно и то же соединение, зависят главным образом от господствующих при его кристаллизации температур и давлений. В лабораторных условиях иногда удается воспроизвести преобразование одной формы в другую и определить тем самым область условий, при которых каждая из них является устойчивой. Сле-

Рис. 2.13 Соотношения физических свойств в различных полиморфных модификациях кремнезема

* Представляет собой китит, синтезированный при 380 — 585°C и 0,35-1,26 кбар, относится к тетрагональной системе, плотность 2,50 г/см³, см А А Годовиков Минералогия, с 226, 1983 — Прим. ред



довательно, мы в состоянии выявить условия, при которых каждая форма (или полиморфная модификация) находится в стабильном состоянии. Даже если это оказывается невозможным, мы можем использовать данную форму полиморфного соединения для сравнения одной минеральной ассоциации и соответствующих условий минералообразования (т. е. *минеральных парагенезисов*) с другой.

Некоторые распространенные в природе полиморфные разновидности известны давно, например, для углерода (графит и алмаз), кремнезема SiO₂ (низко- и высокотемпературный кварц, тридимит, кристаллит), CaCO₃ (кальцит, арагонит) и Al₂SiO₅ (андалузит, силлиманит, кианит). Однако широкие масштабы возможного развития полиморфизма стали еще более понятны благодаря экспериментам при высоких давлениях, выполнен-

Таблица 2.2 Физические и оптические свойства полиморфных модификаций кремнезема

Минерал	Кристаллографическая система	Размеры ячейки, нм	Объем ячейки, нм ³	Количество SiO ₂ в ячейке	Объем на единицу SiO ₂ , нм ³	Плотность, г/см ³	Показатели преломления
Лешательерит	Стекло					2,19	n 1,46
Кварц (низкотемпературный)	Тригональная	a 0,4913 c 0,5405	0,1305	3	0,0435	2,65	n_e 1,553 n_o 1,544
<i>Высокотемпературные модификации</i>							
Тридимит	Гексагональная	a 0,5046 c 0,8253	0,1820	4	0,0455	2,27*	n_p 1,471* n_g 1,483*
Кристаллит	Кубическая	a 0,7138	0,3637	8	0,0455	2,33*	n_e 1,484* n_o 1,487*
<i>Высокобарические модификации</i>							
Коэсит	Моноклинная (псевдогексагональная)	a 0,714 b 1,237 c 0,714	0,6306	16	0,0394	2,92	n_p 1,594 n_g 1,599
Стишовит	Тетрагональная	a 0,4179 c 0,2665	0,0465	2	0,0233	4,3	n_e 1,845 n_o 1,800

* Эти значения относятся к низкотемпературным модификациям: моноклинному тридимиту и тетрагональному (?) кристаллиту.

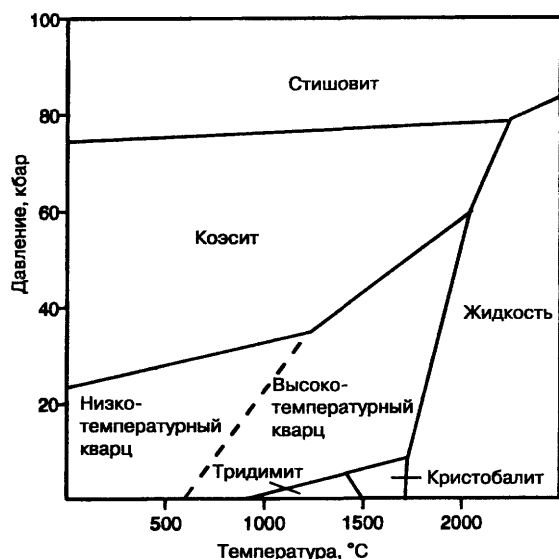


Рис. 2.14 Фазовая диаграмма, показывающая поля устойчивости полиморфных модификаций кремнезема.

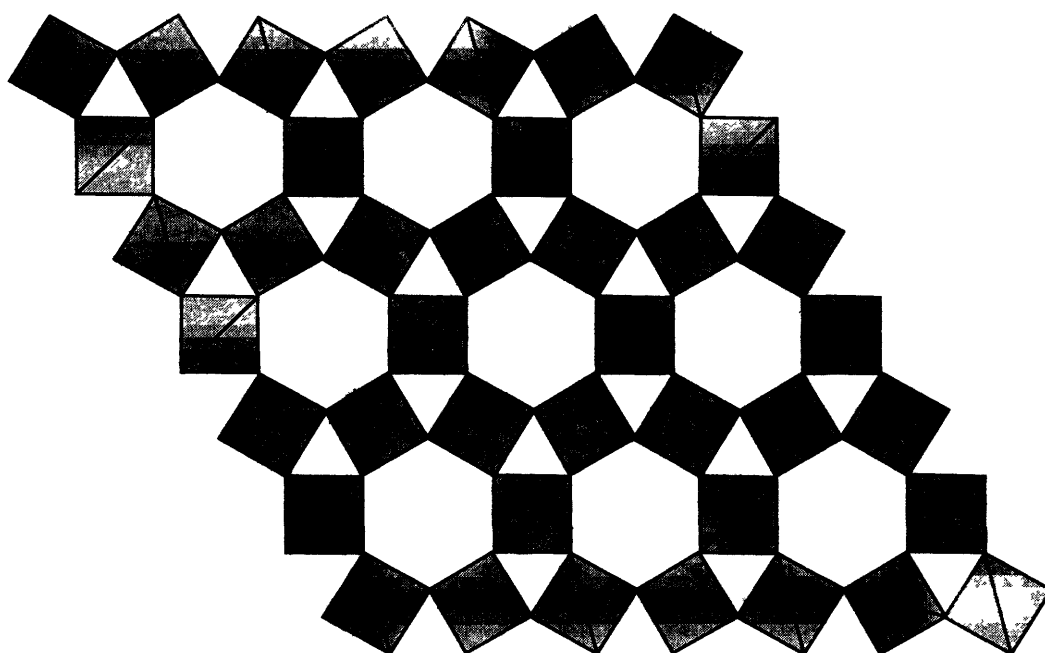
ных П.У. Бриджменом (1882-1961; Нобелевская премия по физике за 1946 г.). В настоящее время представляется вероятным, что почти все кристаллические вещества способны к такого рода инверсиям. Минералогия высоких температур и да-

влений является сегодня одним из наиболее перспективных направлений лабораторных исследований в области наук о Земле.

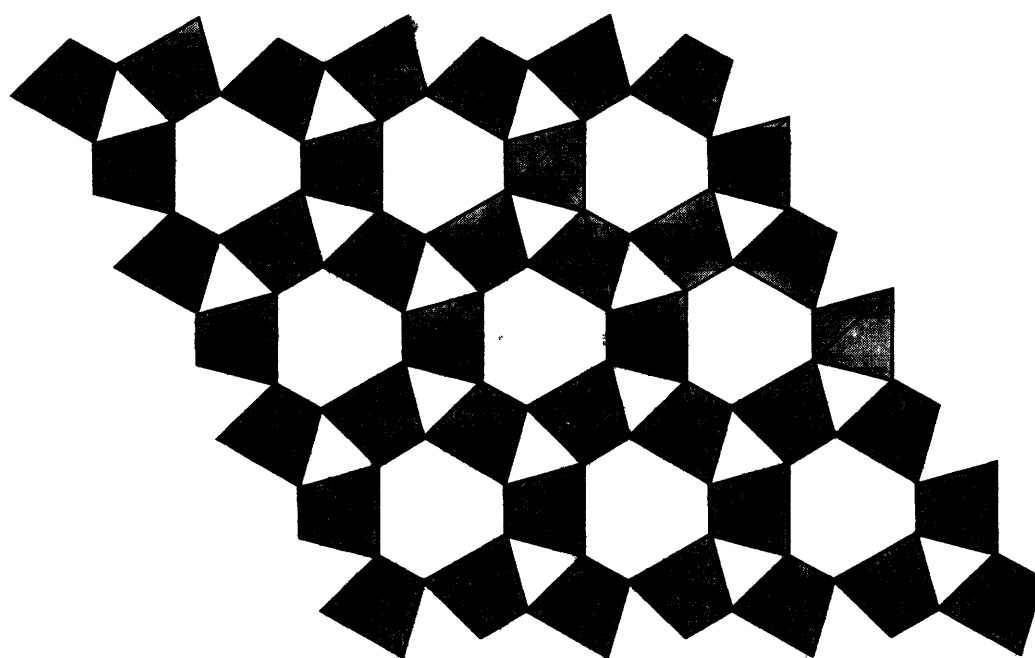
Прекрасным примером полиморфизма может служить хорошо изученная система кремнезема SiO₂. Некоторые полиморфные модификации SiO₂ и их физические свойства приведены в табл. 2.2. Взаимоотношения между ними иллюстрирует рис. 2.13. Во всех этих минералах, за исключением стишовита, ион Si⁴⁺ окружен ионами O²⁻ в тетраэдрической координации. На рис. 2.14 представлены области температур и давлений, в пределах которых каждая из рассматриваемых полиморфных модификаций является устойчивой.

2.3.1 Полиморфные переходы со смещением

Рассмотрим вначале переход от низкотемпературного кварца к высокотемпературному (рис. 2.14), который происходит в условиях нормального давления при 573 °C. Однако если давление хоть немного повышается, то температура перехода растет. Пространственное расположение тетраэдров Si-O в высокотемпературном кварце показано на рис. 2.15,а. Тетраэдры соединяются вершинами с образованием взаимосвязанных спиралей, выходящих за пределы страницы. На рис. 2.15, б по-



(a)



(б)

Рис. 2.15 Связь тетраэдров SiO_4 (а) в высокотемпературном кварце, имеющем шестерную симметрию; (б) в низкотемпературном кварце, обладающем тройной симметрией.

казана структура низкотемпературного кварца. Можно видеть, что в этом кварце тетраэдрические группы несколько повернуты относительно их положения в высокотемпературном кварце. Тем самым шестерная симметрия гексагональных пустот снижается до тройной симметрии в низкотемпературном кварце. Но такого рода изменения не сопровождаются разрушением каких-либо связей, а просто деформируют структуру высокотемпературного кварца. По-видимому, такие изменения в структуре минерала совершаются легко, и когда кристалл при нагревании или охлаждении проходит через точку перехода, структура немедленно преобразуется в другую модификацию. Все кварцы, изученные при обычных температурах, находятся в низкотемпературной форме, и чтобы исследовать высокотемпературный кварц, его кристалл должен быть нагрет выше точки перехода. Наблюдаемые изменения в структуре низкотемпературной формы называются незакалочными переходами, так как закалка не мешает их протеканию. Поскольку при таком типе полиморфного перехода происходит только незначительное смещение атомов, он назван полиморфным переходом со смещением (сдвиговым переходом).

Кварц, который первоначально кристаллизовался при высокой температуре, может сохранять свидетельства того, что он подвергался фазовому переходу. На это указывает наличие правильных, имеющих одинаковые размеры граней в бипирамидальных кристаллах с шестерной симметрией. Однако низкотемпературный кварц обычно имеет свойственные ему грани, различающиеся по размеру в двух из трех имеющихся типов граней, и поэтому он проявляет только тройную симметрию (рис. 2.16). Правильные гексагональные кристаллы высокотемпературного кварца при нормальной температуре сложены низкотемпературной формой, но о них говорят как о параморфозах высокотемпературного кварца, так как они сохраняют свою первоначальную симметрию. Однако случайности роста могут сделать это различие, основанное на особенностях внешней формы, ненадежным, в связи с тем что первоначальный высокотемпературный кварц может вырасти искаженным, а низкотемпературная модификация возникнет с одинаковыми гранями. Но всегда формы ямок травления на этих гранях при нормальной

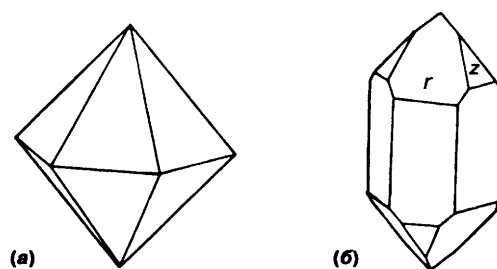


Рис. 2.16 Морфология высоко- и низкотемпературного кварца (а) гексагональный бипирамидальный кристалл кварца, проявляющий шестерную симметрию, (б) кристалл кварца с тройной симметрией, содержащий два типа ромбоэдров (*r* и *z*)

температуре будут различаться в двух типах граней из трех имеющихся.

Очень точные измерения температуры перехода одной модификации кварца в другую (требующие специальной аппаратуры) могут показать, в какой форме первоначально образовался тот или иной участок кварца — ведь было установлено, что переход может происходить при температуре $573 \pm 0,6$ °С. Отклонение зависит от термической истории кристалла.

Тридимит и кристобалит существуют в высоко- и низкотемпературной модификациях, переход между которыми обусловлен сдвиговыми превращениями. Поля их устойчивости показаны на фазовой диаграмме SiO_2 (рис. 2.14).

2.3.2 Реконструктивные преобразования

Если сравнить друг с другом структуры кристобалита, тридимита (рис. 2.17 и 2.18) и кварца, то можно видеть, что в этих структурах тетраэдрические группы Si-O связаны различными способами. Чтобы трансформировать одну структуру в другую, необходимо разрушить связи между тетраэдрами и перегруппировать их. Такой процесс называется реконструктивным преобразованием, и он протекает гораздо медленнее, чем сдвиговые переходы. Для завершения процесса реконструктивного преобразования требуется достаточно много времени, и если высокотемпературное полиморфное соединение очень быстро охладить в области точки перехода, то никаких изменений не произойдет. Следовательно, высокотемпературная форма будет существовать в метаста-

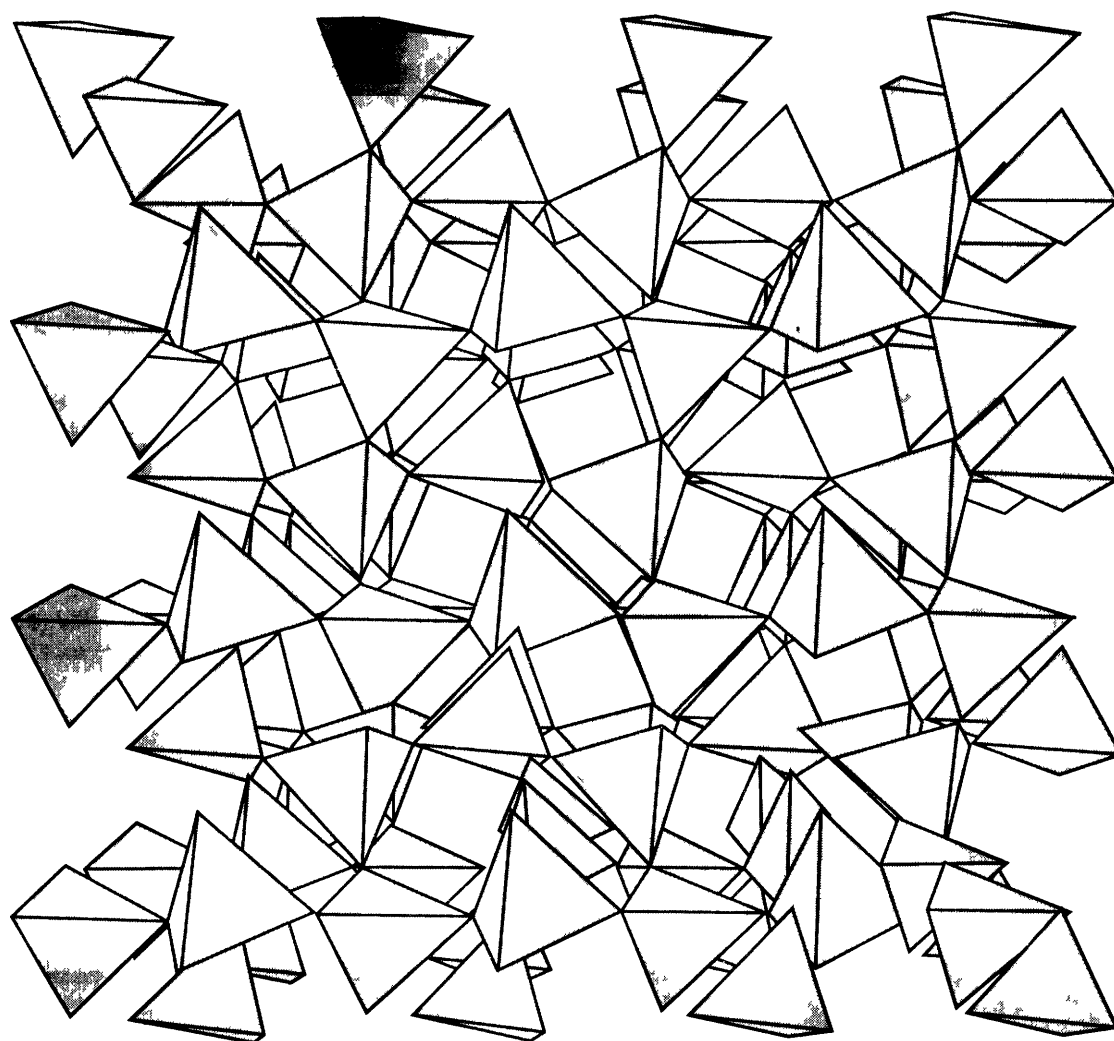


Рис. 2.17 Структура кристобалита

бильном состоянии при нормальных температурах, при которых она неустойчива. Таким образом мы можем исследовать в лабораторных условиях при комнатной температуре тридимит (устойчив выше 867°C) и кристобалит (устойчив выше 1470°C), но не имеем такой возможности в случае высокотемпературного кварца (устойчив выше 573°C). В природных условиях тридимит и кристобалит встречаются в лавах, излившихся при высоких температурах и низких давлениях. С течением времени каждый из названных минералов будет стремиться принять структуру квар-

ца (особенно если происходит повышение температуры, способствующее перераспределению атомов в пространстве) и при этом сохранить свою исходную кристаллографическую форму. В результате мы будем иметь параморфозы кварца по тридимиту или кристобалиту (см., например, рис. 11.59).

Тридимит и кристобалит имеют более свободное, чем у кварца, пространственное расположение тетраэдрических групп Si-O, что отражается в их более низких плотностях и значениях показателей преломления (табл. 2.2). Высокотемпера-

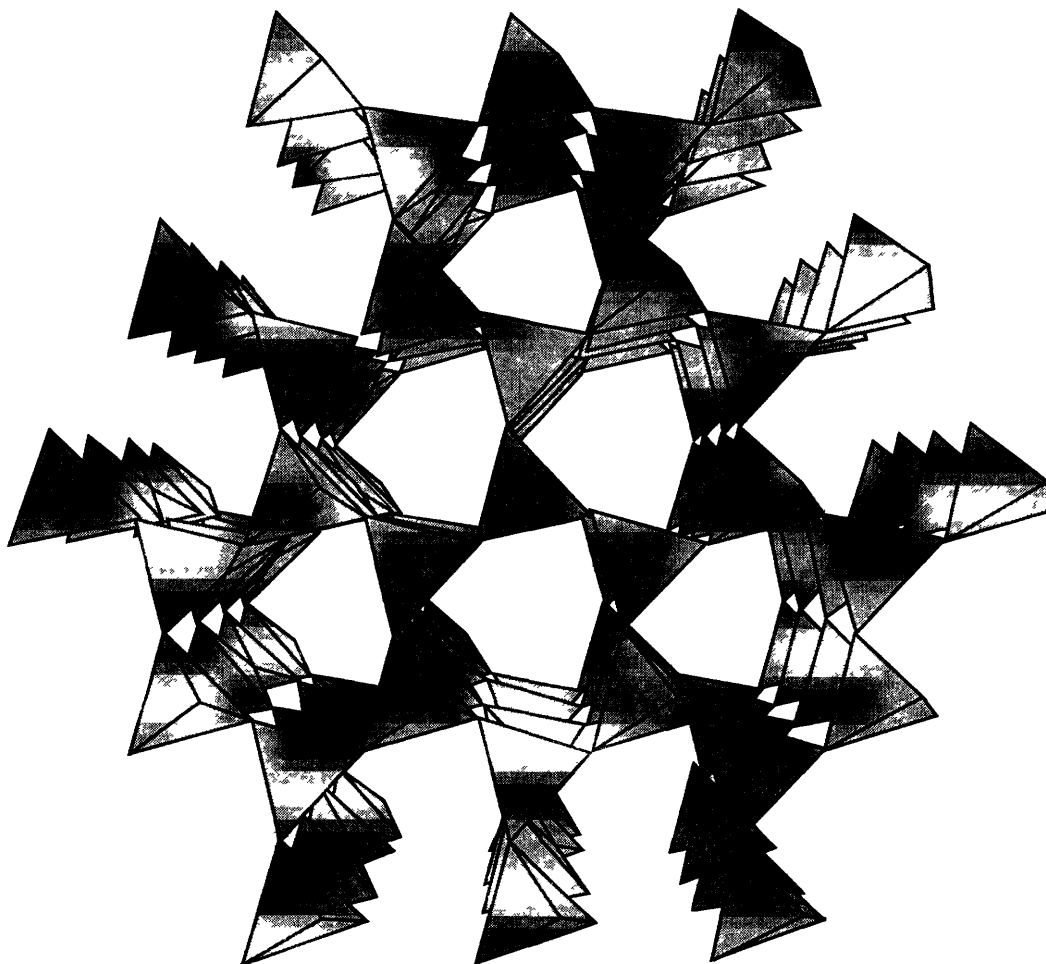


Рис. 2.18 Структура тридимита

турные полиморфные модификации в общем имеют меньшие плотности, чем низкотемпературные модификации. Необходимо также отметить, что низкотемпературные формы относятся к кристаллографическим сингониям с более низкой симметрией, чем высокотемпературные. При высоких температурах допускается менее строгий порядок в расположении атомов, состояние которых характеризуется более интенсивными температурными колебаниями около их средних положений. Поэтому структура высокотемпературных модификаций приближается к беспорядочной, или изотропной, и по этой причине обладает более высокой симметрией.

Стабилизация полиморфных соединений чужеродными атомами

При анализе тридимита всегда обнаруживается, что он содержит в виде примесей небольшие количества других элементов. Когда в различных условиях кристаллизуется абсолютно чистый SiCO_2 , то тридимит не образуется, а возникают только кристобалит и кварц. Присутствие чужеродных ионов (Al^{3+} , замещающего Si^{4+} , а также Na^+ и Ca^{2+} в интерстициях структуры) является, по-видимому, необходимым условием для стабилизации этой очень свободной атомной решетки. В сущности, в структуре высокотемпературного тридимита пространственное расположение

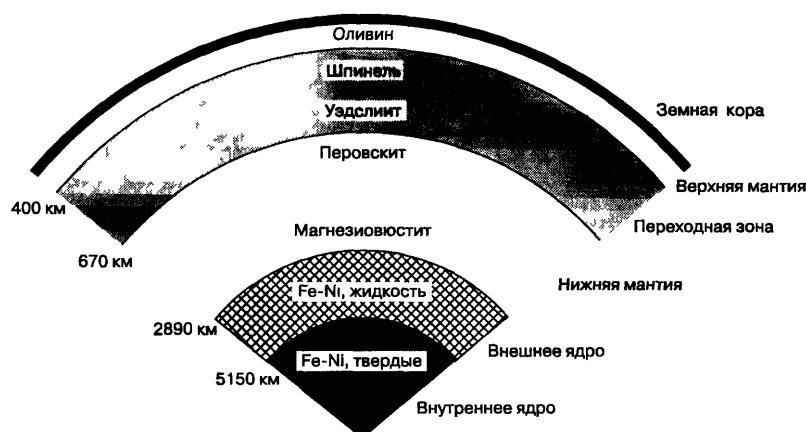


Рис. 2.19 Схематический разрез глубоких недр Земли. Показана минералогия мантии

соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 является идентичным их расположению в нефелине $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$. Нефелин можно рассматривать как тридимит, имеющий «шпигованную» структуру, в которой ионы K и Na занимают пустоты, а химические взаимоотношения между этими структурами соответствуют сопряженному замещению типа $(\text{K}, \text{Na})^+ + \text{Al}^{3+} = \text{Si}^{4+} + *$, где $*$ обозначает вакантный узел.

Полиморфизм при высоких давлениях

Полиморфизм, примеры которого мы рассмотрели выше, обусловлен фазовыми переходами, вызванными изменениями температуры. Возрастание или понижение давления также может приводить к полиморфным превращениям. Как мы видели, нагревание кварца преобразует его сначала за счет дисплативного превращения в высокотемпературную модификацию, а дальнейшее повышение температуры — в тридимит или кристобалит. При повышенных давлениях (порядка 20 кбар) кварц превращается в коэсит, а с дальнейшим ростом давления (приблизительно до 75 кбар) коэсит переходит в стишовит. Фазовые переходы, происходящие при высоких давлениях, сопровождаются возрастанием плотности и показателей преломления (рис. 2.13). Увеличение плотности свидетельствует о возникновении более сжатой кристаллической структуры, и ему часто сопутствует повышение координационного числа. Например, в стишовите Si большей частью находится в окта-

эдрической координации с O^{2-} , а не в обычной для него тетраэдрической. Коэсит и стишовит первоначально были получены в ходе высокобарических экспериментов и уже затем были найдены в метеоритном кратере в Аризоне. Здесь эти минералы были встречены в песчаниках, измененных чрезвычайно высокими давлениями, обусловленными ударом и взрывом очень крупного метеорита.

Давление перехода кварц—коэсит соответствует давлению, существующему на глубине 60 км от поверхности Земли, а перехода коэсит—стишовит — давлению на глубине 230 км. Однако современные представления о составе Земли предполагают, что свободный кремнезем не существует на таких глубинах. По-видимому, в недрах Земли наиболее распространенными минералами являются оливин и его полиморфные модификации, устойчивые при высоких давлениях, а также продукты их распада. Возможно, рассмотренные фазовые переходы играют важную роль в процессах перемещения масс в глубинах Земли.

На рис. 2.19 схематически показано внутреннее строение Земли. Под земной корой, мощность которой составляет около 30 км, расположена верхняя мантия. На глубине 400 км фиксируется резкое изменение плотности пород; наличие этой границы установлено в результате изучения скоростей распространения сейсмических волн. На расстоянии 670 км от поверхности имеется еще одна граница резкого изменения плотности. В совокупности обе они ограничивают сверху и снизу область, известную как переходная зона, ко-

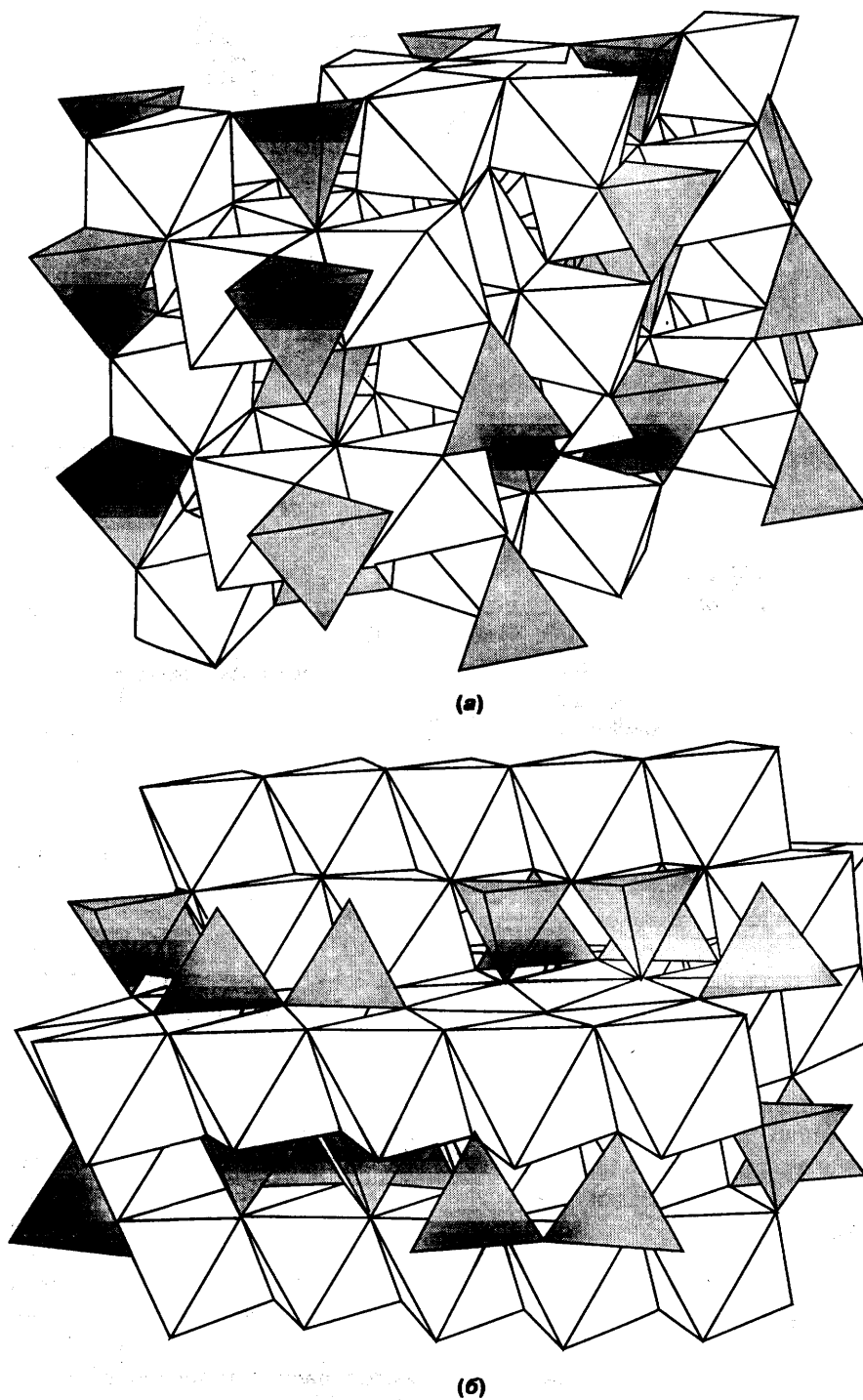
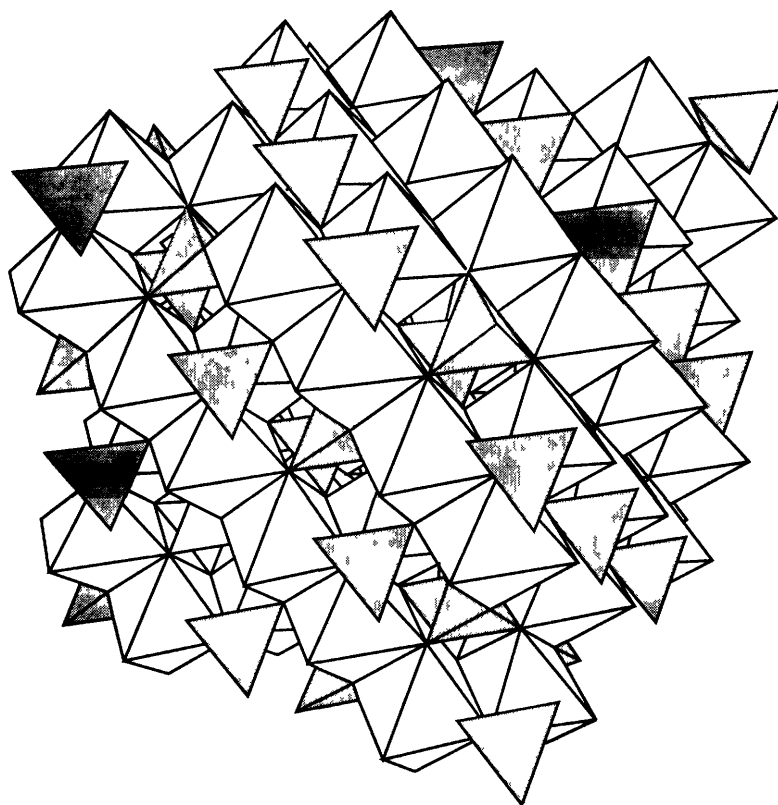
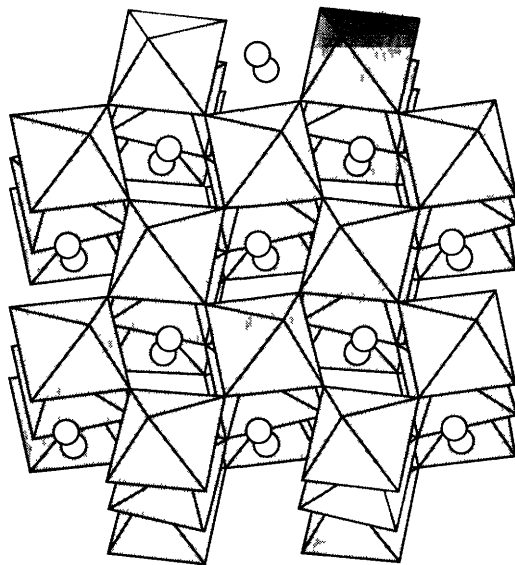


Рис. 2.20 Структуры оливина (а), уэдлиита (б), шпинели (в) и перовскита (г). В оливине, уэдлиите и шпинели Si входит в тетраэдры SiO_4 (на рисунке затушеваны), а Mg находится в октаэдрической координации. В силикате со структурой перовскита Si присутствует в октаэдрах SiO_6 (затушеваны), тогда как Mg характеризуется восьмерной координацией.



(B)



(r)

Рис. 2.20 *Продолжение*

Таблица 2.3 Физические свойства полиморфных модификаций Mg_2SiO_4 и высокобарических продуктов их разрушения

Минерал	Кристалло- графическая система	Размеры ячейки, нм	Объем ячейки, нм ³	Количество SiO ₂ в ячейке	Координацион- ное число Si	Плотность, г/см ³
Форстерит	Ромбическая	a 0,4754, b 1,0197, c 0,5981	0,2899	4	4	3,271
Уэдслиит (b -фаза)	Ромбическая	a 0,570, b 1,151, c 0,824	0,5406	8	4	3,84
Рингвудит (структура шпинели)	Кубическая	a 0,8113	0,534	8	4	3,90
MgSiO ₃ (структура перовскита)	Ромбическая	a 0,4779, b 0,4931, c 0,6908	0,1628	4	6	4,108

торая отделяет верхнюю мантию от нижней. На уровне границы 400 км давление составляет около 130 кбар, и при этом давлении структура оливина переходит в структуру b -фазы (или в структуру уэдслиита) — модификацию со шпинелевой структурой. При незначительном увеличении давления b -фаза преобразуется в фазу рингвудита со структурой шпинели. Во всех этих трех минералах Si находится в тетраэдрической, а Mg — в октаэдрической координации с кислородом. На глубине 670 км давление равно 230 кбар, и при этом давлении структура шпинели состава $(Mg, Fe)_2SiO_4$ претерпевает распад с образованием $(Mg, Fe)SiO_3$ и $(Mg, Fe)O$. Фаза $(Mg, Fe)SiO_3$ имеет структуру перовскита, в которой Si находится в октаэдрической координации, а фаза $(Mg, Fe)O$ (магнезиовюстит) обладает структурой NaCl. Эти структуры показаны на рис. 2.20, а фазовая диаграмма для перечисленных минеральных форм — на рис. 2.21. При каждом таком реконструктивном превращении фаз наблюдается уменьшение объема и, следовательно, увеличение плотности. Переходы при высоких давлениях неизбежно приводят к возрастанию плотности (табл. 2.3).

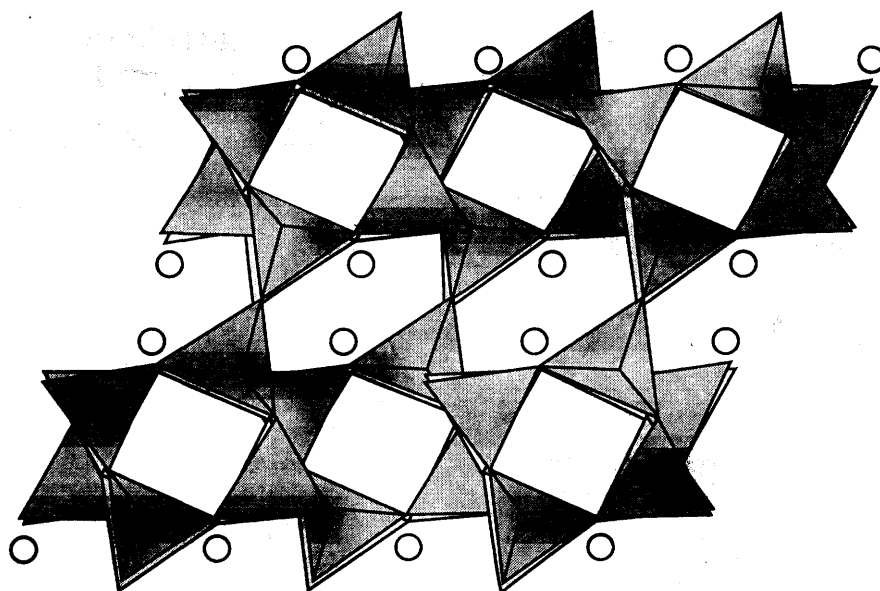


Рис. 2.21 Фазовая диаграмма Mg_2SiO_4 при высоком давлении (по данным *E. M. Ro and E. Takahashi*. J. Geophys. Res 94: 637-646, 1989; см. также ссылки в этой статье).

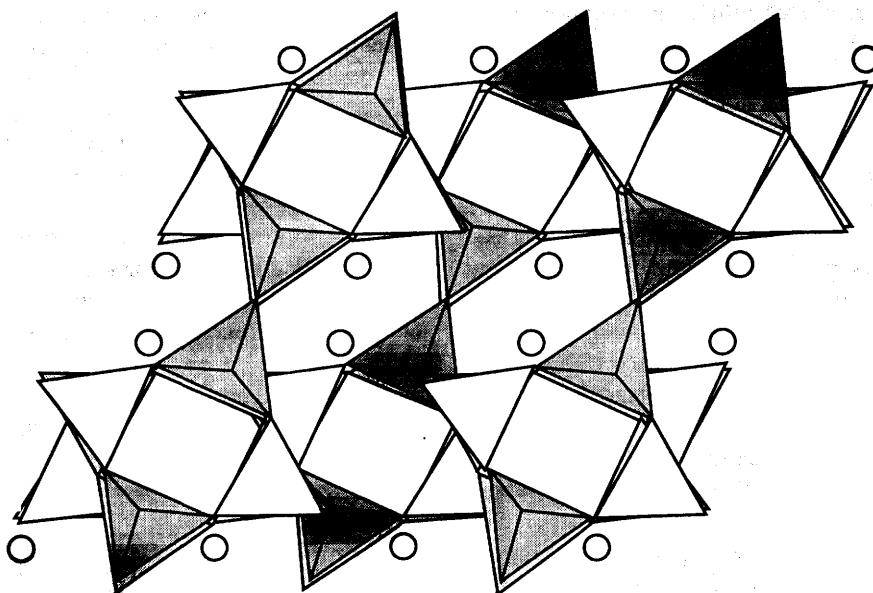
2.3.3 Переход типа порядок—беспорядок

Не все фазовые изменения, которые включают в себя разрушение или создание связей, сопровождаются существенными изменениями в структурах минералов. Некоторые из них основаны на упорядочении катионов или анионов. Процесс упорядочения атомов схематически показан на рис. 2.11, причем часто оказывается возможным определить не только полностью беспоря-

дочное или упорядоченное состояние, но и одно или несколько частично упорядоченных состояний. Хорошим примером фазового изменения типа порядок—беспорядок могут послужить калиевые полевые шпаты $KAlSi_3O_8$. В природе встречаются три полиморфные модификации $KAlSi_3O_8$ — микроклин, ортоклаз и санидин. Все три минерала имеют одинаковую основную кристаллическую решетку, составленную из сети соединенных вер-



(a)



(б)

Рис. 2.22 Структуры калиевых полевых шпатов (вид сверху по направлению $[010]$): (а) Санидин: неупорядоченное распределение Al/Si; Al и Si беспорядочно распределены по всем тетраэдрическим узлам, (б) Ортоклаз: частично упорядоченная структура, в которой один ряд тетраэдрических узлов занят только Si, а другой — смесью Al и Si в отношении 50:50 (затусовано), (в) Микроклин: полностью упорядоченная структура; Al располагается в одном тетраэдрическом узле (затусован), а Si — в трех других узлах. Кружками показано положение К.

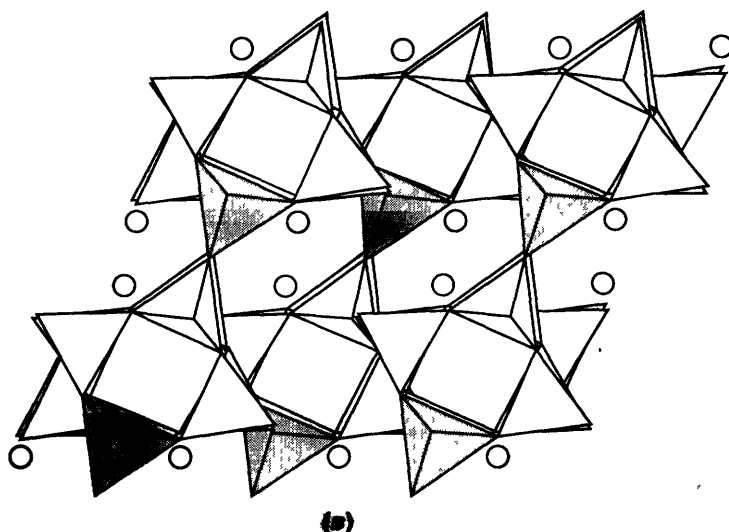


Рис. 2.22 Продолжение

шинами тетраэдров $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ с атомами К, занимающими в структуре крупные десятикоординатные узлы.

При температурах выше 800°C устойчивой формой является санидин, у которого Si и Al беспорядочно распределены по тетраэдрическим узлам. У ортоклаза, который кристаллизуется при температурах приблизительно между 550 и 800°C , Si и Al становятся частично упорядоченными в тетраэдрических узлах, причем один их ряд содержит только Si, а другой — беспорядочную смесь Si и Al. Ниже 550°C устойчивым оказывается микроклин, в котором Si и Al находятся в полностью упорядоченном состоянии: весь Al располагается в одном ряду тетраэдров, а весь Si — в другом. Стехиометрия требует, чтобы в этой структуре тетраэдров SiO_4 было в три раза больше, чем тетраэдров AlO_4 (рис. 2.22). Состояние упорядочения Al/Si в этих минералах определяет их симметрию. Санидин, являясь неупорядоченной фазой, имеет высшую симметрию, в то время как микроклин, будучи полностью упорядоченным, обладает самой низкой симметрией. Переходы между данными минералами являются реконструктивными, поскольку упорядоченность или неупорядоченность Al и Si требует разрушения и преобразования связей Al-O и Si-O, а также диффузии Si и Al через кристаллы. В полевых

шпатах переходы типа порядок—беспорядок осуществляются чрезвычайно медленно, так как они обусловлены диффузией Al/Si. Поэтому санидин и ортоклаз при нормальных температурах обычно находятся в метастабильном состоянии. Если кристалл ортоклаза или санидина нагревать в течение продолжительного времени при температуре, скажем, 500°C , то он превратится в микроклин, кристалл которого при этом окажется сдвойникованным. Несдвойникованные кристаллы микроклина образуются только в процессе выделения из растворов при температурах ниже приблизительно 550° . Следует также отметить, что температуры перехода типа порядок—беспорядок зависят от состава. Частичное замещение К на Na приводит к понижению температур перехода.

Литература для дальнейшего изучения

1. Chnstensen U. Effects of phase transitions on mantle convection. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 23: 65-87, 1995.
2. Price G. D. and Ross N. L. *The Stability of Minerals*. London, Chapman and Hall, 1992.
3. Putnis A. *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge, Cambridge University Press, 1993.
4. Putnis A. and McConnell J. D. C. *Principles of Mineral Behaviour*. Oxford, Blackwell Scientific, 1980.
5. Vaughan D. J. and Craig J. R. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge, Cambridge University Press, 1978.

глава 3 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

(описание кристаллов)

3.1 Симметрия кристаллов

Кристаллы сульфата меди можно вырастить, если «затравочный кристалл» вещества, подвешенный на нитке, опустить в насыщенный раствор этой соли. Приблизительно в течение недели по мере медленного испарения раствора затравочный кристалл будет расти за счет поступления ионов меди и сульфата из раствора. Эти ионы присоединяются к поверхности кристалла не беспорядочно, а располагаются на ней закономерным образом на основе принципов образования химических связей, описанных в гл. 1. В настоящей главе мы познакомимся с основами кристаллографии как науки. Ее можно рассматривать как набор правил, позволяющих описывать (и использовать) симметрию кристаллической структуры. Она также является тем звеном, которое связывает кристаллическую структуру вещества с его внешней формой. Правила кристаллографии справедливы для любого кристалла, будь это минерал, металл или белок.

В процессе роста кристаллов входящие в их состав ионы или молекулы всегда образуют закономерную систему, и кристалл приобретает правильную геометрическую форму, ограниченную плоскостями граней. Некоторые грани оказываются большими, чем другие, так как по разным направлениям вещество поступает с разной скоростью. В результате формируется внешний облик кристалла, который называется его *габитусом*. Кристаллизуясь, разные вещества приобретают различные габитусы — например призматический, таблитчатый или изометрический (рис. 3.1).

Кристаллы одного и того же вещества в различных условиях могут кристаллизоваться с разными габитусами. Так, кальцит CaCO_3 встречается в виде скаленоэдра (так называемый «соба-

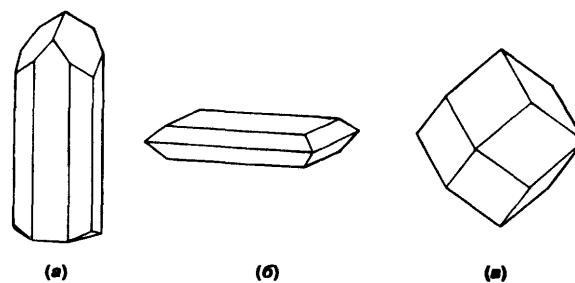


Рис. 3.1 (а) Призматический турмалин (б) Таблитчатый барит (в) Изометрический гранат.

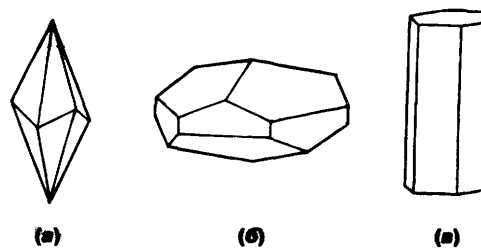


Рис. 3.2 Кристаллы кальцита (а) скаленоэдрический, (б) уплощенный ромбоэдрический, (в) призматический

чий клык»), в уплощенной ромбоэдрической форме (подобен «шляпке гвоздя») и иногда образует призмы (рис. 3.2), но лежащая в его основе внутренняя структура всегда одинакова.

3.1.1 Элементарная ячейка

Ограничивающие кристалл плоскости, или грани, имеют вполне определенное отношение к его структуре, организующей атомы в единую систему. Внутренняя структурная решетка состоит из ячеек, каждая из которых представляет собой группу связанных друг с другом атомов (или ионов), расположенных в пространстве строго фик-

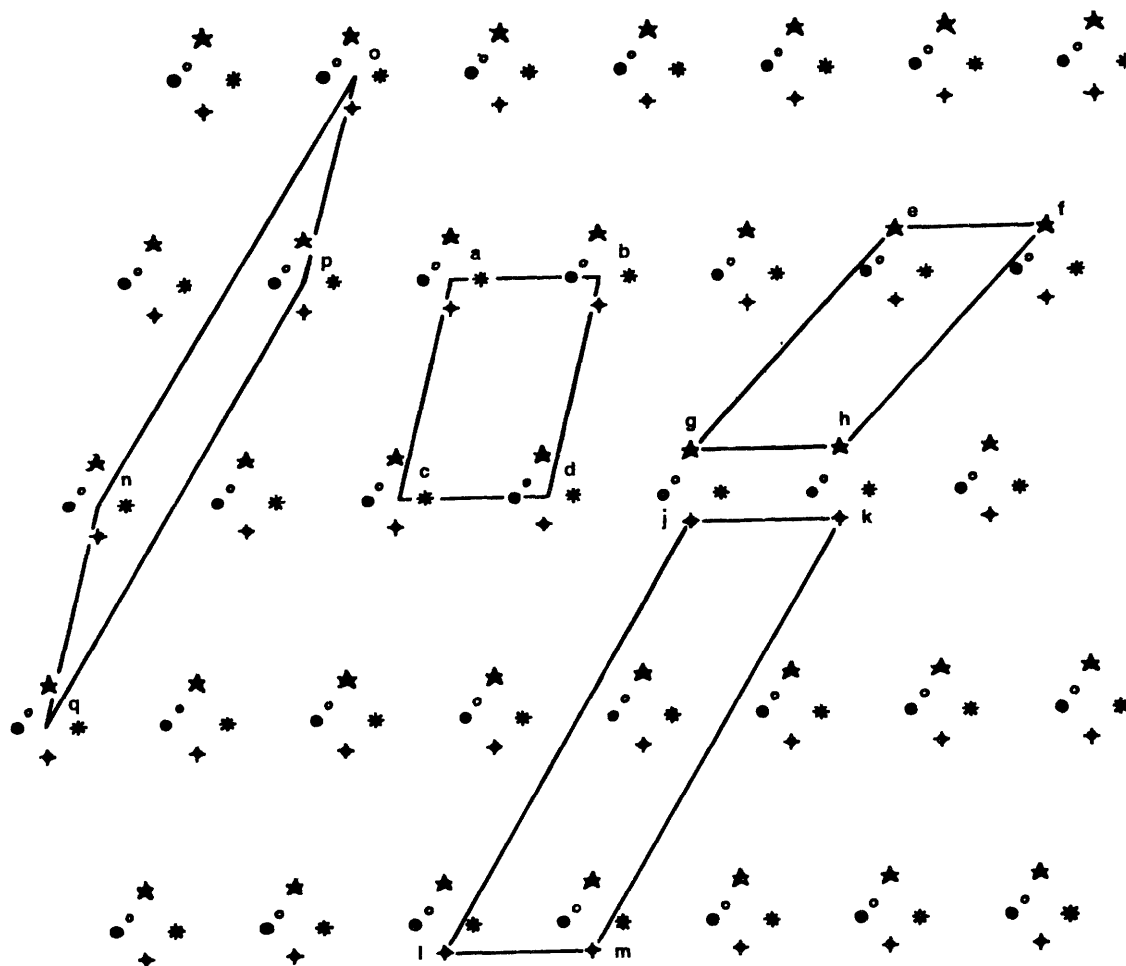


Рис. 3.3 Звезды, входящие в Южный Крест, как двумерная решетка. Очерчены возможные элементарные ячейки.

сированно. Эти мельчайшие ячейки, повторяясь в трех измерениях, образуют кристалл. Они называются *элементарными ячейками* структуры.

Представление об элементарной ячейке легче всего проиллюстрировать на примере двумерного рисунка, скажем такого, какой могут иметь обои. На рис. 3.3 приведен пример двумерной решетки, несколько возможных элементарных ячеек которой обведены жирной линией.

3.1.2 Кристаллические решетки

Вершины ячеек представляют собой точки с идентичным окружением в любом заданном направле-

нии. Конечно, без труда можно выбрать разные вершинные точки (например, на рис. 3.3: $abdc$, $efhg$, $kjlm$ и т.д.), но чтобы удовлетворить требования, предъявляемые к элементарной ячейке, они должны иметь идентичное окружение по одинаковым направлениям. Такое пространственное расположение точек называется *кристаллической решеткой*. Двумерную решетку иногда называют *плоской*, чтобы отличить ее от трехмерной.

Если мы хотим определить структурную решетку кристалла, то для этого нужно прежде всего установить размеры (длины ребер) и углы между ребрами в выбранной элементарной ячейке. Обычно это наименьшая из ячеек, которую уда-

ется выбрать при условии согласия с проявляемой кристаллом полной симметрией. Длины ребер и углы между ними называются *параметрами решетки*. Помимо этого мы должны установить состав элементарной ячейки с точки зрения атомов или групп атомов химических элементов, составляющих данное вещество. Места их расположения определяются координатными осями, направленными вдоль ребер ячейки. В качестве примера на рис. 3.4 приведена одна из элементарных ячеек решетки, представленной на рис. 3.3.

При рассмотрении всего круга кристаллических веществ становится очевидным, что размеры ребер и углы между ними могут быть бесконечно разнообразными. Атомный состав также может меняться в очень широких пределах. Однако экспериментальное изучение пространственного расположения узлов решетки показало, что число принципиально различных типов решеток ограничено. Двумерные решетки могут строиться с пространственным расположением узлов в виде следующих сеток: квадратной, прямоугольной, центрированно-прямоугольной, в форме параллелограмма или шестиугольника; последнюю можно альтернативным образом описать на основе ромбической ячейки с углами 60° (рис.3.5)¹.

Как было установлено французским кристаллографом Огюстом Браве (1811-1863), число трехмерных пространственных решеток ограничивается лишь 14 основными типами. На рис. 3.6 показано по одной элементарной ячейке для каждой из 14 таких *решеток Браве*. Любую элементарную ячейку можно рассматривать как кирпичик особой формы. Его можно уложить вместе с другими кирпичиками, относящимися к тому же типу (и имеющими те же размеры), таким образом, что образуется бесконечная пространственная постройка без каких-либо зазоров между отдельными кирпичиками. В любом конкретном минерале кирпичики (элементарные ячейки) можно считать идентичными, хотя на самом деле у них имеются незначительные различия, описанные в разд. 4.4.4.

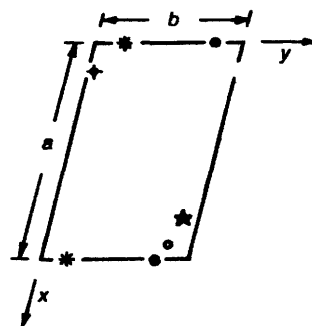


Рис. 3.4 Одна из элементарных ячеек, показанных на рис. 3.3 ($\alpha = 76^\circ$, $a = 30$ мм, $b = 20$ мм) Звезды Южного Креста характеризуются следующим образом

	Координаты в мм	Координаты в единицах измерения a и b
a	24, 18	0,8, 0,9
β	0,4	0,0; 0,2
γ	4,5, 0,8	0,15, 0,4
δ	0, 16	0,0, 0,8
ϵ	28,5, 16,8	0,95, 0,84

Различные минеральные виды имеют элементарные ячейки разных типов, размеров и углов, если углы между ребрами не равны 90° или 120° .

Решетки Браве делятся на три группы (см. рис.3.6):

1. Прimitives решетки P , в которых элементарная ячейка имеет узел решетки только в каждой своей вершине. Существует семь P -решеток.
2. Объемноцентрированные решетки I (от немецкого слова *mnenzentrierte*), в которых узел решетки помимо того располагается в центре ячейки.
3. Гранецентрированные решетки с узлами в центрах всех граней (F -решетки) или в центрах одной пары граней (в разных случаях они называются по-разному: C — базоцентрированные, A и B — бокоцентрированные).

Существование в кристаллах только 14 типов решеток подтверждается опытным путем. Рисунок 3.7 позволяет проверить наличие дополнительных решеток в тетрагональной сингонии. Из него следует, что возможные решетки либо уже входят в число 14 решеток Браве, либо не образуют пространственного расположения узлов, при-

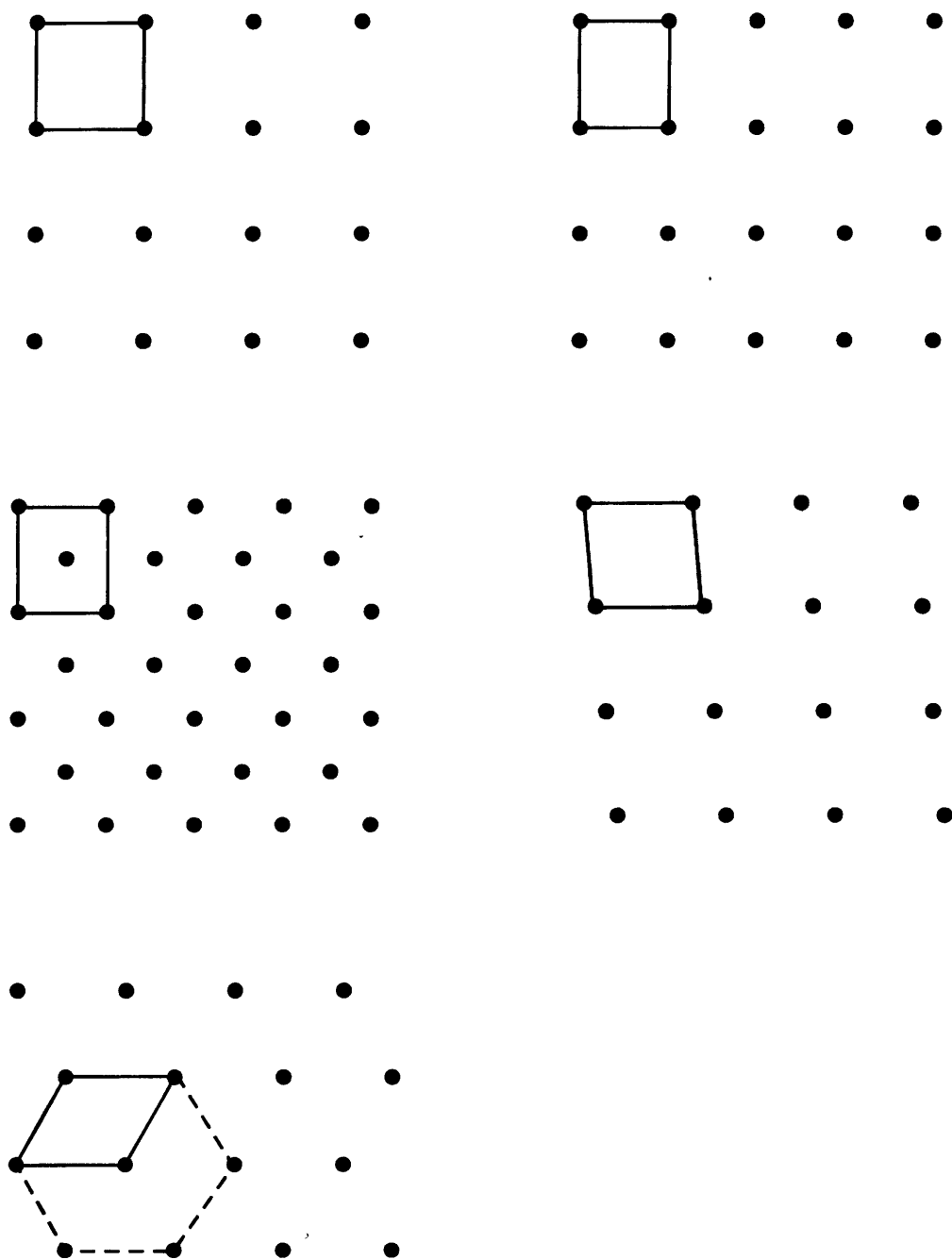


Рис. 3.5 Типы двумерных решеток.

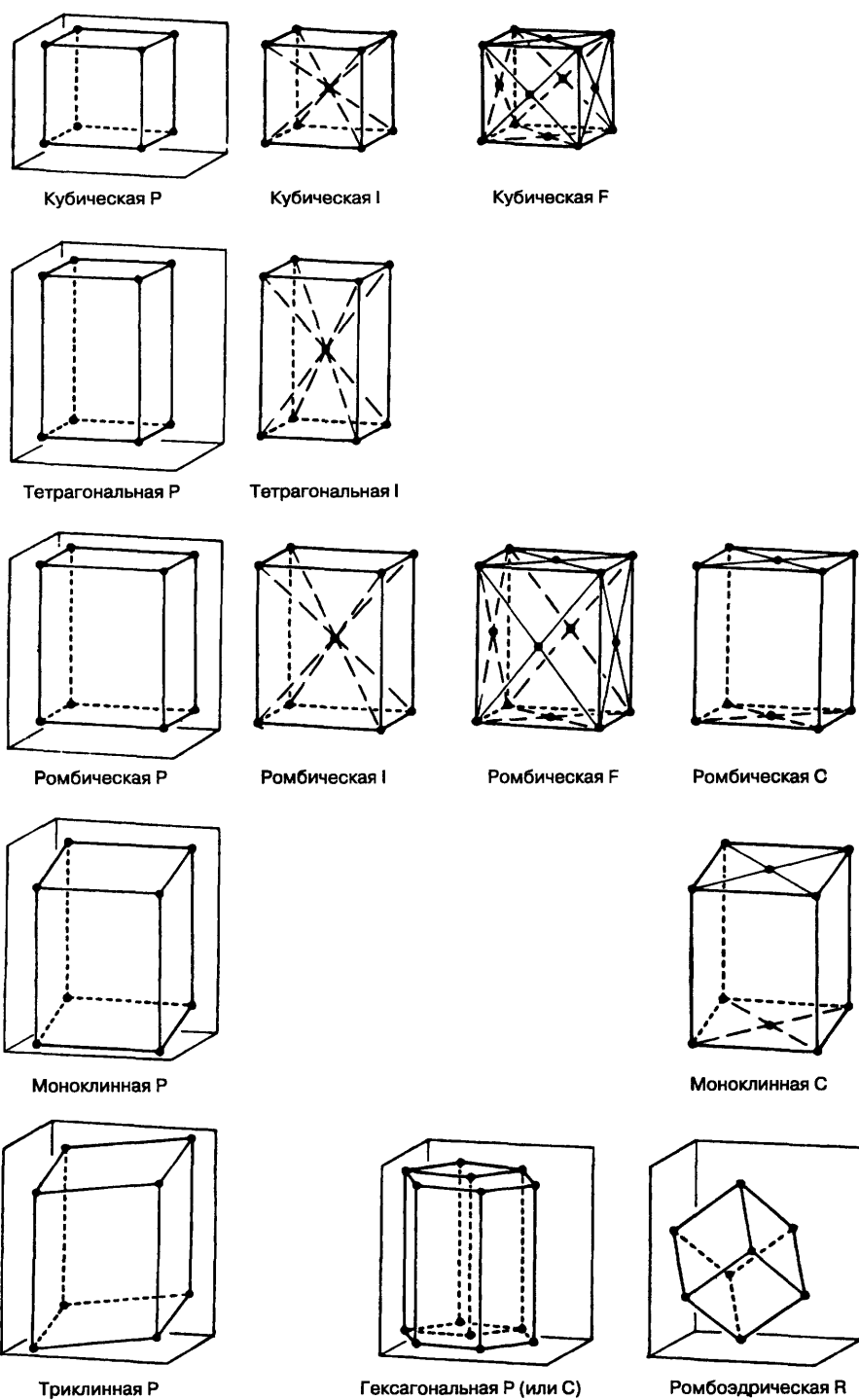


Рис. 3.6 14 решеток Браве.

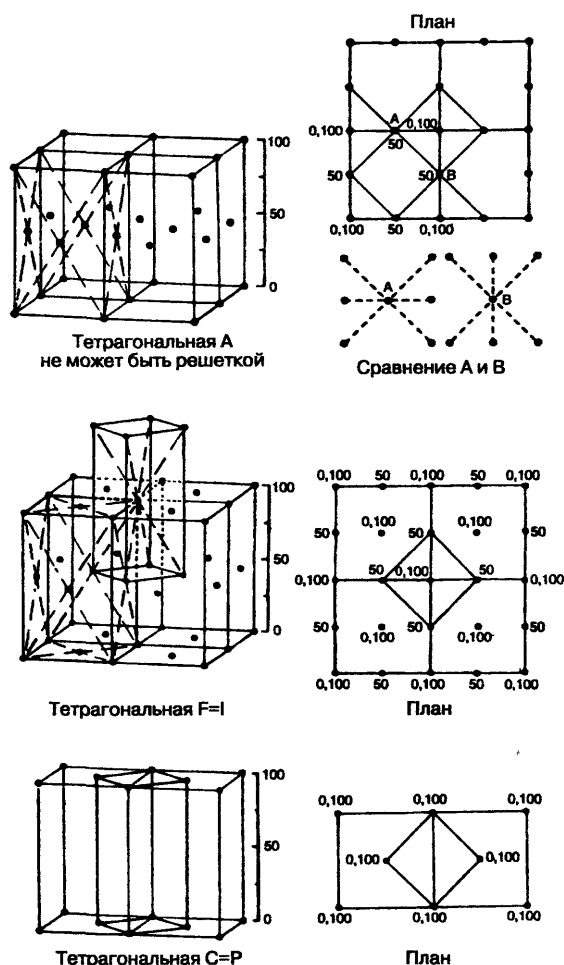


Рис. 3.7 Проверка возможности существования в тетрагональной системе дополнительных решеток.

сущего, согласно данному выше определению, истинной решетке.

Для описания кристаллической структуры требуется, чтобы ее решетка была определена в соответствии с имеющимися 14 типами, с дополнительным указанием размеров ребер и в необходимых случаях углов между ними.

Элементарная ячейка минерала, конечно, весьма невелика; если исходить из атомной шкалы размеров, то длины ребер ячейки составляют 0,3-0,7 нм. Посмотрим теперь, какое влияние эти крошечные ячейки оказывают на внешний облик кристаллов, который мы можем видеть и осязать.

3.1.3 Элементы внешней симметрии

Когда мы берем в руки хорошо образованный кристалл, то видим, что он обладает определенной симметрией. Для ее описания используются приведенные ниже элементы симметрии.

1. *Поворотная ось.* Если выбрана какая-либо ось, проходящая через объект, и в ходе его полного поворота вокруг этой оси одинаковое расположение элементов объекта наблюдается более чем один раз, то такой объект имеет поворотную ось симметрии. В кристаллах эта ось может быть двойной (второго порядка, или просто ось симметрии), тройной (третьего порядка), четверной (четвертого порядка) или шестерной (шестого порядка) осью симметрии в зависимости от того, сколько раз одна и та же картина повторяется за один полный поворот (рис. 3.8).
2. *Плоскость симметрии (зеркальная плоскость).* Если удастся выбрать некоторую плоскость, проходящую через объект таким образом, что каждая его особенность по одну сторону плоскости имеет полностью эквивалентную особенность по ее другую сторону в зеркальном изображении, то она представляет собой плоскость симметрии (рис. 3.9).
3. *Центр симметрии* (см. также разд. 6.4.2). Когда каждый элемент на одной стороне объекта можно соединить проходящей через его центр воображаемой прямой на таком же расстоянии от него с аналогичным элементом на другой стороне, то этот объект имеет центр симметрии. Наличие центра симметрии можно проверить на модели кристалла следующим образом. Если положить модель на плоскость, то каждому пространственному (внешнему) углу, соприкасающемуся с плоскостью, должен соответствовать такой же угол, находящийся на противоположной (верхней) стороне в обратной позиции (рис. 3.10).
4. *Ось инверсионных поворотов (инверсионная ось).* Этот элемент несколько менее очевиден, чем предыдущие. Его сущность можно описать, если представить себе случай, когда в результате поворота с последующей инверсией через центр точка попадает в новое положение, но при повторении этого приема она возвращается в исходное положение (рис. 3.11). Ин-

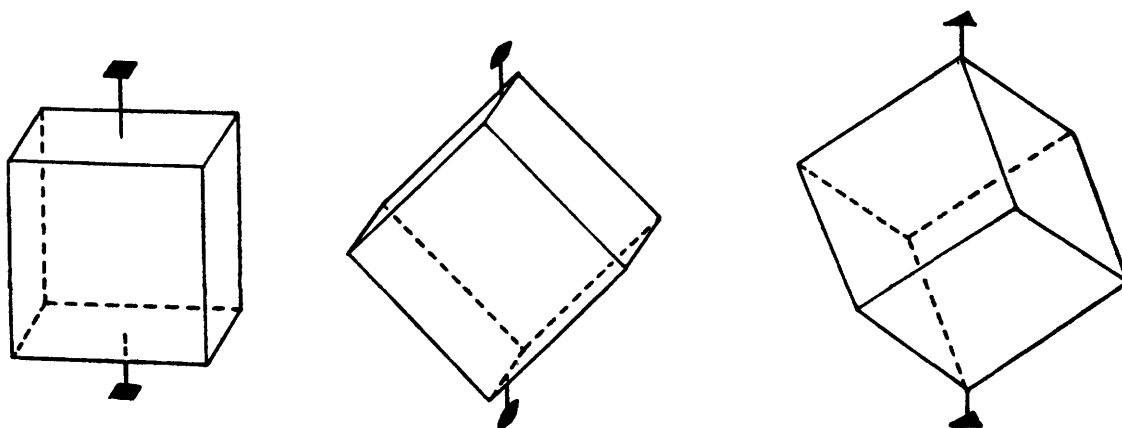


Рис. 3.8 Оси симметрии.

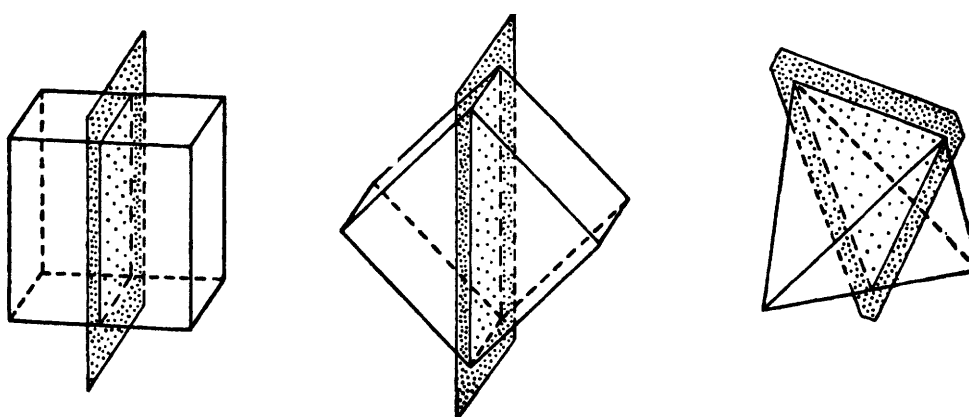


Рис. 3.9 Плоскости симметрии.

версионные оси бывают первого порядка, двойные (инверсионная ось второго порядка), третьего, четвертого или шестого порядка и обо-

значаются 1,2,3,4,5,6 соответственно. Можно показать, что инверсионная ось проявляется как сочетание других, уже упомянутых элементов симметрии. Однако этот элемент является удобным дополнением к другим при различных построениях, показанных на рис. 3.37. Отметим, в частности, что 1 эквивалентно центру симметрии, а 2 — зеркальной плоскости m .

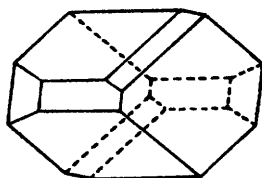


Рис. 3.10 Кристалл триклинной сингонии, обладающий только центром симметрии (соответствует 1).

Для иллюстрации элементов симметрии на рис. 3.12 показаны те из них, которые присутствуют в основных семи типах элементарных ячеек примитивных решеток Браве. Читатель мог бы сам рассмотреть эти семь типов, используя деревянные или картонные модели соответствующей

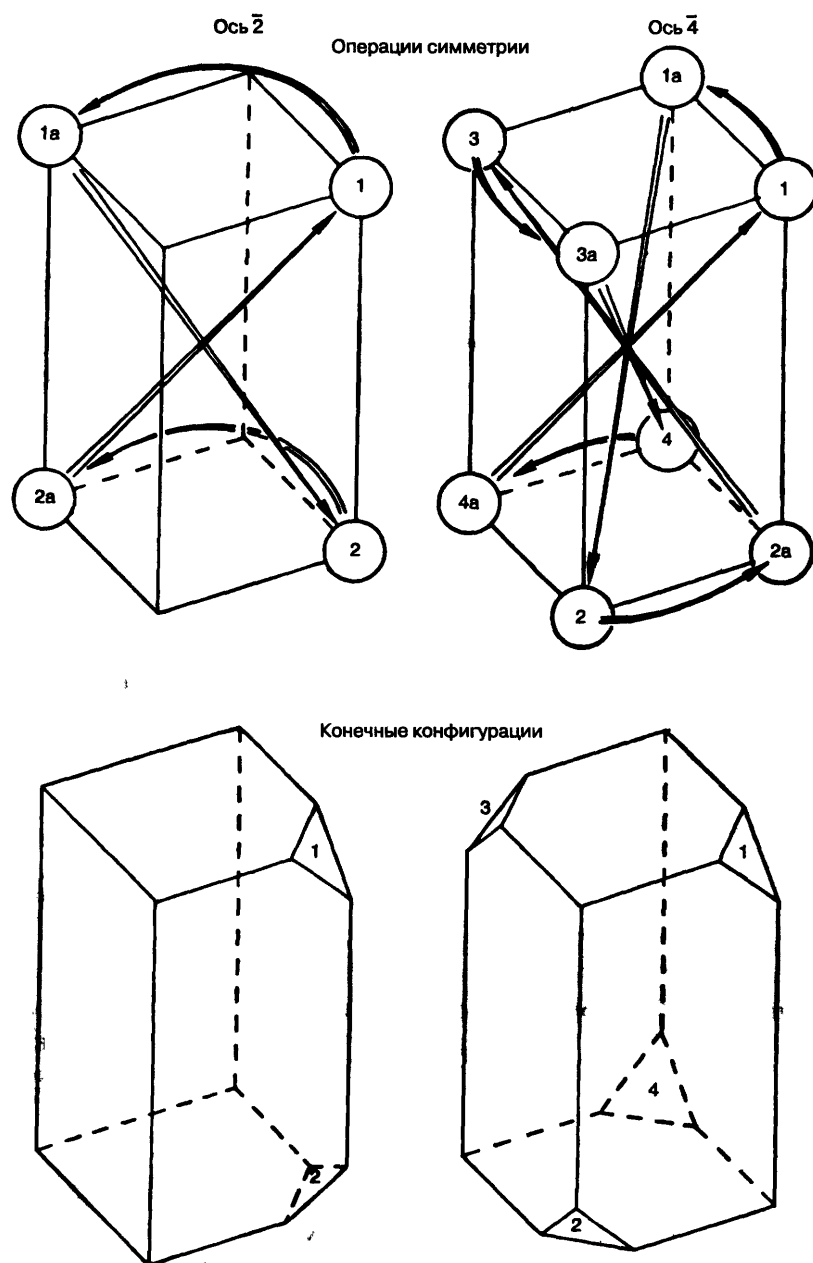


Рис. 3.11 Инверсионные оси

формы. Ниже будет показано, что решетки, не относящиеся к примитивным (P), имеют внешнюю симметрию, соответствующую той или иной симметрии решеток P , т.е. имеется только семь различных групп симметрии.

3.2 Семь кристаллографических сингоний

Существование семи видов симметрии позволяет сгруппировать все кристаллы в семь главных кристаллографических систем (сингоний), показанных в табл. 3.1.

Любой кристалл может быть отнесен к одной из семи сингоний путем простого определения элементов его внешней симметрии. В большинстве случаев кристалл будет обладать полным набором элементов симметрии, к которой он относится. Однако не все кристаллы какой-либо сингонии имеют ее полную («нормальную», или голоэдрическую) симметрию. Некоторые минералы образуют кристаллы с меньшим уровнем симметрии, чем тот, который является нормальным для их системы, но с большим набором элементов симметрии, чем у сингоний, следующей ниже в упомянутой таблице. Это происходит в тех случаях, когда атомы, окружающие узлы решетки, расположены не симметрично вокруг них. Например, на рис. 3.13 показаны галит (или каменная соль NaCl) и пирит (FeS_2), элементарные ячейки которых обладают кубической решеткой F . Однако если атомы Na и Cl можно считать расположенными сферически-симметрично вокруг узлов их решетки, то группы S_2 в пирите являются вытянутыми (гантелеобраз-

ными) и располагаются вокруг любого атома Fe в различной ориентации к ребрам ячейки, что понижает общую симметрию кристалла. Пирит, согласно приведенной на рис. 3.37 классификации, принадлежит к классу $m\bar{3}(=2/m\bar{3})$, и такая решетка является примитивной, а не кубической гранецентрированной F . Галит принадлежит к голоэдрическому классу $m\bar{3}m$, относящемуся к кубической сингонии, с кубической гранецентрированной решеткой F .

Если учитывать сказанное, то необходимо выделять дополнительные классы в пределах каждой главной сингонии с целью найти место кристаллам с симметрией ниже нормальной. Совместно с кристаллами голоэдрических классов они образуют всю совокупность 32 видов элементов симметрии, которые описывают внешнюю симметрию всех кристаллов. Эти 32 вида симметрии приведены на рис. 3.37, а объяснения к нему даны в разд. 3.7.

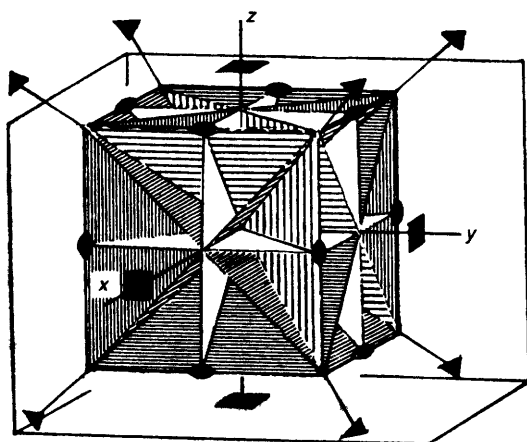
3.3 Методика описания кристаллов

Первый шаг при описании кристалла состоит в выяснении его симметрии и определении на основании этого, к какой кристаллографической системе (сингонии) он принадлежит. В начале данной главы говорилось о кристалле, свободно подвешенном и растущем в насыщенном растворе. По всей вероятности, его симметрия будет четко различима при простом осмотре кристалла. Однако в породах и рудах кристаллы одного минерала часто образуют сращения друг с другом и с различного рода кристаллами других минералов, и их симметричный рост затрудняется взаимодействием с ними. Хорошие природные кристаллы обычно образуются на стенках жильных трещин или пустот, которые не были заполнены кристаллическим материалом вплоть до прекращения роста кристаллов. В этих случаях кристалл способен свободно развивать свои естественные грани и проявлять свою симметрию. Однако даже в таких условиях закрепленный конец кристалла не образует хороших граней, а такие факторы, как, например, неравномерное поступление раствора, приводят к возникновению неправильных форм. Но часто симметрию можно установить достаточно легко и идентифицировать хорошо известные минералы посредством их внешнего осмотра.

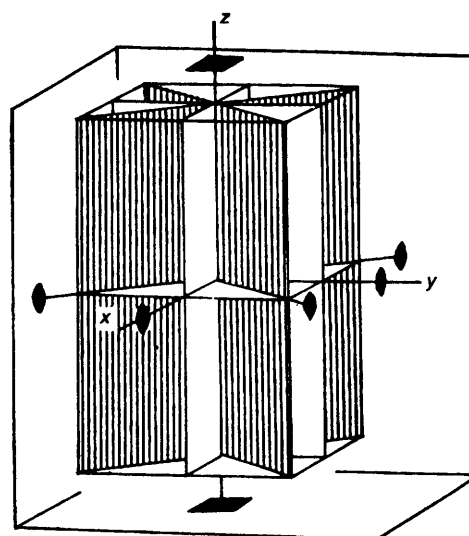
Таблица 3.1 Главные кристаллографические сингонии

Сингония	Симметрия голоэдрического класса				
Кубическая	$3A^{IV}$	$4A^{III}$	$6A^{II}$	$9P$	C
Тетрагональная	$1A^{IV}$	$4A^{II}$	$5P$	C	
Гексагональная	$1A^{IV}$	$6A^{II}$	$7P$	C	
Тригональная (ромбоэдрическая)	$1A^{III}$	$3A^{II}$	$3P$	C	
Ромбическая	$3A^{II}$	$3P$	C		
Моноклинная	$1A^{II}$	$1P$	C		
Триклинная	C				

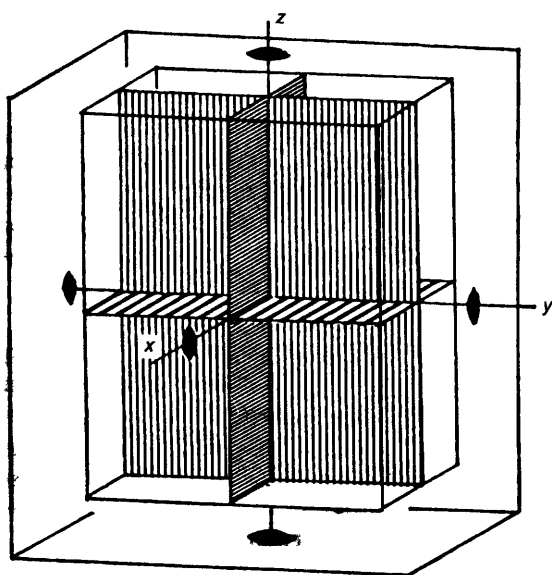
A — ось симметрии (надстрочные римские цифры обозначают порядок оси симметрии), P — плоскость симметрии, C — центр симметрии.



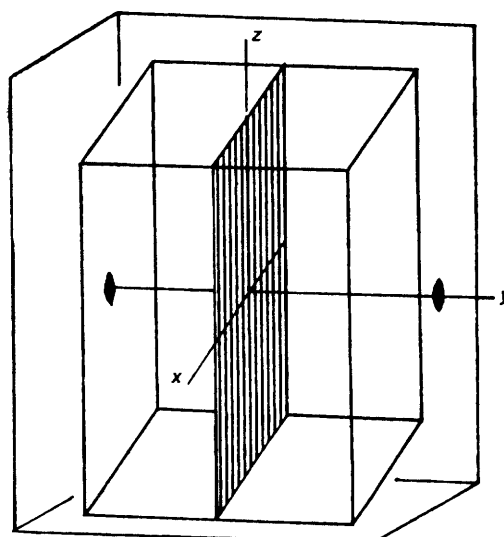
Кубическая $m\bar{3}m$



Тетрагональная $4/m\bar{m}m$

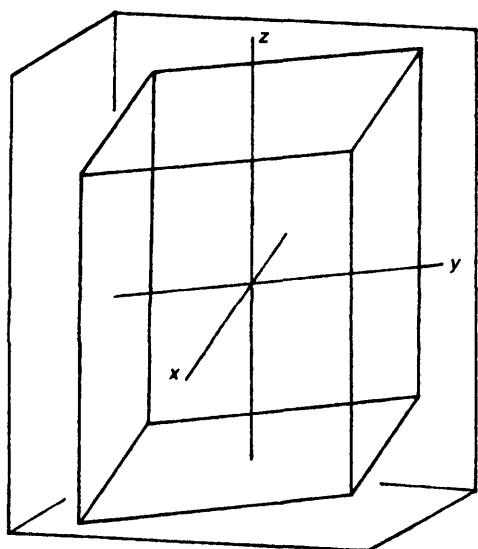


Ромбическая mmm

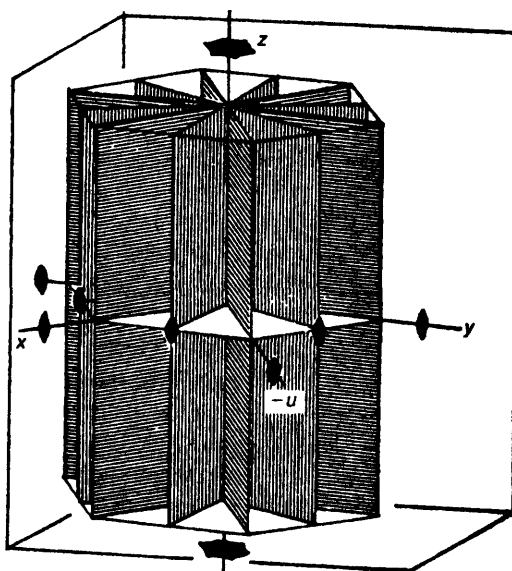


Моноклиная $2/m$

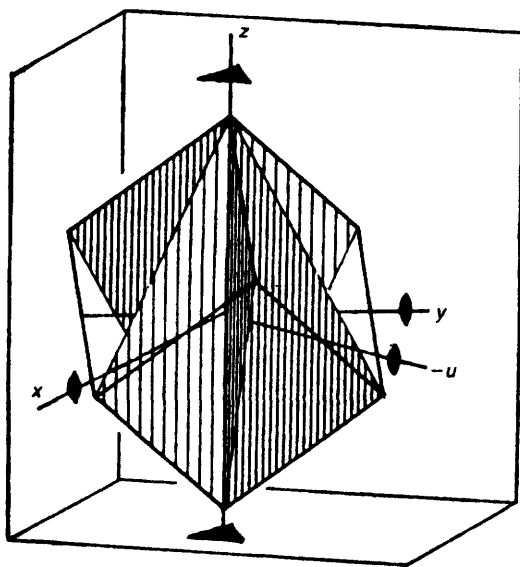
Рис. 3.12 Элементы симметрии голоэдрических классов семи кристаллографических систем. Значение символов, расположенных под рисунками, объясняется в разд. 3.7



Триклинная $\bar{1}$

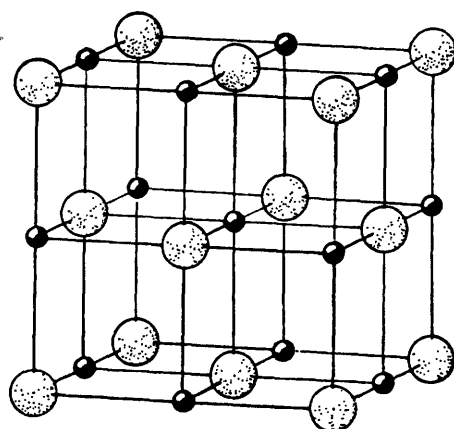


Гексагональная $6/m\bar{m}$

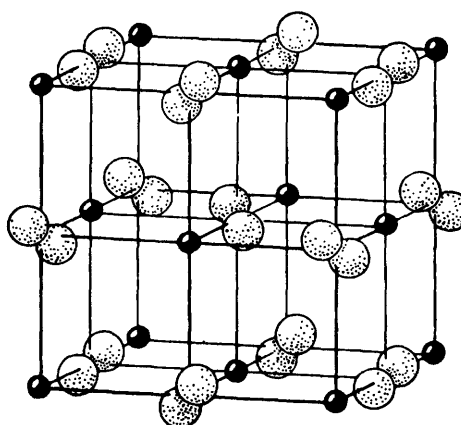


Тригональная $\bar{3}$

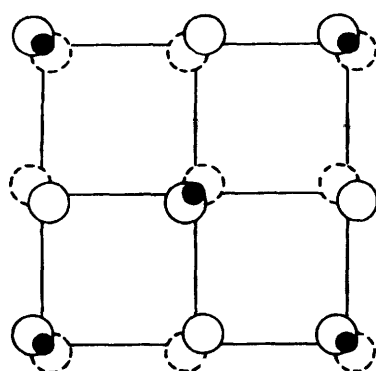
Рис. 3.12 Продолжение



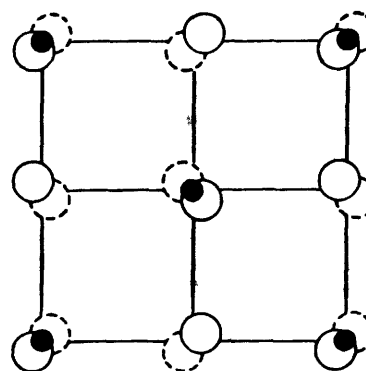
(а) Структура NaCl



(б) Структура FeS₂



(г) Вид (б) справа



(ж) Вид (б) спереди

Рис. 3.13 Сравнение структур галита и пирита.

3.3.1 Закон постоянства двугранных углов

Чтобы уверенно определить симметрию неизвестных минералов или описать в полной мере все грани известных, необходимо точно измерить углы между гранями. Способы измерения углов рассматриваются разделом тригонометрии, называемым гониометрией. На основе многочисленных измерений, выполненных на множестве образцов, был установлен *закон постоянства двугранных углов*. Этот закон утверждает, что в любых двух кристаллах одного и того же вещества углы между соответствующими гранями, измеренные в плоскости, перпендикулярной к ребру между ними, всегда одинаковы. Эти углы, а не относительные раз-

меры граней, имеют фундаментальное значение в измерениях кристаллов.

Причина такого постоянства углов между соответствующими гранями легко выясняется при рассмотрении двух обстоятельств: 1) форма и размер элементарной ячейки одинаковы во всех кристаллах данного химического соединения и зависят от пространственного расположения атомов в структуре и 2) каждая внешняя грань кристалла параллельна плоскостям эквивалентных атомов или атомных групп, располагающихся в решетке. Имеется бесконечное множество таких плоскостей, но если в некоторых из них атомы редки, то в других они характеризуются плотным распределением. Плоскостям с большей плотностью атомных узлов свойственно образовывать наиболее ча-

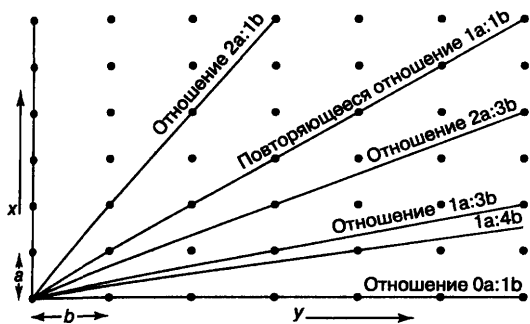


Рис. 3.14 Плоская сетка и двугранные углы.

сто встречающиеся грани в кристалле. Это положение, известное как *правило Браве*, иллюстрирует рис. 3.14, на котором в двух измерениях показана плоская сетка. На ней эквивалентные узлы, имеющие одинаковую величину отношения a к b в повторяющихся ячейках, соединены прямыми линиями. Можно видеть, что линии, у которых эти отношения представлены простыми целыми числами, имеют большее число узлов на единицу длины.

Если теперь линии различных значений этих отношений на рис. 3.14 принять за проекции кристаллографических граней, то станет очевидным, что угол между какой-либо одной из граней и осями x , y зависит от длин a и b сторон ячейки. Следовательно, двугранные углы, определяемые в ходе измерений данной решетки, должны быть постоянны.

3.3.2 Закон рациональности отношений параметров

На рис. 3.15 в трехмерном изображении представлен кристалл с принятыми нами обозначениями. На отдельных схемах, отмеченных цифрами 1, 2 и 5, в трех видах показана решетка ромбического типа P , у которой параметры ячейки a , b и c вдоль осей x , y и z находятся в соотношении $a : b : c = 0,75 : 1 : 1,5$.

На эти сечения решетки нанесены проекции плоскостей с различными простыми отношениями, например 1:1, 1:2 и т.д., выраженными в единицах длин a , b и c вдоль осей координат. Все выбранные плоскости имеют сравнительно высокую плотность узлов решетки. Схемы 1А, 2А и

3А представляют собой увеличенные изображения одной элементарной ячейки, на которых приведены проекции тех же самых плоскостей. Следует уяснить два момента.

1. При данном *отношении* повторяющихся размеров a , b и c (какими бы ни были абсолютные значения их длин) *наклоны* различных плоскостей остаются постоянными. В соответствии с законом постоянства двугранных углов они будут одинаковыми для всех кристаллов данного вещества (которые всегда имеют одинаковую решетку). Это обстоятельство приводит к представлению об *осевом* отношении, т. е. об отношении повторяющихся отрезков кристаллографических осей (у нас $0,75:1:1,5$), которое для каждого конкретного вещества является строго определенным.
2. В любом данном кристаллическом веществе наклоны всех возможных граней (т.е. их положения в пространстве) будут находиться в простых отношениях друг с другом, если судить по отсекаемым ими отрезкам на осях x , y и z . Эти отрезки всегда будут кратны установленной единице измерения по каждой оси. Подобная регулярность называется *законом рациональности отношений параметров*, который опирается на представление об упомянутой *единице измерения* вдоль каждой оси. Эта единица измерения является, в сущности, повторяющимся по данной оси отрезком решетки. Если определены единицы измерения по осям, то наклоны всех граней кристалла будут характеризоваться простыми соотношениями с размерами ребер элементарной ячейки, а положение самих граней может быть установлено по отсекаемым ими отрезкам осей.

На схеме 4 рис. 3.15 показан кристалл, ограниченный плоскостями, проекции которых приведены на разрезах решетки 1-3. Кристалл имеет также ряд граней l, l', l'' и l''' , которые пересекают все три оси в отношении $x : y : z = 1 : 1 : 1$. Каждый желающий может на основе приведенных выше сведений построить аналогичным образом плоскую сетку на диагональной плоскости элементарной ячейки, содержащей ось z и нанести на нее проекции этих граней.

Решетка кристалла, изображенного на рис. 3.15, построена по нашему собственному выбору. Значе-

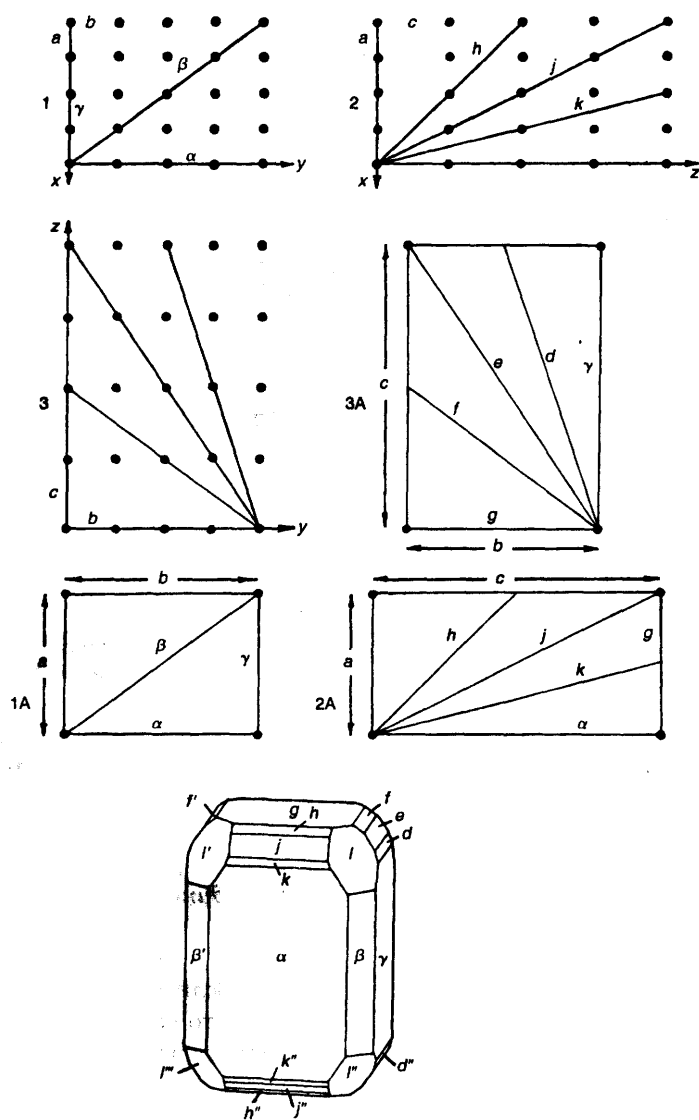


Рис. 3.15 Наклоны граней относительно различных сечений решетки.

ния углов между его гранями можно определить посредством повторяющихся отрезков в решетке известной симметрии и отношения осей $a : b : c$. На рис. 3.16 показан способ измерения *нормальных двугранных углов* с помощью прикладного гониометра. Эти углы всегда отмечаются при измере-

ниях кристаллов. На основе подобных измерений были определены углы в кристалле, показанном на рис. 3.15; перечень замеренных углов приведен в табл. 3.2.

В действительности кристаллографам-морфологам приходилось совершать действия, обратные только что описанным. До использования дифракционных методов измерялись углы (с помощью прикладных или отражательных гониометров — *Ред.*) между имеющимися у кристалла гра-

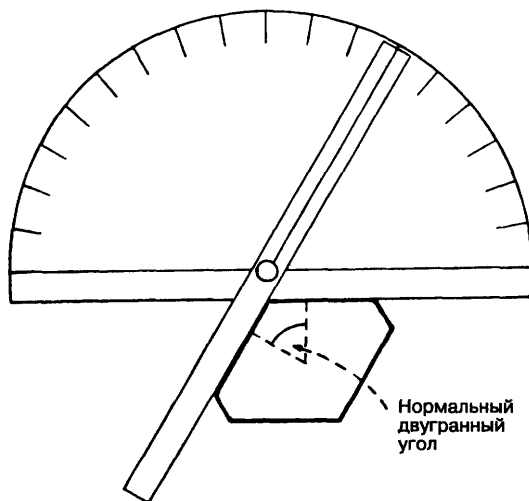


Рис. 3.16 Прикладной гониометр.

ниями с целью установления симметрии и определения отношения осей. Теперь исследователи редко используют старые приемы, так как они позволяют получать информацию только о внешней симметрии кристаллов. В настоящее время минералоги и кристаллографы применяют рентгеновские и другие дифракционные методы для установления внутренней симметрии минералов (см. гл. 4). Проявляемая кристаллом внешняя симметрия по сути представляет собой отображение симметрии пространственного расположения атомов в элементарной ячейке. Как мы видели, внешняя симметрия не позволяет установить тип ре-

Таблица 3.2 Двугранные углы кристалла, показанного на рис. 3.15

$\alpha \wedge \beta$	$36^\circ 52'$	Угол с тангенсом, равным $a/b = 0,75/1$ ($\arctg 0,75$)
$\beta \wedge \gamma$	$53^\circ 07'$	$\arctg b/a = 1/0,75 = 1,33$
$\alpha \wedge \gamma$	$90^\circ 00'$	
$\alpha \wedge k$	$14^\circ 02'$	$\arctg a/2c = 0,75/3 = 0,25$
$\alpha \wedge j$	$26^\circ 34'$	$\arctg a/c = 0,75/1,5 = 0,5$
$\alpha \wedge h$	$45^\circ 00'$	$\arctg 2a/c = 1,5/1,5 = 1,0$
$\alpha \wedge g$	$90^\circ 00'$	
$\gamma \wedge d$	$18^\circ 16'$	$\arctg b/2c = 1/3 = 0,33$
$\gamma \wedge e$	$33^\circ 26'$	$\arctg b/c = 1/1,5 = 0,66$
$\gamma \wedge f$	$53^\circ 07'$	$\arctg 2b/c = 2/1,5 = 1,33$
$\gamma \wedge g$	$90^\circ 00'$	
$\beta \wedge l$	$21^\circ 48'$	$\arctg \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \cdot \frac{1}{c} \right) = 0,5625/1,5 = 0,375$
$\beta \wedge g$	$90^\circ 00'$	

шетки, т.е. определить, является ли она примитивной, объемно- или гранецентрированной. Но существуют также внутренние элементы симметрии, которые включают в себя сопровождаемые смещением повороты (винтовые оси) или отражения с последующим смещением (плоскости скольжения). Внешне эти элементы симметрии проявляются только как поворотные оси или зеркальные плоскости. Внутренняя симметрия кристаллов кратко описывается в разд. 3.8.

3.4 Стереографические проекции

Если углы между гранями кристалла измерены, их можно нанести на диаграмму для демонстрации как соотношения между ними, так и симметрии кристалла. Для этого используются стереографические проекции, обладающие важным свойством, которое состоит в сохранении соотношений углов, или, иначе говоря, стереографические проекции дают представления об *истинных углах*.

Необходимо отметить, что благодаря этому свойству стереографические проекции помимо использования в кристаллографии широко применяются для решения многих других геологических задач, среди которых установление угловых взаимоотношений плоскостей и различных направлений. Данная область включает определение углов падения и простирания пластов, углов падения складок или линейных структур, ориентацию горных выработок и наклонных буровых скважин и т.д.

Ниже кратко описываются принципы построения таких проекций и их свойства. Более полные сведения о стереографических проекциях, вытекающие из их основных принципов, даны в Приложении I.

Представим себе, что кристалл помещен в полую сферу и что из центра этой сферы проведены прямые, перпендикулярные граням кристалла, до пересечения с поверхностью сферы (рис. 3.17). Точки пересечения называются *полюсами* граней в сферической проекции. Угловые взаимоотношения граней выражаются в значениях широты и долготы этих полюсов на сфере, и симметрия их пространственного расположения будет четко проявляться несмотря на любые нарушения в реальном кристалле.

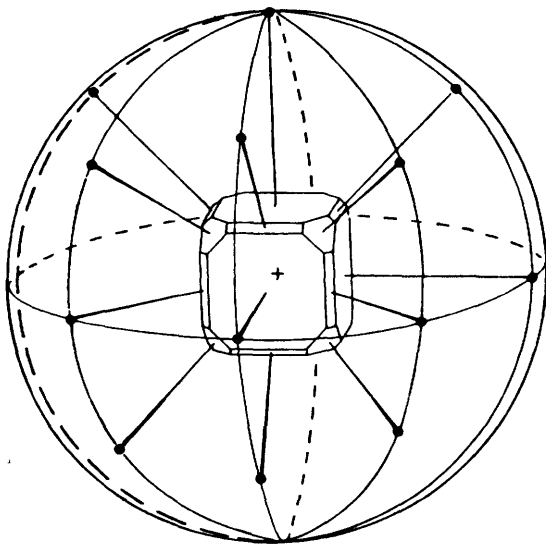


Рис. 3.17 Сферическая проекция граней кристалла.

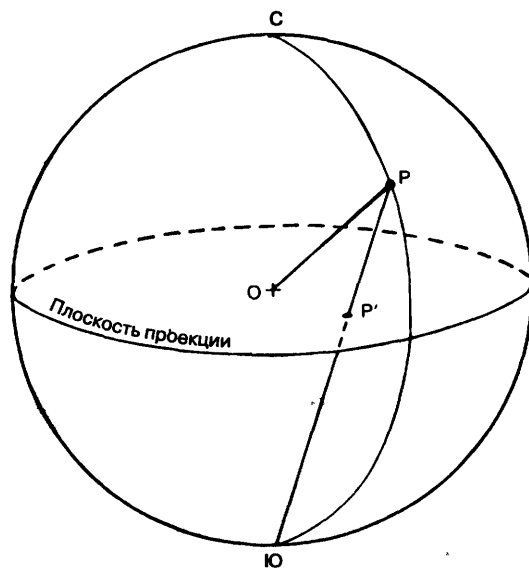


Рис. 3.18 Полос грани в стереографической проекции.

Чтобы преобразовать стереографическую проекцию в двумерную диаграмму, вообразим горизонтальную плоскость, проходящую через центр сферы, и соединим все полюса, находящиеся в верхней полусфере, прямыми линиями с южным полюсом сферы. Точки пересечения этих прямых с центральной горизонтальной плоскостью называются *полюсами граней в стереографической проекции* (рис. 3.18). Полюса нижней полусферы, которые должны попадать на внешнюю сторону экваториального круга, если их спроецировать из южного полюса (например, полюс D' на рис. 3.19), соединяются с северным полюсом и наносятся, как и предыдущие, на пересечении соединяющих линий с экваториальной плоскостью. Верхние и нижние полюса граней на сферической проекции различаются на стереографической проекции путем присвоения им разных символов: полюса граней верхней полусферы обозначают точкой, а нижней — кружком.

Чтобы найти место расположения на стереографической проекции, или *стереограмме*, полюса какой-либо грани, нужно иметь две координаты, подобно тому как для определения точки на земной поверхности необходимо знать ее широту и долготу. Верхняя горизонтальная грань кристалла, помещенного в центр сферы, наносится в центре стереограммы, тогда как вертикальные грани

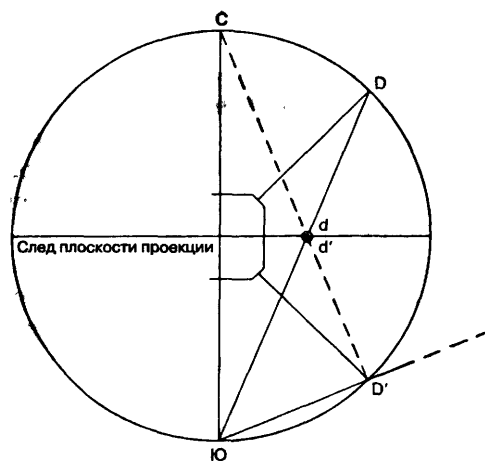


Рис. 3.19 Проекция полюсов со стороны верхней и нижней полусфер.

размещаются по периферии круга, который называется *основным кругом проекций* или просто *кругом*.

Путем нанесения одной из измеренных *зон* (см. разд. 3.5.3) на основной круг мы создаем базу для нанесения всех остальных граней. В кристалле, изображенном на рис. 3.15(4), для этой роли, очевидно, стоит выбрать зону $\alpha, \beta, g, \dots g'$, у которой преобладающее направление ребер определяет длинную ось кристалла. Полюса всех граней од-

ной зоны будут лежать на большом круге сферы¹. Следовательно, определив сначала места расположения полюсов граней, общих для двух зон, мы можем затем провести для них большие круги и нанести на них полюса других граней.

Стереографическая проекция обладает следующими свойствами, важными для проведения минералогических исследований:

1. Она сохраняет истинные углы (как было отмечено выше).
2. Большие и малые круги сферы изображаются на проекции в виде окружностей или их дуг, а потому они могут быть нанесены с большой точностью с помощью циркуля.

В Приложении I детально рассматриваются геометрия проекции и основные построения, которые проводятся при ее использовании. Однако на практике построения обычно выполняются с помощью сетки Вульфа (рис. 3.20), представляющей собой серию дуг больших кругов (аналогичных меридианам) и малых кругов, расположенных между северным и южным полюсами основного круга (аналогичных параллелям). Такая сетка позволяет наносить полюса граней по их координатам и строить большие круги, проходящие через две или несколько точек.

Точки и линии обычно наносятся на листе кальки, которая кладется поверх отпечатанного шаблона сетки и вращается вокруг булавки, закрепленной в центре сетки. Пример использования сетки Вульфа приведен на рисунке 3.23

3.4.1 Построение стереограмм с помощью сетки Вульфа

На рис. 3.21 изображен в плане кристалл, который на рис. 3.17 расположен в центре сферы. Угол между гранями a составляет 90° , между гранями a и d — 45° и между гранями a и o — $54^\circ 44'$. Построенная для этого кристалла стереографическая проекция показана на рис. 3.22

Для нанесения граней на стереограмму можно использовать сетку Вульфа, показанную на

рис. 3.20. Лист кальки кладется поверх сетки и прикрепляется булавкой в ее центре. Места расположения полюсов на основном круге определяются с помощью отградуированной окружности стереограммы. Грань α должна находиться в центре. Каждый вертикальный круг зоны, например $a'aa'''$ или $d''ad'''$, наносится так, чтобы он проходил через диаметр сетки С-Ю или В-З, что достигается поворотом кальки. Стереографические углы (например, $a \wedge d = 45^\circ$; $a \wedge o = 54^\circ 44'$) откладываются по отградуированному диаметру. Для нанесения наклонных граней сначала откладываются точки расположения их полюсов, а затем по ним строятся большие круги от одного полюса окружности к другому. Когда мы таким обра-

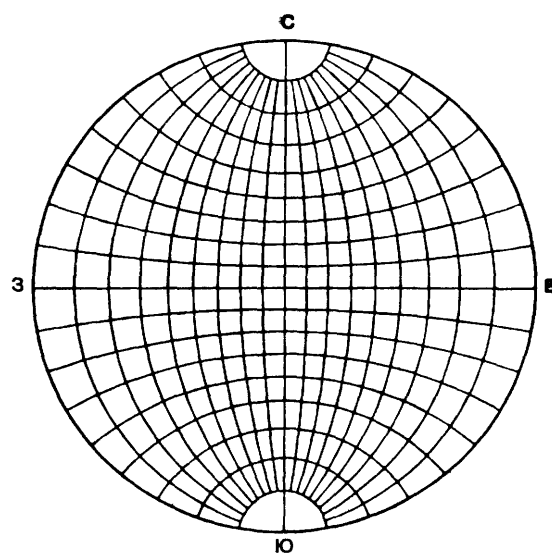


Рис. 3.20 Сетка Вульфа.

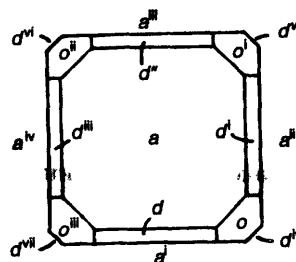


Рис. 3.21 Вид в плане кристалла, изображенного на рис. 3.17. Связанные элементами симметрии грани обозначены одинаковыми буквами

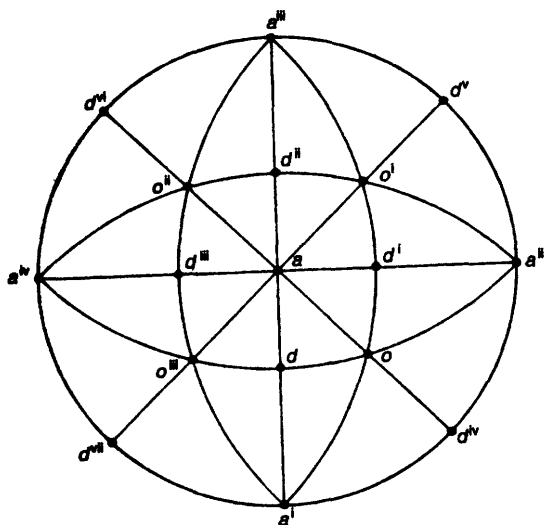


Рис. 3.22 Стереографическая проекция кристалла, изображенного на рис. 3.17 и 3.21.

зом разместим полюса и соединим их линиями, то увидим, ложатся ли они на общий большой круг. Кроме того, действуя подобным способом, можно использовать два полюса для определения большого круга.

3.4.2 Вращение стереограммы

Основное значение сетки Вульфа заключается в возможности одновременного перемещения всей совокупности нанесенных на нее полюсов (а также граней) и придания им различных ориентации, что позволяет оценивать их взаимоотношения с другими имеющимися совокупностями полюсов. Совместим¹ посредством поворота кальки ось, вокруг которой необходимо осуществить вращение, с диаметром сетки В-3. Если теперь передвигать ось вдоль этого диаметра в сторону основного круга или к центру, то все нанесенные на кальку полюса будут сдвигаться по малым кругам, на которых они расположены, на один и тот же угол,

оставаясь в своей полусфере. (Возьмем сферическую проекцию и представим себе ее в виде шара, покрытого чехлом или какой-нибудь оболочкой, способной скользить по его поверхности. Осью, вокруг которой можно вращать кальку, является воткнутая в чехол булавка, и с ее помощью можно передвигать чехол по шару. Теперь представим себе, как будут перемещаться нанесенные полюса, когда вы начнете двигать эту булавку.)

Передвинув ось на требуемое расстояние к основному кругу, совместим ее вращением кальки с диаметром сетки С-Ю. Теперь, снова вращая кальку, можно перемещать полюса в соответствующем направлении вдоль малых кругов на необходимое число градусов.

Если ось сдвигалась к центру, то можно перемещать полюса на требуемое расстояние по концентрическим кругам, расположенным вокруг центра стереограммы.

На рис. 3.23 показана последовательность подобной процедуры при построении стереограммы кубического кристалла флюорита, двойникового почти перпендикулярно грани октаэдра (см. разд. 3.10 и рис. 3.48). Благодаря тому что при построении стереограммы двойникового кристалла всегда требуется вращение на 180° (разд. 3.9), в стереографической практике проще строить большие круги по двойниковой оси в ее исходном положении, а затем последовательно наносить полюса граней. При завершении построения полюс грани продвигается вдоль большого круга на соответствующее число градусов к двойниковой оси до ее положения в состоянии двойникования. Окончательный результат достигается при повороте большого круга с зафиксированным на нем полюсом грани на 180° вокруг оси двойникования.

3.5 Кристаллографические оси координат и наименования граней

Измерение двугранных углов кристалла и их изображение на стереограммах позволяют выявлять симметрию кристалла. Когда на стереограмме выполнены необходимые построения, как это сделано в качестве примера на рис. 3.22 для кристалла, изображенного на рис. 3.17 и 3.21, то становится

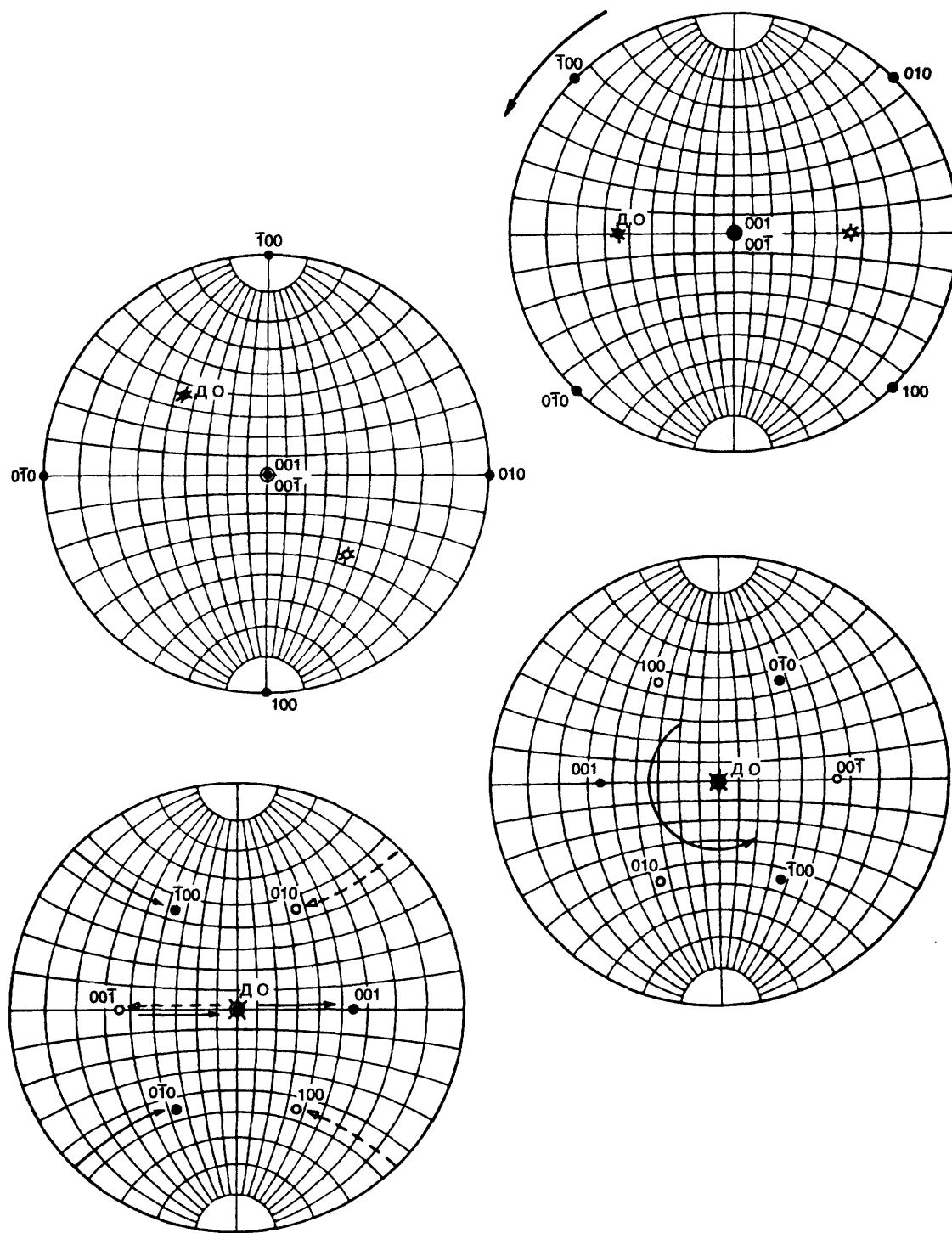
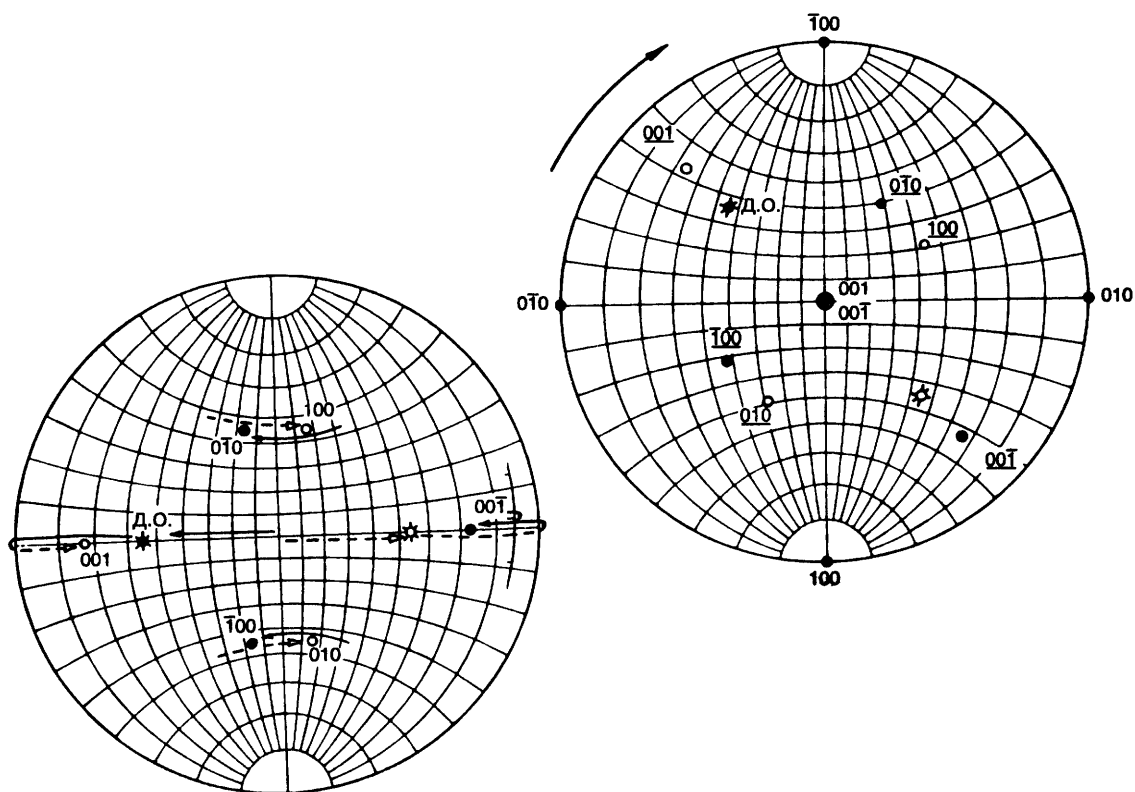


Рис. 3 23 Вращение стереограммы вокруг оси DO — двойниковая ось



видно, как другие добавляемые к диаграмме полюса граней будут повторяться на ней для удовлетворения требований симметрии.

На рис. 3.24 в правый нижний квадрант добавлен полюс грани из зоны $a'od'o'a''''$ стереограммы, представленной на рис. 3.22, и нанесены элементы симметрии с помощью обычных обозначений (квадрат для четверной оси, треугольник — для тройной, эллипс — для двойной). В результате проявления тройной симметрии в точке o исходный полюс грани повторяется при вращении вокруг нее. Если четверная симметрия проявляется в точках a' , a'' и o , то повторение должно наблюдаться во всех квадрантах стереограммы как в верхней, так и в нижней полусферах.

Свойство симметрии воздействовать на точку, воспроизводя ее много раз по «командам» элементов симметрии, оказывается весьма полезным. Оно является основой, на которой были выведены 32 класса симметрии (см. рис. 3.37). Когда ОТ-

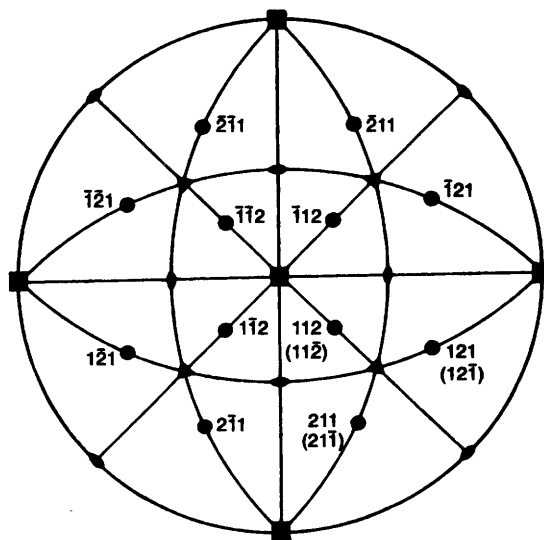


Рис. 3.24 Стереограмма граней простой формы {211}. Нижние грани обозначены только в правом нижнем квадранте.

дельный полюс наносится на стереограмму кристалла с данным набором элементов симметрии, представленных осями, зеркальными плоскостями и центром (если он присутствует), то они воспроизводят другие полюса, что приводит к созданию граней, которые совместно образуют форму кристалла (рис. 3.24).

На следующем этапе описания морфологии кристалла необходимо дать обозначения различным имеющимся у кристалла граням, сгруппированным в связанные ряды или формы. Для этого следует установить систему координат, которая позволит определять отдельные грани. Оси координат называются кристаллографическими координатными осями (или просто *кристаллографическими осями*) и выбираются в соответствии с принятыми условиями таким образом, что совпадают с основными осями симметрии и (или) преобладающими направлениями ребер (осей зоны) в кристалле. Обычно эти координатные оси параллельны ребрам элементарной ячейки и имеют с ними одинаковые относительные длины. Важно уяснить, что оси симметрии реальны и их наличие в кристалле может быть установлено вне зависимости от систем номенклатуры граней каждым, кто знает, что такое симметрия. С другой стороны, кристаллографические оси образуют систему координат, выбранную с учетом определенных условий с целью идентификации или спецификации отдельных граней. В некоторых случаях (гексагональная и тригональная сингонии) имеются две различные системы координат.

Обычно используемые кристаллографические оси для семи сингоний приведены в табл. 3.3. В ней графически показаны положения, в которых находился кристалл (или его модель) при его описании, и в каждом случае буквами обозначены направления кристаллографических осей — положительные и отрицательные. Отметим, что в моноклинной сингонии ось $+x$ направлена к наблюдателю, в то время как в гексагональной и тригональной сингониях линия наблюдения делит пополам угол между осями $+x$ и $-u$.

Две сингонии, моноклиная и триклинная, не являются ортогональными, т.е. не все их оси образуют между собой прямые или другие фиксированные углы. Следовательно, при их описании должны быть установлены углы между осями x и z в моноклинной сингонии и углы меж-

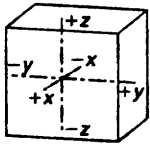
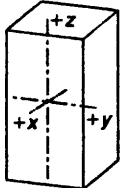
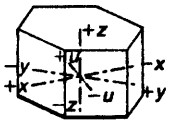
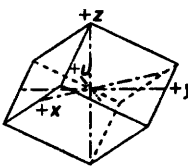
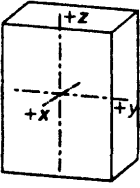
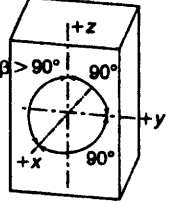
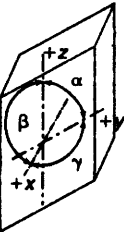
ду всеми тремя осями в триклинной. На рисунках табл. 3.3 эти углы обозначены греческими буквами. В гексагональной и тригональной системах углы между горизонтальными осями всегда равны 120° и поэтому их величины не требуется указывать.

Любая грань кристалла, если ее представить как безгранично простирающуюся плоскость, будет пересекать одну или несколько координатных осей, и углы, определяющие ее положение, задаются отрезками, которые она отсекает на этих осях от начала координат. При описании кристаллической решетки и закона постоянства двугранных углов было показано (разд. 3.2.1), что грани кристалла представляют собой плоскости с достаточно высокой плотностью узлов решетки и что закон рациональности отношений параметров определяет такие соотношения между их углами, которые задаются простым отношением длин, соответствующих ребрам элементарной ячейки.

3.5.1 Осевые отношения

Выбор элементарной ячейки определяет единицу измерения координатных осей, а также устанавливает *осевые отношения*, которые являются характерными параметрами каждого кристаллического вещества. Единицы измерения в направлениях x , y и z обозначаются a , b и c соответственно. Мы видели, что в своей основе осевое отношение $a : b : c$ выражает относительные размеры ребер элементарной ячейки. На заре кристаллографии осевое отношение определялось путем измерения углов между гранями. На основе полученных при этом результатов были сделаны лучшие для того времени описания фундаментальных констант кристаллических структур. В настоящее время с помощью дифракционных методов (см. гл. 4) можно измерить длины сторон ячейки в абсолютных единицах и таким путем проверить их отношения, определенные кристаллографами в более раннее время по замеру наклона граней. На основе осевых отношений устанавливается положение единичной грани, позволяющее определять единицу измерения, которая кратна длине ребра истинной ячейки в одном направлении. Но помимо этого осевые отношения позволяют получить описание граней кристалла. Это оказывается возможным благода-

Таблица 3.3 Кристаллографические (координатные) оси для семи сингоний

Кристаллографическая система (сингония)	Принятые координатные оси	Расположение и относительная длина		Габитус	Примеры
Кубическая	x, y, z — четверные оси (при их отсутствии три двойные, взаимно-перпендикулярные)	Три равных оси под прямыми углами друг к другу		Изометрические кристаллы	Галит, магнетит, гранат (часто вещества простого состава)
Тетрагональная	z — четверная ось; x, y — пара двойных, взаимно-перпендикулярных осей	Три оси под прямыми углами; x и y равны, z длиннее или короче		Короткие призматические кристаллы	Циркон, касситерит
Гексагональная	z — шестерная ось; x, y, u — двойные оси под углом 120°	Три равные оси под углом 120° (x, y, u); z перпендикулярна к их плоскости и длиннее или короче их		Гексагональные призмы и пирамиды	Апатит, берилл, высокотемпературный кварц
Тригональная	z — тройная ось; x, y, u — двойные оси под углом 120°	Аналогичное гексагональной		Ромбоэдры, тригональные призмы	Кальцит, доломит, низкотемпературный кварц, турмалин
Ромбическая	x, y, z — двойные оси	Три неравные оси под прямыми углами (обычно $b > a$)		Призматические, таблитчатые, иногда игольчатые кристаллы	Оливин, андалузит, барит
Моноклиная	y — двойная ось, x и z — два направления, в заметной степени ориентированные вдоль ребер, перпендикулярные к y и, следовательно, лежащие в зеркальной плоскости	Три неравные оси; x и z не перпендикулярны друг к другу, но y перпендикулярна к плоскости xz		Разнообразный, часто длинно-призматический	Пироксен, амфибол, ортоклаз (к этой системе принадлежат 50% кристаллических веществ)
Триклинная	x, y, z — любые три направления, в заметной степени ориентированные вдоль ребер	Три неравные оси, не перпендикулярные друг к другу		Разнообразный, заметно преобладает таблитчатый	Плагиоклаз, аксинит

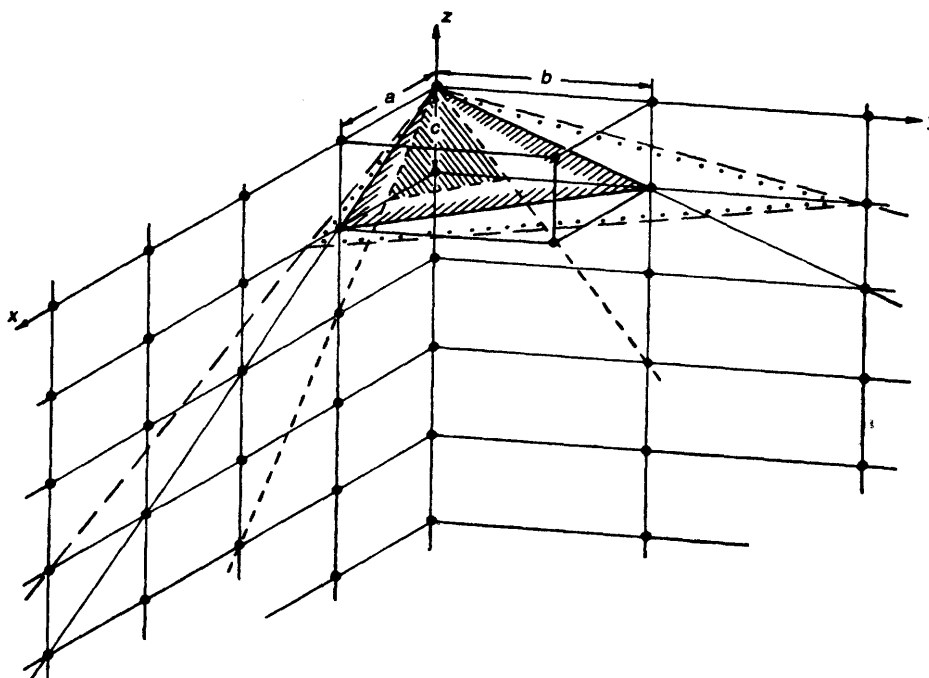


Рис. 3.25 Плоскости. 111 (жирная линия, частично заштрихована), 231 (очерчена пунктиром; полностью заштрихована) и 324 (очерчена точками)

ря тому, что все отрезки, отсекаемые гранями кристалла на осях, являются относительными и, если потребуется, могут быть легко выражены в размерах ребер элементарной ячейки, когда они определены рентгеновским методом. Расчет осевых отношений по значениям углов между гранями показан на рис. 3.30.

3.5.2 Миллеровские символы граней кристаллов

Миллеровская¹ система индексов обеспечивает простой принцип обозначения для описания наклонов граней кристалла на основе измерения единиц длины. Сначала записывают длину отсекаемых гранью отрезков в значениях единиц измерения a , b и c . На рис. 3.25 для параметрической

плоскости, очерченной жирной линией, они будут равны

$$1a \quad 1b \quad 1c,$$

а для других показанных плоскостей

$$\begin{array}{ccc} 1/2a & 1/3b & 1c \\ 4/3a & 2b & 1c \end{array}$$

Поскольку отрезки всегда записываются в порядке a , b , c , то сами эти буквы можно опускать. Затем берем обратные величины длины отсекаемых отрезков и преобразуем их до целых чисел. Получаем

Отрезки	Обратные величины	Миллеровские индексы
1 1 1	1/1 1/1 1/1	111
1/2 1/3 1	2/1 3/1 1/1	231
4/3 2 1	3/4 1/2 1/1	324

Три индекса Миллера, взятые вместе, составляют *миллеровский символ* грани и определяют ее относительный наклон.

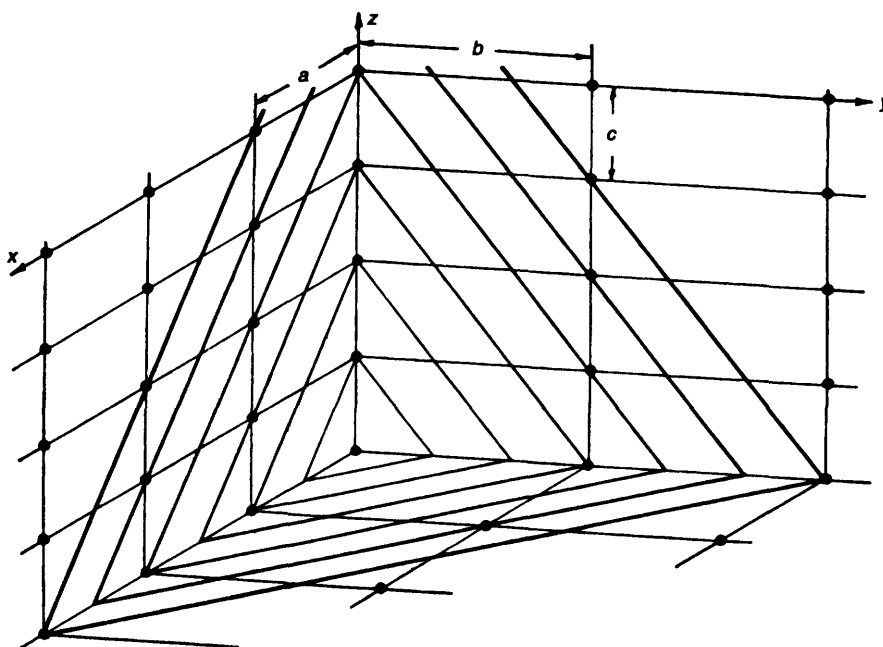


Рис. 3.26 Семейство плоскостей 231

Если какой-либо отрезок находится на отрицательном конце оси, то он обозначается черточкой над цифрой индекса, например $\bar{3}21$, и произносится: три, два с чертой, один. Если в индексах появляется двузначное число, то числа разделяются точками, например: 11.1.6.

Грани, параллельные оси, пересекаются с ней в бесконечности. Поэтому, к примеру, для куба (рис. 3.32) имеем

Отрезки	Обратные величины	Миллеровские индексы
1,00,00	1/1,1/00,1/00	100

На рис. 3.26 показана часть *семейства плоскостей* с отрезками $1/2a$, $1/3b$, $1c$ и миллеровским символом 231. Плоскости с таким наклоном были построены с использованием в качестве исходных точек последовательного ряда узлов решетки. (На рисунке показаны узлы, которые в кристаллографически параллельных плоскостях являются эквивалентными и имеют один и тот же символ.) Заметим, что последовательные плоскости разделяют длины a , b и c на ряд частей, равных цифре индекса для этой оси. Другой способ определения

индексов состоит в следующем. Если отрезки всегда выражаются как дробные части единицы измерения с числителем, равным 1, то знаменатели непосредственно представляют собой индексы. Сказанное позволяет сформулировать общее правило:

Если семейство плоскостей рассекает стороны ячейки a , b и c на части h , k и l соответственно, то образующиеся отрезки будут a/h , b/k и c/l , а индексы hkl .

В кристаллографии символ hkl широко используется для обозначения «любой плоскости» в общем смысле.

Говоря о числах миллеровских индексов, следует отметить четыре момента.

1. Поскольку параллельные плоскости эквивалентны друг другу, цифры в символе всегда сокращаются до их наименьших значений. Например, в описании внешней морфологии кристаллов символ 022 не встречается, будучи эквивалентным 011. Однако при изучении структуры кристаллов дифракционными методами символ 022 и подобные ему имеют смысл. Как видно из рис. 3.27, может существовать семейство плоскостей, которые следует обозначать именно так. Они, хотя и па-

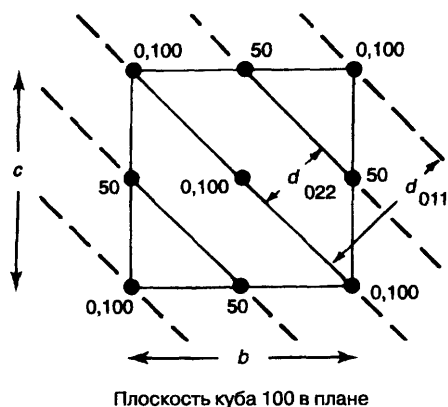


Рис. 3.27 Различие в пространственном расположении плоскостей, обозначенных 011 и 022.

параллельны 011, имеют меньшее межплоскостное расстояние d , чем семейство 011. Поэтому характеристика конкретного семейства плоскостей, которая теряется в случае изучения только углов между гранями, становится значимой, когда рентгеновскими методами измеряются межплоскостные расстояния.

2. Благодаря введению обратных величин при определении миллеровских индексов, относительно большая цифра индекса обозначает сравнительно небольшой отрезок на оси, к которой он относится. Отсюда следует правило — *чем больше число, тем меньше отрезок*.

3. Система обозначений. Символ 110 обозначает ряд плоскостей данного наклона (и пространственного расположения). Символ $\{110\}$ строго соответствует обозначению единичной грани, правда скобки часто опускают. Символом $\{110\}$ обозначают все грани какой-либо одной формы (разд. 3.6.1).

4. В гексагональной и тригональной сингониях имеется четыре (а не три) кристаллографические оси, а потому миллеровский индекс в этих системах состоит не из трех, а из четырех цифр. Добавочные индексы обозначают символом g (в целом $hkil$). Однако из-за особенностей взаимоотношений между осями z , y и u в плоскости, перпендикулярной тройной или шестерной оси, индексы hki всегда подчиняются уравнению $h + k = -i$. Поэтому индекс g часто опускают и заменяют точкой (hki).

3.5.3 Символ зоны

Определенные соотношения существуют между миллеровскими символами граней и символами для осей зоны. Зонай называется совокупность граней с параллельными ребрами, а общее направление ребер именуют осью зоны (рис. 3.28). Ось зоны можно обозначить координатами U, V, W , которые представляют собой множители при отрезках ячейки, отсекаемых на кристаллографических осях координат. На рис. 3.28 жирной линией показана ось зоны, параллельная направлению ребра qr , по которому пересекаются грани pqr и qrs . Символ зоны $[UVW]$ заключен в квадратные скобки, чтобы показать, что он относится к линии, а не к плоскости. Рассмотрение подобных взаимоотношений не входит в задачи данной книги, но их описание можно найти в работах по кристаллографии (см. рекомендации для дальнейшего чтения в конце главы). Здесь же мы удовлетворимся упоминанием только двух из них.

1. Правило сложения (частный случай закона зоны Вейса) утверждает, что если сложить индексы двух граней одной зоны, то они всегда сведутся к индексам грани, лежащей между ними и являющейся наклонной к находящемуся между ними ребру. Данное правило зачастую позволяет при внимательном просмотре индексировать грани на стереограмме, когда основным граням индексы уже присвоены. Это оказывается особенно полезным, если грань, которую нужно индексировать, лежит на пересечении двух зон. Подобные примеры можно видеть на рис. 3.29.

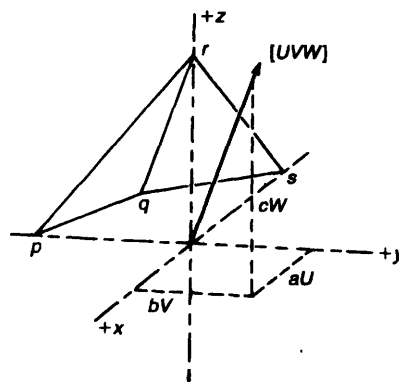


Рис. 3.28 Символ зоны.

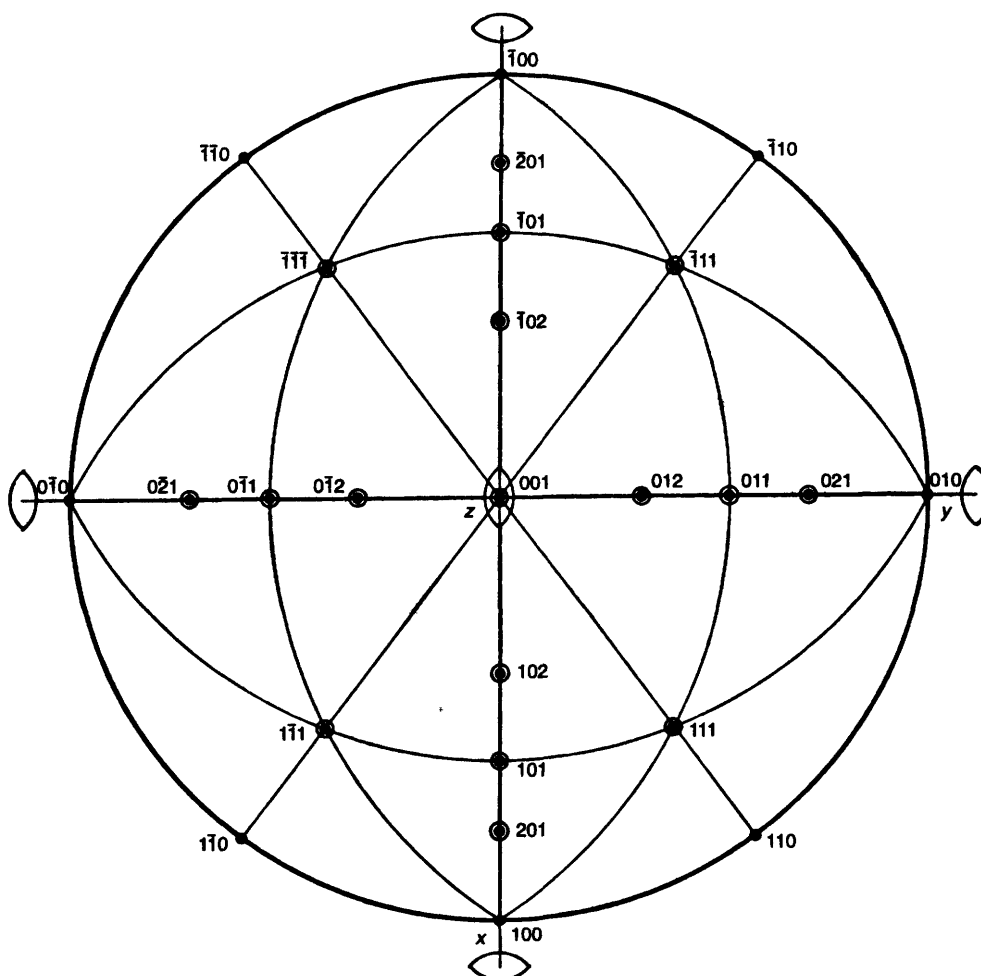


Рис. 3.29 Стереограмма, иллюстрирующая правило сложения для индексов одной и той же зоны.

2. Чтобы проверить, лежит ли третья грань в одной зоне с двумя другими, мы находим символ зоны двух граней, определяя зону таким способом: пишем индексы каждой грани два раза, располагая индексы второй грани под индексами первой; затем отсекаем конечные члены каждого ряда следующим образом:

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 & \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 & \end{array}$$

В каждой группе, связанной крестом, перемножаем числа, соединенные жирной линией, и вычитаем из полученного результата произведения

пар, соединенных тонкими линиями, производя эту операцию слева направо. В итоге получаем символ зоны

$$U = (k_1 l_2 - l_1 k_2)$$

$$V = (l_1 h_2 - h_1 l_2)$$

$$W = (h_1 k_2 - k_1 h_2).$$

Сделайте то же самое с индексами одной из этих двух граней и индексами третьей грани. Если третья грань находится в одной зоне с этими двумя, то символ зоны должен быть тем же, что прежде.

Например, из рис. 3.46 следует, что грань 5161 находится в одной зоне с 0111 и 1121. При этом в

гексагональной и тригональной системах мы опускаем третью цифру в описании индекса, так как она не нужна для описания плоскостей. Тогда имеем

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l} 01\bar{1}1 \\ 11\bar{2}1 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 0 & 1 \\ \times & \times & \times & \times \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} & \end{array} \right| \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \\
 \hspace{10em} = [01\bar{1}] \\
 \\
 \begin{array}{l} 01\bar{1}1 \\ 51\bar{6}1 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ 5 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 0 & 1 \\ \times & \times & \times & \times \\ 1 & 1 & 5 & 1 \\ 0 & 5 & \bar{5} & \end{array} \right| \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \\
 \hspace{10em} = [011] \\
 \text{или} \\
 \begin{array}{l} 11\bar{2}1 \\ 51\bar{6}1 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 5 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \times & \times & \times & \times \\ 1 & 1 & 5 & 1 \\ 0 & 4 & \bar{4} & \end{array} \right| \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \\
 \hspace{10em} = [01\bar{1}]
 \end{array}$$

В каждом случае символ зоны одинаков, и, следовательно, эти три грани лежат в одной зоне.

3.5.4 Расчет осевых отношений

Обратимся к рис. 3.15, на котором в демонстрационных целях была приведена кристаллическая решетка с заданными нами размерами ячейки, и нанесем полюса ее основных граней на стереограмму для установления симметрии решетки. Результат такой операции показан на рис. 3.29.

В ромбической системе в качестве кристаллографических осей берутся двойные оси симметрии. Они определяют только одну плоскость, которая пересекает оси x , y и z и поэтому принимается за единичную грань¹ с обозначением 111. Грани, перпендикулярные к трем двойным осям, получают обозначения 100, 010 и 001.

Все грани в зоне между 001 и 100 будут перпендикулярны к плоскости xz и параллельны y , поэтому их второй индекс 0. Аналогичным образом все полюса на плоскости yz имеют в индексе 0. На первом месте, тогда как грани основного круга, будучи параллельны z , содержат 0 на последнем месте. Плоскости, представленные полюсами, расположенными в зоне 001-111, будут иметь такие же отношения отрезков, отсекаемых на осях

x и y , как и единичная грань, и, следовательно, обладать индексами, у которых первые два числа одинаковы, например 110, 221 и т.д.

В зоне 100, 111, 111, 100 грань, пересекающая ребро между 111 и 111, будет иметь индексы, которые представляют собой сумму индексов этих двух граней, т.е. 022 = 011.

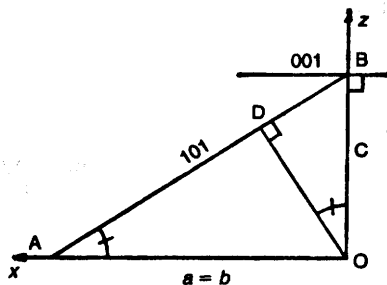
Когда индексирование достигло этой стадии, мы можем рассчитать отношения осей кристалла с помощью методов прямолинейной тригонометрии, используя углы между плоскостями, перпендикулярными кристаллографическим осям (плоскости с индексами 100, 010 или 001), и между теми плоскостями, которые пересекают две оси и параллельны третьей (101, 011, 110). Если искомая плоскость не выражена гранью кристалла, то ее положение может быть определено по стереограмме путем построения больших кругов, отображающих две зоны, в которых она может находиться. Точка пересечения этих кругов устанавливает место нахождения искомого полюса. Теперь по стереограмме можно измерить (приблизительно) угол между плоскостями.

На рис. 3.30 показаны тригонометрические соотношения, использованные при расчете осевых отношений для нескольких кристаллографических систем (исключая триклинную). Осевые отношения в триклинной системе лучше всего рассчитывать векторными методами, так как использование тригонометрического подхода для нее оказывается сложным. Подобные расчеты на стереограмме рис. 3.29 для кристаллов ромбической симметрии приведут нас снова к осевому отношению

$$a : b : c = 0,75 : 1 : 1,5,$$

исходя из которого были первоначально получены углы между гранями на рис. 3.15 и в сопровождающей его табл. 3.2.

Осевые отношения можно также вычислить путем решения сферических треугольников в стереографической проекции. Мы не будем здесь касаться этого метода, так как с помощью современных компьютеров такие расчеты легче выполняются векторными методами. Для освоения сферической тригонометрии мы отошлем читателя к старым кристаллографическим руководствам, например к книге *F. C. Phillips, An introduction to crystallography*, 4th ed., London, Longman, 1977.



$$a = b$$

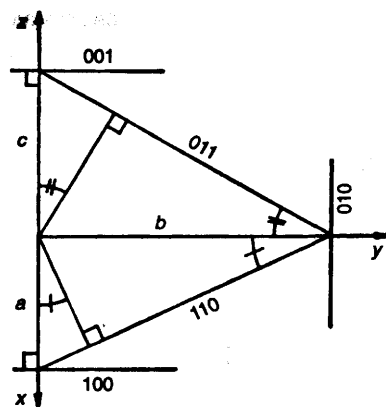
$$c/a = \operatorname{tg} \widehat{BOD}$$

$$= \operatorname{tg} 001 \wedge 101$$

$$\text{или, аналогично,}$$

$$= \operatorname{tg} 001 \wedge 011$$

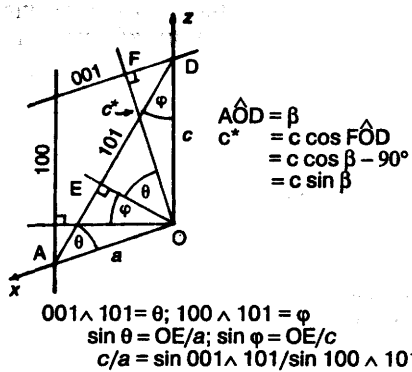
Тетрагональная система



$$c/b = \operatorname{tg} 001 \wedge 011$$

$$a/b = \operatorname{tg} 100 \wedge 110$$

Ромбическая система



$$\widehat{AOD} = \beta$$

$$c^* = c \cos \widehat{FOD}$$

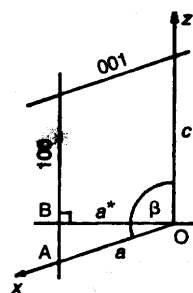
$$= c \cos \beta - 90^\circ$$

$$= c \sin \beta$$

$$001 \wedge 101 = \theta; 100 \wedge 101 = \varphi$$

$$\sin \theta = OE/a; \sin \varphi = OE/c$$

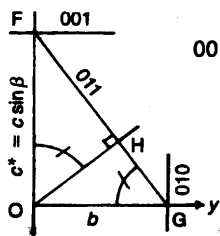
$$c/a = \sin 001 \wedge 101 / \sin 100 \wedge 101$$



$$a^* = a \cos \widehat{AOB}$$

$$= a \cos \theta - 90^\circ$$

$$= a \sin \beta$$

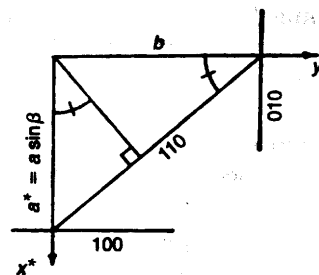


$$001 \wedge 011 = \widehat{FOH} = \widehat{HGO}$$

$$c^*/b = \operatorname{tg} \widehat{HGO}$$

$$c/b = \frac{\operatorname{tg} 001 \wedge 011}{\sin \beta}$$

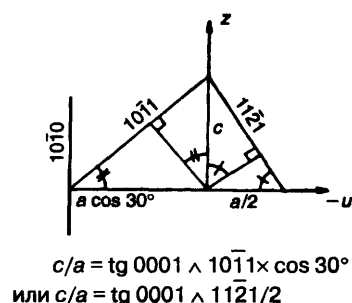
Моноклиническая система



Или

$$a/b = \operatorname{tg} 100 \wedge 110 / \sin \beta$$

Рис. 3.30 Расчет осевых отношений.



3.6 Простые формы кристаллов

3.6.1 Наименования простых форм кристаллов

В процессе своего развития кристаллография обросла изобилием терминов. Так, некоторые главные сингонии называются по-разному, а классы имеют по три-четыре наименования, используемых разными авторами. В свою очередь, наблюдается дублирование и в названиях простых форм в каждом классе. Некоторые наименования широко используются, но большинство их употребляется редко, так как не несет большей информации, чем миллеровские символы простых форм. Однако имеется ряд важных исключений, которые рассматриваются ниже.

Уникальные, частные и общие простые формы

Этими терминами описываются соотношения гра-ней и элементов симметрии. *Уникальная форма* образуется из плоскости, перпендикулярной оси симметрии. Такая плоскость, будучи перпендикулярной к линии, обладающей определенным направлением по отношению к кристаллографическим координатным осям, может сама иметь только один наклон относительно этих осей. Следовательно, по отношению к этим осям она получает уникальный миллеровский символ (всегда с одними и теми же цифрами, но, конечно, с разным порядком их написания). Примером такой простой формы является куб (рис. 3.32), плоскость которого с символом 100 (или 100, 010 и т.д.) перпендикулярна четверной оси в кубической системе.

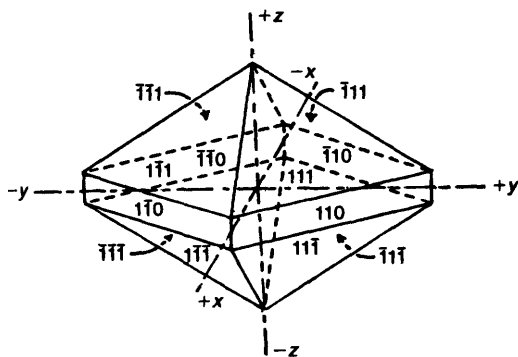


Рис 3.31 Грани простых форм $\{111\}$ и $\{110\}$ в кристалле циркона

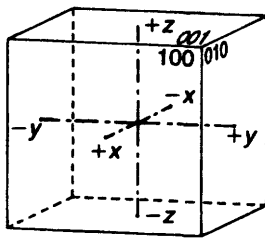


Рис. 3.32 Куб как пример уникальной простой формы.

Наклоны грани, перпендикулярной к плоскости симметрии, могут изменяться по отношению к кристаллографическим осям. Однако существует ограничение, согласно которому эта грань всегда должна быть перпендикулярна плоскости, которая, в свою очередь, зафиксирована по отношению к осям. Таким образом, набор цифр в миллеровском символе всегда будет одинаковым. Такая форма называется *частной формой* из-за ее особого взаимоотношения с элементами симметрии. В качестве примера на рис. 3.33 показаны проекции плоскостей для семейства простых форм в ромбической системе, которые все перпендикулярны плоскости симметрии, содержащей кристаллографические оси x и z . Отметим, что возможный для них набор символов в обобщенном виде может быть представлен как $h0l$, где h и l — любые целые числа, а 0 встречается во всех случаях, что свидетельствует о параллельности всех элементов оси y . На рис. 3.24 показана в стереографическом изображении форма 211, перпендикулярная диагональным плоскостям симметрии кубической сингонии. Образующееся геометрическое тело представляет собой тетрагонтриоктаэдр (рис. 3.34). При этом наблюдается семейство плоскостей, обозначаемых 311, 322 и т.д., символ которых в общем виде имеет вид hll , где $h > l$.

Грань, которая не находится в особом положении по отношению к какому-либо элементу симметрии, может иметь в качестве миллеровского символа любую комбинацию цифр, хотя, как мы видели, простые формы с большими числами для индексов в символе встречаются редко, так как их плоскости обладают низкой плотностью атомов. Такая форма, имея символ типа hkl , назы-

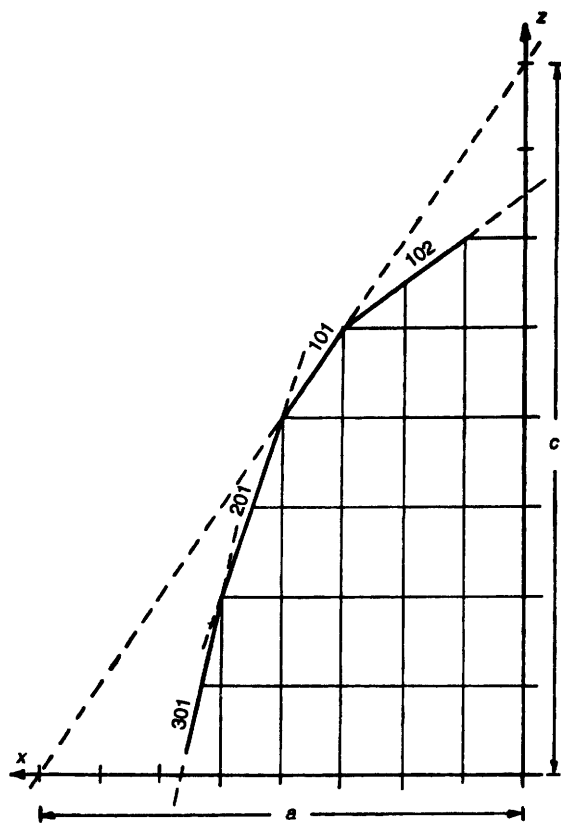


Рис. 3.33 Семейство форм $h0l$, связанных с плоскостью xz .

вается *общей простой формой*. Когда полюс грани, находящейся в такой общей позиции по отношению к элементам симметрии, наносится на стереограмму, он будет повторяться за счет проявления симметрии и давать максимально возможное число граней любой простой формы в этом классе кристаллов. Изучение общей простой формы неизвестного кристалла позволяет выявлять имеющуюся полную симметрию, тогда как в голоэдрических классах кристаллографических систем (табл. 3.1) и в классах с более низкой симметрией могут присутствовать частные или уникальные формы с точно такими же внешними проявлениями. Так, пирит представлен обычными кубами, хотя мы видели раньше, что он обладает меньшей симметрией, чем полная кубическая.

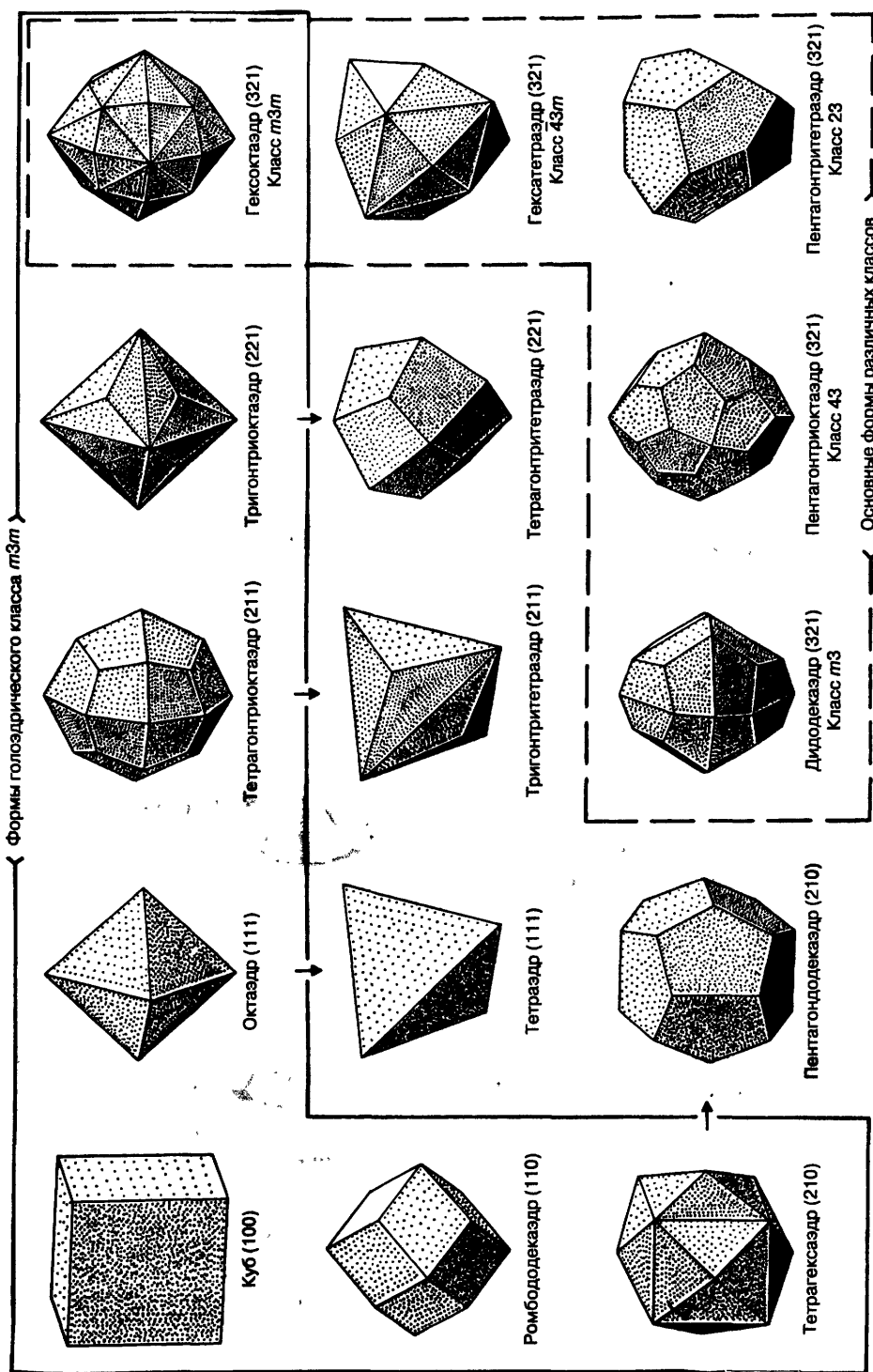


Рис. 3.34 Простые формы кубической сингонии.

Открытые и закрытые простые формы

Эти термины описывают пространственное расположение граней, развитых в виде какой-либо простой формы за счет воздействия на данную плоскость определенного набора элементов симметрии.

К *закрытым простым формам* относятся такие, которые, развиваясь самостоятельно, способны замыкать пространство.

Открытые простые формы самостоятельно не могут замыкать пространство. В кристаллах они должны сочетаться с одной или несколькими другими простыми формами.

Положение исходного полюса грани по отношению к элементам симметрии, которые его повторяют, определяет число граней в простой форме и в случае закрытых простых форм — их геометрию и геометрию образуемого тела многогранника. На основе этих характеристик выделяются различные типы простых форм.

Основные типы *закрытых* простых форм показаны на рис. 3.34 и 3.35.

1. Простые формы кубической сингонии (рис. 3.34) являются закрытыми, поскольку присущая ей высокая степень симметрии приводит к повторению любой исходной плоскости с достаточной частотой, что и обеспечивает замыкание пространства.

2. Бипирамида (рис. 3.35) — простая форма, которая, развиваясь самостоятельно, имеет 8 или 16 граней в тетрагональной системе, 8 в ромбической и 6, 12 или 24 в гексагональной и тригональной системах. Бипирамида представляет собой двуглавую форму с вершинами, расположенными вдоль оси ζ , причем верхняя и нижняя ее части являются зеркальным отражением одна другой.

3. Тетраэдр имеет форму двускатной крыши и состоит из четырех граней. Встречается в кристаллах тетрагональной и ромбической систем. В тетрагональной системе существует связанная с ним форма, у которой на каждой из четырех граней имеется по две плоскости с тупым углом между ними¹.

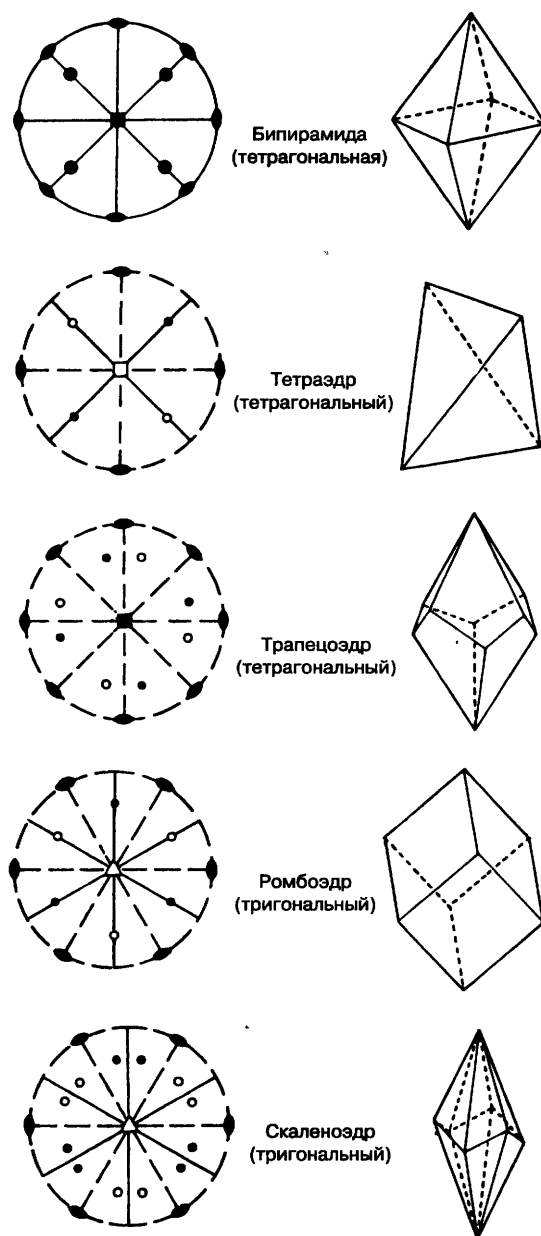


Рис. 3.35 Закрытые простые формы.

4. Трапецоэдр. В этом случае форма состоит из трех верхних и трех нижних плоскостей, образующих пирамиды, но не имеет горизонтальной плоскости симметрии. Эта простая форма встре-

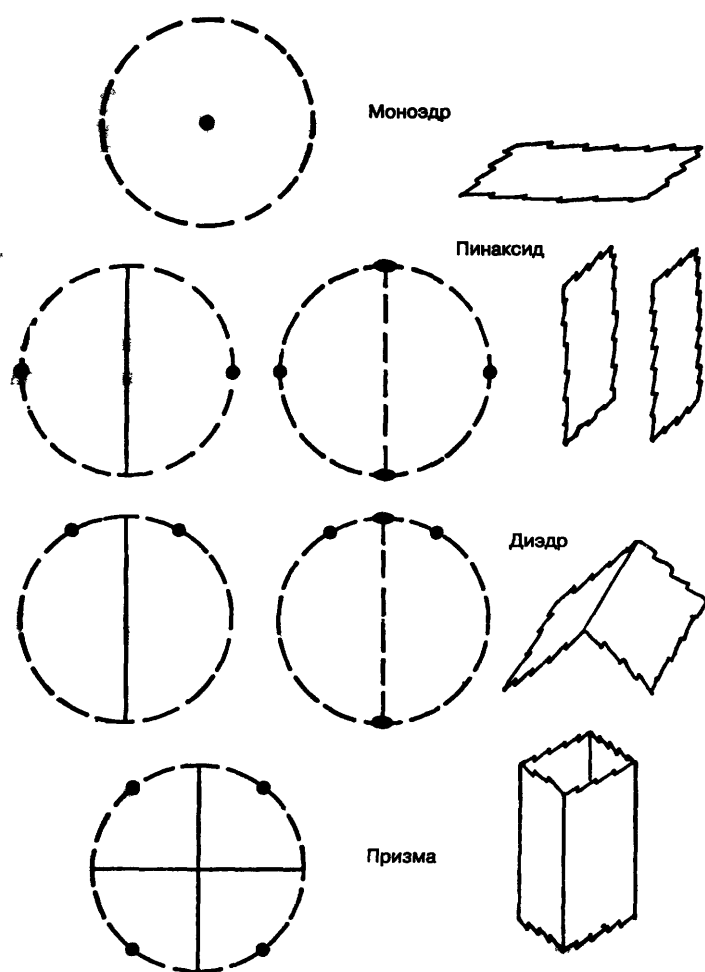


Рис. 3.36 Открытые простые формы.

чается в тетрагональной, гексагональной и тригональной системах в классах, у которых отсутствуют плоскости симметрии, но наблюдается полная осевая симметрия.

5. Ромбоэдр состоит из трех верхних пирамидальных граней и трех нижних, которые не находятся в зеркальном отображении относительно горизонтальной плоскости, так как нижние грани повернуты на 60° относительно верхних. Эта форма встречается в кристаллах тригональной системы.

6. Скаленоэдр похож на ромбоэдр за тем исключением, что каждая отдельная плоскость ромбоэдра в этом случае представлена двумя, имеющими между собой тупой угол. Скаленоэдр обра-

зует в общем 12 граней и, подобно ромбоэдру, принадлежит к тригональной системе.

Рассмотрим теперь *открытые* простые формы (рис. 3.36).

1. Моноэдр представлен единственной гранью, не повторяющейся каким-либо элементом симметрии. Эта простая форма характерна для *гемиморфных* классов, у которых отсутствует центр симметрии, но имеются граничные плоскости на противоположных концах кристалла.

2. Пинаксид сложен парой параллельных граней, образующихся в результате воздействия элементов симметрии на исходную плоскость; является обычной простой формой для всех систем, за исключением кубической.

3. Диэдр сложен парой пересекающихся плоскостей, повторяющихся зеркальной плоскостью или осью симметрии.

4. Призма складывается несколькими плоскостями, образуя открытую с двух концов форму. Она может иметь 4 или 8 граней в тетрагональной системе, 4 в ромбической и моноклинной и 3, 6 или 12 в тригональной и гексагональной системах. Представляет собой одну из самых распространенных простых форм.

Итак, описание кристалла включает в себя определение следующих характеристик:

- класс симметрии;
- отношение осей;
- индексы присутствующих простых форм;
- соответствующее название для каждой простой формы из приведенного выше перечня.

3.7 32 класса симметрии кристаллов

На рис. 3.37 показано, как путем операции симметрии при последовательном добавлении новых элементов выводятся 32 возможных класса внешней симметрии кристаллов.

Эта процедура включает построение стереограммы и нанесение на нее полюса грани, находящегося в *общей* позиции (см. разд. 3.6.1). Затем на стереограмму накладываются элементы симметрии и записываются образуемые простые формы. При этом одни элементы симметрии порождают другие. По международной системе обозначений (Германа—Могена), указанных в правом нижнем углу каждой клетки на рис. 3.37, для определения какого-либо класса требуется только минимум элементов симметрии, хотя при этом предполагается наличие и других ее элементов. На рис. 3.37 помимо символов, написанных в низу каждой клетки, для каждого класса на стереограмме общей простой формы обозначен полный набор элементов симметрии. Оси симметрии обозначены простыми символами: двойные — овалами, тройные — треугольниками, четверные — квадратами и шестерные — шестиугольниками. Эти символы для поворотных осей закрашены черным цветом, а для инверсионных оставлены незакрашенными. Сплошными линиями на стереограммах нанесены плоскости симметрии; основной

круг и оси, не совпадающие с зеркальными плоскостями, обозначают пунктиром.

В международной системе обозначений поворотная ось показана цифрой, соответствующей степени повторения: 1, 2, 3, 4 или 6, а инверсионная ось — цифрой с черточкой над ней: 2 и т.д., плоскость симметрии (зеркальная) обозначается буквой *m*. На рис. 3.37 в заголовках колонок использованы следующие обозначения:

X	— одна поворотная ось
$\bar{X}$	— одна инверсионная ось
X/m	— поворотная ось с плоскостью симметрии, перпендикулярной к ней
Xm	— поворотная ось с плоскостью симметрии, не перпендикулярной к ней (обычно наличие вертикальной плоскости симметрии)
$\bar{X}m$	— инверсионная ось с плоскостью симметрии, не перпендикулярной к ней
$X2$	— поворотная ось с двойной осью симметрии, перпендикулярной к ней
$X/m\bar{m}$	— поворотная ось с одной плоскостью симметрии, перпендикулярной к ней, и с другой — не перпендикулярной.

При написании символа основная ось симметрии ставится первой. (На рис. 3.37 эта ось помещена под прямым углом к плоскости страницы, за исключением моноклиных классов 2, *m* и *2/m*, у которых она расположена слева направо, так что +z остается в центре.) Затем следует символ плоскости симметрии, перпендикулярной к этой оси, если такая плоскость присутствует, после чего указываются второстепенные оси.

Следует учитывать определенные дополнительные правила. В кубической системе к таковым относится то, что в символе первое место занимают оси и плоскости симметрии, связанные с осями *x*, *y* и *z*. Второе место отводится четырем тройным осям, которые всегда присутствуют в кубической точечной группе. Поэтому вторым символом у нее всегда является 3. Третье место в этой точечной группе принадлежит элементам симметрии, связанным с гранями диагональных направлений.

Определенные тонкости существуют также в порядке написания символов для классов *3m*, *42m* и *6m2*. Если бы мы написали *32m*, то следовало бы полагать, что зеркальная плоскость не перпендикулярна к оси симметрии, что неверно. Некоторые

	X	$\bar{X}$	X/m	Xm	$\bar{X}m$	$X2$	X/mm
ОДНООСНЫЕ Ось первого порядка $X=1$ ТРИКЛИННЫЕ			Внимание! Пунктирные линии используются для обозначения основного круга, осей симметрии и кристаллографических осей при отсутствии плоскости симметрии				
	1	$\bar{1}$					
ДВУОСНЫЕ $X=2$ МОНОКЛИННЫЕ РОМБИЧЕСКИЕ			$1/m = 2$	$1m = \bar{2}$	$\bar{1}m = 2/m$	$12 = 2$	$1/mm = 2m$
	2 (2)	m	$2/m$	$(2m)$	mm	222	$(2/mm)$ mmm
ТРЕХОСНЫЕ $X=3$ ТРИГОНАЛЬНЫЕ (ИЛИ РОМБОЭДРИЧЕСКИЕ)			$3/m = \bar{6}$	$3m$	$\bar{3}m$	32	$3mm = \bar{6}m$
ТРЕХОСНЫЕ- ДВУОСНЫЕ И ТРЕХОСНЫЕ- ЧЕТЫРЕХОСНЫЕ Всегда присутствуют четыре тройных оси $X=2$ или 4 КУБИЧЕСКИЕ		$\bar{2}3 = 2/m\bar{3}$	$(2/m\bar{3})$ $m\bar{3}$	$2m\bar{3} = 2/m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	(432) 43 $(4/m\bar{3}m)$ $m\bar{3}m$	
ЧЕТЫРЕХОСНЫЕ $X=4$ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЕ		$\bar{4}$	$4/m$	$4mm$	$\bar{4}2m$	42	$4/mmm$
ШЕСТИОСНЫЕ $X=6$ ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ		$\bar{6}$	$6/m$	$6mm$	$\bar{6}m2$	62	$6/mmm$

Рис. 3.37 32 класса симметрии кристаллов.

авторы применяют символ $32/m$, но международная система обозначений совершенно не использует оси симметрии, которые возникают автоматически в любом случае. Порядок расположения обозначений в двух других указанных символах подразумевает взаимоотношения горизонтальных элементов с выбранными кристаллографическими осями, что представляет интерес своей связью с внутренним пространственным расположением атомов.

3.8 Трансляционные элементы симметрии и пространственные группы

В разд. 3.3.2 отмечалось, что проявляемая кристаллом внешняя симметрия есть выражение симметрии пространственного расположения атомов в пределах элементарной ячейки. Как мы уже видели, тип решетки, какой бы она ни была — примитивной, объемно- или гранецентрированной, — не может быть определен с помощью внешней симметрии. Существуют такие элементы симметрии, как винтовые оси и плоскости скользящего отражения, которые включают в себя поворот или отражение с последующей трансляцией, но внешне проявляются только как оси поворота или плоскости зеркального отражения.

3.8.1 Винтовые оси

Действие *винтовой оси* заключается в повороте и последующей трансляции (переносе) параллельно направлению этой оси. Винтовая ось симметрии 2_1 поворачивает объект на 180° и затем смещает его на половину размера ячейки, повторяя параллельно самому себе. При повторении этой операции предмет возвращается обратно в исходное положение, а поскольку он подвергся смещению, то повторяется на расстоянии размера целой ячейки от начальной точки. Но, по определению, все элементарные ячейки идентичны, так что фактически этот процесс можно рассматривать как возвращение предмета в его исходное положение. Действие двойной оси симметрии и винтовой оси 2_1 показано на рис. 3.38.

Кроме того, существуют тройные, четверные и шестерные винтовые оси, которые также включают в себя поворот с последующей трансляци-

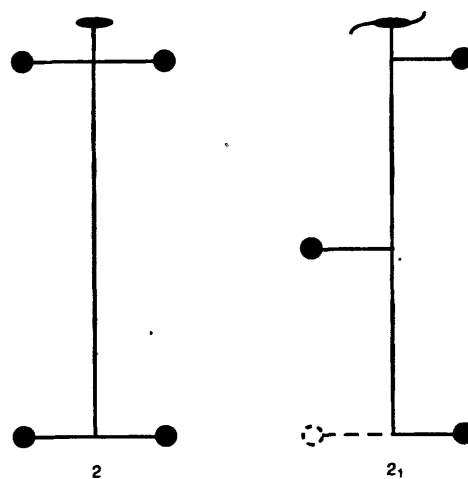


Рис. 3.38 Операции двойной оси симметрии и винтовой оси 2_1 .

ей. Однако у симметрии с большим числом поворотов возможно существование нескольких трансляций. Для винтовой оси расстояние, на котором предмет повторяется при смещении, обозначается подстрочным индексом t . Так, например, тройная винтовая ось 3_1 включает в себя поворот на 120° , за которым следует повторяющееся смещение на $1/3$ ячейки, а у тройной винтовой оси 3_2 имеется поворот на 120° и последующее смещение на $2/3$ ячейки. В обоих случаях после полного поворота на 360° предмет возвращается в свое исходное положение, но смещается на расстояние одной или двух элементарных ячеек (рис. 3.39). В действительности, винтовая ось 3_1 осуществляет поворот вправо, а винтовая ось 3_2 — влево (см. разд. 3.9). Действие четверной и шестерной винтовых осей аналогично описанному выше, и они также бывают правосторонними (4_1 , 6_1 и 6_2), левосторонними (4_3 , 6_4 и 6_5) или нейтральными (4_2 и 6_3) четверными и шестерными винтовыми осями. С точки зрения внешней морфологии эти винтовые оси проявляются как простые поворотные. Однако при исследовании внутренней симметрии рентгеновскими дифракционными методами (гл. 4) наличие винтовых осей устанавливается по систематическому отсутствию отражений от некоторых плоскостей.

Символы, используемые для обозначения винтовых осей, приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 Операторы симметрии в кристаллографии

Обозначения	Элемент симметрии	Символ	
1	Симметрия отсутствует		
$\bar{1}$	Центр симметрии	o	
m	Зеркальная плоскость		Перпендикулярна плоскости страницы
a, b или c	Плоскость скольжения		Параллельна плоскости страницы
		---	Смещение на 1/2 параллельно проекции
			Смещение на 1/2 перпендикулярно проекции
n	Плоскость скольжения	---	Смещение на 1/2 параллельно проекции и на 1/2 перпендикулярно плоскости скольжения
d	Плоскость скольжения	--- ←	Смещение на 1/4 параллельно проекции и на 1/4 перпендикулярно плоскости скольжения
2	Двойная ось симметрии		
		→	Параллельна плоскости страницы
2_1	Двойная винтовая ось		
3	Тройная ось симметрии		
3_1	Тройная винтовая ось		Правосторонняя
3_2	Тройная винтовая ось		Левосторонняя
$\bar{3}$	Тройная инверсионная ось		
4	Четверная ось симметрии		
4_1	Четверная винтовая ось		Правосторонняя
4_2	Четверная винтовая ось		Нейтральная
4_3	Четверная винтовая ось		Левосторонняя
$\bar{4}$	Четверная инверсионная ось		
6	Шестерная ось симметрии		
6_1	Шестерная винтовая ось		Правосторонняя
6_2	Шестерная винтовая ось		Правосторонняя
6_3	Шестерная винтовая ось		Нейтральная
6_4	Шестерная винтовая ось		Левосторонняя
6_5	Шестерная винтовая ось		Левосторонняя
$\bar{6}$	Шестерная инверсионная ось		

3.8.2 Плоскости скользящего отражения

Плоскость скользящего отражения является элементом симметрии, действие которого состоит в отражении предмета с последующим смещением его на половину размера элементарной ячейки. Этот процесс показан на рис. 3.40. Плоскости скользящего отражения обозначаются в соответствии с кристаллографическим направлением, которому параллелен смещающийся компо-

нент. Например, плоскость скользящего отражения a включает в себя отражение с последующим скольжением параллельно a , а плоскости скользящего отражения b осуществляют трансляцию параллельно b , в то время как плоскости скользящего отражения c — параллельно c . Имеются также плоскости скользящего отражения, которые осуществляют трансляции на половину повторяющегося расстояния параллельно двум осям. Такие диагональные плоскости обозначаются как плос-

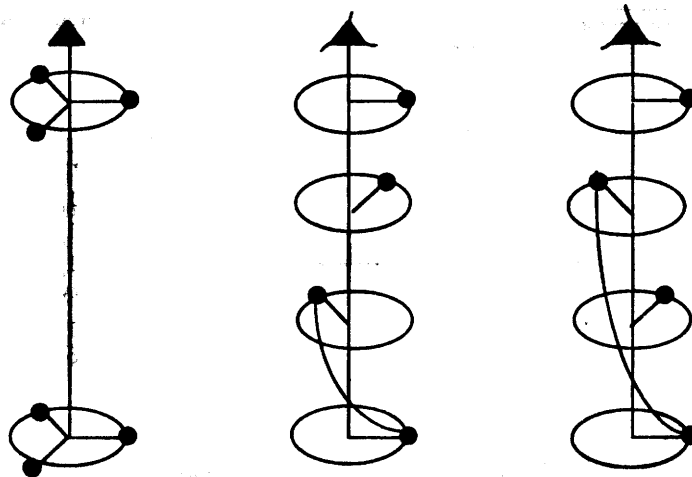


Рис. 3.39 Операции тройной оси симметрии и винтовых осей 3_1 и 3_2 .

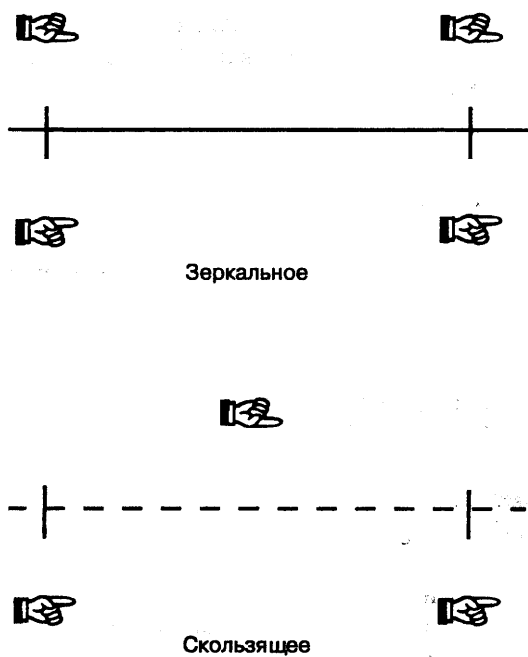


Рис. 3.40 Операции плоскостей зеркального и скользящего отражения.

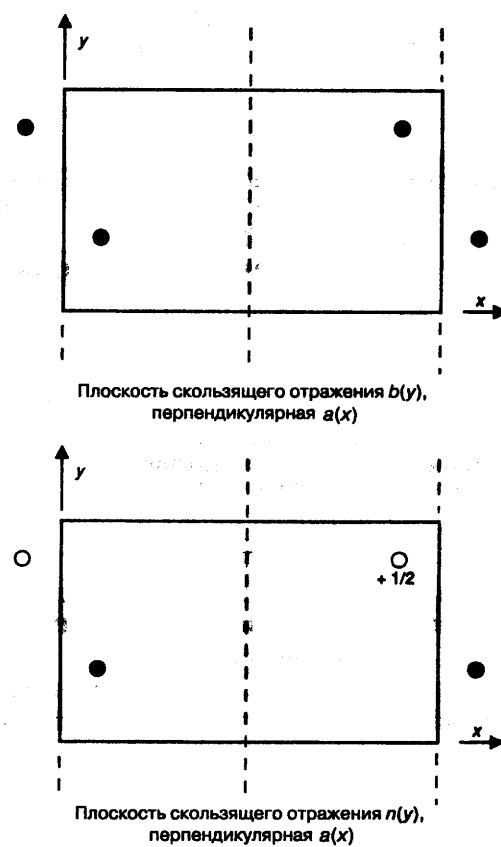


Рис. 3.41 Операции плоскостей скользящего отражения b и n , перпендикулярных a (см. табл. 3.4).

кости скользящего отражения p . Возможно существование плоскостей скользящего отражения η со смещением $a/2 + b/2$, $a/2 + c/2$ или $b/2 + c/2$ (рис. 3.41). Последняя группа плоскостей представлена алмазными плоскостями скользящего отражения d , которые подобны плоскостям p , но смещение у них составляет четверть повторяющегося расстояния ячейки в двух направлениях, например $a/4 + b/4$

3.8.3 Действие элементов симметрии

Мы уже видели, как можно графически изобразить элементы внешней симметрии с использованием стереографической проекции, на которую наносятся грани какой-либо простой формы. Морфологическую симметрию кристалла можно также легко установить путем его осмотра или измерения углов между гранями. В пределах кристаллической структуры группы атомов связаны друг с другом элементами симметрии, и при описании структуры кристаллов положения атомов указываются в дробных значениях координат по трем кристаллографическим осям. Например, если координаты атома заданы как $0,324$; $0,456$; $0,124$, то он расположен в точке $0,324a$, $0,456b$; $0,124c$. Мы можем записать эти координаты в общем виде, обозначив их x , y , z , где x — дробная координата вдоль a y — вдоль b и z — вдоль c . Элементы симметрии определяют положение всех остальных атомов, расположенных относительно исходных симметрически (кристаллографически) эквивалентно в элементарной ячейке.

На рис. 3.42 показано действие ряда элементов симметрии при основном положении x , y , z .

3.8.4 Пространственные группы

Мы видели, как внешнюю симметрию кристаллов можно описать одним из 32 классов симметрии, или точечных групп (разд. 3.7). При описании внутренней симметрии кристаллов выявляется 230 различных комбинаций элементов симметрии и типов решетки, т.е. имеется 230 пространственных групп. Пространственные группы были выведены в 90-х годах XIX в. совершенно независимо тремя учеными: Е. С. Федоровым (1853–1919) в Москве, А. Шенфлисом (1853–1928) в Геттингене и У. Барлоу (1845–1934) в Лондоне. Сле-

дует отметить также, что хотя пространственные группы симметрии являются фундаментальным понятием при описании кристаллических структур, они были выведены за 20 лет до открытия дифракции рентгеновских лучей.

В этой книге мы не будем подробно описывать пространственные группы симметрии. Однако ниже будут кратко рассмотрены система используемых обозначений и процедура описания кристаллических структур. 230 пространственных групп детально представлены в Международных таблицах по кристаллографии (*International Tables for Crystallography*).

Пространственные группы подразделяются на семь кристаллографических систем — сингоний и в пределах каждой сингоний — на точечные группы. В символе пространственной группы первым указывается тип решетки: P (примитивная), C (базоцентрированная), I (объемноцентрированная), F (гранеццентрированная — все грани центрированы) или R (ромбоэдрическая). Затем в символе обозначаются операторы для групп симметрии, которые указывают ее существенные элементы.

Операторы симметрии представлены следующими элементами:

- 1 (симметрия отсутствует)
- m (плоскость зеркального отражения)
- a , b , c , n и d (плоскости скользящего отражения)
- 2, 3, 4, и 6 (поворотные оси)
- 3, 4 и 6 (инверсионные оси)
- 1 (центр симметрии)
- 2₁
- 3₁, 3₂,
- 4₁, 4₂, 4₃, (винтовые оси)
- 6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅.

Порядок расположения символов при обозначении пространственных групп аналогичен системе, которая использовалась для обозначения точечных групп. Например, символом $C2/c$ обозначается пространственная группа с базоцентрированной решеткой и осью симметрии, перпендикулярной плоскости скользящего отражения c . Эта пространственная группа принадлежит к моноклинной точечной группе $2/m$ (плоскость скользящего отражения c эквивалентна зеркальной плоскости). Сама пространственная группа представлена двумя построенными в проекции диаграм-

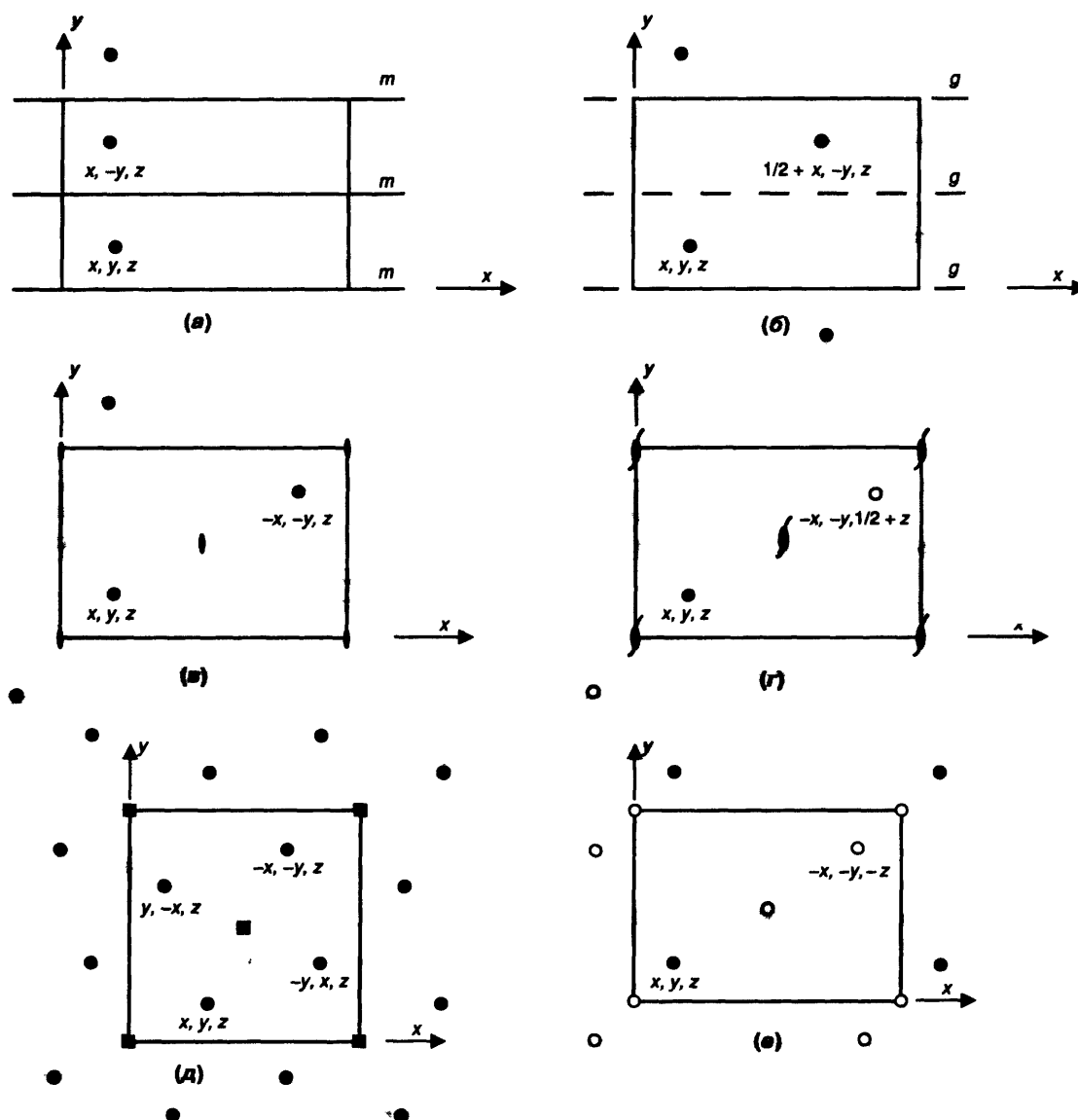


Рис. 3.42 Воздействие некоторых простых элементов симметрии на атом, находящийся в положении (x, y, z) (а) зеркальная плоскость перпендикулярна y , (б) плоскость скользящего отражения перпендикулярна y , (в) ось симметрии располагается по z , (г) винтовая ось 2_1 располагается по z , (д) четверная ось по z , (е) центр симметрии в начале координат

мами, на которых ось высшей симметрии выходит за пределы страницы. На рис. 3.43 представлена моноклинная пространственная группа $C2/c$. На проекции приведена плоскость xz , а y выходит за пределы страницы. На одной диаграмме (рис. 3.43, а) показаны положения операторов, а на другой (рис. 3.43, б) — воздействие элементов

симметрии на атом в общем положении с координатами (x, y, z) . Отметим, что у этой пространственной группы помимо оси симметрии и плоскости скользящего отражения с имеются дополнительные элементы симметрии (центры симметрии и винтовые оси 2_1), которые образуются за счет комбинированного воздействия определенных эле-

ментов. В Международных таблицах по кристаллографии перечисляются положения в элементарной ячейке, которые симметрично эквивалентны x, y, z . В ячейке пространственной группы $C2/c$ существуют два узла решетки, один из которых находится в начале координат O, O, O , а другой — в центре грани C ($1/2, 1/2, 0$). Для каждого узла решетки имеется четыре эквивалентных положения, и, следовательно, в ячейке наблюдается восемь эквивалентных положений: (1) x, y, z ; (2) $-x, y, -z + 1/2$; (3) $-x, -y, -z$; (4) $x, -y, z + 1/2$; (5) $x + 1/2, y + 1/2, z$; (6) $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (7) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$; (8) $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$. Положения узлов (1)–(4) связаны с положениями (5)–(8) через операцию гранецентрирования, т. е. за счет добавления к координатам $1/2, 1/2, 0$. Число эквивалентных положений у пространственных групп различается и связано со степенью симметрии и типом решетки.

Формальное описание структуры минерала включает следующие данные:

1. параметры элементарной ячейки;
2. символ пространственной группы;
3. химическую формулу;
4. Z — число атомов в элементарной ячейке, соответствующих химической формуле;
5. дробные атомные координаты каждого входящего в формулу атома.

Помимо этого также обычно приводятся факторы, описывающие тепловое движение атомов (температурный фактор), но здесь они не приводятся.

Теперь в качестве примера рассмотрим структуру диопсида: формула $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; элементарная ячейка $a = 0,971, b = 0,889, c = 0,524$ нм, $\beta = 105^\circ 50'$; пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$.

Атом	Параметры атомов		
	x	y	z
Ca	0	0,694	0,25
Mg	0	0,084	0,25
Si	0,211	0,407	0,236
O(1)	0,375	0,419	0,139
O(2)	0,142	0,253	0,318
O(3)	0,145	0,481	0,000

Используя перечень эквивалентных основных позиций для пространственной группы $C2/c$, мы можем рассчитать положения всех атомов в эле-

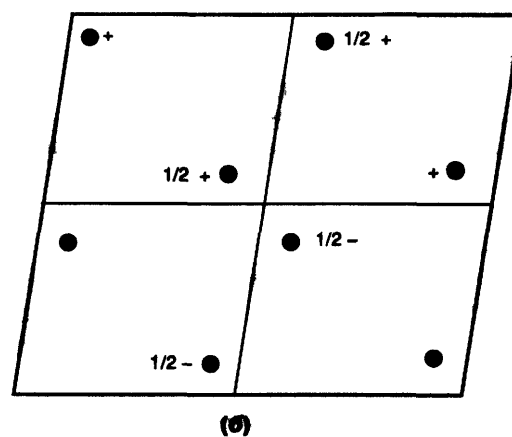
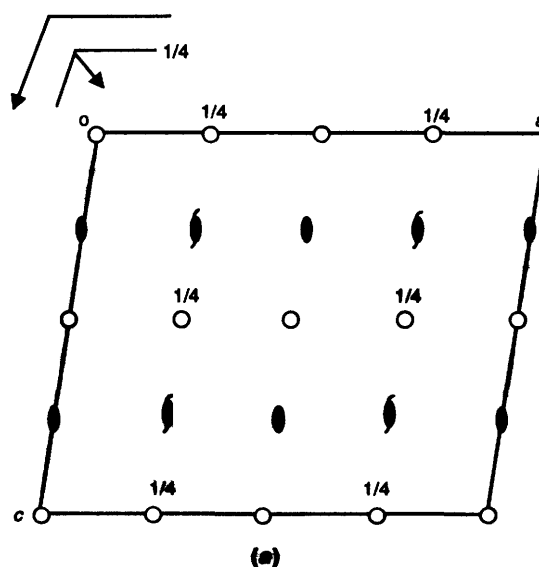


Рис. 3.43 Моноклинная пространственная группа $C2/c$. На проекции показана плоскость xz , ось y уходит за пределы страницы (а) Положения операторов симметрии. Отметим, что у плоскости скользящего отражения и некоторых центров симметрии $z = 1/4$. (б) Действие элементов симметрии на атом, который находится в основном положении с координатами (x, y, z)

ментарной ячейке; это показано в таблице 3.5. Теперь позиции катионов можно наложить на план элементарной ячейки, показывающий положения операторов симметрии (рис. 3.44). Отметим, что координаты атомов Ca и Mg одинаковы: $x = 0$ и $z = 1/4$. Следовательно, эти катионы находятся на осях симметрии, т. е. они занимают особые поло-

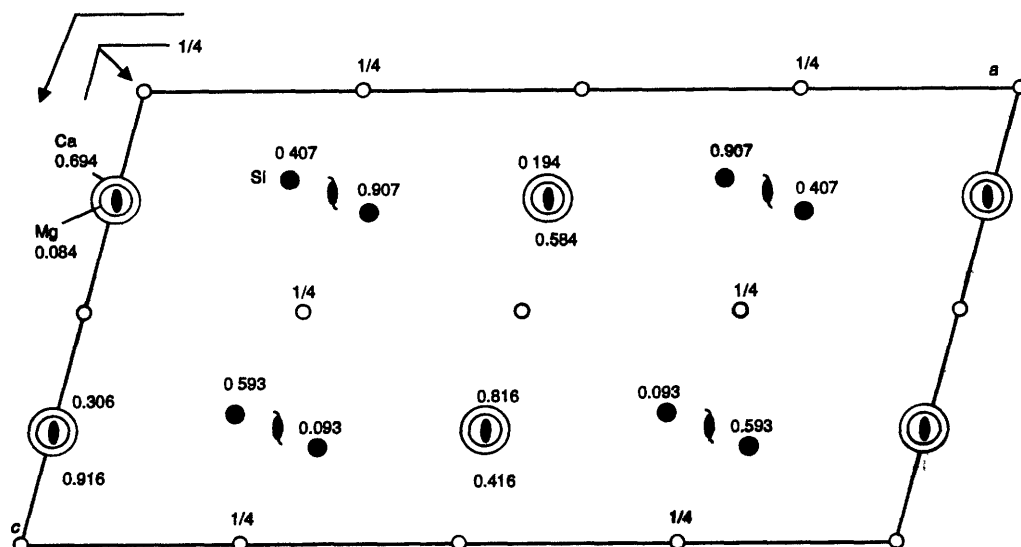


Рис. 3.44 Вид элементарной ячейки диопсида, где ось u уходит за пределы страницы. Показаны уровни расположения катионов и операторы симметрии. Положения атомов кислорода не указаны для упрощения схемы.

жения в элементарной ячейке. Во многих структурах по крайней мере некоторые из атомов оказываются в положениях, совпадающих с операторами симметрии. При этом число эквивалентных позиций, где могут существовать особые положения, всегда меньше, чем число эквивалентных общих позиций.

3.9 Дополнительные формы и энантиоморфизм

Некоторые стереограммы, приведенные на рис. 3.37, свидетельствуют о том, что если для исходного полюса грани общей основной формы кристалла выбрать какое-либо иное положение, то оператор симметрии будет образовывать новые геометрические тела, хотя и сходные, но все же отличающиеся морфологически. При этом возможны два случая.

3.9.1 Дополнительные формы

В классе $m\bar{3}$ ($= 2/m\bar{3}$) исходный полюс может быть помещен или в точку A , или в точку B (рис. 3.45). На рисунке приведены две соответствующие стереограммы и геометрические тела, которые они представляют. Из стереограмм видно, что эти те-

Таблица 3.5 Атомы в элементарной ячейке диопсида
Параметры элементарной ячейки, $a = 0,971$, $b = 0,889$, $c = 0,524$ нм, $\beta = 105^\circ 50'$; пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$

	x_0	y_0	z_0	x_1	y_1	z_1
4 Ca	0,000	0,694	0,250	0,000	0,306	0,750
	0,500	0,194	0,250	0,500	0,806	0,750
4 Mg	0,000	0,084	0,250	0,000	0,916	0,750
	0,500	0,584	0,250	0,500	0,416	0,750
8 Si	0,211	0,407	0,236	0,789	0,407	0,264
	0,711	0,907	0,236	0,289	0,907	0,264
	0,789	0,593	0,764	0,211	0,593	0,736
	0,289	0,093	0,764	0,711	0,093	0,736
8 O (1)	0,375	0,419	0,139	0,625	0,419	0,361
	0,875	0,919	0,139	0,125	0,919	0,361
	0,625	0,581	0,861	0,375	0,581	0,639
	0,125	0,081	0,861	0,875	0,081	0,639
8 O (2)	0,142	0,253	0,318	0,858	0,253	0,182
	0,642	0,753	0,318	0,358	0,753	0,182
	0,858	0,747	0,682	0,142	0,747	0,818
	0,358	0,247	0,682	0,642	0,247	0,818
8 O (3)	0,145	0,481	0,000	0,855	0,481	0,500
	0,645	0,981	0,000	0,355	0,981	0,500
	0,855	0,519	0,000	0,145	0,519	0,500
	0,355	0,019	0,000	0,645	0,019	0,500

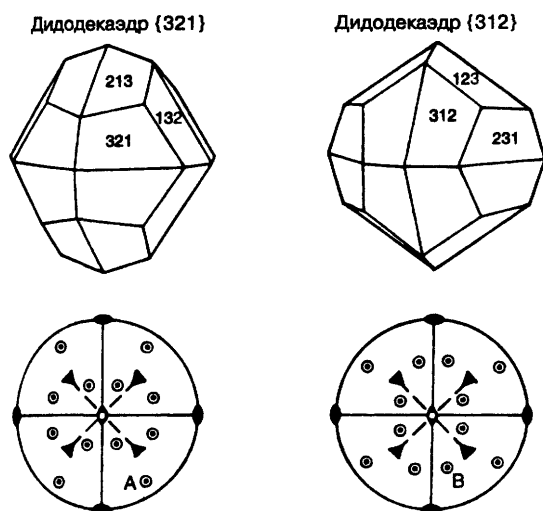


Рис. 3.45 Дополнительные формы

ла связаны посредством поворота на 90° . В совокупности они образуют все грани голоэдрического класса $m\bar{3}m$ и поэтому называются *дополнительными формами*. Между ними имеется некоторое различие, так как для любой заданной ориентации внутренней сетки атомов связь между гранями выбранной формы *A* и пространственным расположением ее атомов отлична от той, которая наблюдается в случае *B*.

Эти две выбранные формы часто определяют как «положительные» и «отрицательные», и в данном случае следует говорить о «положительном» и «отрицательном» дидодекаэдрах. Иногда вместо этих терминов говорят просто: «положительная» форма, подразумевая, что имеется исходный полюс грани в октанте стереограммы, где все индексы положительны. В других случаях выбор названий для простой формы менее очевиден (примером может опять-таки служить дидодекаэдр), и тогда, возможно, наиболее легким выходом является определение простой формы через ее индексы. Например, на рис. 3.45 левый дидодекаэдр обозначается $\{321\}$, а правый — $\{312\}$. Существует также вероятность путаницы «положительных» и «отрицательных» форм минералов с их соответствующими оптическими знаками (см. гл. 7). Именно поэтому словесные описания простых форм даются здесь в кавычках.

3.9.2 Энантиоморфизм

На рис. 3.46 показан другой вид взаимоотношений в 32-м классе кристаллов. У нас имеется выбор в размещении на стереограмме исходного полюса грани общей простой формы (наподобие $\{5161\}$), и на рисунке показаны два возможных варианта. Как видно, левая стереограмма не может быть переориентирована таким образом, чтобы она оказалась идентичной правой, и, конечно, то же самое относится и к геометрическим телам, помещенным над стереограммами. Обе выбранные формы соотносятся между собой таким же образом, как правая и левая перчатки: они не могут быть точно совмещены при наложении друг на друга. Такие формы называются *энантиоморфными*. Соответствующие им кристаллы обладают способностью вращать плоскости поляризации поляризованного света и различаются как левосторонние и правосторонние в зависимости от того, в какую сторону они вращают эту плоскость (с точки зрения наблюдателя, смотрящего через кристалл в направлении источника света). Для иллюстрации сказанного нами выбран низкотемпературный кварц (класс 32) — один из наиболее интересных случаев энантиоморфизма. В низкотемпературном кварце развиты дополнительные формы (грани ромбоэдров g и z на рисунке), и потому семейство этой общей формы объединяет четыре члена: «положительные» и «отрицательные» правосторонние и «положительные» и «отрицательные» левосторонние. Спиральное соединение тетраэдров SiO_4 в структуре кварца, показанное на рис. 2.15, коррелируется с его оптическими свойствами.

Энантиоморфизм проявляется во многих органических соединениях и даже сохраняется при их переходе в раствор. Сохраняющаяся при этом в растворенном состоянии право- и левовращающая способность позволяет распознавать исходные соединения.

По своей природе Энантиоморфизм может проявляться лишь тогда, когда в структуре не имеется ни плоскости симметрии, ни какого-либо воздействия инверсии. Следовательно, он существует только в классах (или пространственных группах), у которых единственными элементами симметрии являются поворотные (и винтовые) оси. К таким не обладающим центрами симметрии классам относятся:

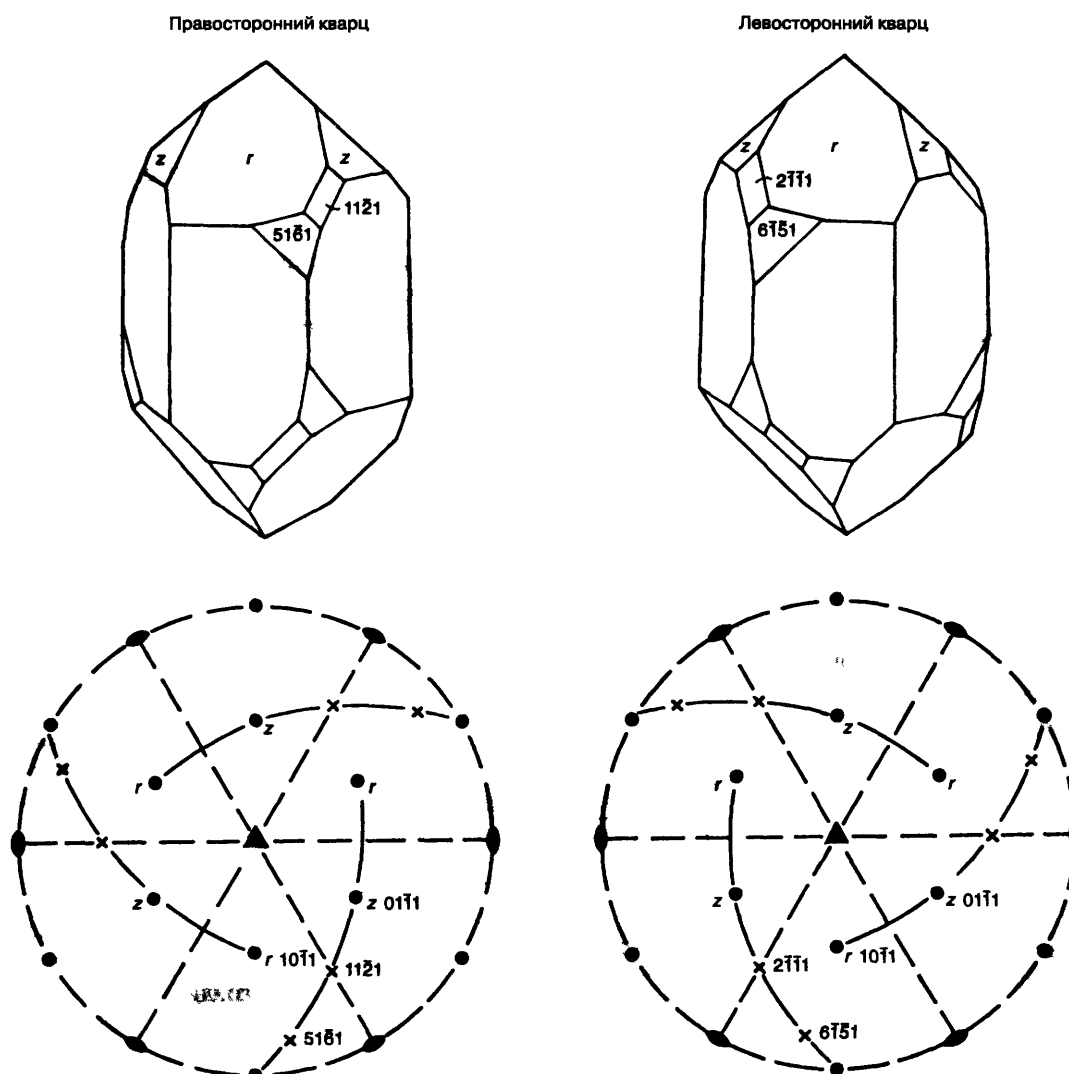


Рис. 3.46 Кварц как пример энантиоморфизма в минералах.

- | | |
|--------|----------------|
| 1 | триклинный |
| | моноклинный |
| 2,2,2 | ромбический |
| 3,3,2 | тригональный' |
| 23,4,3 | кубический |
| 4,4,2 | тетрагональный |
| 6,6,2 | гексагональный |

Отнесение какого-либо минерала к имеющему или не имеющему центр симметрии может оказаться непростой задачей. Свидетельства о присутствии или отсутствии центра симметрии ино-

гда можно получить, основываясь на данных морфологии кристаллов и их способности вращать плоскость поляризации света.

3.9.3 Фигуры травления, пьезо- и пьезоэлектричество

Истинная симметрия иногда может проявляться в виде природных знаков на гранях кристаллов. Это часто встречается у пирита (класс $m\bar{3}$), кубические кристаллы которого несут штриховку на гранях, образовавшихся в процессе развития плоско

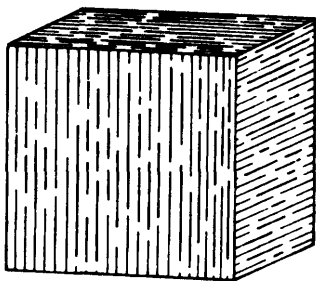


Рис 3.47 Куб пирита со штриховкой на гранях

стей, отличных от $\{100\}$. Направление штриховки позволяет объединить в три пары противоположные грани куба. Это свидетельствует о том, что основные оси обладают двойной, а не четверной симметрией (рис. 3.47).

В других случаях группы граней, которые представляются принадлежащими к высшей симметрии, могут быть разбиты на два или большее число отдельных видов по форме и ориентации ямок травления, называемых *фигурами травления*. Последние можно получить в результате воздействия на грани соответствующих растворителей—минеральных кислот, едких щелочей или фтористоводородной кислоты. Скорость растворения кристалла часто различается вдоль различных направлений, что связано с внутренним пространственным расположением атомов. Ориентация образующихся угловатых ямок может дать ключ к пониманию симметрии или служить средством для распознавания право- и левосторонних форм. Примеры подобных отличий даются при описании отдельных минералов.

Пьезоэлектричество и пирозлектричество представляют собой взаимосвязанные явления, возникающие в тех случаях, когда давление или тепловое воздействие, соответственно, приводят к появлению электрических зарядов на поверхности кристаллов. Эти свойства подробнее рассматриваются в гл. 6. Здесь важно отметить, что они проявляются только в тех кристаллах, которые не имеют центра симметрии. О простом способе проверки пьезоэлектричества говорится в разд. 6.4.2. Обладающие таким свойством кристаллы могут принадлежать только к нецентросимметричным классам.

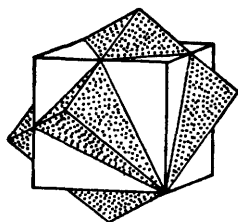
3.10 Двойникование

Благодаря симметрии кристаллической структуры появляется возможность роста *сдвойникованных кристаллов*. Сдвойникованный кристалл морфологически представляет собой единое тело, состоящее из двух (или большего числа) индивидуальных, причем один из них может находиться в обратной структурной ориентации относительно другого. В таких кристаллах обращенную ориентацию имеет ряд плоскостей решетки, причем прочность сцепления между ними не ослаблена. Двойниковый рост может происходить тогда, когда группы атомов расположены таким образом, что с одинаковым успехом образуют фрагменты решетки по любую сторону от плоскости, на которой происходила смена ориентации. Если при поступлении атомов к растущему кристаллу создается возможность подобной смены направления кристаллизации, то последующие слои атомов присоединяются в иной ориентации, в результате чего и будет формироваться сдвойникованный кристалл (двойник).

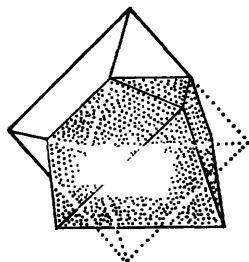
Сразу же должно быть очевидно, что переориентация решетки осуществляется не через плоскость симметрии, так как при образовании двойников создаются условия для возникновения симметрии отражения через плоскость срастания. Если же такая симметрия уже существовала, то никаких изменений в ориентации не должно наблюдаться. Подчеркнем, что операция симметрии эквивалентна вращению решетки вокруг оси, перпендикулярной плоскости срастания двойников и, следовательно, никакой двойной оси или другой поворотной оси четной степени, которая также перпендикулярна к этой плоскости, присутствовать не может. Однако не исключена возможность существования тройной оси, перпендикулярной указанной плоскости.

Во внешней форме кристалла двойникование часто обнаруживается по присутствию входящего угла между гранями (рис. 3.48), который обычно не встречается в простых кристаллах.

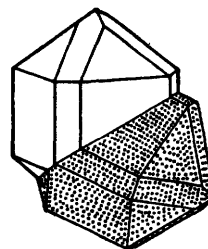
Взаимоотношения между частями двойника можно описать либо как отражение через плоскость, которая, за редким исключением, является возможной гранью кристалла и имеет рациональные индексы, либо как поворот на 180° вокруг оси, которая обычно (но не всегда) на-



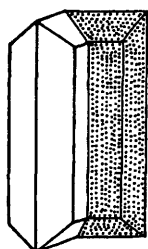
Флюорит: кубический;
двойник прорастания;
двойниковая ось $\perp 111$



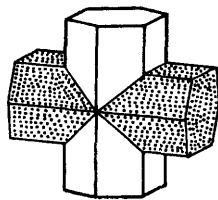
Шпинель: кубическая;
двойник срастания;
двойниковая ось $\perp 111$;
показан контур исходного
несдвоенного октаэдра



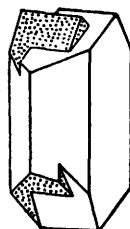
Касситерит: тетрагональный;
коленчатый двойник срастания;
плоскость двойниковаия 011



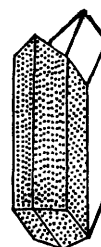
Арагонит:
ромбический;
двойник срастания;
плоскость
двойниковаия $\bar{1}10$



Ставролит: ромбический;
двойник прорастания;
плоскость
двойниковаия 032



Ортоклаз: моноклинный;
двойник прорастания
по карлсбадскому закону;
двойниковая плоскость 010 ;
ось двойниковаия z



Гипс: моноклинный;
двойник
«ласточкин хвост»;
плоскость двойниковаия
(срастания) 100

Рис. 3.48 Примеры сдвойникованных кристаллов.

ходится в простом взаимоотношении с кристаллографическими осями. Плоскость и ось с указанными характеристиками называются *двойниковой плоскостью* и *двойниковой осью* соответственно (или плоскостью и осью двойниковаия). В centrosymmetric кристаллах существуют как двойниковые плоскости, так и двойниковые оси, перпендикулярные к ним. Образовавшиеся при этом двойники называются *зеркальными* двойниками или двойниками *вращения*. При стереографических построениях удобнее рассматривать двойники с точки зрения вращения. Соотношения между составными частями двойников описываются *законом двойниковаия*.

Плоскость, соединяющая две части двойника, называется *плоскостью двойникового срастания* (двойниковым швом). Обычно она совпадает с двойниковой плоскостью. Двойники, соединенные по четко выраженной плоскости, относятся к *двой-*

никам срастания. Однако в некоторых случаях тщательное исследование (возможное при изучении шлифов под микроскопом) показывает, что в одних случаях участки структуры с противоположной ориентацией перемежаются между собой в двух частях кристалла, а в других случаях две части кристалла, по-видимому, прорастают друг друга, образуя *двойники прорастания* (рис. 3.48) Их относительную ориентацию по-прежнему можно описывать с помощью двойниковой оси или двойниковой плоскости, однако плоскость срастания «растворяется» в множестве парных плоскостей решетки, пронизывающих весь объем кристалла.

Связь между двойниковой осью и плоскостью срастания в двойниках срастания создает основу для дальнейшей классификации.

Нормальные двойники имеют двойниковую ось, перпендикулярную плоскости срастания, которая является двойниковой плоскостью.

Параллельные двойники содержат двойниковую ось, которая может иметь направление вдоль ребра кристалла (ось зоны) и лежать в плоскости срастания.

Сложные двойники имеют двойниковую ось, лежащую в плоскости срастания и перпендикулярную к возможному ребру кристалла.

Примеры выделенных типов двойников даны в разделе, посвященном описанию важной группы минералов — полевых шпатов (см. гл. 11).

3.10.1 Многократное двойникование

Процесс двойникования может повторяться в пределах одного кристалла, и при этом возможен один из двух результатов. Если двойниковые оси параллельны в последовательных элементах сдвойнированного кристалла или лежат в плоскости срастания, то образуются параллельные слои (пластинки) кристаллического вещества с обратной ориентацией, которые в совокупности составляют *полисинтетические двойники*.

Когда в последовательно расположенных индивидах двойниковые оси не параллельны, части двойника образуют различные многоугольные формы. Если параметры кристаллической решетки близки к тем, которые встречаются у классов с более высокой симметрией, то повторяющееся двойникование может привести к проявлению у сдвойнированного кристалла внешне более высокой симметрии. Такое *миметическое двойникование* (от англ. mimetic — «подражательный». — *Ред.*) прекрасно видно на примере арагонита (CaCO_3), показанного на рис. 3.49. В данном случае в ромбическом минерале угол $110^\circ \wedge 110^\circ$ составляет $63^\circ 48'$, что придает тройнику арагонита псевдогексагональную симметрию.

Для иллюстрации основных положений проведенного рассмотрения на рис. 3.48 показано несколько хорошо известных двойников, образцы которых легко доступны для изучения. Другие примеры даются при описании конкретных минералов.

3.10.2 Причины двойникования

В зависимости от генезиса различают два основных типа двойникования: двойникование роста и

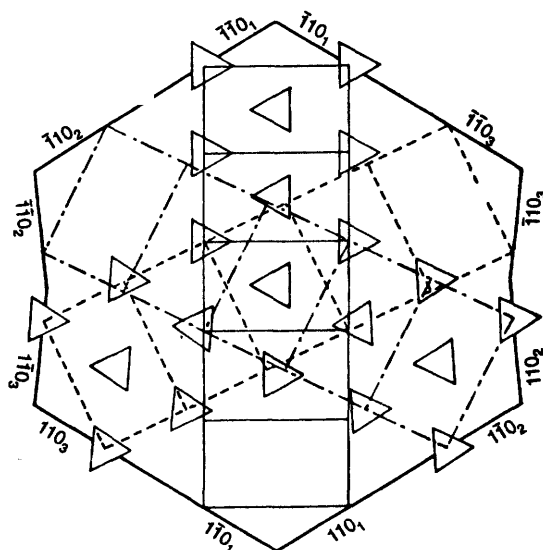


Рис. 3.49 Тройник арагонита: миметическое двойникование.

вторичное, подразделяемое на трансформационное и деформационное двойникования.

Двойникование роста

При описании двойникования мы основывались на представлении о вращении одной части двойника относительно другой, но в большинстве случаев такой подход использовался только для того, чтобы объяснить взаимоотношения между этими частями. Двойникование роста обычно возникает с момента зарождения кристалла, и физического вращения в действительности не происходит.

Причины двойникования в процессе роста кристаллов не вполне ясны. Кристаллы одних минералов почти всегда сдвойникованы, в то время как у других двойникование наблюдается лишь изредка или вообще отсутствует.

Разумеется, прежде всего развитию двойникования должна способствовать симметрия. Так, в гексагональной сингонии двойники встречаются довольно редко, хотя они вполне обычны в тригональной системе. В первой из них существует большое количество поворотных осей четной степени, которые, по-видимому, являются причиной такого различия. Условия для двойникования благоприятны, когда при пространственном

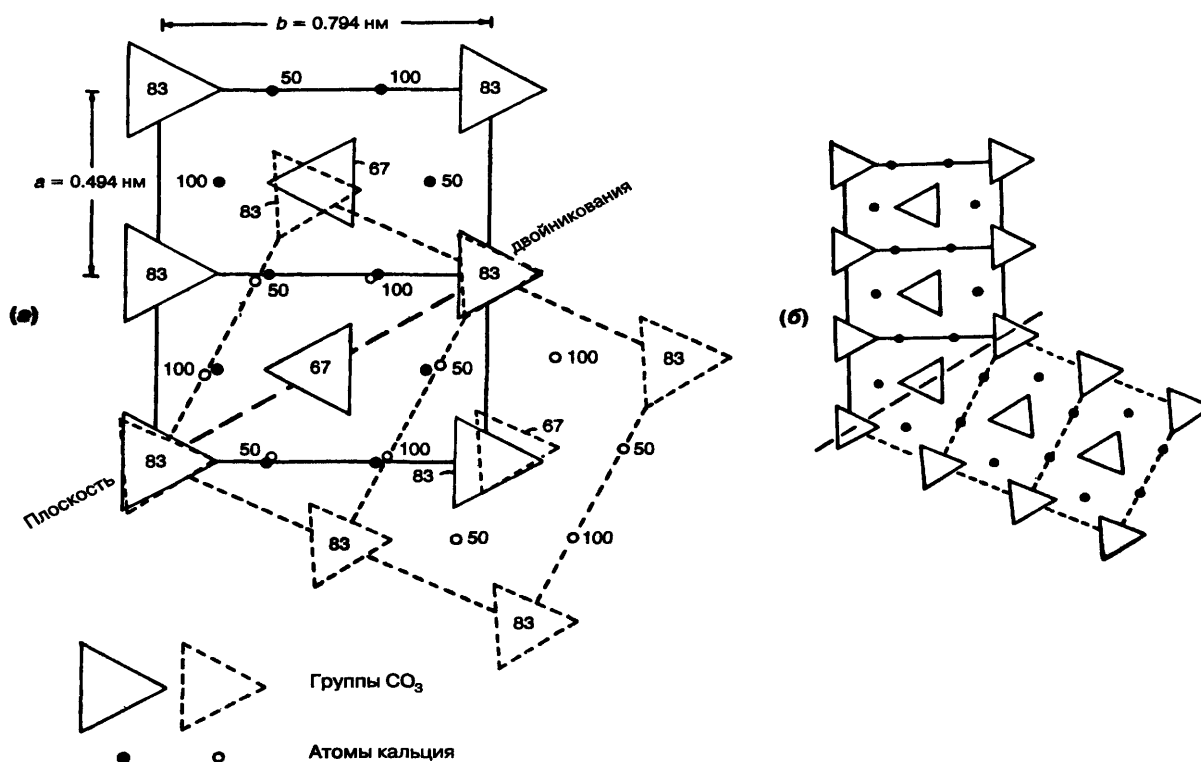


Рис. 3.50 Связь двойникования со структурой в арагоните.

расположении атомов в кристаллической решетке имеются плоскости или оси, по отношению к которым атомы располагаются почти симметрично. Такая ситуация наблюдается, например, у арагонита. Для иллюстрации степени несоответствия в ориентации отдельных частей двойников на рис. 3.50 показаны элементарные ячейки арагонита, наложенные на плоскость 110. Видно, что несоответствие очень невелико вдоль плоскости срастания, но становится отчетливо заметным в следующем ряду групп CO_3 по любую сторону от этой плоскости (рис. 3.50, а). На рис. 3.50(б) убраны лишние детали и можно без помех проследить любое несоответствие, следуя вдоль рядов треугольников.

Классическая теория двойникового роста подчеркивает важность минимизации внутренней энергии кристаллической решетки. Отдельный совершенный кристалл с упорядоченным пространственным расположением координационных полиэдров рассматривается как система с самым низ-

ким уровнем энергии. Двойникование, нарушая стройность такой системы, увеличивает энергию решетки. Но если ближайшие из соседних атомов по обе стороны плоскости срастания близки по своим характеристикам, то пространственное расположение анионов вокруг отдельного катиона нарушается незначительно. Тогда обратно ориентированные группы атомов, находящиеся на расстоянии от этой плоскости, большем чем длина связи, существенно не воздействуют на общую энергию решетки, и может проявиться двойникование. Независимо от этого возникновение двойников приписывается множеству нарушений на ранней стадии роста кристалла, когда, как считается, его энергетическое поле, стремящееся сохранить атомы в соответствующей ориентации, является слабым. Если происходит быстрый рост кристалла из пересыщенного раствора, то возникающие при этом нарушения роста могут зафиксироваться в форме двойника.

Тем не менее возникновение двойников в процессе роста не ограничивается, как можно было бы предполагать, ранней стадией образования кристаллических зародышей. Например, при полисинтетическом двойниковании плагиоклазов новые пластинки с обратной ориентацией продолжают эпизодически развиваться на протяжении всего времени роста кристалла. Аналогичным образом в нарастаниях плагиоклаза на относительно крупных кристаллах-зародышах в осадочных породах двойникование проявляется независимо от его наличия в ядре. Поэтому условия, которые поддерживают возникновение обратных форм, и реакция решетки на них не полностью управляются слабыми энергетическими полями решетки, существующими на раннем этапе роста кристалла. Скажем больше — идея о том, что рост кристалла изначально направлен на минимизацию энергии решетки, мало что дает для объяснения того, почему некоторые кристаллы почти постоянно сдвойникованы.

По-видимому, существуют ситуации, когда вероятность образования большого числа обратно ориентированных форм зависит от объема атомной решетки (который должен быть близок к объему решетки с обратной ориентацией в двойнике), и тогда обратные формы могут возникать на любой стадии. Сохранение такой решетки в виде двойника зависит, вероятно, от скорости роста кристалла и поступления ионов к обеим ее частям. Многочисленные наблюдения указывают на важное значение условий роста для возникновения двойников. Имеются достаточно серьезные указания на то, что в некоторых минералах при определенных условиях двойникование происходит неизбежно. Например, плагиоклазы в изверженных породах почти всегда сдвойникованы, тогда как в породах низкой ступени метаморфизма они часто не образуют двойников. Статистические исследования дают основания полагать, что в плагиоклазах изверженных и метаморфических пород частота проявления различных законов двойникования также различна. Определенную роль помимо этого играет состав. Так, например, в обогащенном кальцием плагиоклазе из габбро толщина пластинок одной ориентации часто значительно больше, чем пластинок с противоположной ориентацией, в то время как в обогащенном натрием плагиоклазе эти два ви-

да пластинок более близки по размерам. Следует помнить, что рост кристаллов представляет собой неравновесный процесс, часто протекающий однонаправленно в соответствии с непрерывными изменениями окружающей среды при остывании расплавов или испарении растворов. Это обстоятельство подразумевает, что условия роста и в особенности концентрация примесей, вероятно, изменяются ступенчато на протяжении небольших временных интервалов. Такие изменения могут благоприятствовать развитию плоскостных дислокаций. Более того, неправильный рост, по-видимому, будет продолжаться до тех пор, пока условия осаждения не сменятся условиями растворения.

В данной области предстоит еще многое сделать, и результаты новых исследований, по-видимому, дадут нам полезную информацию об условиях, существовавших в процессе роста кристалла.

Трансформационное двойникование

Двойникование может происходить в тех случаях, когда кристалл переходит из одной полиморфной модификации в другую в результате сдвиговых преобразований. Это двойникование позволяет ослабить напряжения, вызванные небольшими смещениями атомов при изменении симметрии. Примером может служить триклинный анортоклаз, который переходит в моноклинную форму при температурах до 700°C (температура перехода варьирует в зависимости от состава). Когда анортоклаз находится в триклинной модификации, в шлифах отчетливо видны решетчатые двойники (рисунок клетчатой ткани), образованные по двум законам — альбитовому и периклиновому, которые описаны в гл. 11. Под микроскопом можно видеть, как эти специфические рисунки исчезают при нагревании и вновь появляются при охлаждении, когда кристалл проходит через точку температурной инверсии. Размер двойниковых индивидов варьирует от субмикроскопического (определяется рентгеновскими методами) до тонких и грубых пластинок, видимых под микроскопом. Такие вариации зависят преимущественно от скорости охлаждения, которая определяет время, необходимое для того, чтобы структура кристалла пришла в соответствие с изменяющимися

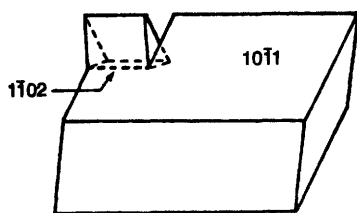


Рис. 3.51 Спайный выкол калцита, двойникованный под действием давления.

условиями. Этот временной отрезок называется *временем нормализации*.

Трансформационные двойники часто наблюдаются у низкотемпературного кварца и называются *дофинейскими двойниками*. Этот тип двойникования возникает в результате перехода высокотемпературного кварца в низкотемпературный, о чем говорилось в разд. 2.3.1. Происходящие при этом структурные изменения в кварце показаны на рис. 2.15. Двойниковая ось представлена кристаллографической тройной осью ζ , и обе части двойника (либо левосторонние, либо правосторонние) взаимно прорастают друг друга весьма закономерным образом. Благодаря шестерной симметрии, проявляющейся по этой оси, двойники в высокотемпературном кварце (класс 62) исчезают, если эта полиморфная модификация образуется при 575°C .

Трансформационные двойники в лейците показаны на рис. 11.79.

Деформационное двойникование

Если спайный выкол калцита размером в несколько миллиметров положить на стол и надавить тупым ножом на его длинное ребро (как показано на рис. 3.51), то небольшой участок кристалла может приобрести обратный наклон по отношению к этому ребру, что приведет к двойникованию по плоскости 1102 .

Двойникование такого рода, наведенное механическим воздействием, тесно связано с эффектом *скольжения* в кристаллах. Эти два процесса, взятые вместе, ответственны за возникновение пластического течения в кристаллических веществах, а потому чрезвычайно важны для геологии, металлургии и техники вообще.

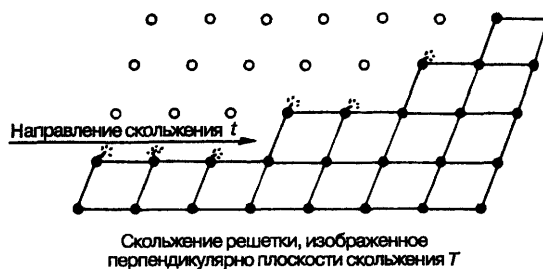


Рис. 3.52 Скольжение решеток

Скольжение заключается в перемещении одной части кристалла относительно другой. Оно происходит по плоскостям решетки с низкими значениями индексов, и движение направлено в сторону рядов атомов с небольшими межплоскостными расстояниями. Плоскость T и направление t скольжения являются неотъемлемыми характеристиками решетки и не зависят от направления приложенной нагрузки. Степень деформации обусловлена тем, насколько благоприятно возможная плоскость скольжения ориентирована по отношению к направлению прилагаемой нагрузки. Величина сдвига вдоль каждой плоскости скольжения должна равняться сумме всех повторяющихся отрезков решетки вдоль t и может различаться в соседних плоскостях скольжения (рис. 3.52).

При деформационном двойниковании напряженная зона кристалла принимает двойниковую ориентацию, при которой движения по каждой плоскости в деформируемую часть кристалла, параллельную плоскости срастания, идентичны. При этом величина сдвига в направлении скольжения обычно составляет только часть повторяющегося отрезка решетки. Общее расстояние, пройденное при сдвиге какой-либо плоской сеткой, пропорционально ее расстоянию от двойниковой плоскости (рис. 3.53), образующейся при *однородной деформации*. Если взять плоскость, расположенную под прямым углом к плоскости скольжения и сохраняющую направление движения, и нарисовать на ней круг, то в результате двойникования он превратится в эллипс. В тех местах, где этот эллипс пересекает первоначально нарисованный круг, существуют два направления η_1 и η_2 , по которым не происходит нарушений. Они соответствуют проекциям плоскостей, не подвергающихся деформациям. Первая ненарушенная

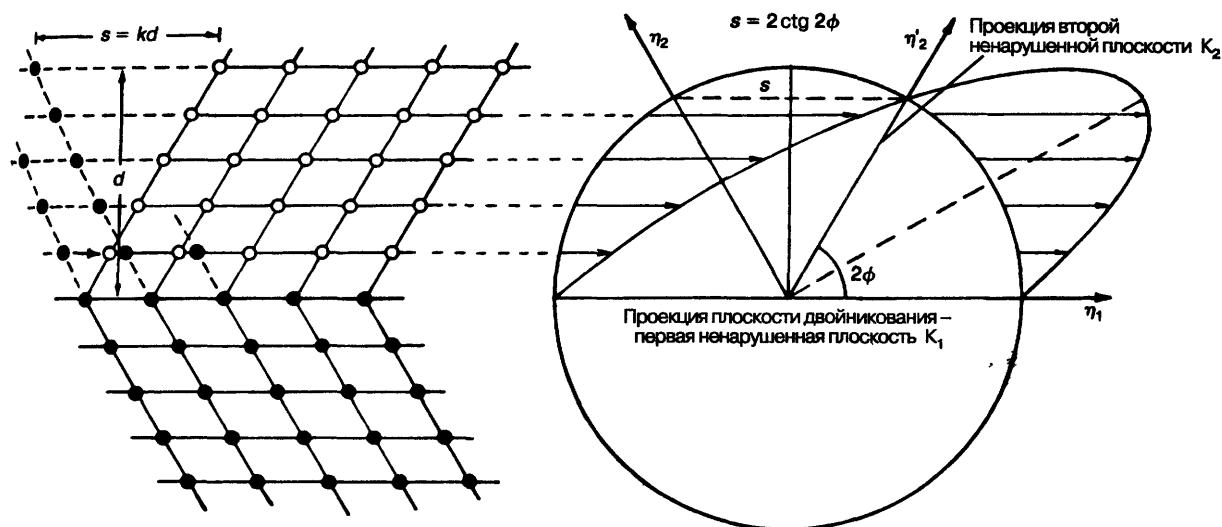


Рис. 3.53 Деформационное двойникование

плоскость K_1 является двойниковой плоскостью, а вторая ненарушенная плоскость K_2 находится по отношению к первой под углом, который определяет величину смещения, или скальвания. Из рис 3.53 видно, что если угол между двумя ненарушенными плоскостями обозначить через 2ϕ , то скальвание s будет определяться формулой

$$S = 2 \operatorname{ctg} 2\phi.$$

В общем случае любой сдвойникованный кристалл может быть охарактеризован путем определения K_1 и η_2 или K_2 и η_1 . Если плоскость K_1 является рациональной, то двойник можно описать как отражение через эту плоскость. Но если η_1 представляет собой рациональное направление, то двойник рассматривается как результат поворота на 180° относительно направления скальвания. Довольно часто все упомянутые характеристики являются рациональными. Зная параметры кристаллической решетки, мы можем рассчитать величину скальвания для кристалла данной толщины. И наоборот, если удастся выявить ненарушенные плоскости, например в случае деформированных металлов, возникают условия для установления величины перемещения в двойнике.

Смещение при скольжении рассматривается как резкий сдвиг по плоскости первичной дислокации, который осуществляется со скоростью порядка одной десятой скорости звука.

Существует также физическая теория, в значительной степени основанная на эксперименте. С ее помощью показано, каким образом перемещающиеся дислокации могут иметь компоненту, перпендикулярную начальной плоскости, и способны подниматься по спирали через последовательные решетки, что приводит к образованию однородного сдвига, характерного для деформационных двойников.

Как скольжение, так и деформационное двойникование приводят к поглощению энергии, которая обеспечивается внешней деформирующей силой. Дополнительная энергия необходима для перемещения атомов из положений с наиболее низким энергетическим запасом, которые они занимают в структуре совершенных кристаллов. По окончании скольжения атомы возвращаются на свои позиции с минимальной энергией, но внутренняя энергия системы при этом увеличивается в местах развития дефектов в кристалле. При двойниковании внутренняя энергия на двойниковой плоскости возрастает. Вероятность скольжения и деформационного двойникования зависит от энергетических характеристик атомных связей по отдельным направлениям в кристалле. Как говорилось выше, возможности проявления таких процессов наиболее благоприятны у кристаллов с металлической связью, придающей металлам ковкость. Однако деформационные двойники в металлах обра-

зуются при гораздо меньшем напряжении, чем это следует исходя из расчетов, основанных на поглощении энергии упругой деформации. Теория двойникования и распространения скольжения в результате перемещения первоначальных дислокаций предназначена в том числе и для объяснения этого явления

Литература для дальнейшего изучения

- 1 *Burger, M J* Elementary Crystallography Cambridge, MA, MIT Press, 1963

- 2 *Giacovazzo, C* Fundamentals of Crystallography Oxford, Oxford University Press, 1992
- 3 *Hammond, C* Introduction to Crystallography Royal Microscopical Society Handbook 19, Oxford, Oxford University Press, 1992
- 4 *McKie, D and McKie, C* Essentials of Crystallography Oxford, Blackwell Scientific, 1986

Дополнение редактора

- 1 *Егоров-Тисменко Ю К, Литвинская Г П, Загальская Ю Г* Кристаллография Изд-во МГУ, 1992 288с

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

4.1 Введение

В гл. 2 мы говорили о химических свойствах минералов, задаваясь вопросом, почему минерал имеет четко определенную химическую формулу и какие причины приводят к вариациям его химического состава. В гл. 3 были рассмотрены законы кристаллографии, используемые при описании структур. В этой главе мы познакомимся с методами, применяемыми минералогами и кристаллографами для изучения кристаллической структуры минералов, т. е. пространственного расположения в элементарной ячейке атомов, входящих в структурную формулу. Главные из этих методов основаны на дифракции рентгеновских лучей и других видов излучения, которая вызывается плоскостями атомов, входящих в структуру минерала. Детально определить строение кристаллической структуры минерала по экспериментально полученной дифракционной картине достаточно трудно, но эту картину можно использовать для целей идентификации. Соответствующие эксперименты относительно несложны. Важное место в изучении структуры занимает определение ее симметрии, для чего используется дифракционная картина, а не морфология кристалла. Поскольку методы рентгеновской дифракции применяются наиболее широко, мы начнем знакомство с ними с рассмотрения природы рентгеновских лучей, а затем перейдем к ознакомлению с дифракцией нейтронов и электронов. В последнем случае с помощью применения магнитных линз в просвечивающем электронном микроскопе оказывается возможным получать прямое изображение структуры.

В 1912 г. Фридрих, Книппинг и фон Лауэ установили, что, проходя через кристалл, рентгенов-

ские лучи рассеиваются, и с этого момента начался мощный прогресс в науке XX в. Почти сразу же У. Л. Брэгг показал, что рассеянные лучи можно рассматривать как результат отражения от плоскостей атомов, входящих в кристаллическую структуру. Он также продемонстрировал, каким образом по дифракционной картине можно определить пространственное расположение атомов на этих плоскостях и, следовательно, в кристаллической структуре. За последние 80 лет были детально изучены структуры почти всех минералов, а также большого числа неорганических, органических и биологически важных соединений. За эти исследования, выполненные на уровне открытий, в 1914 г. Лауэ была присуждена Нобелевская премия по физике, а У. Л. Брэгг и его отец У. Г. Брэгг получили такую же награду в 1915 г. Не менее 14 Нобелевских премий было присуждено за открытия, сделанные с использованием рентгеновского структурного анализа кристаллов и тесно связанных с ним методов (рассматриваемых ниже), что свидетельствует о их большом значении для современной науки.

С минералогической точки зрения основным результатом работ по дифракции рентгеновских лучей явилось установление того факта, что структура минералов имеет более фундаментальное значение, чем его химический состав. На смену идеи о молекулах, смешанных в определенных массовых соотношениях, как основы классификации минералов, пришли представления о конкретной структуре с заданным набором атомов соответствующего размера и заряда, занимающих в ней определенные позиции (узлы). Факторы, управляющие такой расстановкой атомов, описывались в гл. 2.

4.2 Свойства рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с длинами волн от 0,002 до ~ 10 нм, или от 0,02 до 100 А (о волновой природе электромагнитного излучения подробнее см. в гл. 7). Рентгеновское излучение с более короткими длинами волн называется жестким. Такие лучи обладают наибольшей проникающей способностью, и поскольку они могут проходить через ткани, не причиняя им вреда, то используются в медицине. Более длинноволновое излучение легче поглощается биологической тканью и поэтому может вызывать серьезные ожоги. Для дифракционных исследований минералов обычно используются длины волн между 0,07 и 0,23 нм.

Рентгеновские лучи возникают под действием потока ионизирующего излучения, представленного пучком электронов или других рентгеновских лучей, бомбардирующих атомы в веществе. Этим веществом может быть просто чистый металл, как в рентгеновских трубках, используемых для дифракционных исследований или в медицинских радиографах. При электронно-зондовом микроанализе (см. гл. 5) рентгеновские лучи возбуждаются атомами в анализируемых объектах — кристалле или стекле.

4.2.1 Рентгеновский спектр

Когда электроны бомбардируют атомы металлической мишени, находящейся в рентгеновской трубке, часть их энергии рассеивается в виде тепла, а часть тратится на образование рентгеновских лучей. Последние содержат непрерывную область длин волн, называемую *тормозным* излучением (по-немецки — *bremsstrahlung* от *Bremse* — тормоз и *Strahlung* — излучение). Область длин волн зависит от энергии, затраченной на их возбуждение. Если вся энергия электрона превращается в один квант рентгеновской энергии, то длина волны λ возникающих лучей определяется из формулы

$$eV = hc/\lambda,$$

где e — заряд электрона, V — напряжение, h — постоянная Планка и c — скорость света. Подставляя числовые значения для e , h и c и выражая напряжение в киловольтах (кВ), имеем

$$\lambda \text{ (нм)} = 1,24/V(\text{кВ}).$$

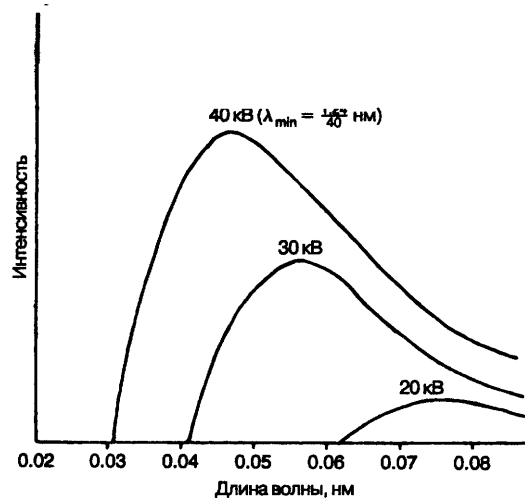


Рис. 4.1 Влияние потенциала возбуждения на минимальное значение длины волны.

Эта формула определяет минимальную длину волны рентгеновских лучей, источником которых может служить электронный пучок при данном ускоряющем потенциале (в киловольтах).

Большинство электронов может быть заторможено в результате нескольких столкновений, каждое из которых забирает часть их энергии и образует рентгеновские лучи с большей длиной волны, чем минимальное значение, определяемое приведенной выше формулой. Следовательно, в результате бомбардировки образуется непрерывный спектр рентгеновских лучей с резким спадом на уровне самой короткой длины волны, возможной для приложенного напряжения (рис. 4.1). По аналогии со светом непрерывный спектр рентгеновских лучей называется *белым излучением*.

4.2.2 Характеристические рентгеновские спектры химических элементов

Рентгеновские лучи образуются также в тех случаях, когда электрон внутренней оболочки атома выбивается ударом ионизирующего пучка электронов или других рентгеновских лучей. Вакансия на внутренней оболочке вынуждает электроны в атоме перестраиваться, и при этом в процессе заполнения вакансий происходит перемещение электронов с внешней оболочки на внутреннюю. Поскольку орбитальные уровни внутренней элек-

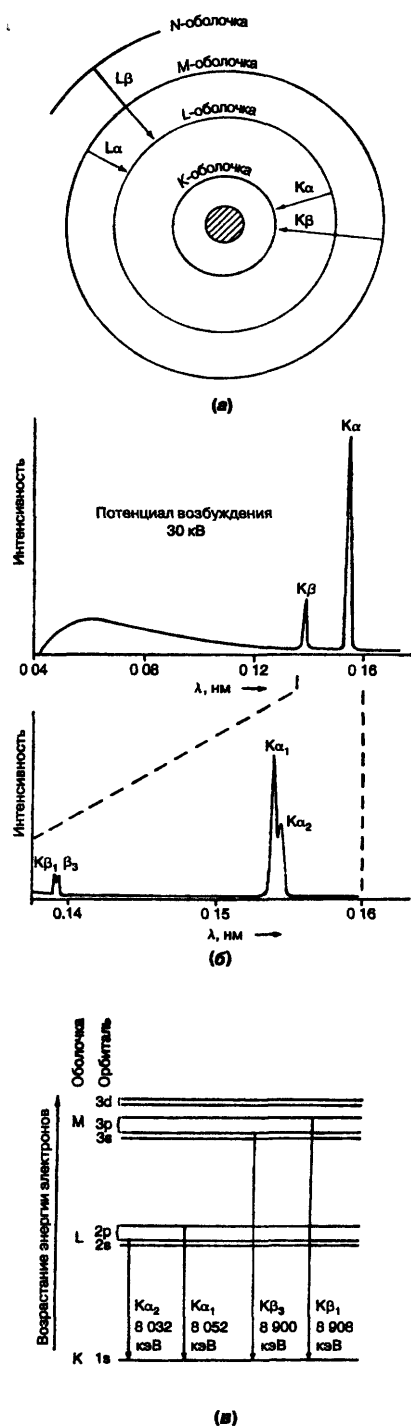


Рис 4.2 (а) Схема перехода электрона с внешней оболочки на внутреннюю (б) Рентгеновский спектр меди, (в) Диаграмма уровней энергии для электронных переходов в меди

тронной оболочки обладают более низкими энергиями, чем внешние, замещение вакансий электронами должно приводить к выделению избыточной энергии. Это обуславливает эмиссию кванта рентгеновского излучения. Примеры возможных переходов электронов с внешней оболочки на внутреннюю показаны на рис. 4.2.

Возбужденное таким образом рентгеновское излучение имеет длины волн, соответствующие изменению энергии, которое происходит при конкретном переходе. Поскольку эти изменения энергии различны у разных химических элементов, то наблюдаемые спектральные линии с соответствующими длинами волн называются характеристическими линиями элемента. Они проявляются в виде пиков интенсивности излучения, которые возникают в непрерывном спектре рентгеновских лучей (рис. 4.2, б).

Если электронные вакансии находятся на К-оболочке, то электрон может перейти в них из оболочек L, M или N. В действительности, вследствие различных квантовых правил отбора переходящий электрон может поступить с одной из пяти возможных орбиталей: L_3 , L_2 , M_2 , M_3 , N_2 . Переход электрона с орбитали L_3 на орбиталь K является наиболее вероятным, и соответствующая ему линия в спектре рентгеновского излучения обозначается $K\alpha_1$. Другие электроны могут поступать с орбитали L_2 , и их рентгеновская линия обозначается $K\alpha_2$. Длины волн и энергии рассматриваемых лучей несколько различны, так как немного различаются энергии орбиталей L_3 и L_2 (рис. 4.2, в). Переход электронов с оболочки M или N на оболочку K осуществляется гораздо реже, и в характеристическом рентгеновском спектре ему соответствуют линии $K\beta$.

Подобно числу электронов в атоме, количество возможных характеристических линий возрастает с увеличением атомного номера Z . По мере увеличения Z энергия К-линий растет, а длина волны уменьшается. Кроме того, при увеличении Z L- и M-спектры становятся более значимыми. В табл. 4.1 приведены энергии и длины волн некоторых характеристических линий ряда элементов.

4.2.3 монохроматическое излучение

При использовании рентгеновских лучей в дифракционных экспериментах особенно важно,

Таблица 4 . 1Значения длин волн λ (в Н М) и энергий E (в кэВ) характеристических рентгеновских линий и

е

к

	$K\alpha_1$		$K\beta$		$L\alpha$		$M\alpha$	
	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
Na	1,191	1,041	1,157	1,071				
Mg	0,989	1,254	0,952	1,302				
Al	0,834	1,487	0,796	1,557				
Si	0,712	1,740	0,675	1,836				
P	0,616	2,014	0,579	2,139				
S	0,537	2,308	0,503	2,464				
Cl	0,473	2,622	0,440	2,815				
K	0,374	3,314	0,345	3,590				
Ca	0,336	3,692	0,309	4,012	3,633	0,341		
Ti	0,275	4,511	0,251	4,931	2,742	0,4452		
V	0,250	4,952	0,228	5,427	2,425	0,511		
Cr	0,229	5,415	0,208	5,947	2,164	0,573		
Mn	0,210	5,899	0,191	6,490	1,945	0,637		
Fe	0,194	6,404	0,175	7,058	1,759	0,705		
Co	0,179	6,930	0,162	7,649	1,597	0,776		
Ni	0,166	7,478	0,150	8,265	1,456	0,852		
Ca	0,154	8,048	0,139	8,905	1,334	0,930		
Zn	0,144	8,639	0,129	9,572	1,225	1,012		
Sr	0,087	14,165	0,078	15,836	0,686	1,807		
Zr	0,079	15,775	0,070	17,668	0,607	2,042		
Ag	0,056	22,162	0,050	24,942	0,415	2,984		
Ba	0,038	32,194	0,034	36,378	0,278	4,466		
Au	0,018	68,804	0,016	77,984	0,128	9,713	0,584	2,123
Pb	0,017	74,969	0,015	84,936	0,118	10,55	0,529	2,346
Bi	0,016	77,108	0,014	87,343	0,114	10,84	0,512	2,423

чтобы имелся мощный пучок с вполне определенной длиной волны. При лабораторных исследованиях источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка (рис. 4.3), представляющая собой электровакуумный прибор. Электроны, испускаемые нагретой вольфрамовой нитью, служащей катодом, под действием разности потенциалов между катодом и анодом величиной от 20 до 100 кВ ударяются о служащую анодом металлическую мишень. Анод изготавливается из чистого металла, который позволяет получить и непрерывный, и характеристический рентгеновские спектры. Сформированный таким образом пучок рентгеновских лучей выходит из трубки через окна, сделанные из тонкой бериллиевой фольги (бериллий очень слабо поглощает рентгеновские лучи). Особый интерес представляет значительный пик $K\alpha$ у любого металла мишени. Если удастся устранить пики с другими длинами волн, этот пик может обеспечить *монохроматическое излу-*

чение. Обособление $K\alpha$ -лучей осуществляется следующим образом.

Рентгеновские лучи с разными длинами волн (и, следовательно, с различными энергиями) поглощаются конкретными металлами в неодинаковой степени. Процесс поглощения подчиняется тем же условиям, которые контролируют рентгеновскую эмиссию. Когда входящие рентгеновские лучи обладают энергией, достаточной для выбивания электронов внутренней оболочки из атомов поглощающего вещества, тогда при такого рода взаимодействиях в значительной степени поглощается их энергия вместе с более высокой энергией рентгеновских лучей, обладающих более короткими длинами волн. Это явление носит название *край поглощения* данного вещества. Рентгеновские лучи с длиной волны, большей чем этот порог, и имеющие недостаточную энергию для такого взаимодействия, проходят через вещество без существенного поглощения. Если тонкую фольгу

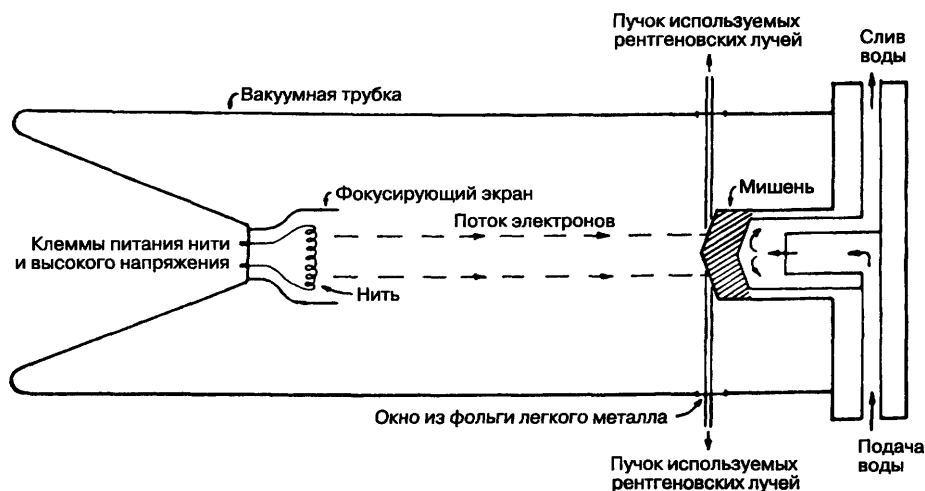


Рис. 4.3 Схема рентгеновской трубки.

из металла, имеющего край поглощения как раз в области коротких волн излучения $K\alpha$ мишени, поместить в пучок рентгеновских лучей, то она будет отфильтровывать нежелательные $K\beta$ -линии и более коротковолновую часть непрерывного спектра. Как показано на рис. 4.4, введение никелевой фольги на пути рентгеновских лучей, исходящих от медной мишени, дает пучок рентгеновских лучей, в котором резко преобладает длина волны $0,1542 \text{ нм}$. Эта длина волны соответствует смещению линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ для меди. Во многих экспериментах по дифракции рентгеновских лучей не возникает необходимости разделять линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, так как они имеют очень близкие длины волн. Однако в некоторых случаях, когда требуется высокое разрешение, вместо металлической фольги используется кристаллический монокроматор, который основан на дифракционных свойствах кристаллов и может быть приспособлен для пропускания длины волны $K\alpha_1$.

4.3 Дифракция рентгеновских лучей кристаллами

Длины волн рентгеновского излучения, используемого в кристаллографии, меньше, чем расстояние между узлами решетки, но приблизительно такой же величины, как расстояние между атомами в кристалле, т.е. сопоставимы с длиной их связи.

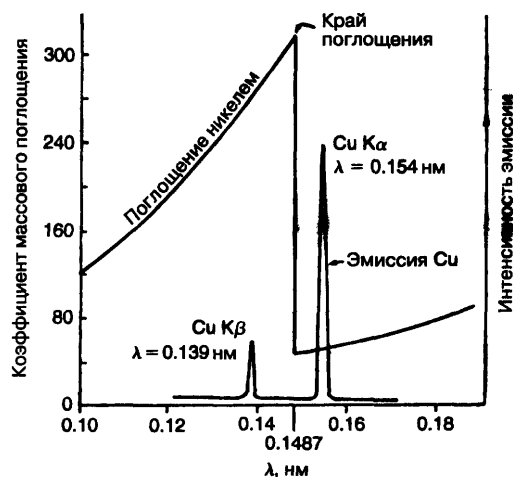


Рис. 4.4 Взаимоотношение между краем поглощения никеля и эмиссионным спектром меди.

Поэтому точно так же, как свет дифрагирует на решетке с очень близко расположенными линиями, так и рентгеновские лучи рассеиваются атомами, слагающими трехмерное пространство кристаллической решетки. При дифракции света каждое отверстие в решетке функционирует как новый источник лучей. Аналогичным образом каждое электронное облако в атомах кристалла рассеивает рентгеновские лучи и действует, как источник вторичных лучей с той же самой длиной волны. В 1912 г. У. Л. Брэгг показал, что в такой ситу-

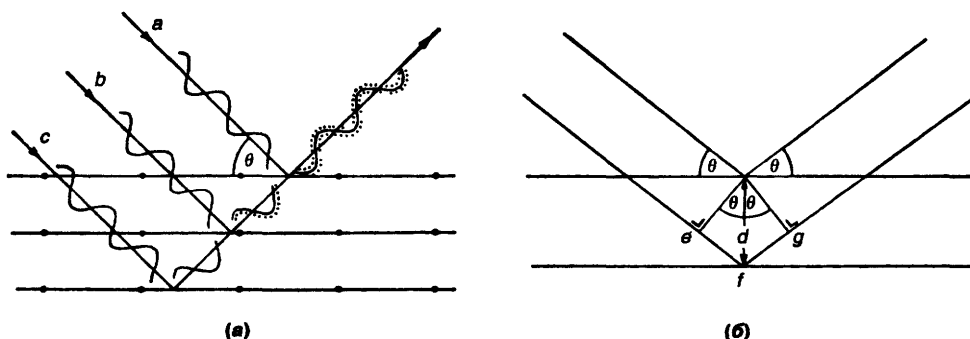


Рис. 4.5 Брэгговский угол отражения: (а) условие отражения, (б) разность хода лучей $= 2d \sin q$.

ации рентгеновские лучи ведут себя точно так же, как если бы они отражались от плоскостей, содержащих атомы, которые составляют кристаллическую структуру. Следовательно, все эти вопросы можно рассматривать с использованием более известных терминов, касающихся отражений от плоскостей, а в таком случае анализ существенно упрощается.

Представим себе систему атомных плоскостей (рис. 4.5) и пучок рентгеновских лучей, бомбардирующий их под углом q . Лучи не только пронизывают слои сеток, но и отражаются ими. На первой плоскости отражается луч o , на второй — луч z . Лучи, отраженные от всей серии плоскостей, приобретают одинаковое направление, и если они находятся в противофазе, то, интерферируя между собой, будут гасить друг друга. Только в том случае, когда разница в длине пути лучей, отраженных от последовательных плоскостей, составляет четное число длин волн, они будут способны усиливать друг друга и образуют устойчивый ряд отраженных лучей. На рис. 4.5,б можно видеть, что лучи, отраженные от последовательных плоскостей, будут иметь разность хода $ef + fg$. Затем можно записать: $ef = fg = d \sin q$, где d — расстояние по перпендикуляру между плоскостями. Итак, условие успешного отражения задается *уравнением Брэгга—Вульфа*

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — любое целое число, λ — длина волны рентгеновских лучей, d — расстояние между плоскостями и q — угол скольжения. (Отметим, что θ является углом, дополнительным до 90° к углу падения, используемому в оптике.)

Из уравнения Брэгга—Вульфа видно, что семейство плоскостей, расположенных на одном и том же определенном расстоянии друг от друга, может отражать рентгеновские лучи заданной длины волны только под одним углом, равным углу падения.

Уравнение Брэгга—Вульфа используется для нахождения межплоскостных расстояний в кристалле. Как мы видели, рентгеновские лучи известной длины волны можно получить с помощью подходящей мишени и соответствующего фильтра. Угловые позиции отраженных лучей по отношению к исходному направлению неотклоненного пучка фиксируются на фотопленке или электронным рентгеновским детектором. В рентгеновских камерах фотопленка помещается вокруг исследуемого кристалла или перед ним в зависимости от конкретного типа камеры. Пленка засвечивается в тех местах, где на нее попадает отраженный пучок (см. рис. 4.6, а также рис. 4.15 и 4.16). Угол между прямым или неотклоненным пучком и отраженным пучком составляет 2θ . В современной кристаллографии для записи угла $2q$ между падающим и отраженным пучками обычно применяются дифрактометры, в которых используются электронные детекторы. Зная λ и q , полученные при дифракционных исследованиях, можно рассчитать d .

4.4 Виды дифракционных исследований

Исследования в рентгеновской кристаллографии делятся на две группы: с монокристаллами или с

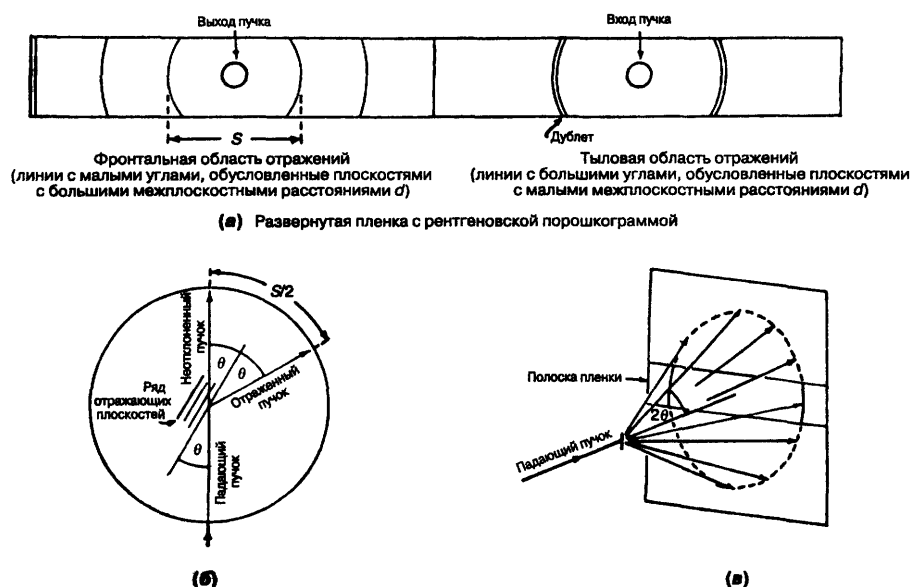


Рис. 4.6 Схема, иллюстрирующая образование линий порошковой дифрактограммы.

порошковыми образцами. Рентгеновская дифракция монокристаллов используется в основном для определения симметрии и пространственного расположения атомов в кристаллической структуре. Порошковая дифракция рентгеновских лучей применяется главным образом в повседневной практической работе для идентификации минералов, хотя из этих данных нередко можно извлечь информацию о размере и симметрии элементарных ячеек. В некоторых случаях, в особенности когда симметрия исследуемого объекта высока, по данным порошковой дифракции также оказывается возможным определять кристаллическую структуру.

4.4.1 Порошковая дифракция

Как мы видели, данное семейство плоскостей решетки может отражать пучок монохроматических рентгеновских лучей только в тех случаях, когда плоскости располагаются под соответствующим углом к падающему пучку. Существует множество семейств плоскостей с достаточной плотностью атомов для отражения рентгеновских лучей, пересекающих кристаллическую решетку. При исследованиях порошковым методом мы должны зафиксировать отражения от всех этих плоскостей.

Для этого минерал измельчается до очень тонкого порошка, что гарантирует присутствие в исследуемом образце некоторого количества зерен в любой мыслимой ориентации. Кроме того, чтобы обеспечить облучение рентгеновским пучком конкретного зерна во всех ориентациях, порошок образца обычно вращается во время облучения.

Многие современные минералогические лаборатории обеспечены компьютеризованными рентгеновскими дифрактометрами, с помощью которых для идентификационных целей постоянно записываются порошковые дифрактограммы минералов. В некоторых лабораториях для записи дифрактограмм также используются рентгеновские дифракционные камеры. Последние обладают тем преимуществом, что для них требуется меньшее количество порошка исследуемого образца. Дальнейшее описание порошкового метода мы начнем с рассмотрения камер, ибо с их помощью легче воспринимаются геометрические построения.

4.4.2 Порошковая камера

Простейшей порошковой камерой является камера Дебая—Шеррера. Она представляет собой полый цилиндр (рис. 4.7), на внутренней стенке которого помещается полоска фотопленки. Порошок

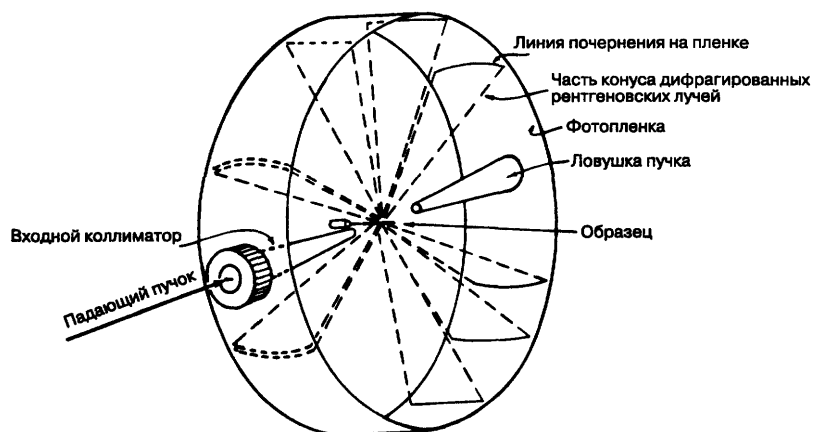


Рис. 4.7 Устройство порошковой камеры Дебая—Шеррера (цилиндрический металлический кожух не показан).

исследуемого образца, заключенный в тонкостенную стеклянную трубочку (или смесь порошка с клеем, нанесенная на тонкий стержень), устанавливается в центре камеры и вращается в пучке рентгеновских лучей. Пучок лучей поступает в камеру через металлический коллиматор, и неотклоненные лучи захватываются ловушкой. На облучение образца монохроматическим рентгеновским пучком затрачивается от получаса до нескольких часов.

На проявленной пленке видна серия кривых линий, расположенных по ее ширине так, как это показано на рис. 4.6, а. Для уяснения сущности этих линий рассмотрим случай, когда при облучении образца позади него находится плоская фотопластинка (или фотопленка) (рис. 4.6, в). Возьмем одно семейство атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием d , которое отражает лучи с длиной волны, соответствующей углу падения ϑ . В пучке, отраженном от кристалла при таком значении угла, хотя бы один из лучей будет отклоняться под углом 2ϑ по отношению к неотклоненному пучку (рис. 4.6, б). Поскольку измельченный в порошок образец содержит частицы кристалла, находящиеся во всевозможных ориентациях, рентгеновские лучи будут отражаться от разных семейств плоскостей во всех направлениях под характерным углом 2ϑ относительно исходного пучка, т. е. по направлениям, которые образуются коническими поверхностями с половиной угла при вершине 2ϑ и вершинами, располагающимися на

образце (рис. 4.6, в). Чтобы зафиксировать семейство плоскостей с данным межплоскостным расстоянием d , необходимо лишь сфотографировать часть проекции этого конуса отраженных лучей. В то же время на практике следует фиксировать все конусы, образованные системами плоскостей с различными межплоскостными расстояниями d . Поэтому фотопленка размещается вокруг образца на одном расстоянии от него. Кривизна линий на пленке объясняется тем, что они представляют собой части круговых сечений конусов, образуемых отраженными лучами. Замеряя расстояние S , разделяющее две части одного и того же конуса отражений, и зная радиус камеры R , можно определить величину θ по соотношению (рис. 4.8)

$$S/(4R) = \theta(\text{радиан}).$$

Взяв среднее значение $S/2$ для нескольких отражений около выходного отверстия неотклоненного пучка и около отверстия для входа пучка, можно сопоставить половину окружности пленки с ее стандартным значением и ввести поправку на некоторое сжатие пленки в процессе эксперимента.

Дублеты

На рис. 4.6, а видно, что линии на пленке вблизи входного отверстия пучка являются двойными. Появление этих дублетов обусловлено тем, что, как мы уже знаем, излучение $K\alpha$ сложено двумя длинами волн, образованными переходами $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ (см. рис. 4.2, в). Во фронтальной области от-

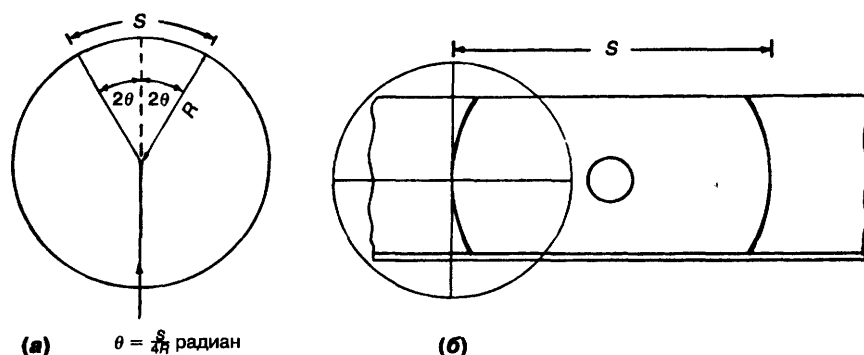


Рис. 4.8 Измерение угла θ

ражения эти две волны не разделяются при отражении и дают единую линию. Однако в тыловой зоне отражения угол θ возрастает, приближаясь к 90° . Синус этого угла не является линейной функцией, и если мы построим график зависимости d (межплоскостное расстояние, равное $\lambda/2 \sin \theta$) от θ , то увидим, что вблизи 90° небольшому изменению d будет соответствовать относительно большое изменение θ и, следовательно, 2θ , т.е. угла отражения (рис. 4.9). Небольшие изменения Δ в уравнении Брэгга—Вульфа, приводящие к незначительным изменениям d вблизи $\theta = 90^\circ$, вызывают большие изменения 2θ . А поскольку в падающем пучке имеется два значения λ , то для одного значения d появляются две порошковые линии.

Измерение θ

Измерение расстояний на пленке обычно проводится следующим образом. Пленка кладется на миллиметровку, и по ней от линии к линии перемещается движок с закрепленным на нем нониусом. При этом прибегают к помощи слабого (4х или менее) отсчетного микроскопа или лупы. Измерения проводятся посередине дуги, образующей порошковую линию (рис. 4.8), и на хороших резких линиях могут быть выполнены с ошибкой, не превышающей 0,05 мм. Угол θ определяется из расстояния между соответствующими дугами и радиуса камеры (см. выше), а для получения d в уравнение Брэгга—Вульфа подставляются $\sin \theta$ и l . Для каждой линии дублета используются значения l , соответствующие $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. По одиночным линиям следует использовать взвешенные средние из двух длин волн $(2\lambda K\alpha_1 + \lambda K\alpha_2)/3$.

Для грубых оценок можно также пользоваться прямыми отсчетами значения d по шкалам, каждая из которых строится для конкретного диаметра камеры и определенной длины волны излучения. При их использовании получению большой точности измерений препятствуют сжатие пленки

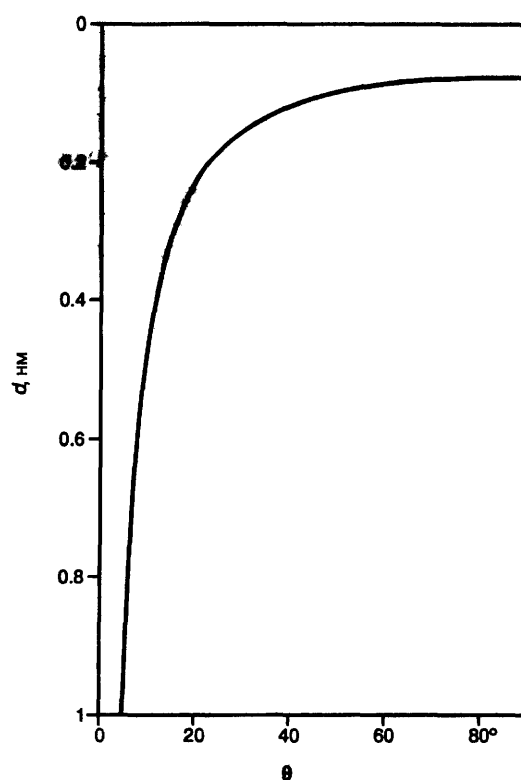


Рис. 4.9 Зависимость между брэгговским углом θ и d , рассчитанная при $l = 0,15406$ нм ($\text{Cu } K\alpha_1$).

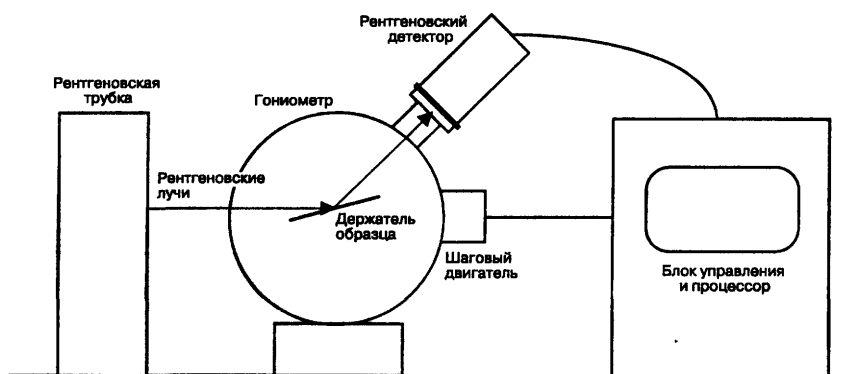


Рис. 4.10 Схема порошкового рентгеновского дифрактометра.

и резко меняющаяся цена делений шкалы. Относительные интенсивности линий можно оценивать визуально по шкале, в которой наиболее сильная линия принимается за 10 или 100 единиц.

4.4.3 Порошковый дифрактометр

Вместо фиксации дифракционных линий на фотопленке, как это происходит в порошковой камере, порошковый дифрактометр записывает их с помощью электронного детектора (рис. 4.10). Детектор монтируется на гониометре, который вращается в пределах угла 2θ небольшим мотором. Порошковый образец для дифрактометра обычно помещается в углубление на плоском держателе либо наносится на предметное стекло в виде небольшого пятна смеси, приготовленной путем добавления к порошку капли ацетона или другого быстро испаряющегося растворителя (при этом смесь тонким слоем распределяется по стеклу). Чтобы сохранялось соотношение между θ и 2θ , держатель образца вращается в пучке рентгеновских лучей со скоростью, вдвое меньшей, чем у детектора на гониометре. Доступная для геометрии дифрактометра область значений 2θ лежит в пределах от 2 до почти 180° и, следовательно, охватывает ту же область углов, что и простая порошковая камера. По мере того как детектор перемещается в пределах 2θ , рентгеновские лучи, отражающиеся различными рядами кристаллических плоскостей, обрабатываются электронным способом и записываются на диаграммную ленту или, что в последнее время применяется чаще, поступают прямо на компьютер. Таким образом линии на порош-

кограмме превращаются в пики на диаграмме регистратора или на экране компьютера (рис. 4.11). При современном программном обеспечении компьютеры будут точно определять центры пиков и фиксировать углы 2θ , межплоскостные расстояния d и интенсивности пиков, а помимо этого будут производить запись дифракционной картины. При работе с графопостроителем также необходимо измерить углы 2θ пиков, оценив их интенсивности, и рассчитать межплоскостные расстояния d .

Преимущества порошковых дифрактометров, заключающиеся в скорости и простоте выполнения анализов, привели к тому, что в большинстве лабораторий при рутинной работе по идентификации минералов они заменили порошковые камеры.

4.4.4 Идентификация минералов методом порошковой дифракции

Непосредственная польза от порошковых дифрактограмм заключается в том, что они, подобно отпечаткам пальцев, помогают диагностировать минералы. Поскольку минерал определяется структурой и составом, можно утверждать, что никакие два разных минерала не могут иметь абсолютно идентичные порошковые дифрактограммы. Даже в случае изоморфных рядов химические замещения приводят к изменениям в размерах элементарной ячейки, которые можно измерить с помощью рентгеновской дифракции. Для облегчения расшифровки получаемых данных существует обширный и постоянно пополняемый каталог порошковых дифрактограмм кристаллических веществ. Он включает в себя не только минералы, но и

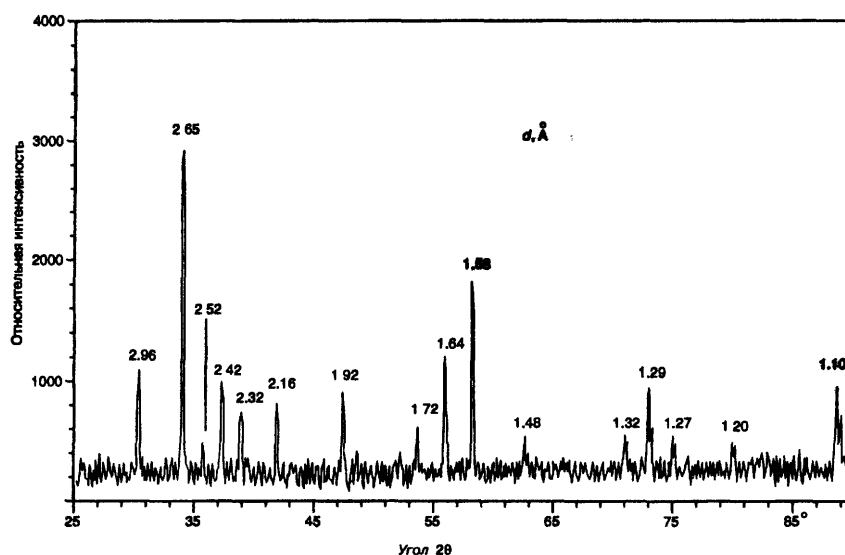


Рис. 4.11 Дифрактограмма гроссуляра при излучении $\text{Cu K}\alpha$ (см. также рис. 4.12).

искусственные неорганические и органические соединения. Его база данных поддерживается Объединенным комитетом по стандартам порошковой дифракции (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и известен как картотека JCPDS. В эту базу данных входят серии карточек или изображений, в которых содержится полный перечень межплоскостных расстояний d для зарегистрированных линий с указанием их интенсивностей и миллеровских индексов (если они известны), а также приведены экспериментальные данные и данные по составу¹. В верхней части карточки (или изображения) приводятся межплоскостные расстояния d для трех самых сильных линий, а также максимальное межплоскостное расстояние d из числа зафиксированных на дифрактограмме. На рис. 4.12 показан образец карточки из файла данных. Файл JCPDS с данными порошковой дифракции существует в разных формах, включая компакт-диски, флоппи-диски (дискеты) и микрофиши, а помимо того имеются эти же данные в виде карточек.

Наиболее современные порошковые дифрактометры снабжены компьютером (или связаны с таковым), содержащим на диске файл JCPDS.

Применение соответствующей программы позволяет вести поиск и подбирать среди базы данных дифрактограммы, подходящие к экспериментально замеренным, и таким образом идентифицировать минералы. Такую работу можно выполнить и вручную, используя поисковые руководства, выпускаемые JCPDS. Существуют две поисковые системы: по методу Ханавольта, в котором поиск ведется по трем самым сильным линиям дифрактограммы в порядке снижения их интенсивности, и по методу Финка, основанному на использовании восьми самых сильных линий дифрактограммы в порядке уменьшения их межплоскостных расстояний d . При использовании любого из этих методов необходимо учитывать точность измерения межплоскостных расстояний d и влияние на эту величину возможных атомных замещений. Наблюдаются также колебания интенсивности линий.

Смещение линий и внутренние стандарты

Атомные замещения — почти универсальное явление в минералах — приводят к небольшим изменениям в размерах элементарной ячейки и, следовательно, в положении порошковых линий. Смещение линий в образцах одной и той же минеральной группы можно точно замерить, если смешать известное вещество с порошком минералов перед записью их дифрактограмм. Положение конкретной

26-292

d	2.65	1.58	2.96	2.96	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃			★		
I/I ₁	100	50	25	25	Calcium Aluminum Silicate			Grossular		
Rad CuKα λ 1.54051 Filter Ni Dia					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁ Diffractometer I/I _{cor} = 2.0					2.959	25	400	1.263	7	664
Ref Smith and Auh, JCPDS Report, 1971					2.647	100	420	1.249	2	851
					2.524	11	332	1.222	1	931
					2.417	20	422	1.197	5	941
					2.321	18	431	1.173	1	1011
					2.162	17	521	1.162	2	1020
					2.093	4	440	1.130	8	1031
					1.921	25	611	1.100	15	1040
					1.872	2	620	1.082	11	1042
					1.710	17	444	1.073	1	873
					1.643	25	640	1.047	10	880
					1.612	2	721	0.9875	3	1200
					1.581	50	642	9740	4	1220
					1.504	2	651	9611	10	1222
					1.481	10	800	9197	2	992
					1.458	2	741	8931	3	1244
					1.417	1	653	8832	9	1260
					1.324	10	840	8735	3	1262
					1.292	18	842	8551	3	888
					1.278	1	921	(Plus 4 more lines)		

Рис. 4.12 Карточка из картотеки файла JCPDS для гроссуляра. Данные этой карточки можно сравнить с экспериментальной дифрактограммой, приведенной на рис. 4.11. Заметим, что некоторые приведенные в карточке более слабые линии на дифрактограмме соответствуют уровню фона.

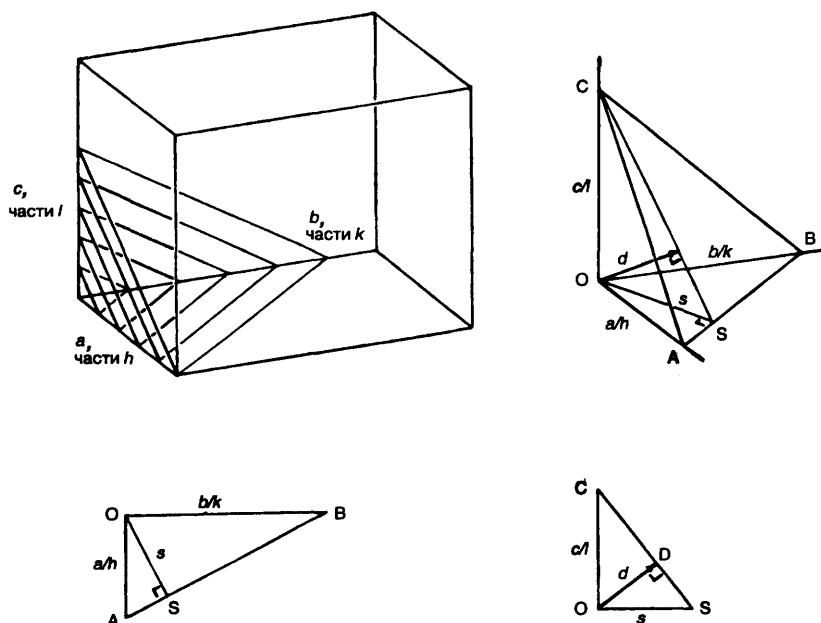


Рис. 4.13 Соотношение между межплоскостным расстоянием d и миллеровским символом hkl

линии (или линий) у исследуемого образца можно затем сравнить с положениями линий у внутренних стандартов. В качестве последних обычно используются кварц, Si и KCl. С помощью точных дифракционных данных возможно также оценивать составы твердых растворов.

Индексирование порошковых линий

Чтобы распространить применение дифрактограмм на оценку изменений в размерах элементарной ячейки и другие подобные исследования, необходимо определить миллеровские индексы плоскостей, соответствующие порошковым линиям. Четкая дифрактограмма чистого минерала, полученная с использованием внутреннего стандарта, имеет большое значение для точного определения параметров элементарной ячейки. Если они известны, то присвоить индексы Миллера различным линиям легко для ортогональных сингоний (кубической, тетрагональной, ромбической, тригональной и гексагональной), но несколько труднее для моноклинной и триклинной. Если же параметры элементарной ячейки неизвестны (например, у недавно открытых разновидностей минералов или химических соединений), то трудности в индексировании возрастают по мере роста размеров элементарной ячейки и уменьшения степени симметрии. В таких случаях индексирование дифрактограммы может оказаться невозможным без привлечения дополнительных данных. Последние получают с помощью рентгеновских исследований монокристаллов или электроннограмм, хотя некоторую полезную информацию о симметрии дает и оптическое изучение объектов под поляризационным микроскопом. Поскольку совершенно новые минералы встречаются сравнительно редко, то, как правило, оказывается возможным идентифицировать вещество (или его некоторый аналог) по данным картотеки JCPDS. Такая операция обычно дает лишь приблизительные размеры ячейки, но знание их позволяет проводить идентификацию. Вначале мы рассмотрим методику для такого случая, когда предварительная информация подобного рода имеется, и при этом ограничимся ортогональными сингониями. Неортогональные сингонии требуют построения обратных решеток и поэтому не будут здесь рассматриваться.

Индексирование ортогональных сингоний при известных параметрах элементарной ячейки

Эта задача заключается в расчете брэгговских углов θ для всех возможных значений hkl элементарной ячейки и сравнении полученных значений с данными дифракционных картин. Имея обозначенные возможные индексы для отражений от некоторых основных плоскостей и используя принятые размеры ячейки, которые, вероятно, будут только приблизительными, мы можем проверить эти размеры и повторить процедуру для получения более точных результатов. Вся эта работа может быть проделана с помощью калькулятора, хотя быстрее она выполняется на компьютере с соответствующим программным обеспечением.

Первым шагом является нахождение выражения, связывающего межплоскостное расстояние d и индексы hkl . На рис. 4.13 показаны соответствующие геометрические построения. Плоскость с миллеровскими индексами hkl отсекает на кристаллографических осях отрезки, равные $1/h$, $1/k$, $1/l$. В ортогональной элементарной ячейке со сторонами a , b и c семейство таких плоскостей делит длину сторон на части a/h , b/k , c/l соответственно; d представляет собой расстояние по перпендикуляру между плоскостями.

В отсекаемых треугольниках на рис. 4.13 имеют место следующие соотношения:

$$\frac{OA}{OS} = \frac{AB}{OB} \quad (\text{подобные треугольники})$$

$$\frac{a/h}{s} = \frac{\sqrt{b^2/k^2 + a^2/h^2}}{b/k}$$

$$\frac{1}{s} = \frac{hk}{ab} \sqrt{\frac{b^2 + a^2}{k^2 + h^2}} = \sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2}$$

$$\frac{OS}{OD} = \frac{SC}{OC}$$

$$\frac{s}{d} = \frac{\sqrt{(c^2/l^2 + s^2)}}{c/l}$$

$$\frac{1}{d} = \frac{l}{cs} \sqrt{\left(\frac{c^2}{l^2} + s^2\right)} = \sqrt{(1/s^2 + l^2/c^2)}.$$

Подставляя значение $1/s^2$, имеем

$$l/d = \sqrt{(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)}.$$

Следовательно,

$$d = 1/\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}.$$

Формулы для ортогональных сингоний

Кубическая сингония. Для кубической сингоний, в которой все ребра ячейки равны, приведенная выше формула приобретает вид

$$d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (4.1)$$

Подставляя это выражение для d в уравнение Брэгга—Вульфа

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.2)$$

получаем

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (4.3)$$

Выражение $(h^2 + k^2 + l^2)$ является целым числом и обозначается N . Член $\lambda^2/4a^2$ оценивается по известной длине волны и принятому значению a и умножается на возможные значения N . Затем полученные результаты сравниваются со значениями $\sin^2 q$, которые определяются по порошковым дифрактограммам. Не следует ожидать точного совпадения при первой попытке, но при этом будут установлены наиболее вероятные значения hkl для ряда отражений. Они снова вводятся в уравнение (4.1) для получения нового значения a , которое используется в следующей попытке, и так продолжается до тех пор, пока не удастся проиндексировать все линии.

Тетрагональная сингония. В этом случае формула приобретает вид

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2.$$

Гексагональная и тригональная сингонии. Для кристаллов этих двух систем, индексируемых по гексагональным осям, формула выглядит следующим образом:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2.$$

Заметим, что часть выражения сменилась на $l^2/3a^2$.

Ромбическая сингония. Здесь мы имеем формулу

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2.$$

Индексирование при неизвестных параметрах элементарной ячейки

В первую очередь необходимо получить прямую информацию об элементарной ячейке путем использования одного или нескольких методов дифракции на монокристаллах, описанных в следующем разделе. Но если данные по монокристаллу отсутствуют, необходимые сведения о симметрии можно получить посредством оптического изучения, в результате которого исследуемое вещество обычно удается отнести к одной из следующих групп: изотропной (т.е. кубической), одноосной (т.е. тетрагональной, гексагональной или тригональной) либо двуосной (т.е. ромбической, моноклинной или триклинной). Также существенно, чтобы дифракционные данные записывались с внутренним стандартом и чтобы картина была настолько полной, насколько это возможно. В последние годы был разработан ряд компьютерных программ, облегчающих индексацию порошковых дифрактограмм. Однако результаты даже самой лучшей из них надо воспринимать критически, особенно когда они относятся к элементарной ячейке с низкой симметрией. Все дифракционные картины можно индексировать на уровне триклинных ячеек, но реальная ячейка зачастую может иметь более высокую симметрию!

Расшифровка дифракционной картины, полученной для кубического минерала, относительно проста из-за его высокой симметрии и легко выполняется с помощью нескольких несложных расчетов. Полученные картины для кубических кристаллов распознаются по тому признаку, что у них значения $\sin^2 q$ имеют общий множитель $l^2/4a^2$, который мы можем обозначить как x . Если это установлено, то $a = \lambda/2\sqrt{x}$ и на этой основе можно приступить к индексации. Существуют также графические методы, и самые простые из них, касающиеся опять-таки кубических кристаллов, основаны на соотношении $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. На графике зависимости a (в нм) от d (в нм) (рис. 4.14)

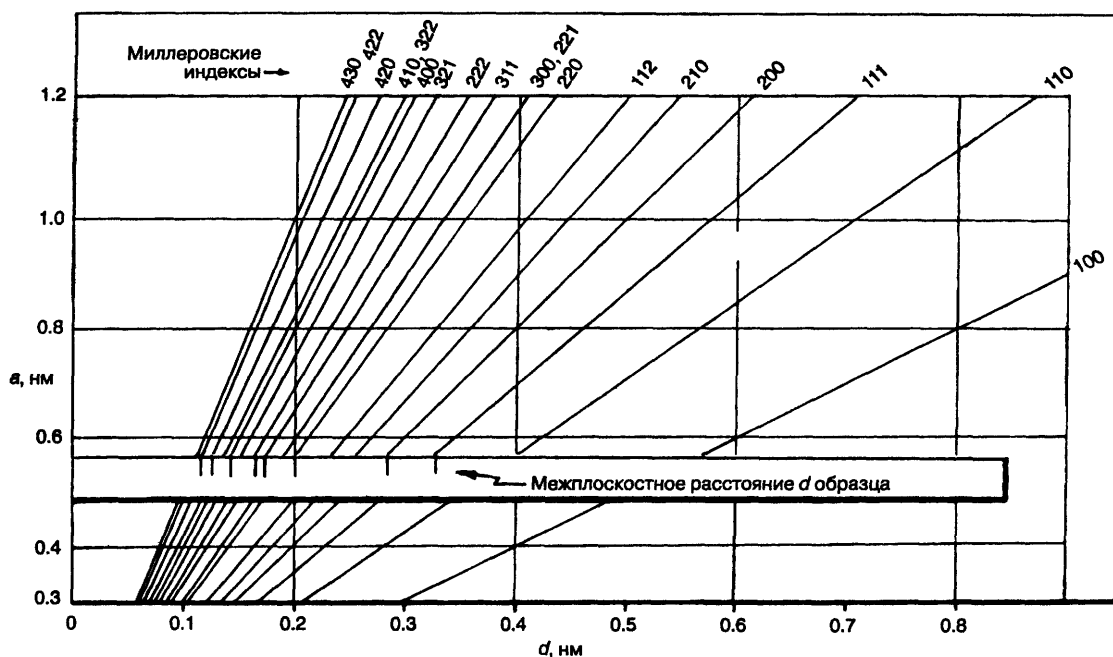


Рис. 4.14 Графическая индексация кубических порошковых дифрактограмм.

изображены прямые, позволяющие определить d при различных значениях α для некоторых простых миллеровских индексов. Значения d для линий порошковой дифрактограммы наносятся на полосу бумаги в том же масштабе, в каком нанесено d на графике. Затем эту полосу передвигают вверх и вниз параллельно оси d до тех пор, пока значения d на полоске не совпадут с линиями на графике. Уровень, на котором это произойдет, дает значение α для исследуемого вещества.

Здесь не рассматриваются аналогичные, но существенно более сложные методы для сингоний с более низкой симметрией.

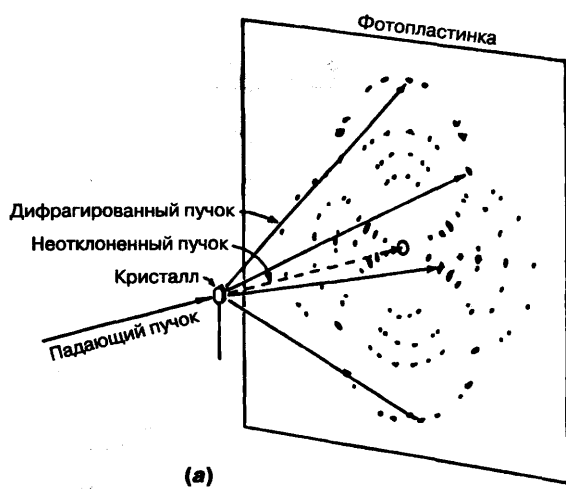
4.4.5 Дифракция рентгеновских лучей на монокристаллах

Данный метод используется для исследования размеров и симметрии элементарной ячейки и выявления структуры минерала. С его помощью можно определить положения всех атомов в элементарной ячейке. Детальное описание методов определения структуры не входит в задачу настоящей книги, но ряд работ, затрагивающих эту тему, приведен в конце главы.

При исследовании дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах используется отдельный кристалл или его фрагмент, обычно имеющий размер менее 0,5 мм. При этом основная цель заключается в том, чтобы записать по отдельности каждое отражение от любого из различных рядов плоскостей. Как и в случае методов порошковой дифракции, это можно выполнить фотоспособом с использованием одного из разнообразных типов камер, предназначенных для изучения монокристаллов. Отражения можно также фиксировать электронным способом на монокристалльном дифрактометре. Монокристалльные дифрактометры имеются во многих университетах, обычно на химических факультетах, где они постоянно находят применение в исследованиях по определению структур синтетических неорганических и органических соединений.

Фотографирование монокристаллов

При использовании фотометода монокристалл подвергается рентгеновскому облучению, и возникающие при этом отражения от различных плоскостей фиксируются на фотопленке в виде наборо-



(б)

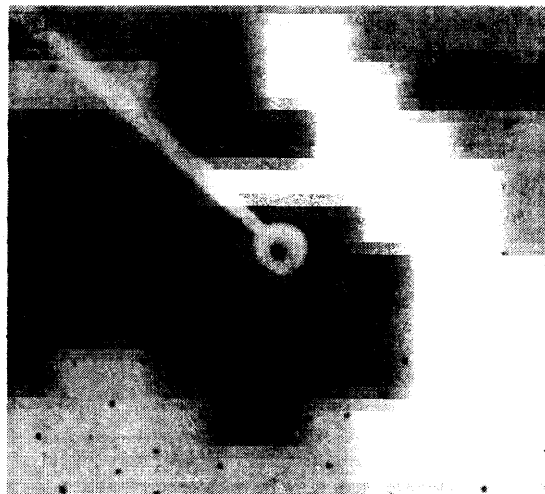


Рис. 4.15 Схема получения фотографии методом Лауэ (а) и лауэграмма, показывающая шестерную симметрию берилла (б).

Рис. 4.16 Прецессионная фотография кристалла берилла при направлении пучка рентгеновских лучей, параллельном шестерной оси.

ра темных точек. По нескольким предварительным фотографиям кристалл ориентируется таким образом, чтобы одна из его кристаллографических осей или какая-либо важная кристаллографическая зона оказалась параллельной оси вращения камеры. Симметрия дифракционного рисунка (например, четверная ось или зеркальная симметрия) помогает в определении симметрии кристалла. Существует несколько типов камер для изучения монокристаллов, но мы ограничим наше краткое рассмотрение двумя способами фотографирования монокристаллов.

Фотографический метод Лауэ. Этот метод был самой ранней разновидностью рентгеновского фотографирования монокристаллов. Неподвижный кристалл облучается белым излучением, и отражения регистрируются на плоском листе пленки, размещенном позади кристалла (рис. 4.15) или между кристаллом и источником рентгеновских лучей. В последнем случае пучок проходит через отверстие в фотопленке.

В силу того что белое излучение содержит широкий спектр длин волн, для каждой из разных систем плоскостей решетки в кристалле с различным межплоскостным расстоянием d найдется длина волны, соответствующая углу, под которым эти плоскости располагаются по отношению к пучку лучей, и эта волна будет отражаться соответствующей системой плоскостей. Подобным образом происходит отражение от многих других плоскостей, и на фотографии получается общая картина симметрии кристалла. Но поскольку мы не знаем длину волны, которая отражается какой-либо системой плоскостей, то не можем установить межплоскостное расстояние d и, следовательно, определить размеры элементарной ячейки.

Прецессионные фотографии. В прецессионной камере кристалл облучается монохроматическими рентгеновскими лучами, и для получения отражений от множества рядов плоскостей решетки необходимо, чтобы кристалл поворачивался в пучке на протяжении некоторого углового интервала. Чтобы предотвратить искажение дифракционной картины во время вращения кристалла в пучке, плоская фотопластинка вращается (т. е. совершает прецессионные движения) одновременно с ним, следуя по трехмерной траектории. Поэтому с помощью прецессионной камеры можно получать неискаженные дифракционные картины, ко-

торые позволяют определять как симметрию, так и размеры элементарной ячейки (рис. 4.16). Прецессионные фотографии часто используют в качестве первого шага в структурных определениях для установления симметрии и элементарной ячейки кристалла.

Монокристалльные дифрактометры

Современные определения структуры кристаллов, будь они минералами, органическими соединениями или белками, опираются на данные, полученные с использованием монокристалльных дифрактометров. Геометрия дифрактометра такова, что отражения от каждого отдельного семейства плоскостей решетки могут быть точно замерены по отдельности. Исходя из интенсивности различных отражений, с помощью компьютерных программ можно определить положение всех атомов в элементарной ячейке и, следовательно, структуру кристалла. Теоретические представления о связи интенсивности отражений с распределением атомов описаны в работах, приведенных в библиографии в конце главы.

4.5 Отсутствие отражений

Отражения для всех возможных значений hkl могут наблюдаться только в том случае, когда решетка является примитивной и симметрия кристалла не включает трансляционных элементов (плоскостей скольжения или винтовых осей). Если решетка представлена гране- или объемноцентрированным типом, то семейства плоскостей с некоторыми индексами не содержат всех узлов решетки. Для примера на рис. 4.17 приведена в плане базоцентрированная ромбическая решетка с нанесенными на ней следами некоторых характерных семейств плоскостей. Показано, что семейства, расположенные с левой стороны диаграммы, содержат все узлы решетки, тогда как у расположенных с правой стороны центральный узел на C -границе отсутствует. Устойчивые отражения не образуются от семейства плоскостей, у которых нет центральных узлов, так как отсутствующие и имеющиеся узлы совместно образуют параллельные семейства плоскостей с межплоскостным расстоянием, равным половине d , как это по-

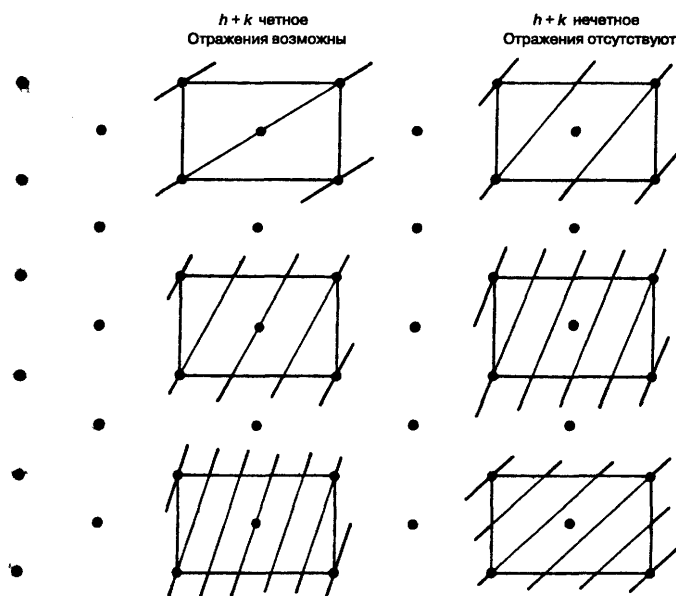


Рис.4.17 Отсутствие отражений.

казано на рисунке. Эти меньшие чем d межплоскостные расстояния вполне удовлетворяют уравнению Брэгга—Вульфа. Ряды с большими межплоскостными расстояниями не могут давать собственных отражений в связи с тем, что они будут гаситься другими отражениями (отличающимися по фазе на $1/2l$) от плоскостей с половинным расстоянием между узлами решетки, не находящимися с ними в одной фазе.

В рассматриваемом случае требование, чтобы семейство плоскостей содержало все узлы решетки, удовлетворяется, когда значение $(h + k)$ представлено четным числом. Если $(h + k)$ нечетное, то центральные узлы отсутствуют и никаких отражений не возникает.

Этот принцип можно обобщить в ряд правил, которые сведены в приводимую ниже таблицу и позволяют идентифицировать тип решетки по сочетанию чисел индекса, устанавливаемых на основе дифракционной картины. В тех случаях, когда необходимые ограничения не удовлетворяются, отражения будут систематически отсутствовать.

На рис. 4.18 схематически показано влияние на порошковую дифрактограмму систематического отсутствия отражений, что обусловлено типом решетки кубических элементарных ячеек.

Тип решетки	Условия для возникновения отражений
P (примитивная)	Никаких ограничений
F (гранецентрированная)	h, k, l — все четные или все нечетные
I (объемноцентрированная)	$(h + k + l)$ четное
A (бокоцентрированная)	$(k + l)$ четное
B (бокоцентрированная)	$(h + l)$ четное
C (базоцентрированная)	$(h + k)$ четное
R (ромбоэдрическая, индексируемая по гексагональным осям)	$(-h + k + l)$ кратно 3 или $(h - k + l)$ кратно 3

Кроме того, систематическое отсутствие отражений связано с трансляционными элементами симметрии — плоскостями скольжения и винтовыми осями. Но отражения возникают вновь, когда распределение атомов, объединенных этими операторами симметрии, таково, что отражения от некоторых рядов плоскостей будут иметь разность фаз, равную $1/2l$, и поэтому их интенсивность будет равняться нулю. Полные табличные данные систематического отсутствия отражений, связанного с операторами трансляционной симметрии, содержатся в некоторых публикациях, приведенных в конце главы.

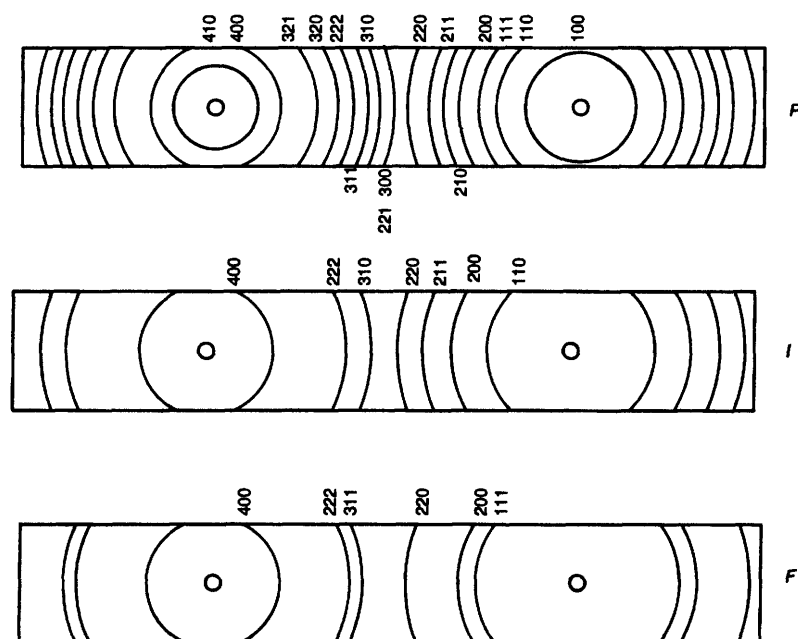


Рис. 4.18 Порошковая дифрактограмма (Co Ka излучение с $\lambda = 0,179026$ нм) кубического кристалла с $a = 0,375$ нм, иллюстрирующая систематическое отсутствие отражений, связанное с типом решетки. Вверху — примитивная решетка (P): возможны все значения h , k и l ; в середине — объемноцентрированная решетка (I): отражения возникают только в том случае, когда сумма $h + k + l$ является четным числом; внизу — гранецентрированная решетка (F): h , k и l должны быть все четные или все нечетные.

4.6 Дифракция нейтронов

Нейтроны могут рассеиваться атомными плоскостями кристалла, и поэтому их можно использовать для определения кристаллической структуры. Однако в отличие от рентгеновских лучей и электронов, которые рассеиваются электронами, рассеяние нейтронов вызывается ядрами атомов. В то время как рассеяние рентгеновских лучей связано с атомным номером, рассеяние нейтронов такой связи не обнаруживает. Дифракция нейтронов позволяет распознавать атомы с близкими атомными номерами, например такие, как Si и Al. Следовательно, ее можно использовать для определения степени упорядочения решетки в тетраэдрических узлах силикатов, а также для обнаружения легких элементов, таких, как H и Li, выявить которые традиционными методами рентгеновской дифракции бывает затруднительно. Поскольку нейтроны взаимодействуют и с неспаренными электронами в кристаллах, то ди-

фракция нейтронов применяется также для изучения магнитной упорядоченности в минералах. Исследования методами порошковой дифракции и дифракции в монокристаллах можно проводить с использованием нейтронов. Но имеются два важных ограничения, которые препятствуют их широкому применению в минералогии. Первое ограничение связано с тем фактом, что пучок нейтронов, как правило, маломощен (т. е. обладает слабым потоком) и поэтому для исследования необходимо иметь значительно большие количества материала, чем при дифракции рентгеновских лучей — требуется монокристалл с ребром в несколько миллиметров или порошок массой в несколько граммов. Другое важное ограничение состоит в том, что в большом количестве нейтроны генерируются лишь в ядерных реакторах, и поэтому исследования с использованием нейтронов могут проводиться только на специальных ядерных установках.

4.7 Дифракция электронов и просвечивающий электронный микроскоп

Электроны, подобно рентгеновским лучам и нейтронам, характеризуются длиной волны, и поэтому атомные плоскости в кристалле почти точно так же рассеивают и их. Электронные дифракционные картины получаются с помощью просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа (ПЭМ). При этом длины волн ускоренных электронов зависят от разности потенциалов между катодом и анодом. У типичного ПЭМ, имеющего ускоряющий потенциал 100 или 200 кВ, длины волн электронов в пучке составляют соответственно 0,0037 и 0,0025 нм, т. е. они приблизительно в 50–100 раз меньше, чем длины волн рентгеновских лучей. Вследствие этого при дифракции электронов брэгговские углы θ гораздо меньше, и поэтому удается получать электронные дифракционные картины, подобные прецессионным фотографиям монокристаллов. При этом нет необходимости вращать кристалл в электронном пучке или передвигать пленку (рис. 4.19).

Имеются и другие различия между дифракцией электронов и рентгеновских лучей. Электро-

ны, как и рентгеновские лучи, рассеиваются электронными облаками атомов, находящихся в кристаллографических плоскостях, но приблизительно в 100 раз интенсивнее, чем рентгеновские лучи. Это позволяет исследовать гораздо более мелкие фрагменты кристалла и облегчает изучение таких слабых дифракционных эффектов, какие возникают при некоторых формах упорядочения атомов. Главное различие, однако, состоит в том, что электроны в отличие от рентгеновских лучей могут фокусироваться магнитными линзами, что позволяет с легкостью получать изображения на ПЭМ.

Существует много общего в процессе получения изображения на ПЭМ и обычном поляризационном микроскопе. На рис. 4.20 приведены схематические чертежи этих двух типов микроскопов. Заметим, что на этом рисунке поляризационный микроскоп изображен в перевернутом виде — источник освещения находится сверху, а не внизу.

У ПЭМ источником электронов является нить электронной пушки. Электроны образуются при прохождении через нить сильного электрического тока и ускоряются за счет разности потенциалов между катодом и анодом. Затем пучок электронов проходит через ряд электромагнитных линз, составляющих конденсорную линзовую систему, которая фокусирует электроны в четко ограниченный пучок. После этого пучок проходит через образец и электроны рассеиваются атомными плоскостями. На следующем этапе дифрагированный электронный пучок проходит через линзы объектива. Электронная дифракционная картина образуется на тыловой фокальной плоскости линзы объектива. Это в какой-то степени аналогично тому, что происходит при рассмотрении оптических фигур с линзами Бертрана (см. разд. 7.8.5). Затем пучок проходит через систему промежуточных и проекционных линз, которая служит для увеличения изображения и проецирования его на экран прямого видения. Электромагнитные линзы системы промежуточных и проекционных линз могут быть настроены таким образом, что на экран прямого видения будет проецироваться или электронная дифракционная картина, или увеличенное изображение образца. Чтобы электроны в пучке не рассеивались атомами и молекулами воздуха, в колонне микро-

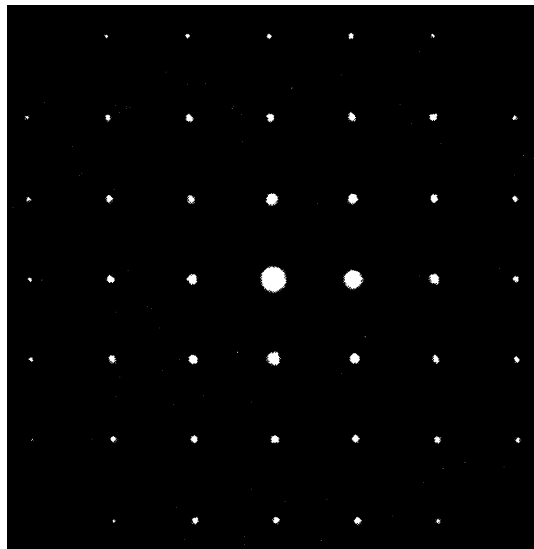


Рис. 4.19 Электронная дифракционная картина галенита PbS вдоль четверной оси.

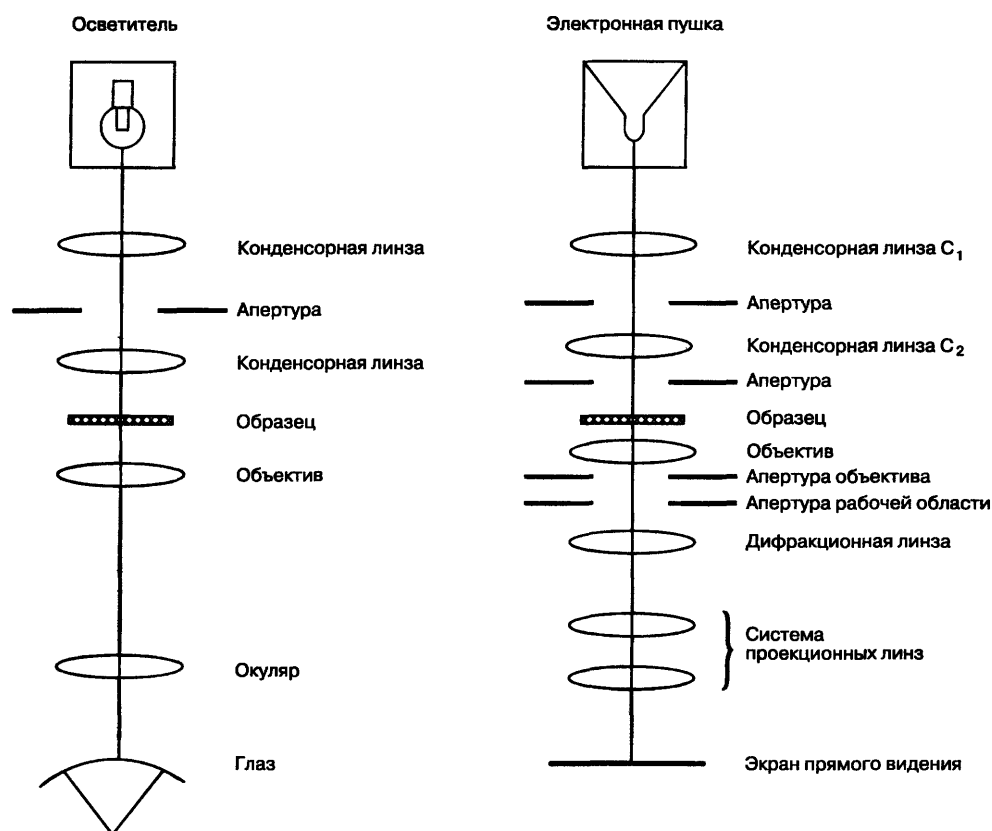


Рис. 4.20 Схемы поляризационного микроскопа (слева) и просвечивающего электронного микроскопа (справа). На этом чертеже поляризационный микроскоп изображен в перевернутом виде — источник освещения находится не снизу, а сверху.

скопа необходимо создать очень высокий вакуум. Для изучения на ПЭМ образцы должны быть очень тонкими (менее 1 мкм), а для создания высокого разрешения в тех случаях, когда получается непосредственное изображение кристаллической структуры, нужно иметь образцы толщиной меньше 10 нм. Для исследований на ПЭМ образцы можно изготовить путем раздавливания и растирания минералов или другими методами измельчения, которые позволяют довести до требуемой толщины участки обычных петрографических шлифов.

4.7.1 Изображения, получаемые на ПЭМ

Будучи инструментом современной минералогии, ПЭМ дает возможность исследовать минералы

множеством различных способов и предоставляет информацию о структурных взаимоотношениях, которую трудно получить другими методами.

Высокая разрешающая способность при получении структурных изображений

Разрешающая способность поляризационных микроскопов зависит от длины волны света. А у современных ПЭМ она ограничивается не длиной волны используемых электронов, а оптическими характеристиками электромагнитных линз и другими инструментальными факторами. Электронные микроскопы, приспособленные для воспроизведения изображений с высоким разрешением, дают прямые картины структур или кристаллических решеток с разрешением между 0,15 и 0,25 нм (рис. 4.21). Изображение решетки с высоким раз-

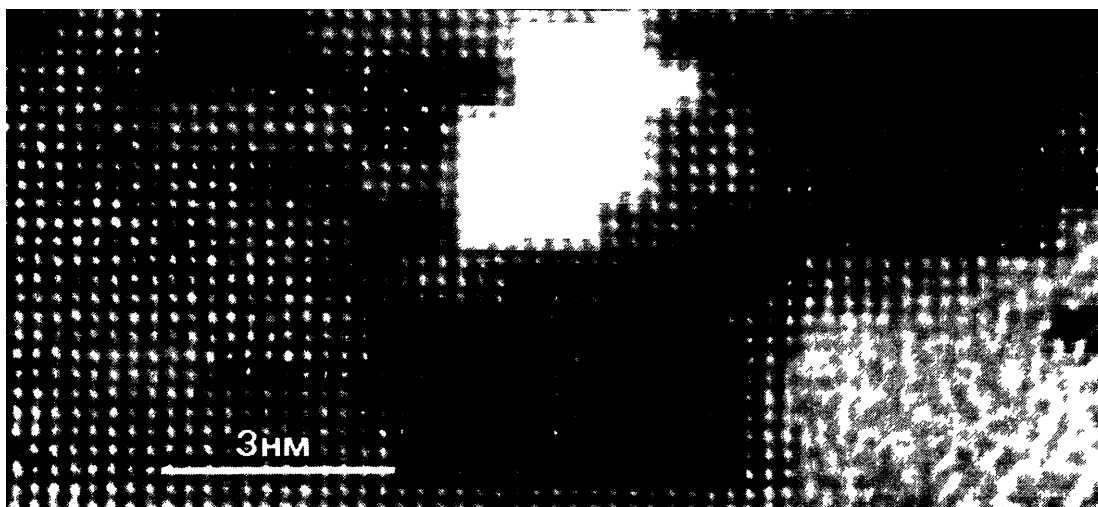


Рис 4.21 Выполненная на просвечивающем электронном микроскопе с высокой разрешающей способностью микрофотография структуры галенита вдоль четверной оси В нижнем правом углу приведено изображение ребра кристалла Там же можно видеть изменения в изображении деталей при увеличении толщины препарата

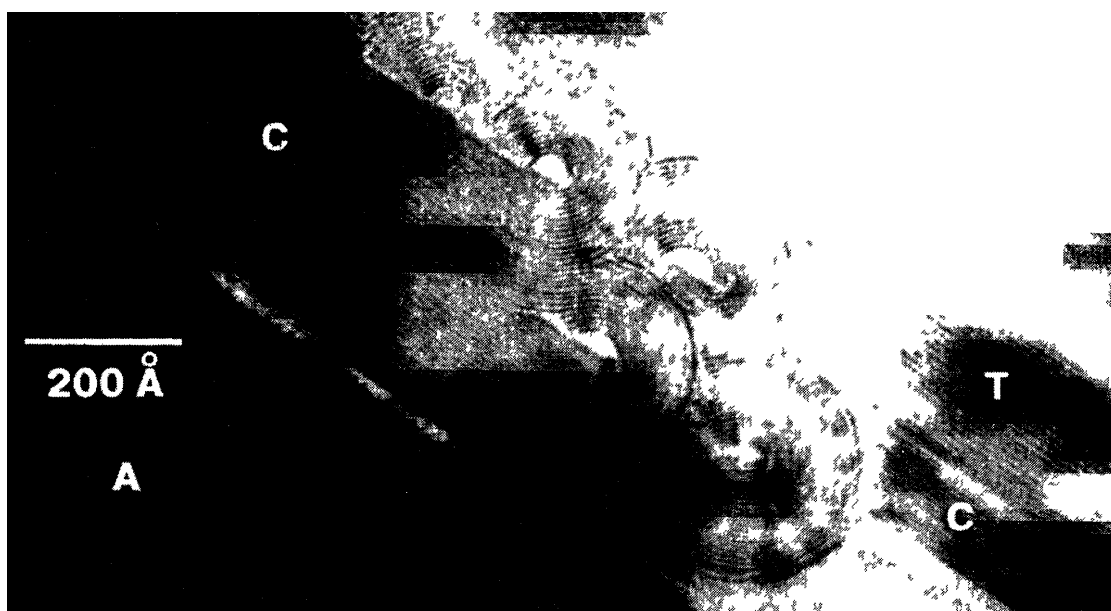


Рис 4.22 Микрофотография, выполненная на ПЭМ с высоким разрешением и показывающая взаимопроращение лизардита — минерала из группы серпентина (С) и талька (Т) в кристалле амфибола (А) Заметим, что концы серпентиновых слоев завернуты в обратную сторону, образуя цилиндрические формы (D Veblen and P Buseck, Science 206 1398-1400, 1979)



Рис. 4.23 Электронная микрофотография, показывающая экссолюционные пластинки альбита в криптопертите. Отметим двойникование в альбитовых пластинках, связанное со сменой моноклинной фазы на триклинную, которая произошла при охлаждении уже после распада твердого раствора (фотография сделана А. Мак-Дареном)

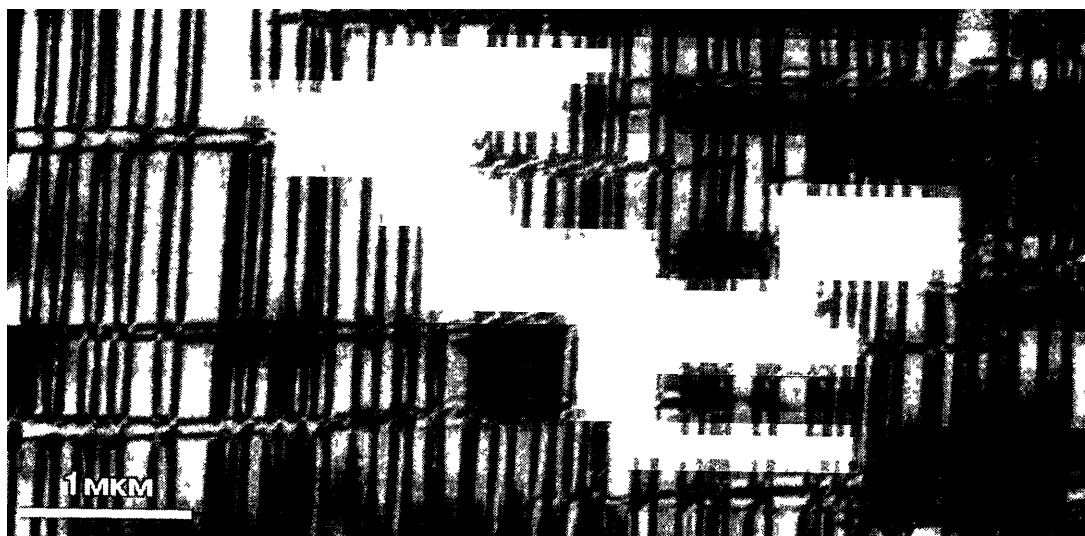


Рис. 4.24 Электронная микрофотография, показывающая двойникование альбита и экссолюцию пластинок калиевого полевого шпата в анортоклазе ($\text{Ab}_{75}\text{Or}_{20}\text{An}_5$) с горы Франклин пров. Виктория (Австралия). Заметим, что двойникование альбита предшествует распаду калиевого полевого шпата (Фотография А. Мак-Ларена)

решением позволяет непосредственно наблюдать пространственное расположение атомов в минералах, но при этом не достигается такая точность измерений структур, которую можно получить при использовании рентгеновской дифракции на монокристаллах. Поэтому данный метод применяется преимущественно тогда, когда отсутствуют монокристаллы необходимого для рентгенографии размера. С его помощью можно также проследить ход полиморфных фазовых переходов и реакций между минералами на атомном уровне (рис. 4.22).

Получение контрастного изображения с помощью дифрагированных пучков

В то время как при получении изображения решетки с высоким разрешением большинство дифрагированных пучков (или все они) для образования изображения воссоединяются в тыловой фокальной плоскости линзы объектива, при контрастном изображении число дифрагированных пучков, участвующее в формировании изображения, ограничивается посредством введения апертуры в тыловую фокальную плоскость линзы объектива. Следовательно, изображение можно получать путем отбора только одного или двух пучков—центрального недифрагированного пучка и одного или нескольких подвергшихся дифракции.

При этом образуется, хотя и с гораздо более низким разрешением (обычно 0,5–2,0 нм), изображение, позволяющее изучать в деталях такие объекты, как кристаллографические дефекты, мельчайшие продукты распада твердого раствора, двойники, а также взаимное прорастание минеральных фаз. С помощью контрастного изображения была выявлена тонкая микроструктура полевых шпатов и пироксенов, что позволило исследователям лучше понять кристаллохимию и термическую историю этих минералов в различных породах (рис. 4.23 и 4.24).

Литература для дальнейшего изучения

1. *Bish, D. L. and Post, J. E.* (eds). *Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy* vol. 20. Boston, Mineralogical Society of America, 1989.
2. *Buseck, P. R.* (ed.). *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy, Reviews in Mineralogy* vol. 27. Boston, Mineralogical Society of America, 1992.
3. *Glusker, J. P. and Trueblood, K. N.* *Crystal Structure Analysis: A Primer.* Oxford, Oxford University Press, 1985.
4. *McLaren, A. C.* *Transmission Electron Microscopy of Minerals and Rocks.* Cambridge, Cambridge University Press, 1991.
5. *Stout, J. H. and Jensen, L. H.* *X-ray Structure Determination*, 2nd edn. London, Macmillan, 1989.

глава 5 ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ

5.1 Введение

В предыдущей главе мы говорили о методах, используемых минералогами для изучения кристаллической структуры минералов. В настоящей главе будут кратко рассмотрены существующие методы экспериментального определения химического состава. Наиболее широкое применение в настоящее время получили методы анализа минералов, основанные на испускании атомами характеристического рентгеновского излучения. Мы остановимся на двух главных методах: электронно-зондовом микроанализе (РМА)¹ и рентгеновском флуоресцентном микроанализе (РФА) минералов. Как будет видно из дальнейшего, оба метода имеют ограничения, в частности в отношении легких элементов. Анализ на легкие элементы — водород, литий и бериллий — не может быть произведен ни с помощью РМА, ни с использованием РФА, и чтобы выполнить полный анализ минерала в случае присутствия в его составе этих элементов, необходимо получить дополнительную информацию, применяя другие аналитические методы. Применять эмиссионные методы для определения других легких элементов, у которых $3 < Z < 9$, оказывается сложно, и поэтому их содержания устанавливают иными методами химического анализа. В этой главе будут рассмотрены только наиболее важные методы определения легких элементов. Рентгеновские эмиссионные методы также не могут показать степень окисленности элементов. Например, если минерал содержит одновременно закисное (Fe^{2+}) и окисное (Fe^{3+}) железо, то отношение между атомами железа, находящимися в

каждом из окисленных состояний, нужно определять другим методом, так как РМА и РФА дают лишь общее количество присутствующего железа.

За последние 35 лет в связи с усовершенствованием методов РМА и РФА проведение анализов стало существенно проще, и в будущем можно ожидать дальнейших успехов, связанных с развитием новой техники. До промышленного выпуска электронного зонда в начале 60-х годов выполнение полного и точного анализа минералов классическими методами мокрой химии было весьма трудоемким делом. Оно требовало мастерства опытных аналитиков и часто осложнялось необходимостью иметь для проведения анализа хорошо очищенный материал в достаточных количествах. Обычно требовалось не менее 0,1 г вещества, и все оно расходовалось в ходе аналитического процесса. Методы мокрой химии, хотя и являются очень точными, если выполняются опытным аналитиком, весьма трудоемки и позволяют получать только средний состав без учета зональности и мельчайших неоднородностей в образце. Для преодоления этих трудностей широко использовались косвенные методы оценки состава, например данные о вариациях оптических свойств или размеров элементарной ячейки, связанных с изменением состава. В настоящее время эти косвенные методы отошли на второй план в связи с развитием электронно-зондового микроанализа, хотя они все еще остаются ценными и полезными, когда нет возможности воспользоваться электронным зондом или рентгеновским флуоресцентным спектрометром.

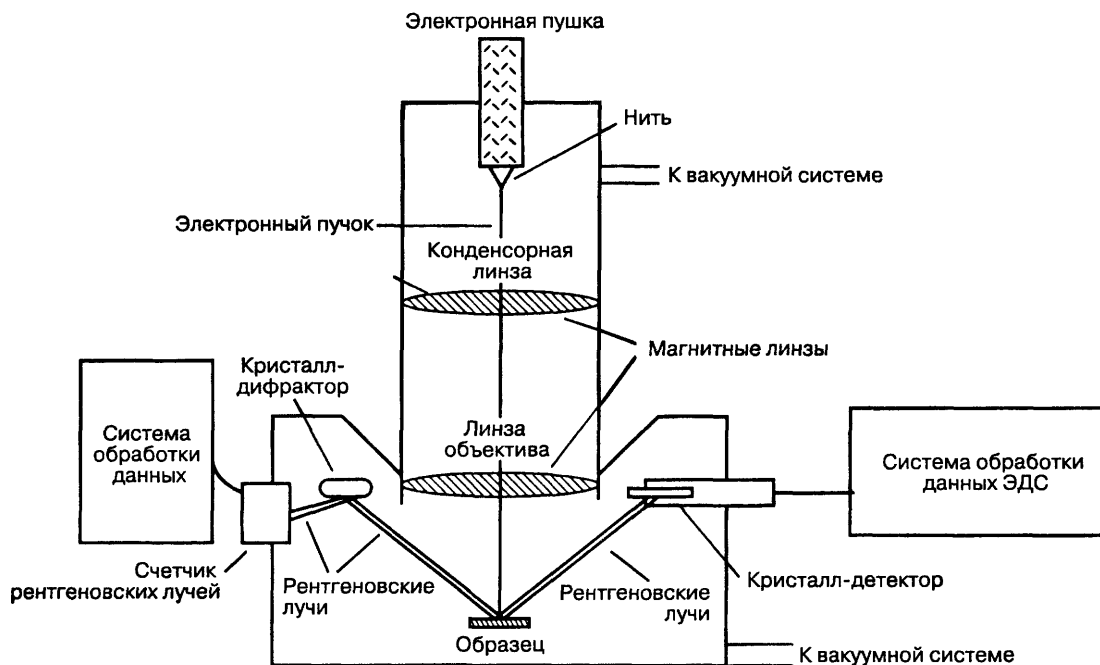


Рис. 5.1 Схема электронно-зондового микроанализатора. Показаны электронная колонна и две возможные аналитические системы: *слева* — дисперсионный спектральный анализ длин волн, *справа* — энергетический дисперсионный анализ (ЭДС).

5.2 Электронно-зондовый микроанализ (РМА)

5.2.1 Основные принципы

Как мы уже видели (в разд. 4.2.2), обладающее высокой энергией ионизирующее излучение может вызывать перемещение электрона с внутренней оболочки атома, а следующая за этим пространственная перестройка электронов приводит к эмиссии кванта характеристического рентгеновского излучения. Для данного образца число испускаемых квантов с любой характеристической энергией (или длиной волны) зависит от концентрации присутствующего элемента. В электронном зонде ионизирующее излучение представляет собой пучок электронов с высокой энергией, который генерируется внутри электронной пушки. Во многих отношениях колонна электронного зонда (рис. 5.1) похожа на колонну просвечивающего электронного микроскопа. Колонна зонда содержит в себе электронную пушку, помещенную в камеру, в которой продуцируются электро-

ны. В колонне прибора электроны фокусируются в узкий пучок с помощью магнитных линз и апертур. Такой пучок, обычно обладающий диаметром около 1 мкм, окончательно фокусируется на образце, расположенном в специальной камере. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое образцом, фиксируется и обрабатывается электронным способом.

Рентгеновские лучи — не единственный тип излучения, возникающего при бомбардировке образца электронами. Помимо образования характеристических рентгеновских лучей энергия электронов в пучке рассеивается в виде тепла, света и белого рентгеновского излучения. Кроме того, при этом возникают обратно отраженные (обратно рассеянные), вторичные и Оже-электроны. Эти эффекты взаимодействия электронного пучка с образцом (рис. 5.2) иногда также используются в аналитических целях. Обратно отраженные электроны представляют собой электроны первичного пучка, которые при взаимодействии с ядрами атомов теряют лишь незначительную часть энергии. Применяя соответствующий детектор, с их

помощью можно формировать изображение поверхности образца. Обратное рассеяние связано с атомным номером следующей зависимостью, чем больше электронов содержит атом, тем выше вероятность возникновения обратного рассеяния. При этом могут быть получены изображения элементов, показывающие локальные вариации их концентраций (рис. 5.3, а). Вторичные электроны обладают слабыми связями и легко выбиваются из близповерхностных атомов образца. Их также можно использовать для получения изображений поверхности образцов, но в отличие от изображений, полученных в обратно отраженных электронах, они не показывают особенностей состава (рис 5.3, б).

Электронный микроскоп СЭМ (сканирующий электронный микроскоп), у которого электронный пучок сканирует поверхность образца, а не зафиксирован в одной точке, как в электронно-зондовом микроанализаторе, позволяет получать как обратно отраженные, так и вторичные электроны, которые могут использоваться для формирования изображений

Оже-электроны испускаются атомами с энергиями, сопоставимыми с энергиями характеристических рентгеновских лучей. Они образуются, когда квант характеристического излучения по-

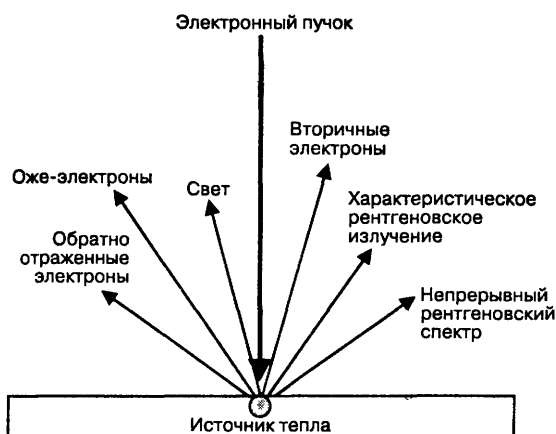


Рис. 5.2 Взаимодействие электронного пучка с образцом, при котором генерируются характеристические рентгеновские лучи, непрерывный спектр рентгеновского излучения, обратно отраженные, вторичные и Оже-электроны, световое и тепловое излучения.

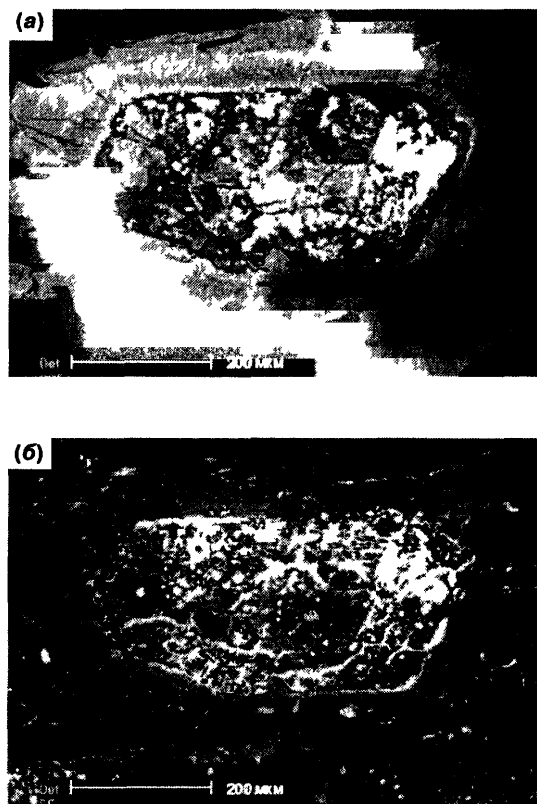


Рис. 5.3 Зональный кристалл эпидот-алланита, отобранный в Хартс-Рэндж, Центральная Австралия. (а) Контрастное изображение в обратно отраженных электронах, обусловленное различием атомных номеров. Белые участки занимает алланит — минерал, богатый торием и редкоземельными элементами и имеющий высокое среднее значение атомного номера. Светло- и темно-серые участки представлены эпидотом (более темные участки соответствуют эпидоту, содержащему меньше железа и, следовательно, имеющему меньшее среднее значение Z , чем светло-серые). (б) Изображение того же кристалла, полученное с использованием вторичных электронов. Контрастность изображения связана главным образом с вариациями топологии поверхности образца.

вторно поглощается атомом, испускающим электрон. Оже-электроны широко используются при анализе поверхностей объектов, так как в отличие от обратно отраженных и вторичных электронов их энергии характеризуют элементы, из которых они испускаются, и в силу этого они несут информацию о химическом составе минералов.

5.2.2 Выполнение анализов на электронном зонде

Химический анализ с помощью электронного зонда не является разновидностью полного анализа, при котором неизвестное вещество определяется в форме составляющих его компонентов. Его суть состоит в сопоставлении рентгеновского излучения исследуемого образца с набором стандартов. Другими словами, испускаемые образцами рентгеновские лучи сравниваются с теми, которые получены в тех же экспериментальных условиях от стандартов известного состава.

Одно из главных преимуществ электронно-зондового анализа заключается в том, что образец при нем не повреждается. Обычно образец берется в виде полированного петрографического шлифа или какого-либо полированного фрагмента и после анализа его можно использовать для детальных оптических исследований.

Для получения точных результатов важны следующие моменты:

1. Образец должен быть покрыт тонким слоем электропроводящего углерода, чтобы он не оказался электрически заряженным при взаимодействии с пучком электронов.
2. В идеале образцы должны быть плоскими и тщательно отполированными, так как грубая или неровная поверхность приводит к изменению степени поглощения электронного пучка и к уменьшению угла между поверхностью образца и центром детектора рентгеновских лучей. Величина этого угла также влияет на поглощение рентгеновских лучей при их прохождении через весь образец к его поверхности.

Интенсивность характеристического излучения зависит также от ряда других факторов, которые следует принимать во внимание, чтобы получить точные результаты.

1. Среднее значение атомного номера элементов, составляющих образец, влияет на величину энергии, теряемой первичным электронным пучком на побочные процессы рассеяния (обратно отраженные, вторичные и Оже-электроны). При этом потерянная энергия не используется на ионизацию атомов и возбуждение эмиссии рентгеновского излучения.

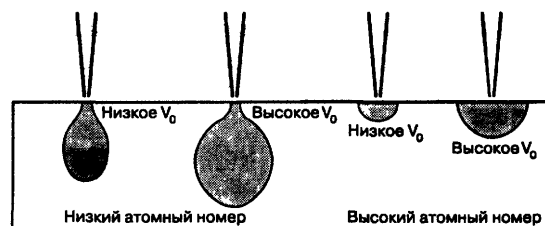


Рис. 5.4 Схема, показывающая зависимость между ускоряющим напряжением (V_0), средним атомным номером образца и пространственным разрешением испускаемых рентгеновских лучей. Чем выше ускоряющее напряжение, тем больше степень (объем) возбуждения.

2. Поскольку характеристические рентгеновские лучи испускаются атомами, то они должны пройти через образец и, следовательно, часть их может поглощаться.
3. Обладающее высокой энергией характеристическое излучение может приводить к ионизации других атомов в образце, вынуждая их испускать собственное характеристическое излучение. Данный процесс известен как эффект *вторичной флуоресценции* матрицы. Например, квант высокой энергии рентгеновского излучения, характеристического для элемента А, может быть поглощен атомом элемента В, вызывая таким образом у него вторичную эмиссию. Следовательно, присутствие в образце элементов А и В будет увеличивать интенсивность излучения В и уменьшать ее у А.
4. Напряжение, используемое для ускорения электронного пучка, также может влиять на интенсивность характеристического излучения. Чем выше ускоряющее напряжение, тем большей энергией обладают электроны в пучке и тем глубже они проникают и распространяются в пределах образца. Этот процесс приводит к потере пространственного разрешения, но значительно увеличивает степень возбуждения (рис. 5.4). Влияние ускоряющего напряжения на эффективность возбуждения характеристических рентгеновских линий показано на рис. 5.5.

При проведении анализа перечисленные факторы учитываются путем введения поправки ZAF (где Z — атомный номер, A — поглощение, F —

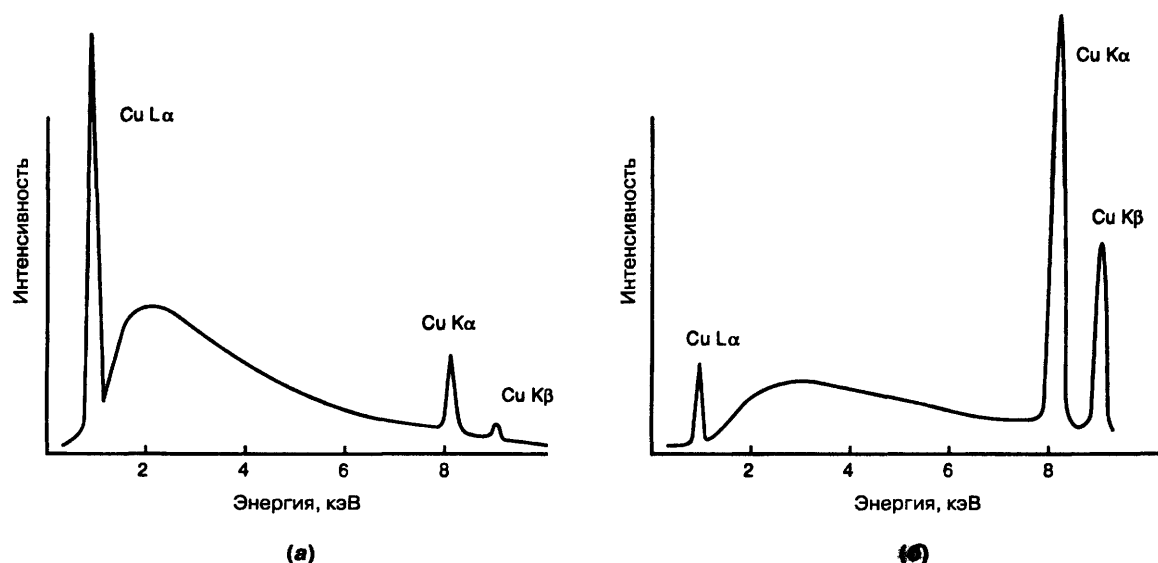


Рис. 5.5 Зависимость эффективности возбуждения характеристических рентгеновских линий от величины ускоряющего напряжения. Энергия дисперсионных рентгеновских спектров меди составляет 10 кэВ (а) и 20 кэВ (б). Линии $\text{Cu K}\alpha$ и $\text{K}\beta$ (8,05 и 8,90 кэВ соответственно) обладают низкой эффективностью возбуждения при 10 кэВ

наведенная рентгеновскими лучами флуоресценция).

Обычно самые лучшие аналитические результаты получаются, если условия эксперимента тщательно контролируются с помощью стандартов, которые настолько близки к составу образца, насколько это возможно. Так, при анализе железосодержащих сфалеритов лучшим стандартом был бы железосодержащий сфалерит $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, но было бы ошибкой использовать в этом случае в качестве стандарта на Zn и S чистый синтетический сфалерит. Стандартом на железо мог бы послужить его сульфид.

5.2.3 Энергетический дисперсионный и кристалл-дифракционный анализы¹

В электронно-зондовом микроанализе существуют два способа, с помощью которых можно раз-

делить, объединить в пучок и подсчитать кванты рентгеновского излучения. В ходе энергетического дисперсионного спектрального (ЭДС) анализа кванты разделяются в соответствии с их характеристическими энергиями. Для разделения рентгеновских лучей по их характеристическим длинам волн используются дифракционные свойства кристаллов, и такой вид исследования называется кристалл-дифракционным спектральным (КДС) анализом. Как ЭДС-, так и КДС-анализы имеют широкое применение, причем оба метода обладают своими преимуществами и недостатками.

На рис. 5.6 приведена схема ЭДС-анализатора. Рентгеновское излучение всех элементов регистрируется одновременно кристаллом-полупроводником, который, как правило, состоит из кремния с добавкой небольшого количества лития. Затем энергия различных рентгеновских квантов разделяется электронным способом с помощью импульсного процессора и многоканального анализатора. Полученный для исследуемого образца рентгеновский эмиссионный спектр содержит характеристические линии всех присутствующих в нем химических элементов, причем площади, ограниченные отдельными пиками, пропорцио-

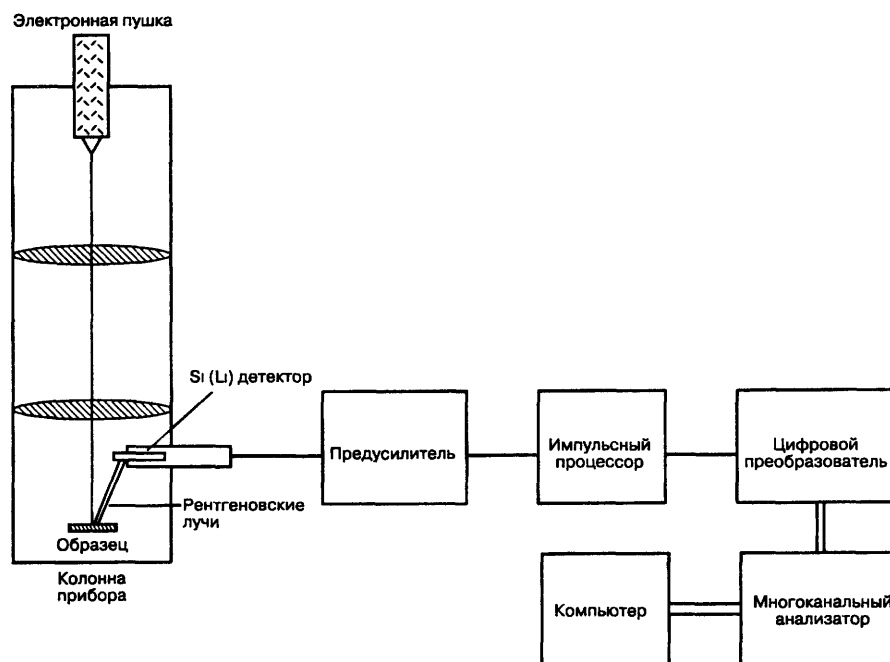


Рис. 5.6 Схематическое изображение системы для энергетического дисперсионного спектрального (ЭДС) анализа.

нальны (хотя и не обязательно в точности прямо пропорциональны) концентрации элементов (рис. 5.7). В силу того что все элементы регистрируются одновременно, основным преимуществом ЭДС-анализа является его скорость. Если система анализа должным образом налажена и откалибрована, то полноценные результаты можно получить за 60 с. ЭДС-анализ обычно используется для количественного исследования силикатных минералов, и поэтому большинство электронных зондов снабжено автоматической системой для выполнения стандартных силикатных анализов. ЭДС-анализ является также идеальным методом для качественных определений, так как с его помощью можно установить, какие элементы присутствуют в минеральном зерне, или убедиться в том, что кристалл является гомогенным, либо, напротив, зональным. ЭДС-детекторы могут быть совмещены со сканирующим или просвечивающим электронным микроскопом, что позволяет проводить полуколичественный ЭДС-анализ на измельченных минеральных зернах или порошках. В общем для точного количественного ЭДС-анализа с использованием ПЭМ или СЭМ нужны очень боль-

шие усилия, так как трудно контролировать переменные условия эксперимента, такие, как уменьшение угла выхода рентгеновских лучей, степень их поглощения и толщину образцов. Для ЭДС-анализа предел обнаружения (минимальное количество элемента, которое может быть определено) составляет всего 0,1 мас.%, тогда как относительная точность лежит в интервале 1-5%.

Главным недостатком ЭДС-анализа является сравнительно плохое разрешение энергий, составляющее обычно около 150 эВ (0,15 кэВ). Это обстоятельство может приводить к неверным результатам, когда в ЭДС-спектрах наблюдаются большие перекрытия M-, L- и K-линий. Например, линия Pb Ma имеет энергию 2,346 кэВ, в то время как энергия линии S Ka составляет 2,308 кэВ, и эти две линии не разрешаются в ходе ЭДС-анализа. Подобные перекрытия встречаются между P Ka и Zr La (2,014 и 2,024 кэВ соответственно), Ba La и Ti Ka (4,466 и 4,511 кэВ). Чтобы разделить перекрывающиеся линии, применяется рентгеновский дисперсионный анализ длин волн, основанный на дифракционных свойствах кристаллов. В этом КДС-анализе кванты

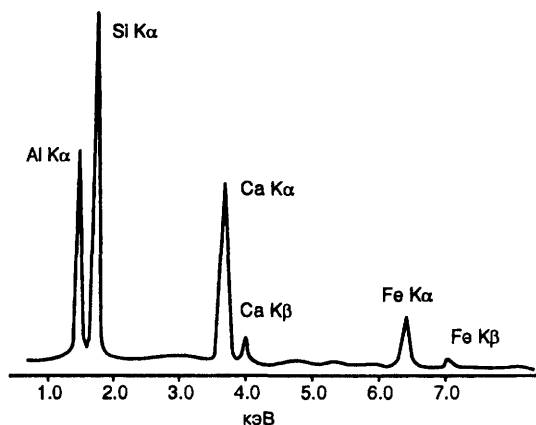


Рис. 5.7 Рентгеновский эмиссионный спектр эпидота из Хартс-Рэндж, Центральная Австралия, содержащий характеристические линии присутствующих в нем элементов — Al, Si, Ca и Fe. Площади, ограниченные разными пиками, пропорциональны (хотя не всегда прямо) концентрации элементов

рентгеновского излучения разделяются в соответствии с длиной волны посредством изменения угла кристалла-детектора (брэгговский угол). При этом рентгеновские лучи, соответствующие каждой длине волны, учитываются отдельно. Этот метод обладает гораздо лучшим разрешением, чем ЭДС (обычно порядка 10 эВ), и пределы обнаружения также оказываются гораздо выше — около 0,001%. Поэтому КДС-анализ используется для определения микроэлементов.

Различия в разрешающей способности ЭДС- и КДС-методов иллюстрирует рис. 5.8. Главным недостатком КДС-анализа является длительность его выполнения по сравнению с ЭДС-анализом, так как каждый элемент в этом случае нужно определять отдельно. Современные электронные зонды обычно включают три-четыре КДС-детектора, и поэтому одновременно можно проанализировать только три или четыре элемента, причем для каждого из них должны быть замерены также фоновые значения и калибровочные стандарты. Для запуска и калибровки электронного зонда с целью выполнения одной серии анализов обычно требуется один день, и на каждый анализ после этого затрачивается около 10 мин. Конечно, для проведения полного анализа необходимо знать, какие элементы присутствуют, или

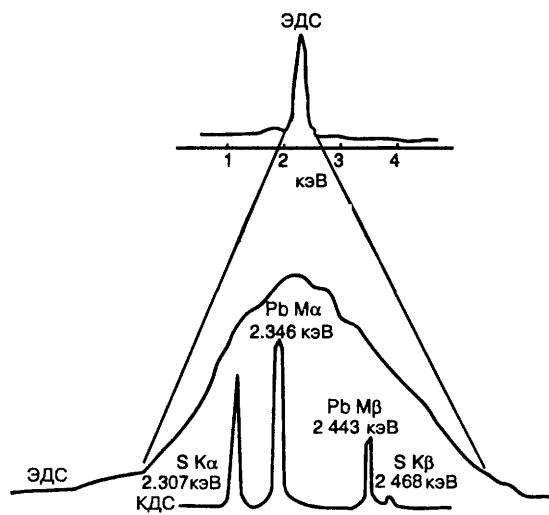


Рис. 5.8 Рентгеновские эмиссионные спектры PbS, иллюстрирующие различие в разрешающей способности ЭДС- и КДС-анализов, выполненных на электронно-зондовом микроанализаторе. ЭДС спектр расположен выше и содержит только одну линию, образованную в результате перекрытия S K-линии и Pb M-линии. Ниже, под растянутым ЭДС-спектром, находится КДС-спектр, содержащий линии, соответствующие S Kα, Pb Mα, Pb Mβ и S Kβ

по крайней мере иметь представление о том, каких элементов можно ожидать.

5.3 Рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА)

Как мы уже знаем, в электронном зонде может возникать вторичная рентгеновская флуоресценция, когда квант рентгеновского излучения поглощается другим атомом, ионизируя этот атом и заставляя его самого испускать характеристические рентгеновские лучи (разд. 5.2.2). При рентгеновском флуоресцентном анализе (РФА) характеристическое рентгеновское излучение генерируется в результате ионизации образца пучком рентгеновских лучей. Чтобы убедиться, что все присутствующие в образце элементы флуоресцируют (испускают характеристические рентгеновские лучи), для анализа используют непрерывный спектр, генерируемый рентгеновской трубкой прибора (белое излучение), т.е. рентгеновские лучи, возникающие в результате торможения электро-

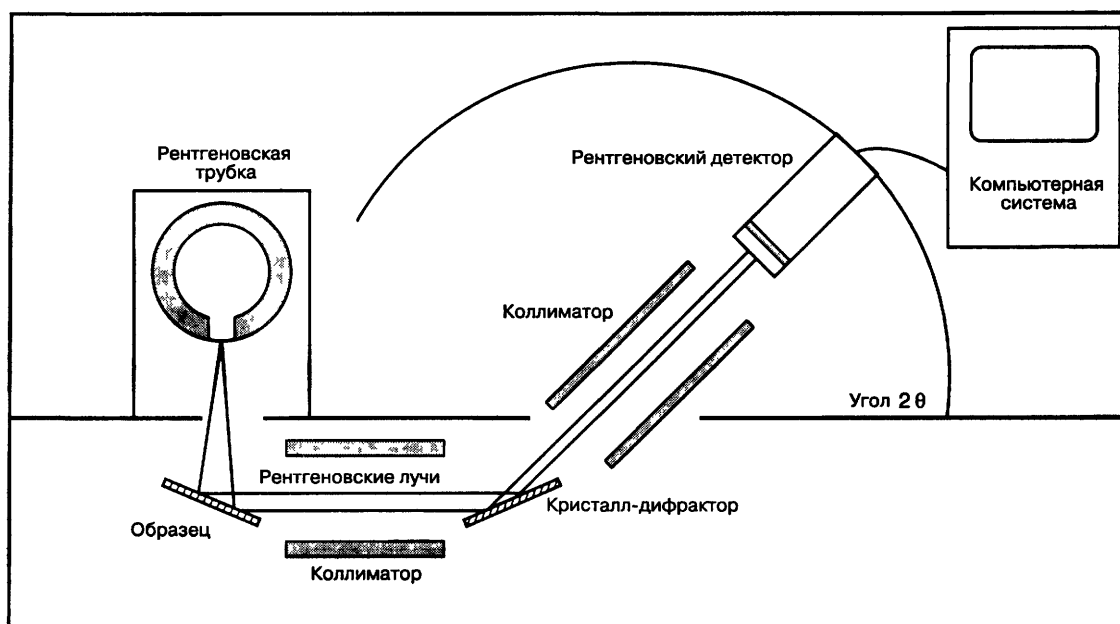


Рис. 5.9 Рентгеновский флуоресцентный спектрометр.

нов. Как было указано в разд. 4.2.1, минимальная длина волны рентгеновских лучей, испускаемых рентгеновской трубкой, обратно пропорциональна ускоряющему напряжению. В РФА-методе ускоряющее напряжение в рентгеновской трубке обычно составляет 100 кВ, что обеспечивает мощный непрерывный пучок лучей с минимальной длиной волны 0,0124 нм.

РФА-спектрометр показан на рис. 5.9. Как можно видеть, он очень похож на электронно-зондовый микроанализатор. В рассматриваемом случае, как и при использовании электронно-зондового микроанализа, рентгеновские лучи, поступившие от образца, сравниваются с рентгеновскими лучами, исходящими от стандартов известного состава, и измеряются в тех же самых экспериментальных условиях. Для получения точных результатов должны быть сделаны аналогичные поправки на атомный номер, поглощение и флуоресценцию (поправка ZAF).

Принципиальные отличия этого метода состоят в том, что источником ионизирующего излучения здесь служит рентгеновская трубка, а не электронная пушка, а поскольку рентгеновские лучи в отличие от электронов не могут фокусироваться магнитными линзами, то для образования узко-

го пучка рентгеновских лучей применяется коллиматор. Это устройство состоит из ряда близко расположенных металлических пластин, которые и формируют узкий пучок.

Набор химических элементов, которые можно анализировать с помощью РФА, такой же, как и для электронно-зондового микроанализа. Однако пространственное разрешение в этом методе оказывается значительно худшим — порядка сантиметра, а не нескольких микрометров. Недостаточная разрешающая способность ограничивает использование РФА при анализе минералов, и рассматриваемый метод применяют главным образом для валового анализа пород и руд. Существует несколько типов рентгеновских трубок, из которых наибольшим применением пользуются золотые, вольфрамовые, серебряные, молибденовые, хромовые и титановые. Помимо белого излучения рентгеновские трубки генерируют также рентгеновские лучи с характеристическими длинами волн, свойственными металлам, и, следовательно, нельзя использовать трубку из того же металла, который нужно анализировать. Для большинства элементов, за исключением тех, атомная масса которых меньше, чем у магния, чувствительность РФА-анализа меньше 10 ррт. Отсюда следует, что

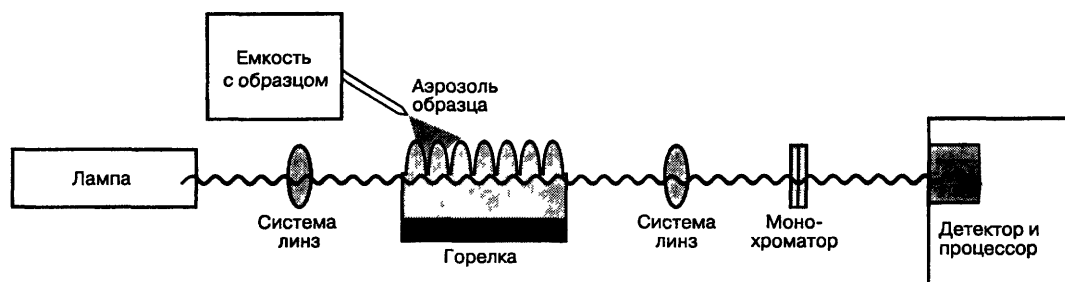


Рис. 5.10 Атомно-абсорбционный спектрометр

данный метод идеален для валового анализа рассеянных элементов.

Преимущество РФА — простота подготовки образцов. Образцы могут иметь вид спрессованных шариков или таблеток, получаемых из тонко измельченного вещества путем сплавления его с боратом лития или другим подобным соединением. Именно простота подготовки образцов наряду с современным уровнем проведения анализа, который может быть полностью автоматизирован, способствует чрезвычайно широкому применению этого метода в исследовании состава руд.

5.4 Атомно-абсорбционный анализ

Энергия рентгеновских квантов, испускаемых атомами, когда электрон переходит с внешней электронной орбитали, чтобы заполнить вакансию на внутренней оболочке, равна разнице энергий между этими двумя орбиталями и является характерной особенностью данного элемента (т. е. эмиссия характеристических рентгеновских лучей является квантовым процессом). Поглощение (абсорбция) электромагнитного излучения атомами также представляет собой квантовый процесс и связано с различными переходами электронов. Количество квантов, поглощаемых на определенной длине волны, прямо пропорционально концентрации поглощающего элемента и поэтому может использоваться для ее оценки. Это положение является физической основой метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

В отличие от РМА и РФА атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) относится к деструктивным аналитическим методам, так как образец, который обычно переводится в раствор, рас-

ходуется в процессе анализа. При этом растворенный образец распыляется в виде аэрозоля в горячем пламени газа ($1700\text{—}3200^\circ\text{C}$). Пучок света с длиной волны, выбранной в соответствии с сильной абсорбционной линией определяемого элемента, проходит через пламя, и детектором измеряется величина поглощения (потеря интенсивности) светового пучка. Соответствующая исследовательская установка показана на рис. 5.10. При тех же самых условиях эксперимента замеряется величина поглощения стандартных растворов известного химического состава, что позволяет путем сравнения определить концентрацию того или иного элемента в образце.

Существует ряд модификаций основной системы ААС, описанной выше. Наиболее важной является замена газового пламени на небольшую графитовую печь. Это дает возможность использовать при анализе меньшее количество раствора или навески твердого образца. Как пламя, так и печь, служат для одной цели — генерирования свободных ионизированных атомов анализируемого элемента.

Источником света в ААС является специальная лампа с катодом, изготовленным из того элемента, на который проводится анализ. Из этого следует, что каждый элемент при ААС-анализе должен определяться отдельно, и поэтому полный анализ минерала оказывается очень трудоемким. Кроме того, существует еще одно ограничение, заключающееся в том, что у неметаллов (S, Cl, Si) сильные линии поглощения лежат в ультрафиолетовой области спектра, и, следовательно, эти элементы невозможно анализировать данным методом. Другое существенное ограничение возникает из того обстоятельства, что для проведения ана-

лиза образец должен быть растворен, в результате чего метод может давать только валовые средние значения концентраций.

Преимущество ААС состоит в том, что метод обладает более низкими пределами обнаружения, чем РМА и РФА, особенно при использовании печки. Например, предел обнаружения Си составляет порядка 1 ppm, а As — 0,02 ppm. Пределы обнаружения Ве и Li равны 1 и 0,03 ppm соответственно; к тому же эти элементы вообще не могут быть определены с помощью РМА и РФА. В качестве дополнительного преимущества ААС укажем на то, что его оборудование гораздо дешевле того, которое требуется для РМА, РФА и ИВП-методов (см. ниже).

Несмотря на свои ограничения, ААС широко используется как обычный аналитический метод, особенно для контроля за концентрациями одного или двух металлов в руде.

5.5 Спектроскопия индуктивно возбужденной плазмы

Атомы испускают кванты рентгеновских лучей с характеристической энергией, когда происходит перераспределение их электронов с достижением ими более низкого энергетического уровня. Однако для того, чтобы атом находился в возбужденном состоянии или на энергетически более высоком уровне, он не обязательно должен быть ионизирован. Такого состояния можно достичь термическим путем, нагревая атомы до очень высоких температур. Это заставляет некоторые атомы перейти из основного состояния в возбужденное, и, возвращаясь в прежнее состояние, они будут испускать кванты электромагнитного излучения. Описанный процесс схематически показан на рис. 5.11. Спектроскопия индуктивно возбужденной плазмы (ИВП) измеряет характеристическое излучение в видимой области спектра. Как и в ААС, при ИВП образец для анализа растворяется и раствор подается в нагревательное устройство. В этом случае образец испаряется за счет тепла, генерируемого индукцией от высокочастотного магнитного поля (испарить твердый образец можно также с помощью лазерного пучка высокой энергии). Образец на-

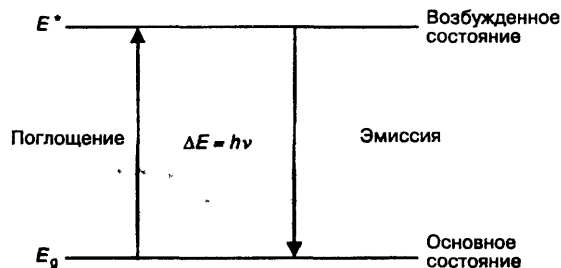


Рис. 5.11 Схема, показывающая электрон, поглощающий квант характеристической энергии и приходящий при этом в возбужденное состояние, а также электрон, возвращающийся в основное состояние с испусканием кванта характеристической энергии.

гревается до 6000 — 8500⁰С. При этих температурах значительная часть атомов переходит в возбужденное состояние, после чего они возвращаются в основное состояние, испуская характеристические световые кванты (фотоны). Из испускаемого света монохроматор выделяет характеристическую длину волны, и интенсивность излучения измеряется с использованием фотоумножителей. Полученные данные сравниваются с эмиссией стандартов при совпадении условий эксперимента.

ИВП-спектроскопия подобна энергетическому дисперсионному рентгеновскому анализу в том, что с ее помощью можно определять несколько элементов одновременно. Однако, поскольку образец необходимо перед анализом растворить, метод не дает возможности судить о пространственном распределении элементов в минерале, как это позволяет сделать электронно-зондовый микроанализ. В последние годы разработаны ИВП-установки, в которых для испарения образца используются лазеры, что существенно повысило пространственное разрешение метода. ИВП-спектроскопия является особенно ценным методом для анализа легких элементов (лития, бериллия и бора), а также галогенов (хлора, брома, иода), которые трудно или невозможно определить с помощью других аналитических методов, описанных выше. Для многих элементов и ААС, и ИВП-спектроскопия обеспечивают наилучшую чувствительность наряду с возможностью определять концентрации элементов порядка 10⁻⁶.

5.6 Другие аналитические методы

Существуют и другие инструментальные аналитические методы, которые с успехом используются в некоторых минералогических лабораториях. Среди них следует отметить ионный микрозондовый анализ масс и вторичную ионную масс-спектрометрию. Подробно об этих и других аналитических методах можно прочесть в некоторых из книг, приведенных в конце главы. Но рассмотренные нами выше четыре метода все же наиболее широко используются при минералогических исследованиях и в горнодобывающей промышленности.

Однако остается один элемент, который невозможно определить ни одним из описанных методов. Этим элементом является водород. Многие минералы содержат воду или гидроксильные группы, и поэтому обычно для определения водорода образец обезвоживают. Для этого применяется термовесовой анализ, в ходе которого измеряется потеря веса образца при его нагревании. Вместе с водой могут удаляться и другие летучие элементы. Например, из карбонатных минералов углерод выделяется в форме диоксида. Поэтому в таких случаях необходимо собирать образующиеся пары, а затем либо взвешивать сконденсированную воду, либо переводить пары в масс-спектрометр для точного определения водорода.

5.7 Расчет формул минералов по данным химических анализов

В минералогии важно суметь рассчитать формулу минерала по результатам его химического анализа. В этом разделе приводится ряд примеров таких расчетов для разных минералов. Когда подсчеты произведены и получена структурная формула, становится ясным, совпадает ли она с кристаллохимическими данными по минералу. Следует отметить, что если даже общая сумма компонентов в анализе оказывается равной 100%, это не всегда означает, что состав минерала определен верно и точно.

5.7.1 Расчет анализа сульфидов

В случае сульфидных минералов результаты анализов обычно выражаются в массовых процен-

Таблица 5.1 Результаты химического анализа железосодержащего сфалерита из месторождения Ренстрём, Сев. Швеция (по R. C. Duckworth and D. Richard, Mineral. Mag. 57: 83-91, 1993)

Элемент	Мас.%	Атомные количества	Атомные соотношения при S = 1
Zn	57,93	0,886	0,858
Fe	8,21	0,1407	0,136
S	33,09	1,032	1,000
Сумма	99,23		

тах (мас.%) элементов. Расчет формулы по данным таких анализов представляет собой простую арифметическую задачу. В приведенном ниже примере железосодержащего сфалерита (табл. 5.1) в качестве первого шага следует разделить содержание каждого элемента в массовых процентах на его атомную массу для получения мольной доли этого элемента. Структурная формула железосодержащего сфалерита выглядит как $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$, и поэтому, чтобы результаты имели правильные соотношения, необходимо привести к единице либо сумму мольных долей Zn и Fe, либо мольную долю S. Используемая формула, допускающая как полностью катионную, так и полностью анионную решетку, справедлива для рассматриваемого случая, и если результаты анализа верны, то рассчитанные обоими способами формулы должны совпадать. Так, приводя S к единице и округляя получаемые значения до второго знака, получаем формулу $(\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{0,14})_{1,00}\text{S}$. У некоторых сульфидных минералов (например, пирротина Fe_{1-x}S) наблюдается нестехиометрическое содержание катионов. В таких случаях анализы следует рассчитывать, основываясь на количестве ионов серы.

5.7.2 Расчет силикатного анализа

Результаты анализов породообразующих минералов (см., например, анализ граната в табл. 5.2) обычно выражают в массовых процентах оксидов. Расчет анализа, представленного в таком виде, несколько более сложен и включает ряд дополнительных операций.

1. Рассчитать число молей каждого оксида путем деления значения его массового процента на

Таблица 5.2 Результаты химического анализа граната, рудник Уэсселтон, Кимберли, ЮАР (по *A.D. Edgar and H.E. Charbonneau*, *Am.Mineral.* 78: 132-142, 1993)

Оксид	(1) Мас.% оксидов	(2) Молекулярные количества оксидов	(3) Атомные количества кислорода в молекуле	(4) Число анионов в расчете на 12 атомов О, т. е столбец (3) x 4,422	(5) Число катионов в формуле
SiO ₂	40,34	0,6714	1,3426	5,937	Si 2,968
Al ₂ O ₃	18,25	0,1790	0,537	2,374	Al 1,582
FeO	4,84	0,0674	0,0674	0,298	Fe 0,298
MnO	0,25	0,0035	0,0035	0,015	Mn 0,015
TiO ₂	2,10	0,0263	0,0526	0,232	Ti 0,116
Cr ₂ O ₃	2,22	0,0146	0,0438	0,194	Cr 0,129
CaO	18,77	0,3347	0,3347	1,480	Ca 1,480
MgO	13,37	0,3317	0,3317	1,467	Mg 1,467
Сумма	100,14		2,7133 12/2,7133 = 4,422		

молекулярную массу, что дает относительное содержание оксидных молекул (столбец 2).

2. Рассчитать атомные количества кислорода. Для этого каждое значение столбца 2 умножается на число атомов кислорода в соответствующих оксидах, что дает относительное содержание кислородных атомов, вносимых в формулу каждым элементом (столбец 3).

В нижней части столбца 3 приведено общее число атомов кислорода (2,7133).

3. Если мы хотим получить формулу граната на основе 12 атомов кислорода, то необходимо пересчитать соотношения кислородных атомов таким образом, чтобы их общее число равнялось 12. Для этого цифры столбца 3 для каждого оксида умножаются на 12/Т, где Т — общее количество кислорода из столбца 3. Результаты приведены в столбце 4.
4. Рассчитать соотношения атомов для различных катионов. С этой целью числа столбца 4 нужно умножить или разделить на значения этих соотношений, определяемые стехиометрией. Так, например, у SiO₂ имеется один кремний на два кислорода. Поэтому соответствующее число столбца 4 делится на 2. У Al₂O₃ на каждые три атома кислорода приходится два атома алюминия, и в этом случае число столб-

ца 4 умножается на 2/3. Для двухвалентных катионов числа в столбцах 4 и 5 совпадают.

Количества катионов в формуле, соответствующие установленному числу атомов кислорода (12) и приведенные в столбце 5, могут быть сгруппированы показанным в таблице образом в соответствии со структурной формулой граната $A_3B_2[(Si, Al)O_4]$, где А — двухвалентные катионы (Ca, Mg, Fe, Mn), а В — трехвалентные катионы (Al, Cr), а также Ti⁴⁺. Дефицит Si компенсируется за счет Al, который берется в таком количестве, чтобы целиком заполнить тетраэдрические позиции. Оставшиеся атомы алюминия относятся к позиции В,

Чтобы быстро оценить правильность выполненных арифметических действий, нужно проверить баланс валентностей, просуммировав положительные и отрицательные заряды.

5.7.3 Расчет анализа при наличии разных анионов

В последнем примере мы кратко рассмотрим расчет формулы по результатам анализа при наличии в составе минерала разных анионов (табл. 5.3). В нашем случае минерал представлен фтор-апатитом Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH), который помимо

Таблица 5.3 Результаты химического анализа апатита

Оксиды	(1) Мас. %	(2) Молекулярные количества	(3) Молекулярные количества кислорода	(4) Число катионов в расчете на 13 анионов (4,9386)
CaO	55,08	0,9822	0,9822	4,85
Fe ₂ O ₃	0,32	0,0020	0,0060	0,02
FeO	0,02	0,0003	0,0003	—
MgO	0,05	0,0012	0,0012	0,01
SrO	0,03	0,0003	0,0003	—
Na ₂ O	0,04	0,0006	0,0006	0,01
K ₂ O	0,01	0,0001	0,0001	—
P ₂ O ₅	42,40	0,2987	1,4935	2,95
F	1,63	0,0858	0,0858	0,42
Cl	0,20	0,0056	0,0056	0,03
H ₂ O	1,06	0,0567	0,0567	0,56
Сумма	100,84			
O=F ₁ Cl	-0,72	-0,0914	-0,0914	
Сумма	100,12		2,5409	
13/2, 5409 = 4, 9386				

кислорода содержит F и Cl. Результаты анализа опять-таки выражены в массовых процентах оксидов, хотя на самом деле некоторые из них являются галоидами. В таких случаях необходимо скорректировать общую сумму кислорода посредством учета количества его молей, эквивалентного присутствующим галоидам.

Итак, расчет включает следующие этапы.

1. Рассчитать число молей каждого оксида и галоида. Для этого следует массовый процент каждого компонента разделить на его молекулярную массу (столбец 2).
2. Рассчитать число молей анионов (кислорода). Для этого число молей, указанное в столбце 2, необходимо умножить на стехиометрическое число аниона. Не забудьте вычесть кислород, эквивалентный (в данном случае 0,0914 мо-

лей) присутствующим в минерале F и Cl (столбец 3).

3. Просуммировать количество анионов, не забыв вычесть 0,0914 молей кислорода, связанных с присутствующими F и Cl (получится 2,5409).
4. Если мы хотим получить формулу апатита, основанную на 13 анионах, то нам необходимо пересчитать соотношения анионов таким образом, чтобы их общее число равнялось 13. Для этого каждый из них умножается на 13/2,5409, т.е. на 4,9386.
5. Рассчитать соотношения атомов различных катионов. Для этого нужно приведенные в столбце 2 молекулярные количества умножить на 4,9386, а затем умножить или разделить полученные величины на значения этих соотношений, определяемые стехиометрией оксидов. Например, у P₂O₅ на моль оксида приходится два атома фосфора. Окончательные результаты приведены в столбце 4.

Литература для дальнейшего изучения

1. Goldstein, J. L., Newbury, D. E., Echhn, P., Joy, D. C., FiOTi, C. and Lifshn, E. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York, Plenum, 1984.
2. Marfunin, A. S. (ed.). Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments, vol. 2 of Advanced Mineralogy Berlin, Springer-Verlag, 1985.
3. Willard, H. H., Merntt, L. L., Dean, J. A. and Settle, F. A. Instrumental Methods of Analysis, 7th edn. Belmont, CA, Wadsworth, 1988.

Дополнение редактора

1. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества. М., Недра, 1983, 216 с.
2. Лапутина И. П. Микрозонд в минералогии. М., Наука, 1991, 139 с.

глава 6 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Физические свойства минералов определяются взаимодействием между структурой и химическим составом. В число этих свойств входят и такие, которые влияют на внешний вид минерала, например, его блеск и цвет. Другие свойства сказываются на физических характеристиках минералов — твердости, пьезоэлектричестве, магнетизме. Сначала мы рассмотрим плотность минералов, поскольку это свойство находится в прямой связи с их структурой и составом.

6.1 Плотность

Плотность минерала определяется как величина массы, занимающей единицу объема, и выражается в граммах на кубический сантиметр (г/см^3)¹. Это фундаментальное физическое свойство, которое изменяется в зависимости как от химического состава, так и от структуры. В гл. 2 уже упоминалось, что полиморфные разновидности минералов имеют разные плотности. Это прекрасно видно на примере трех полиморфных модификаций Al_2SiO_5 : андалузита ($3,14\text{--}3,16 \text{ г/см}^3$), силлиманита ($3,23\text{--}3,27 \text{ г/см}^3$) и кианита ($3,53\text{--}3,65 \text{ г/см}^3$). Плотность также изменяется в сериях твердых растворов. В простых двухкомпонентных твердых растворах, таких, как оливин, плотность меняется линейно в зависимости от содержания Fe: от $3,22 \text{ г/см}^3$ у магнезиального конечного члена форстерита до $4,39 \text{ г/см}^3$ у железистого конечного члена фаялита. Плотность минерала прямо свя-

зана с объемом элементарной ячейки и атомными массами ее атомов, что определяется соотношением

$$\rho = \frac{AW \times (1,6602 \times 10^{-24})}{V \times 10^{-21}},$$

где ρ — плотность в г/см^3 , AW — сумма атомных масс атомов в элементарной ячейке и V — объем элементарной ячейки в нм^3 . Коэффициент $1,6602 \times 10^{-24}$ (значение, обратное числу Авогадро) представляет собой единицу атомной массы, выраженную в граммах, а для перевода объема ячейки в см^3 необходимо ее объем в нм^3 умножить на 10^{-21} (если объем ячейки дан в $\text{\AA}^3$, то его следует умножить на 10^{-24}).

Для иллюстрации рассчитаем плотность галита (каменной соли), его ячейка содержит 4NaCl (см. разд. 8.6) и представляет собой кубическую элементарную ячейку с $a = 0,564 \text{ нм}$.

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{4(22,997 + 35,457) \times (1,6602 \times 10^{-24})}{0,564 \times 0,564 \times 0,564 \times 10^{-21}} = \\ &= 2,16 \text{ г/см}^3.\end{aligned}$$

Такой расчет часто полезен для проверки результатов химического анализа минерала, с одной стороны, и результатов измерений его плотности и размера элементарной ячейки — с другой.

Вследствие изоморфных замещений большинство минералов не имеет тех точных значений плотности и размера ячейки, которых можно ожидать исходя из формулы гипотетического чистого соединения. Если накоплено достаточное количество данных по влиянию атомных замещений на плотность, то результаты ее измерения или определения размера ячейки могут оказаться полезными для получения сведений о составе. Например, на рис. 11.3 показана зависимость между плотностью и составом минералов ряда оливина.

6.1.1 Оценка плотности

Полезным показателем при оценке плотности служит такой простой факт, что образец минерала ощущается в руке тяжелым или легким относительно его размера. Если образец мономинеральный и весит не меньше 30 г, можно приблизительно оценить его плотность, плавно приподнимая или опуская на руке. Минералы, содержащие тяжелые атомы — Fe и находящиеся за ним в периодической системе, — имеют, естественно, большую массу. В отдельных случаях может оказаться информативной зависимость между плотностью и цветом. Так, темноокрашенные минералы часто бывают относительно тяжелыми, а светлоокрашенные — легкими. Однако имеются исключения из этого правила: например темный графит (C , $\rho = 2,23 \text{ г/см}^3$) ощущается на руке легким, тогда как барит ($BaSO_4$, $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$) неожиданно оказывается тяжелым несмотря на его светлую окраску.

Такая качественная оценка плотности приносит большую пользу в практической работе при идентификации минералов в поле.

6.1.2 Измерение плотности

В старой литературе по минералогии содержатся подробные описания множества различных устройств и методик для точного определения плотности. В современной минералогии плотность минералов обычно измеряется в повседневной практике только в ходе определения кристаллических структур (когда она используется для расчета числа формульных единиц в элементарной ячейке) либо при описании новых минералов (когда она позволяет проверить соответствие химического состава данным по элементарной ячейке). Процессы сепарации и очистки, использующие различие в плотностях минералов, широко применялись для концентрации веществ при их подготовке к опробованию методами мокрой химии, в которых для анализа требовалось около 0,1 г чистого минерала. Сепарация по плотности все еще используется в горной промышленности, например при извлечении циркона и рутила из прибрежных песков.

Здесь мы только кратко опишем методы определения плотности, а детали их можно найти в бо-

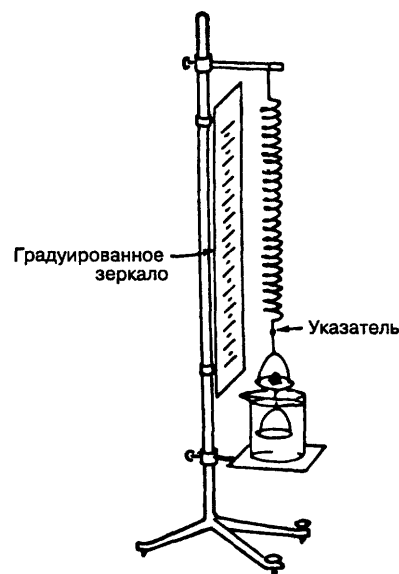


Рис. 6.1 Пружинные весы Джолли, используемые для определения плотности.

лее старых минералогических руководствах, а также в предыдущих изданиях этой книги. Основные методы делятся на две группы. К первой относится взвешивание минерала на воздухе, а затем в воде или другой жидкости. Тогда плотность определяется выражением

$$\rho = \frac{w_1}{w_1 - w_2},$$

где w_1 и w_2 — масса минерала соответственно в воздухе и в воде. Следует также замерить температуру, при которой проводились измерения, и ввести соответствующую поправку в полученное значение плотности. Плотность воды равна 1 г/см^3 только при 4°C , и имеются таблицы поправок к значениям плотностей, полученным при других температурах (табл. 6.1). Существует большое количество специальных типов весов для определения плотности данным методом — торзионные весы, безмен Уокера, пружинные весы Джолли (рис. 6.1).

Другой метод определения плотности, обычно используемый при исследовании структур монокристаллов, заключается в наблюдении за поведением взвесей минеральных зерен или кристаллов в тяжелых жидкостях. Плотность жидкости подбирается путем ее разбавления другой, смеси-

Таблица 6.1 Поправки к плотности воды (K) при различных температурах*

Температура воды, °C	K	Температура воды, °C	K
10	0,0003	20	0,0018
11	4	21	20
12	5	22	22
13	6	23	25
14	8	24	27
15	9	25	30
16	0,0011	26	32
17	12	27	35
18	14	28	38
19	16	29	41

* Поправка вводится следующим образом $D_{\text{изм}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 - K$, где $D_{\text{изм}}(\text{H}_2\text{O})$ — плотность воды при температуре измерения, 1 — плотность воды при 4 °C в г/см³, K — табличная поправка

вающейся с ней жидкостью более низкой плотности до тех пор, пока кристалл или зерно перестанут тонуть или всплывать, оставаясь во взвешенном состоянии. После этого взвешивается известный объем жидкости и рассчитывается плотность. Наиболее часто используются три тяжелые жидкости: бромформ (CHBr_3) с плотностью 2,90 г/см³ (разбавляется ацетоном), диодометан (CH_2I_2) с плотностью 3,325 г/см³ (может разбавляться хлороформом CHCl_3) и жидкость Клеричи (водный раствор формиата и малоната таллия), которая имеет плотность 4,4 г/см³ и может разбавляться водой. Плотность жидкости Клеричи увеличивается с температурой и поэтому при ее использовании можно измерять плотность приблизительно до 5,4 г/см³. Все три тяжелые жидкости токсичны и обладают коррозионными свойствами. Поэтому в процессе работы с ними следует соблюдать большую осторожность.

6.2 Внешние отличительные признаки

6.2.1 Блеск

Блеск нечетко определяется как количество и качество света, отраженного от поверхности минерала. Он представляет собой сумму отблесков. Хотя данное определение не обладает достаточной точностью, блеск — весьма специфическое и полезное для идентификации минералов свойство. Блеск

ценен тем, что его легко определить путем простого осмотра минерала. В то же время его основу составляют два фундаментальных свойства, для измерения которых требуются специальные средства. Таковыми являются: 1) природа атомной связи в кристалле и 2) величина показателя преломления и коэффициента поглощения наряду с дисперсией света. Еще одним (не фундаментальным) фактором, влияющим на блеск, является степень шероховатости отражающей поверхности. Последний фактор может менять блеск минерала, а также придавать ему характерные особенности.

Количество отраженного света описывается следующими категориями:

сверкающий — отражение света как у алмаза, дает резкое изображение источника света;

сияющий — дает только неясные очертания источника света;

блестящий — общее отражение света без видимого изображения.

По качеству отраженного света блеск подразделяется на два основных вида: металлический и нематаллический.

Металлический блеск

Металлический блеск свойствен непрозрачным веществам с высоким коэффициентом поглощения, которые являются хорошими отражателями (см. разд. 7.9). Он свидетельствует о наличии металлической или в большей степени ковалентной связи между атомами. Такой блеск наблюдается у самородных металлов, сульфидов и сульфосолей. Почти все эти вещества обладают отражательной способностью по крайней мере в 20%, а обычно даже выше 30%, и имеют высокие показатели преломления, хотя последние определить непосредственно удается редко.

Полуметаллический блеск наблюдается у некоторых полупрозрачных оксидов (например, у рутила TiO_2 и гематита Fe_2O_3) с показателями преломления от 2 до 3.

Неметаллический блеск

Этот тип блеска, присущий прозрачным и полупрозрачным веществам, делится на следующие виды:

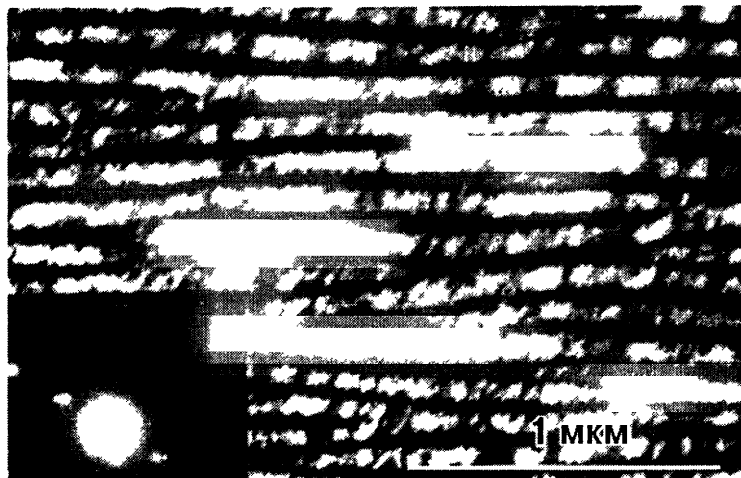


Рис. 6.2 Электронная микрофотография, на которой видны мерцающие пластинки в лабрадорите. Промежуточный по составу плагиоклаз (например, лабрадорит) представляет собой сложное взаимопроращение несколько различающихся структурных единиц. На электронной дифракционной картине (внизу слева) видны два типа отражений, связанных с различными структурными единицами (Фотография А. Мак-Ларена)

Алмазный. Сильный блеск, обусловленный высокой прозрачностью. Такой блеск связан с наличием у минералов ковалентной связи, как у алмаза, а также присутствием атомов тяжелых металлов, как у церуссита $PbCO_3$, или элементов переходной группы, как у рутила TiO_2 . Минералы с алмазным блеском обладают высокими показателями преломления (от 1,9 до 2,6) и сильной дисперсией.

Смолистый. Такой блеск присущ сфалериту ZnS и другим полупрозрачным минералам с показателем преломления больше 2 (сфалерит обладает алмазным или полуметаллическим блеском, а смолистый блеск наиболее характерен для уранинита. — Ред)

Стеклянный. Блеск разбитого стекла или кварца. Им обладают многие полупрозрачные минералы с преимущественно ионной связью элементов, имеющих атомный номер меньше 26 (т.е. предшествующих Fe в периодической таблице). В частности, стеклянным блеском характеризуются многие силикаты. Их показатель преломления колеблется от 1,5 до 2,0.

Перламутровый. Его имеют слоистые силикаты, например тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ и хлорит $(Al, Mg)_{5-6}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$, обладающие весьма

совершенной базальной спайностью. Такой яркий отраженный свет дают также доломит $CaMg(CO_3)_2$ и спайные грани гипса (у его разновидности селенита) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$,

Шелковистый. Наблюдается у минералов волокнистого сложения и связан больше с текстурой минеральных агрегатов, чем с внутренней структурой. Примером является волокнистый гипс.

Жирный. Жирным блеском обладает нефелин $(Na, K)AlSiO_4$, в какой-то степени, возможно, из-за поверхностных изменений.

6.2.2 Мерцающий блеск, игра цвета и опалесценция¹

Эти эффекты обусловлены отражением света от эксклюзионных пластинок или других неоднородностей в кристалле. Показательным примером является разновидность полевого шпата, называемая лунным камнем. В кристаллах данного мине-

рала, бывших однородными при высоких температурах, развиты процессы эксклюзии (рис. 4.23), что проявляется в присутствии правильно ориентированных чередующихся пластинок обогащенного натрием и обогащенного калием полевого шпата. Однако такие кристаллы при соответствующем нагреве могут снова стать однородными, но при этом у них исчезает игра цвета. Сильная игра цвета, наблюдаемая в плагиоклазе лабрадорите, обусловлена присутствием в нем мерцающих пластинок, располагающихся с интервалом 120 НМ (рис. 6.2).

Игра цвета в опале, аморфном минералоиде, связана с дифракцией света. Благородный опал сложен правильно упакованными шариками кварцевого стекла. Шарики имеют приблизительно такой же размер, как длина волны видимого света. Благодаря закономерному пространственному расположению в опале они превращаются в подобие дифракционной решетки (см. рис. 11.60).

6.2.3 Цвет

Цвет в минералах в большинстве случаев связан с поглощением образующими кристалл атомами светового излучения некоторых длин волн. Те длины волн белого света, которые не подверглись поглощению, создают зримое ощущение цвета. Во многих драгоценных разновидностях минералов, например таких, как корунд или берилл, цвет обусловлен присутствием центров окраски.

Центры окраски

Центры окраски, или F-центры (от немецкого *Farbe* — цвет) приурочены к дефектам кристаллической решетки, поглощающим видимый свет. Такие дефекты могут быть вызваны следующими причинами.

1. Избыток атомов одного элемента в соединении по сравнению с тем их числом, которое требуется согласно химической формуле, например избыток атомов Na в кристаллах NaCl.
2. Присутствие чужеродных (примесных) ионов в кристаллической решетке, например Cr^{3+} замещает Al^{3+} в корунде и берилле с образованием красных рубинов и зеленых изумрудов.

3. Наличие коллоидных частиц в решетке, связанных с «коалесценцией» избыточных атомов, о которых говорилось в п. 1.
4. Механические деформации кристаллической решетки.

Обычно нарушение регулярности решетки приводит к образованию вакантных анионных и катионных позиций. Вакантная анионная позиция (отсутствие отрицательного заряда) в электростатическом отношении действует как положительный заряд и может захватывать электрон. Считается, что F-центр представляет собой положительно заряженную вакансию, вокруг которой движется электрон.

Когда окраска возникает в результате облучения изначально бесцветного кристалла ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, то предполагается, что некоторые анионы потеряли внешний электрон, который поглотил достаточное количество энергии для того, чтобы перейти в зону проводимости. Если бы решетка была идеальной, то при спаде возбуждения электрон должен был бы вернуться на прежнее место. Однако дефекты решетки создают локальные энергетические уровни между возбужденным и первоначальным (*основным*) состояниями, в пределах которых могут перемещаться электроны. По окончании облучения происходит перераспределение энергии в кристалле и образуются F-центры, поглощающие световую энергию, в результате чего кристалл становится окрашенным.

У каждого аниона при потере электрона образуется вакансия на внешнем электронном энергетическом уровне. Такие анионы называются *положительными электронно-дырочными центрами* (термин широко используется также по отношению к транзисторам), и они обладают достаточной энергией для захвата электронов. Эксперименты с кристаллами щелочных галоидов показали, что они могут быть окрашены путем нагревания в парах щелочного металла, которое приводит к избытку его атомов в решетке. (Возникающий цвет зависит только от кристалла, а не от использованных паров.) Если при высокой температуре к какой-либо части окрашенного таким способом кристалла приложить электрическое поле, окраска сместится вдоль кристалла по направлению к аноду, свидетельствуя о том, что цветовые цент-

ры перемещаются таким же образом, как и отрицательно заряженные частицы.

Роль цвета в идентификации минералов

Считается, что из-за своей изменчивости и зависимости от примесей цвет является плохим диагностическим признаком минералов. Тем не менее такая явная отличительная черта, как цвет, имеет большое значение при идентификации минералов. Некоторые минералы характеризуются постоянной окраской — это, например, зеленая окраска малахита, синяя азурита, красная киновари, желтая серы. Однако во многих случаях, оставаясь ценной диагностической особенностью, цвет должен использоваться с осторожностью.

Черта

Цвет растертого минерала (его черта) является более постоянным и потому более надежным признаком, чем его собственный цвет. Черту легко получить, если потереть минерал о непокрытую глазурью фарфоровую пластинку, соскрести немного порошка с минерала ножом или напильником либо раздавить его небольшой кусочек.

6.2.4 Внешний облик (габитус)

У групп кристаллов существует общая тенденция к росту в приблизительно параллельной ориентации. Это происходит из-за того, что группы атомов осаждаются на субстрате в некоторой предпочтительной ориентации, причем данный процесс зависит главным образом от факторов, связанных с поверхностной энергией. К нему добавляется влияние направления, по которому поступает материал из раствора. Взаимоотношения между кристаллами не подчиняются какому-либо геометрическому закону, как это наблюдается при двойниковании (см. разд. 3.10), и параллелизм между этими процессами редко бывает точным.

Направление поступления растворов и условия отложения определяют также образование агрегатов кристаллов с четкими формами, которые могут быть характерны для отдельных минералов. Таким агрегатам даны названия, часто происходящие от латинских и греческих корней и описывающие их морфологию. Назовем наиболее часто встречающиеся формы:

Гроздевидная — напоминает кисти винограда. Эту форму обычно приобретают минералы, осаждающиеся в виде коллоидных гелей, которые подверглись воздействию поверхностного натяжения. В качестве примера приведем малахит и романешит.

Плотная — сплошная масса, в которой отдельные кристаллы настолько малы, что едва различимы. Структура таких масс подразделяется на микрокристаллическую, когда кристаллы видны под оптическим микроскопом, и скрытокристаллическую, когда отдельные кристаллы с трудом различимы даже под микроскопом. Примерами последней являются агат и кремнь, представляющие собой скрытокристаллические формы кварца.

Кораллообразная — ветвистые, грубоокругленные и переплетающиеся формы, наблюдаемые иногда у кальцита и арагонита.

Дендритовая — ветвистые сростания, образующие миниатюрные древовидные формы. Наблюдаются у самородной меди и темноокрашенных оксидов марганца (пиролузит, романешит и др.); последние обычно выделяются по трещинам вмещающих пород.

Друзовидная — тесно сросшиеся кристаллы, растущие внутрь пустот и имеющие пилообразные очертания поверхности вершинных граней. Часто наблюдается в кварцевых жилах.

Волокнистая — тонкие параллельные, тесно сросшиеся кристаллы. Прекрасными примерами являются кристаллы гипса, выросшие между поверхностями напластования в сланцах, и хризотил — минерал из группы асбестов, встречающийся в виде прожилков в серпентинитах.

Нитевидная — тонкие, длинные (волосовидные) агрегаты, как у миллерита.

Зернистая — широкий термин для обозначения скоплений более или менее одинаковых по размерам зерен, перекрывающий значительную область размеров (от крупных до мелких) и даже захватывающий плотные формы, когда отдельные зерна уже трудно различимы.

Пластинчатая — тонкие листочки или чешуйки, как у слюды.

Массивная — сросшиеся кристаллы, не образующие отчетливых индивидуумов, но вместе с тем не настолько мелкие, чтобы их можно было отнести к плотной форме. Примером могут

служить проявления кальцита в мраморе. Также часто наблюдается у сульфидных минералов в рудах смешанного состава.

Сосцевидная — округлые поверхности, которые, пересекаясь, образуют открытые V-образные желобки, часто больше напоминающие неправильные стежки. Нередко такую форму имеет гематит.

Моховидная — миниатюрная форма дендритовых агрегатов.

Желваковая — образует обособленные эллипсоидальные выделения. В качестве примера можно указать на сидеритовые желваки в сланцах. Регулярность форм варьирует в широких пределах.

Оолитовая — небольшие плотноупакованные сфероиды или эллипсоиды, напоминающие рыбью икру. Выявлена у кальцита в некоторых известняках и у гематита или других минералов железа в осадочных рудах.

Бобообразная — более грубая разновидность оолитовой со сфероидами размером с горошину. Часто наблюдается в бокситах, где ее развитие, вероятно, обусловлено отложением из коллоидной среды (ср. с гроздевидной).

Почковидная — внешне напоминает почку. Встречается у гематита и близка к сосцевидной.

Радиально-лучистая — радиально расположенные игольчатые или пластинчатые кристаллы. Примерами являются гипс и турмалин в случае некоторых особых условий их кристаллизации.

Сетчатая — в виде ячеек, возникающих вследствие взаимопересечения кристаллов. Отмечается у церуссита и крокоита.

Сталактитовая — сходящиеся на конус свисающие массы, которые могут смыкаться с растущими вверх от нижнего уровня полости образованиями (сталагмиты), образуя колонны. Сталактиты формируются за счет отложения вещества, растворенного в воде, которая просачивается по трещинам в породах. Свойственна преимущественно кальцитовым отложениям в известняковых пещерах, но таким же способом могут образовываться и другие минералы.

Проволочная — часто проявляется у самородных серебра и золота.

6.3 Механические свойства минералов

6.3.1 Твердость

Твердость минерала является его характерным свойством и помогает его идентификации. Традиционно твердость, которой оперируют минералоги, определяется путем царапания, когда оценивается способность острого края одного минерала оставить след на ровной поверхности другого. Такая проверка основывается на ряде минералов, подобранных в 1824 г. австрийским минералогом Ф. Моосом (1773-1839) и пронумерованных им от 1 до 10 в порядке увеличения твердости. Каждый минерал оставляет царапину на тех минералах, которые имеют меньший номер в этой шкале, но не производит такого воздействия на минералы с большим номером. Эталоны послужили следующие минералы:

Шкала твердости Мооса

- | | |
|------------|-------------|
| 1. Тальк | 6. Ортоклаз |
| 2. Гипс | 7. Кварц |
| 3. Кальцит | 8. Топаз |
| 4. Флюорит | 9. Корунд |
| 5. Апатит | 10. Алмаз |

Моос прекрасно сознавал, что интервалы твердости в его шкале неравноценны, но он отмечал, что это не должно приуменьшить ее полезность, и практика подтвердила его точку зрения.

К перечню эталонных минералов можно добавить для удобства следующие полезные при практических определениях средства: ноготь большого пальца, который у большинства людей царапает гипс, но не кальцит, хорошего качества острие перочинного ножа, которое слегка царапает ортоклаз, и обычное оконное стекло, которое может царапаться ортоклазом и легко царапается кварцем.

Для определения твердости необходимо иметь в своем распоряжении обломки минералов указанной шкалы. Каждый обломок можно вмонтировать с помощью эпоксидной смолы в конец короткой металлической трубки, т. е. изготовить набор «карандашей» для определения твердости, которыми удобно пользоваться. Для определения твердости нужно выбрать ровную поверхность, что бывает трудно, так как многие минералы являются хрупкими и края их неровных участков

могут крошиться, что затрудняет точное определение твердости. Когда царапина или другой отпечаток оставлены на ровной поверхности, то видно, что, несмотря на хрупкость, испытуемый минерал поддается пластической деформации под воздействием острого края эталонного минерала. Царапину следует проводить короткими осторожными движениями, чтобы не испортить образец. Когда проверяемый минерал близок по твердости к стандарту, оставленный след необходимо слегка протереть и рассмотреть под лупой, чтобы убедиться, что царапина действительно была сделана.

Соотношение твердости по шкале Мооса с твердостью, полученной методом микровдавливания

Существует стандартный метод определения твердости металлов посредством вдавливания в их поверхность под известной нагрузкой пирамидального алмазного наконечника и последующего измерения поперечника образовавшейся вмятины (см. разд. 7.9.2). Этот метод можно с успехом применить к хрупким минералам, которые испытывают пластическую деформацию под локальной нагрузкой, и использовать для сравнения со шкалой твердости Мооса.

Результаты опытов по проведению царапины на металлах показывают, что твердость оставляющего на их поверхности след наконечника должна быть приблизительно в 1,2 раза больше твердости поверхности. Если это так, то по мере возрастания твердости интервалы между стандартами на шкале Мооса будут систематически возрастать, поскольку в идеале каждый стандарт должен иметь твердость по крайней мере в 1,2 раза большую, чем предыдущий. Если результаты определения твердости входящих в шкалу Мооса минералов, полученные методом микровдавливания (МВ), сопоставить с числами, которые им присвоил Моос, то будет видно, что интервалы действительно увеличиваются закономерно, за исключением чрезвычайно большого интервала между корундом и алмазом (рис. 6.3). Хотя в значениях твердости, найденных методом МВ различными исследователями, наблюдается некоторый разброс, можно говорить о том, что каждый стандартный минерал шкалы Мооса вплоть до корунда (№ 9) в 1,6 раза тверже предыдущего.

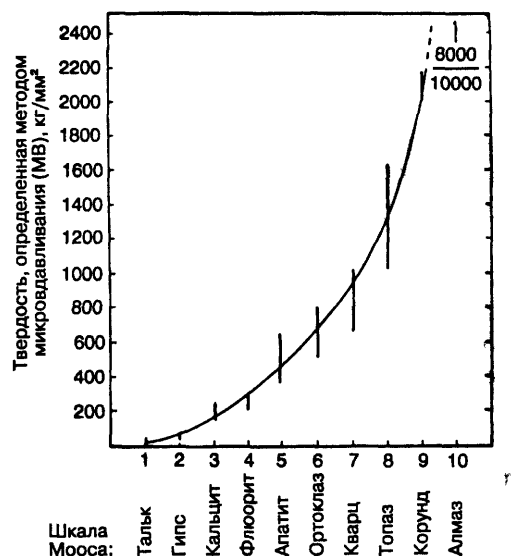


Рис. 6.3 Зависимость между шкалой твердости Мооса и результатами, полученными методом микровдавливания (по данным *D. Tabor, PIOC. Phys. Soc. 67: 254, 1954*).

го. Это свидетельствует о том, что Моос отбирал свои минералы с большой тщательностью и искусством, чтобы получить не равные, а обоснованные интервалы своей шкалы. Исключение составляет алмаз, который по твердости значительно превышает все остальные стандартные минералы.

Твердость, подобно другим физическим свойствам, зависит от анизотропии структуры минералов и варьирует по разным направлениям. Это справедливо даже для кубических минералов. За исключением нескольких случаев (например, у кианита $Tв. = 4 : 5$ на плоскости {100}, параллельной оси z , 6-7 на плоскости {100}, параллельной оси y , и 7 на плоскости {010}), разница не настолько велика, чтобы ее стоило учитывать. У алмаза, однако, разница в твердости на различных гранях значительна, что и позволяет осуществлять его огранку посредством шлифовки алмазным порошком.

Твердость различных групп минералов

Представляется полезным привести некоторые обобщенные данные о твердости минералов. Дополнительные сведения приведены в Приложении II.

Самородные элементы, не считая ярчайшего исключения, представленного алмазом, обычно являются мягкими. Вместе с тем платина (Тв. = 4 : 4,5) и железо (Тв. = 4,5) достаточно твердые; еще большей твердостью обладает иридомин (Тв. = 6 : 7).

Соединения тяжелых металлов (серебра, меди, свинца, висмута и ртути) являются мягкими (Тв. < 4).

Большинство сульфидов и сульфосолей относительно мягки, хотя у обычного дисульфида железа — пирита — Тв. = 6 : 6,5.

Галогениды мягкие.

Карбонаты и сульфаты обычно мягкие.

Фосфаты обладают промежуточными значениями твердости (Тв. ~ 5).

Безводные силикаты чаще всего твердые (Тв. = 5,5 : 8), а водные силикаты (слюды, цеолиты) мягче.

Оксиды, как правило, твердые, а гидроксиды, наоборот, относительно мягкие.

6.3.2 Спайность

Наблюдающаяся у многих минералов способность раскалываться по отдельным плоскостям атомов в структуре свидетельствует о том, что вдоль этих плоскостей силы связи оказываются более слабыми, чем вдоль других направлений.

Плоскости спайности всегда обладают высокой плотностью атомов и во всех случаях параллельны возможным граням кристалла. Одновременно они являются кристаллографическими плоскостями и определяются соответствующими индексами Миллера. Спайность выявляют, проследив регулярные системы трещин в прозрачных минералах, таких, как флюорит или кальцит, либо ровные отражающие плоскости, образующиеся при раскалывании кристаллов, что наблюдается у полевых шпатов, пироксенов и слюд. Это неизменное и надежное свойство, которое порой оказывается хорошим средством, позволяющим установить симметрию минералов. Следы плоскостей спайности играют важную роль реперных направлений при оптическом изучении ксеноморфных зерен (т. е. не имеющих хорошо выраженных граней) под микроскопом.

В зависимости от легкости, с которой минералы раскалываются по определенным плоскостям, спайность обозначается следующими терминами:

весьма совершенная: крайний случай раскалывания, когда его даже трудно предотвратить — спайность у слюды, параллельная плоскости {001}, или у молибденита вдоль плоскости {0001};

совершенная: раскалывание происходит легко, например у флюорита по {111}, кальцита по {1011}, барита по {110};

средняя: как у ортопироксена вдоль {110};

несовершенная: отмечается у фторапатита и других минералов группы апатита параллельно {0001}.

Другие виды спайности относятся к *трудно-различимым*.

Отдельностью называют свойство минералов раскалываться по определенным дискретным плоскостям в противоположность спайности, которая проявляется вдоль любой из плоскостей, находящихся на межатомных расстояниях. Отдельность нередко связана с наличием пластинчатых вростков в кристаллах, возникающих в результате экссолюции по определенным кристаллографическим плоскостям в минерале-хозяине. Она наблюдается, например, в некоторых авгитах, которые содержат пластинчатые выделения пижонита или ортопироксена, параллельные {001} (рис. 2.12).

Знание атомной структуры минерала часто позволяет объяснить направление спайности. Это хорошо видно у слюд, где пространственное расположение атомов характеризуется наличием плоскостей, параллельных {001}. Плоскости группируются в сложные слои (см. рис. 11.53), состоящие из соединенных угловыми узлами тетраэдров SiO_4 , которые в свою очередь связаны вершинами со слоем октаэдров AlO_6 (или MgO_6 , или Fe^{2+}O_6), имеющих общие ребра. Последовательно расположенные сложные слои соединяются друг с другом посредством слабых связей с K^+ , который находится в 12-кратной координации. Таким образом, единственный заряд у K^+ делится между 12 окружающими его ионами, и поэтому каждая связь является электростатически ослабленной. Отсюда легко понять наличие у слюд спайности вдоль плоскостей с ионами K^+ .



Рис 6. 4 Раковистый излом у обсидиана

Спайность пироксенов и амфиболов также непосредственно связана с их структурой, которая содержит цепочки тетраэдров SiO_4 , расположенные параллельно кристаллографической оси ζ . Спайность возникает, как это следует из рис 11.31 и 11.41, по плоскостям между цепочками

6.3.3 Излом

Если минерал раскалывается не вдоль плоскости спайности, а по другим направлениям, то поверхность излома может обладать характерными особенностями.

Наиболее распространенную разновидность представляет собой *раковистый* излом. Исследуемый минерал при ударе раскалывается по вогнутым поверхностям с характерными гребнями, располагающимися приблизительно концентрически вокруг места удара, причем вся поверхность напоминает створку раковины моллюска. Такой излом наблюдается у стекол и наиболее ярко проявляется у вулканического стекла — *обсидиана* (рис. 6. 4), который является породой, а не минералом. Раковистый излом легко дает скрытокристалличе-

ский кварц в виде кремня¹, и первобытные люди использовали это его свойство для изготовления орудий труда с острыми режущими краями, которые образуются пересекающимися поверхностями излома. Среди известных минералов раковистый излом наблюдается у кварца и оливина

Из других, менее известных видов излома следует упомянуть *ровный*, *неровный* и *занозистый*. Последний термин применяется к поверхностям с небольшими, но острыми и зазубренными неровностями.

6.3.4 Прочность

Под прочностью понимается способность минерала реагировать на удар, раздавливание, разрезание и изгиб

Самородные металлы — медь, серебро и золото — могут быть сплюснены легкими ударами МО-

лотка. Такое свойство называется *ковкостью*. Однако большинство минералов *хрупкие*, и при легких ударах или надавливании крошатся. Одни минералы разлетаются на куски легче, чем другие. Например, очень хрупким является англезит PbSO_4 . В качестве другого крайнего случая отметим, что многие минералы можно разрезать ножом, хотя под ударами молотка они также способны превращаться в порошок. Такие минералы называются *режущимися*, и их примером является хлораргирит (роговое серебро) AgCl .

Спайные листочки слюды гибкие и упругие. Чешуйки молибденита, так же как и талька, гибкие, но не упругие.

6.4 Свойства, связанные с возбуждением энергии кристалла

В этом разделе рассматриваются такие свойства минералов, как флуоресценция и фосфоресценция, пьезо- и пирозлектричество, магнетизм и радиоактивность. Все они обусловлены изменениями в распределении энергии в атомах и все, за исключением последнего свойства, вызываются внешним возбуждением. Можно предположить, что оптические особенности минералов, наблюдаемые в проходящем и отраженном свете, также относятся к рассматриваемым свойствам, но в оптической минералогии изучаются преобразования света, а не изменения кристаллического поля. Оптическим свойствам минералов уделяется много внимания в этой книге, и им посвящена отдельная глава (гл. 7).

6.4.1 Флуоресценция и фосфоресценция

Кристаллы могут поглощать излучение с длинами волн, находящимися за пределами видимой области спектра, а затем часть поглощенной энергии испускать заново уже в видимой области. Это явление называется *люминесценцией*. Если люминесцентное свечение происходит только в тот период, когда кристалл подвергается воздействию возбуждающего излучения, то такой эффект называется флуоресценцией, потому что он хорошо проявляется у флюорита. Когда же испускание света продолжается после прекращения воздействия излучения, то говорят, что минерал *фос-*



Рис. 6.5 Схема, показывающая энергетические уровни в области кристаллической решетки, которые ответственны за возникновение цвета и люминесценции.

форесцирует. В последнем случае кристалл сохраняет световую энергию, накопленную за счет падавшего на него излучения, а затем испускает ее.

Эти свойства представляют собой различные проявления одного фундаментального механизма—поглощения лучистой энергии электронами, находящимися на внешних оболочках ионов кристаллической решетки, или электронами, находящимися в дефектах последней. Как мы видели (гл. 1 и 5), каждая электронная оболочка атома связана с определенным квантом энергии, причем внешняя оболочка обладает более высоким энергетическим уровнем, чем внутренняя. Если энергетическое поле кристалла в целом накладывается на картину распределения энергии индивидуального атома, то в результате образуется ряд энергетических уровней (или зон), в которых располагаются электроны. Эти уровни разделяются запрещенными зонами (рис. 6.5). Электроны, ответственные за возникновение цвета, находятся на внешних оболочках атомов, т. е. являются валентными. Электроны более глубоких рентгеновских уровней, по-видимому, не участвуют в этом процессе.

Поглощение энергии электроном способствует его переходу с внутреннего уровня (с меньшей энергией) на внешний. Когда количество поглощенной энергии становится достаточно большим, электрон может переходить в зону проводимости, в которой он независим от атомного ядра и, оказываясь свободным, может передвигаться по кристаллу под влиянием внешних электрических полей. Поглощение излучения связано с переходом электронов на более высокие энергетические уров-

ни, а его испускание — с их возвращением (частично или полностью) обратно на первоначальные уровни.

Флуоресценция

Если некоторые минералы, такие, как флюорит CaF_2 , шеелит CaWO_4 , виллемит Zn_2SiO_4 , уран-содержащие минералы, некоторые разновидности алмазов и многие другие, облучать в темноте невидимыми ультрафиолетовыми лучами, они начинают светиться собственным светом. Помимо этого флуоресценция может вызываться облучением электронами, рентгеновскими лучами, а также нагреванием и прямым контактом с пламенем (*термолюминесценция*), либо трением и разрушением кристалла (*триболюминесценция*). Сфалерит сильно флуоресцирует при облучении его электронным пучком и поэтому обычно используется для наладки оптических систем в электронно-зондовых микроанализаторах.

Наличие и степень проявления флуоресцентных свойств варьируют у отдельных разновидностей одного и того же минерала и даже от зоны к зоне в одном кристалле. Это часто (возможно, всегда) связано с присутствием в кристаллической решетке небольших количеств примесных элементов. Такие примеси называются *активаторами*, и их концентрация может меняться в широких пределах. Установлено, что если содержание ионов переходных металлов (в частности марганца) составляет около 1%, то они становятся эффективными активаторами для силикатов, тогда как медь и серебро в количестве 1 часть на 10000 активируют ZnS и другие сульфиды.

В рамках используемой нами энергетической модели кристаллической решетки оказывается, что электроны активных центров (примесей) переходят на более высокие энергетические уровни за счет поступающей энергии излучения, а затем возвращаются обратно к своему невозбужденному (основному) состоянию, испуская видимый свет. Некоторые из этих электронов могут проникать в зону проводимости, вызывая во время облучения *фотопроводимость*.

Частота флуоресцирующего света почти всегда ниже (следовательно, его длина волны больше), чем у возбуждающего излучения. Таким образом, испускаемое излучение обладает меньшей энергией,

так как определенное ее количество теряется в виде тепла во время возбуждения электронов и их возвращения в основное состояние.

Использование ультрафиолетовой лампы ночью или в подземных выработках представляет собой весьма эффективный способ поиска флуоресцирующих минералов. На практике особенно полезными являются длины волн 250 нм (коротковолновый ультрафиолет) и 360 нм (длинноволновый ультрафиолет), так как они в значительной степени поглощаются силикатами и сульфидами соответственно. У некоторых минералов флуоресценция происходит достаточно постоянно, но, как это и можно было ожидать исходя из принципа возникновения, она, будучи связанной с переменным содержанием примесей, является изменчивым свойством. Именно поэтому образцы из разных мест локализации ведут себя по-разному. В настоящее время флуоресценция искусственных кристаллов представляет собой важный способ обнаружения и измерения ионизирующей радиации. Например, на вспышках света (сцинтилляциях) у иодида калия, активированного таллием, основан один из обычных типов детекторов излучения.

Фосфоресценция

Явление светоиспускания возбужденным кристаллом после того, как облучение прекратилось, называется *послесвечением*. Оно может продолжаться от 10^{-8} с до нескольких часов. Это запаздывающее излучение представляет собой *фосфоресценцию*, которая наблюдается у многих флуоресцирующих минералов. Установление времени затухания излучения позволяет предложить модель этого явления, в которой возбужденные электроны атомов, ионизированных облучением, возвращаются в свое основное состояние. При этом они последовательно рекомбинируют с ионизированными центрами, захватываясь на промежуточных энергетических уровнях, образованных примесными и электронно-дырочными центрами или другими дефектами. Эти ловушки представляют собой так называемые энергетические «ямы», которые могут удерживать электрон до тех пор, пока значительный скачок в статистических флуктуациях его тепловых колебаний не позволит ему вырваться. У люминофоров с большим временем затухания высвобождение накопленной световой энергии

гии часто можно ускорить, воздействуя на них инфракрасным излучением. Поглощение энергии этого излучения, по-видимому, способствует высвобождению из ловушек захваченных электронов, которые с испусканием света возвращаются в свое невозбужденное, т.е. основное, состояние.

Люминофоры с большим временем затухания используются для изготовления телевизионных и компьютерных экранов.

6.4.2 Пьезоэлектричество

В 1880 г. братья Кюри показали, что если к некоторым кристаллам приложить механическое напряжение вдоль определенных направлений, то в них возникает электрическое поле; при этом одна из граней кристалла становится положительно заряженной. Такое явление называется *прямым пьезоэлектрическим эффектом*. Величина поляризованного заряда, которая приходится на единицу площади, определяется формулой

$$P = d\sigma,$$

где σ — приложенное механическое напряжение, d — константа, называемая *пьезоэлектрическим модулем*. Если растяжение сменяется сжатием, знак заряда меняется на противоположный.

Наоборот, если электрическое поле приложить к кристаллу, обладающему пьезоэлектрическим свойством, то размеры последнего несколько изменятся. Такое явление называется обратным пьезоэлектрическим эффектом.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов широко используются в технике, в частности при создании кварцевых резонаторов для контроля частоты в «кварцевых» часах, в излучателях ультразвуковых волн и манометрах.

Пьезоэлектричество — векторное свойство, меняющееся в зависимости от направления прикладываемого усилия. Когда некоторые значения модуля d были измерены экспериментально по определенным направлениям, стало возможным с помощью векторного анализа рассчитать величину зарядов, образованных какой-либо конкретной нагрузкой, действующей в заданном направлении. (См. список книг, предложенных для дальнейшего изучения в конце главы.)

Математический анализ показывает, что у минералов всех классов, имеющих центр симметрии,

пьезомодули равны нулю. Помимо этого в классе 432, хотя он не имеет центра симметрии, из-за высокой степени осевой симметрии все модули принимают нулевые значения. Таким образом, пьезоэлектрический эффект будет проявляться в кристаллах 20 классов симметрии с определенными пространственными группами.

Кроме того, наличие у кристаллов пьезоэлектрического эффекта позволяет, наряду с результатами других наблюдений, определять их пространственную группу.

Качественная проверка

Для измерения заряда, возникающего в результате приложения к кристаллу механического напряжения, используют его пластинки, не содержащие двойников и примесей. Пластинки должны быть тщательно выпилены и покрыты проводящим металлом. Необходимо очень аккуратно изолировать участки, которые будут находиться под током.

Качественную оценку рассматриваемого эффекта легко произвести с помощью специальной установки, и такие определения позволяют изучать симметрию кристаллов. При этом используются либо зерна, либо пластинки минералов. Образец помещается между двумя металлическими пластинами, образуя своего рода конденсатор, который в свою очередь соединен с переменным конденсатором таким образом, что частота тока в цепи может меняться. На выходе ток усиливается и подается на громкоговоритель. Воздействуя переменным конденсатором, можно менять частоту тока так, что она пройдет через резонансную частоту пьезокристалла. Происходящие при этом изменения тока будут приводить к возникновению серии резких или отрывистых звуков, которые слышны через громкоговоритель.

Возникновение пьезоэлектрического поля

Заряды у пьезокристаллов возникают в связи с нарушением или дисбалансом электростатических сил связи между атомами в структуре. Пока еще не получено полное объяснение энергетических соотношений, но, как полагают, в случае низкотемпературного кварца давление вдоль его двойной оси изменяет систему атомных связей в кристаллической решетке. Если предположить, что связь

в кристалле полностью ионная, то оценка электрического эффекта, вызванного нарушением диполей, дает порядок величины, соответствующий наблюдаемым поверхностным зарядам.

6.4.3 Пирозлектричество

В Индии и Шри-Ланке уже много столетий известно, что если турмалин нагревать над тлеющими углями, то пепел поначалу притягивается к нему, а затем снова падает. Это явление, связанное с поверхностными электрическими зарядами, называется *пирозлектричеством*. Оно наблюдается в кристаллах тех же самых классов, которые обладают пьезоэлектрическими свойствами (т. е. у которых отсутствует центр симметрии), и, должно быть, тесно связано с пьезоэлектричеством. Когда кристаллы при нагревании (охлаждении) расширяются (сжимаются), они оказываются в деформированном состоянии, и поэтому разделить пирозлектрические и пьезоэлектрические эффекты трудно. Следовательно, мы должны удовлетвориться лишь замечанием, что, вероятно, между этими двумя явлениями существует тесная связь.

6.4.4 Магнитные свойства минералов

В соответствии с поведением в магнитном поле все кристаллические вещества делятся на следующие категории: диамагнитные, парамагнитные, ферромагнитные, антиферромагнитные и ферримагнитные.

Магнитные свойства связаны с электронами атомов или ионов. Исходя из принципов квантовой механики, движение электрона по замкнутой орбите вокруг ядра можно рассматривать как круговой электрический ток, который возбуждает вокруг себя магнитное поле. Когда кристалл помещается во внешнем неоднородном магнитном поле, в нем возникают силы, стремящиеся выровнять магнитные поля атомов, что приводит к возникновению магнитного момента у кристалла в целом. Магнитная восприимчивость χ представляет собой отношение возникшего магнитного момента M к напряженности внешнего поля H :

$$\chi = M/H.$$

Диамагнитные вещества имеют небольшое отрицательное значение χ и слабо отталкиваются внешним магнитным полем.

Парамагнитные вещества характеризуются небольшим положительным значением и слабо притягиваются полем.

При отсутствии внешнего поля ни диамагнитные, ни парамагнитные вещества не сохраняют никакого магнитного момента.

Ферромагнитные вещества обладают магнитным моментом даже при отсутствии окружающего поля.

Еще две магнитные категории веществ будут упомянуты позднее.

Парамагнетизм и диамагнетизм

Физические эксперименты, а также теоретические выводы показывают, что парамагнетизм связан со спинами электронов, а диамагнетизм зависит от их расположения в пространстве. Диамагнетизмом обладают все атомы, но если атом содержит нечетное число электронов или имеет незаполненные электронные оболочки (как у элементов переходных групп), то дисбаланс электронных спинов создает парамагнитный эффект, который перевешивает диамагнитную составляющую общей магнитной восприимчивости. Парамагнетизм также обнаруживается в металлах, имеющих облака свободных электронов проводимости.

Высказанные соображения о роли атомов в формировании магнетизма применимы к минералам только в общем смысле, так как внутреннее поле кристалла в целом изменяет магнитные эффекты. Электронные энергетические уровни в кристаллах рассматриваются как отдельные единицы, и общая магнитная восприимчивость зависит от распределения электронов по различным уровням. Следовательно, в сложных соединениях предопределить заранее магнитные свойства пока еще невозможно. Мы можем только сказать, что целый ряд минералов, содержащих в своей структуре железо, относятся к парамагнитным. Вместе с тем существуют парамагнитные минералы, и не содержащие железа.

Различия в магнитной восприимчивости достаточно ощутимы, а потому они оказываются очень полезными для выделения чистых фракций минералов из раздробленных пород и руд с помощью

магнитного поля большой напряженности. В этом процессе как в лабораторных условиях, так и в промышленности используются магнитные сепараторы.

Ферромагнетизм

Ферромагнитные вещества сильно притягиваются даже слабым магнитным полем и остаются постоянно намагниченными. Они сохраняют данное свойство и при отсутствии внешнего магнитного поля. При нормальной температуре магнитные моменты электронов в этих веществах вследствие взаимодействия между соседними атомами постоянно располагаются вдоль одной прямой. Чтобы объяснить, как ферромагнетики могут существовать в ненамагниченном состоянии, используется модель, согласно которой кристалл умозрительно подразделяется на небольшие объемы, называемые доменами, в пределах которых магнитные моменты ориентированы в одном направлении. В ненамагниченном состоянии домены не параллельны и их ориентация носит беспорядочный характер. Считается, что когда накладывается внешнее магнитное поле, то либо домены, в которых моменты почти параллельны ему, разрастаются за счет других, либо их ориентация изменяется таким образом, что все они становятся параллельными полю. Эти два представления иллюстрирует рис. 6.6. Если домены оказались сориентированы указанным образом и при этом были созданы условия для свободного вращения материала, то он установится параллельно магнитному полю Земли.

Антиферромагнетизм и ферримагнетизм

Необходимо обратиться еще к двум понятиям, чтобы объяснить в деталях выравнивание спинов электронов в некоторых кристаллах. Взаимодействие соседних атомов иногда приводит к ориентировке спинов в параллельных, но в противоположных направлениях, что определяется термином *антипараллельные спины*. Данное явление лежит в основе *антиферромагнетизма*. Такое взаимоположение моментов двух разных видов приводит к тому, что они гасят друг друга и постоянного магнитного момента не возникает.

Помимо этого существуют случаи антипараллельной ориентации, когда направление магнит-

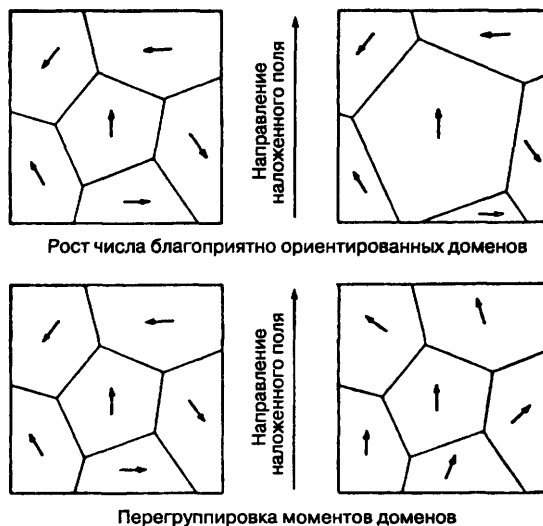


Рис. 6.6 Альтернативные модели, объясняющие ориентировку магнитных моментов электронов при намагничивании ферромагнитного кристалла.

ных моментов противоположно, но величина их различна, что приводит к возникновению постоянного результирующего момента. Такое явление называется *ферримагнетизмом*.

Ферримагнетизм наблюдается у известного минерала шпинелевой группы магнетита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (см. рис. 9.5). В структуре шпинели ионы M^{2+} и M^{3+} могут распределяться различными способами. К одному крайнему случаю относится нормальная шпинель, у которой узлы А заняты двухвалентными ионами M^{2+} , а узлы В — трехвалентными ионами M^{3+} (например, MgAlO_4). Другой крайний случай представляет обращенная шпинель — у нее узлы А содержат половину трехвалентных ионов, а узлы В заняты оставшимися трехвалентными и двухвалентными ионами (например, $\text{Fe}^{3+}[\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$). Синтезируются и искусственные шпинели (так называемые ферриты), у которых ион M^{3+} представлен Fe^{3+} , а на месте M^{2+} могут быть Mn, Co, Cu, Mg, Zn или Cd.

Магнитные свойства магнетита и других шпинелей с двухвалентным железом объясняются следующим образом. Узлы А и В в пределах основной кристаллической решетки образуют две взаимопроницающие подрешетки. Если узлы занимают смешанные ионы, то между соседними ионами металлов возникают взаимодействия типа А-А, В-В

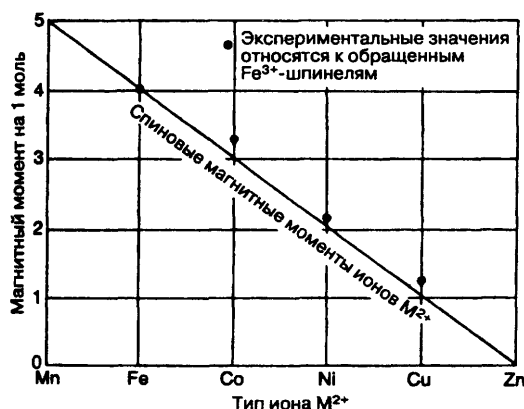


Рис. 6.7 Зависимость намагничивания обращенной шпинели от типа двухвалентного иона металла [5].

и А-В. Адекватное, хотя и упрощенное объяснение магнитных свойств в данном случае мы получим, допустив, что взаимодействие приводит к антипараллельному (антиферромагнитному) расположению спинов у ионов, находящихся в узлах А и В. У обращенной шпинели, содержащей трехвалентное железо, спины Fe^{3+} в узлах А компенсируют аналогичные спины узлов В и результирующая намагниченность связана с моментами ионов M^{2+} , расположенных в узлах В. Измерения намагниченности магнетита подтверждают ту точку зрения, что его магнитный момент создается только ионами Fe^{2+} ; следовательно, его структура представляет собой структуру обращенной шпинели, формулу которой можно записать в виде $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. На рис. 6.7 показано в общих чертах, как намагничивание обращенной шпинели, содержащей Fe^{3+} , зависит от свойств иона M^{2+} .

Естественные магниты

Способность магнетита притягивать и намагничивать железо была известна с древнейших времен. Существует легенда, что это свойство обнаружил пастух Магнес, когда железный наконечник его посоха вдруг притянуло к скале.

Магнетит, называемый магнитным железняком, сыграл большую практическую роль в развитии навигации. С давних пор было известно, что магнитный железняк обладает полярностью и что если для его удлиненного обломка создать воз-

можность свободно вращаться, он ориентируется по направлению север-юг. Использование этого свойства как индикатора направления (по существу в качестве компаса) отмечается приблизительно с 1200 г. Магнитный железняк применялся для намагничивания стрелок компаса, вращение которых было более свободным. Сам же минерал до конца XVIII в. постоянно сопровождал путешественников, чтобы заново намагничивать стрелки или делать в случае необходимости новые компасы. Магнитный железняк в изобилии встречался в Калабрии (Испания) и на Монте-Каламита на Эльбе.

6.4.5 Радиоактивность

Наиболее известными встречающимися в природе радиоактивными элементами являются уран и торий. Их атомы самопроизвольно распадаются с испусканием из ядра сначала α -частиц (идентичны ядрам атома гелия), а затем β -частиц (электроны ядер). На последующих стадиях в результате этих процессов U и Th проходят через ряд неустойчивых дочерних продуктов распада, образуя в конце концов стабильный изотоп свинца. Одновременно распад приводит к выделению энергии в виде γ -лучей, которые представляют собой электромагнитное излучение, подобное рентгеновскому, но с более короткими длинами волн.

Излучение, испускаемое минералами, содержащими U и Th, можно фиксировать портативными счетчиками Гейгера—Мюллера или сцинтилляционными счетчиками (см. разд. 6.4.1), которые являются ценными инструментами для поисков таких минералов.

Вследствие радиоактивного распада может произойти разрушение кристаллической структуры некоторых минералов, содержащих радиоактивные элементы (такие минералы с распавшейся структурой называются метамиктными). Разрушение структуры сопровождается объемными изменениями, вызывающими растрескивание окружающих кристаллов (например, у алланита; см. рис. 5.3). Оно также влияет на оптические свойства минерала, а интенсивность дифракции в рентгеновских лучах может ослабеть до такой степени, что вещество окажется рентгеноаморфным. Дифракционные свойства кристаллов в ряде случаев восстанавливаются после нагревания,

если при этом нарушенная решетка вновь придет в упорядоченное состояние.

Включенные в биотит небольшие кристаллы торийсодержащего циркона в результате собственного α -излучения нередко образуют вокруг себя интенсивные плеохроичные ореолы. Их размер зависит от природы присутствующего радиоактивного изотопа. Энергия и, следовательно, проникающая способность α -частиц, испускаемых каким-либо конкретным типом ядер, являются постоянными величинами. В то же время интенсивность энергии определяется продолжительностью времени, прошедшего с момента кристаллизации минерала, фиксирующего начало излучения.

Радиоактивный распад происходит с постоянной скоростью независимо от температуры, давления и химической комбинации атомов. Поскольку скорость распада известна, то, определяя отношение радиогенного свинца к урану (или к сумме урана и тория) в минералах, содержащих эти элементы, можно определить время, прошедшее с момента кристаллизации минерала. Этот метод, так же как и другие, аналогичные ему и основанные на процессах распада калия до аргона и рубидия до стронция, лежит в основе исчисления абсолютного геологического времени.

И наконец, важным следствием радиоактивности является ее вклад во внутреннее тепло Земли. А. Холмс¹ утверждает, что общие потери тепла Землей могут быть компенсированы 36 граммами урана, содержащимися в каждом 10^9 тоннах пород. Породы земной коры в среднем содержат в

50 раз больше урана, хотя очевидно, что во внутренних зонах Земли его должно находиться значительно меньше. К этому следует добавить тепло, выделяемое радиоизотопами калия, который более широко распространен и также сконцентрирован в породах земной коры. В заключение отметим, что имеются обильные, но неравномерно распределенные источники тепла, обеспечивающие протекание геологических процессов, например вулканическую деятельность. Другой вопрос, каким образом эти источники концентрируются в тех или иных местах Земли.

Литература для дальнейшего изучения

- 1 *Burns, R.G.* Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, 2nd edn. Cambridge, Cambridge University Press, 1993.
- 2 *Maurfun, A.S. (ed)* Composition, Structure and Properties of Mineral Matter, vol. 1 of Advanced Mineralogy. Berlin, Springer-Verlag, 1994.
- 3 *Nye, J.F.* Physical Properties of Crystals. Oxford, Oxford University Press, 1957.
- 4 *Putms, A.* Introduction to Mineral Sciences. Cambridge, Cambridge University Press, 1993.
- 5 *Williams, D.E.G.* The Magnetic Properties of Matter. London, Longman, 1966.

Дополнение редактора

- 1 Методы минералогических исследований. М., Недра, 1985, 480 с.
- 2 *Платонов А.Н., Таран М.Н. и Балицкий В.С.* Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984, 196 с.

глава 7 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

7.1 Излучение

Хорошо известно, что при сжигании какого-либо вещества оно в определенной степени диссоциирует и затем образуются новые соединения, в том числе газообразные. При этом выделяются свет и тепло. И свет и тепло отличаются от других продуктов горения тем, что они не материальны, т. е. не являются веществами, которые можно собрать и взвесить, как это удастся делать с газами, дымом и золой. Свет и тепло следует относить к лучистой энергии, или просто — к *излучению*.

Излучение такого рода может перемещаться через пустое пространство, о чем свидетельствуют свет и тепло, поступающие к нам от Солнца, а также доходящие до нас радиоволны, испускаемые звездами в самых отдаленных уголках Вселенной. Это излучение описывается уравнениями, выведенными Дж. К. Максвеллом в 1865 г.,¹ как электромагнитное возмущение, возникающее в форме импульсов, у которых *электрические векторы* расположены под прямым углом к направлению распространения и связаны с *магнитными векторами*, которые также находятся под прямым углом к тому же направлению, но одновременно перпендикулярны к электрическим векторам. Одно из следствий уравнения Максвелла говорит о том, что скорость распространения всех возмущений подобного рода в вакууме должна быть одинакова.

Следовательно, все электромагнитные излучения в вакууме однотипны. Но когда на их пути встречается какое-либо вещество, т. е. элементарные частицы химических элементов, содержащаяся в них энергия вступает с этим веществом во взаимодействие. В зависимости от характера

этого взаимодействия излучение можно разделить на различные виды. Выделение отдельных видов электромагнитного излучения является достаточно произвольным и производится только ради удобства, так как каждый вид непрерывно и постепенно переходит в соседний. В совокупности вся область различных видов излучения называется спектром электромагнитного излучения (рис. 7.1).

Для описания взаимодействия электромагнитного излучения с веществом наиболее целесообразно применить аналогию с волновым движением. Колебательное энергетическое поле продвигается вперед импульсами наподобие ряда волн, которые разбегаются в разные стороны от брошенного в воду камня. Наблюдая за поплачком, можно видеть, что в этом случае вода не перемещается в стороны от центра при прохождении череды волн. Частицы воды просто поднимаются и опускаются в соответствии с вызванным возмущением, до тех пор пока начальная энергия не исчерпается за счет работы, затраченной на преодоление силы тяжести и внутреннего трения.

В этой главе аналогия с волнами используется для описания поведения света, как это было в гл. 4 при рассмотрении взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллами. Дадим некоторые определения, необходимые для дальнейшего изложения.

На рис. 7.2 показана волна в разрезе в координатах пройденного ею пути d и времени t . Из рисунка видно, что подразумевается под длиной волны λ , ее периодом T и амплитудой a .

Скорость распространения волны определяется расстоянием, пройденным ею в единицу времени:

$$V = d/t.$$

Частота ν представляет собой число полных колебаний, которые в единицу времени соверша-

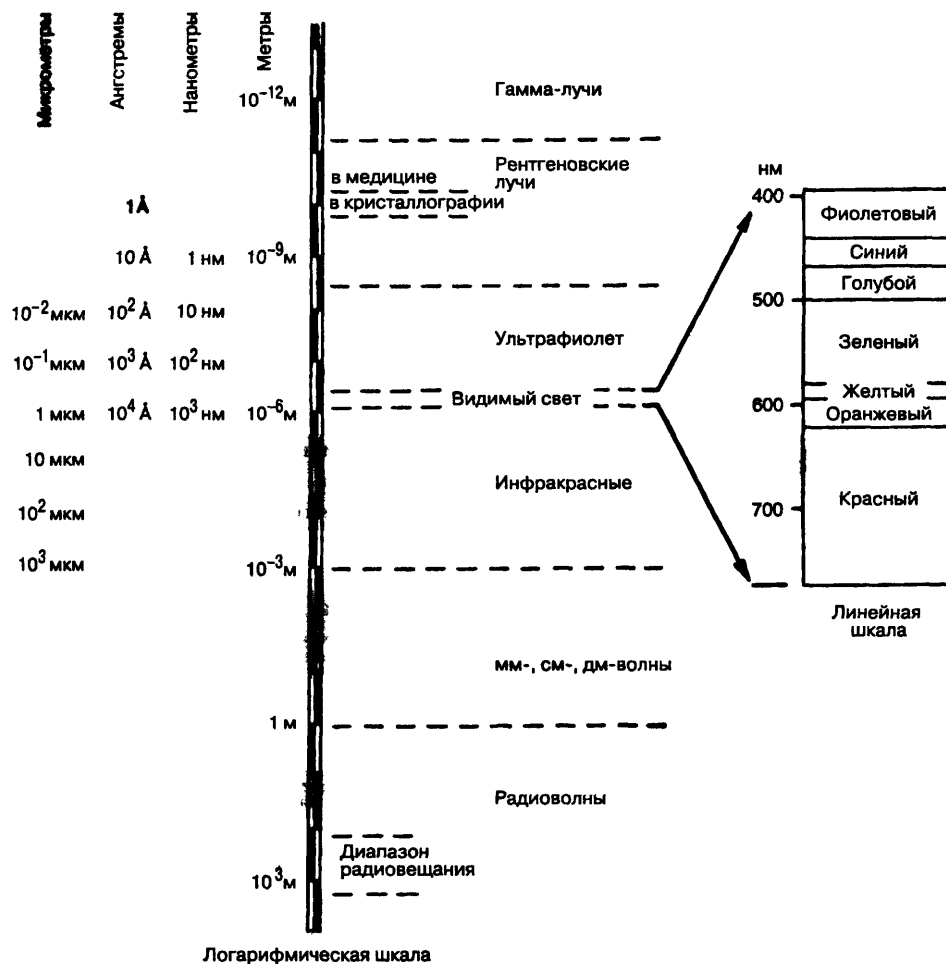


Рис. 7.1 Длины волн спектра электромагнитного излучения.

ет частица¹, обеспечивающая волновое движение. Если одно колебание совершается за период T , то

$$\nu = 1/T.$$

Частота — фундаментальное свойство электромагнитных возмущений, которое не изменяется при их взаимодействии с веществом. Она связана с λ и V уравнением

$$\nu \lambda = V.$$

В вакууме, где скорость всех видов электромагнитного излучения одинакова, частота и длина

волны изменяются совместно. Это положение сохраняется при прохождении излучения через любую другую однородную среду. Но поскольку в разных средах скорость различна, из последнего соотношения следует, что при переходе из одной среды в другую изменяется и связанная со скоростью длина волны. Для двух сред (1 и 2) имеем

$$V_1/V_2 = \lambda_1/\lambda_2.$$

Если говорить о свете, то восприятие цвета сетчаткой глаза обусловлено излучением, проходящим через стекловидное тело глаза. В силу того что при данной частоте свет всегда будет иметь скорость и длину волны, соответствующие среде распространения, мы можем связывать цвет с

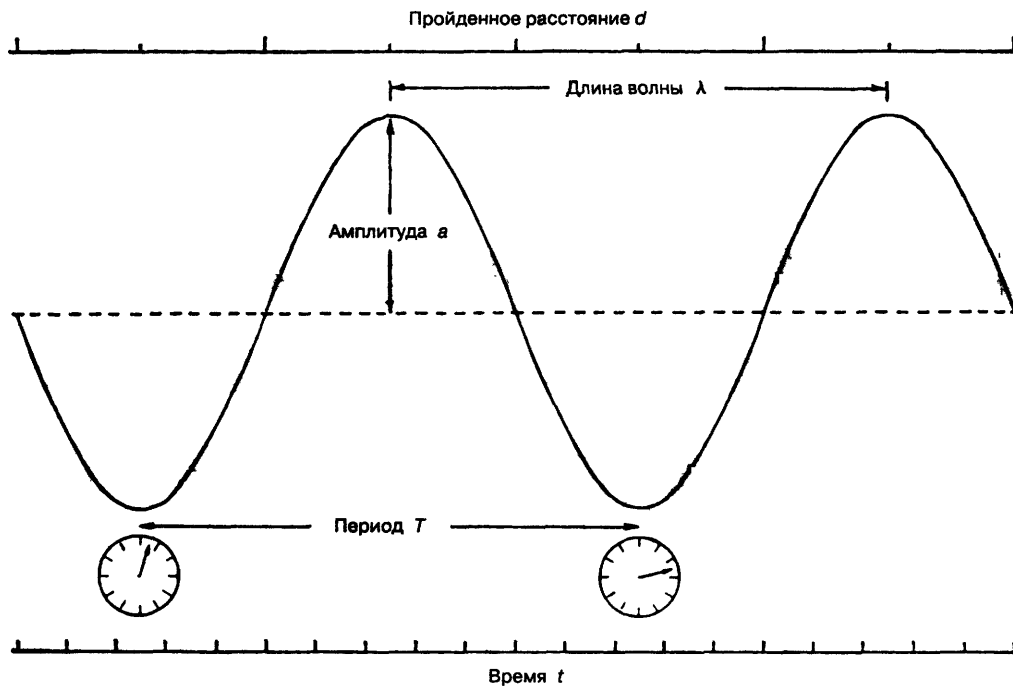


Рис. 7.2 Понятия, используемые при описании волнового движения.

длиной волны, хотя по существу он зависит от частоты. При прохождении света через окрашенные вещества одни его частоты поглощаются сильнее, чем другие. Поэтому та часть спектра, которая выходит из вещества, характеризуется иным распределением частот, чем у белого света, что приводит к появлению окраски у прошедшего через вещество света.

7.1.1 Описание волнового движения

Рассмотрим движение отдельной частицы, участвующей в распространении волны. На проходящем ею пути OA_1OA_2 частица будет последовательно занимать положения от O до 8 (рис. 7.3). Скорость частицы будет максимальной в точке O и упадет до нуля в точках A и A' , где направление ее движения меняется на обратное. Скорость частицы можно рассматривать как постоянную, если представить себе, что частица движется по кругу, ориентированному перпендикулярно к направлению распространения волны. Радиус этого круга, который мы будем называть *фазовым кругом*, является амплитудой волны.

Если скорость перемещения частицы по кругу равна ω радиан в секунду, то угол, соответствующий дуге, пройденной ею за интервал времени t , являющийся частью периода волны T , составит ωt . Этот угол называется *фазовым углом*. Полное колебание частица совершает за период волны T , и радиус фазового круга перемещается за это время на угол 2π радиан.

Частота, амплитуда, интенсивность и энергия

Излучение несет с собой энергию. Количество энергии на единицу объема, умноженное на скорость, дает величину потока энергии, проходящего за секунду через единицу площади, и этот поток энергии называется *интенсивностью* излучения. Между частотой (и длиной волны) волнового движения и энергией излучения существует определенная зависимость: энергия возрастает пропорционально квадрату частоты. Чем больше частота (и, следовательно, чем меньше длина волны в данной среде), тем выше поток энергии, т.е. интенсивность излучения.

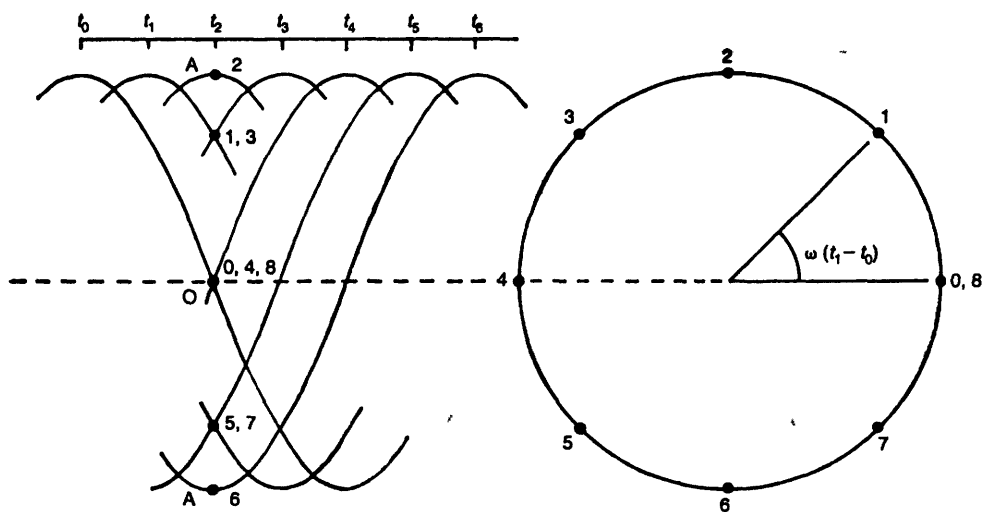


Рис 7.3 Распространение волны (слева) и фазовый круг (справа)

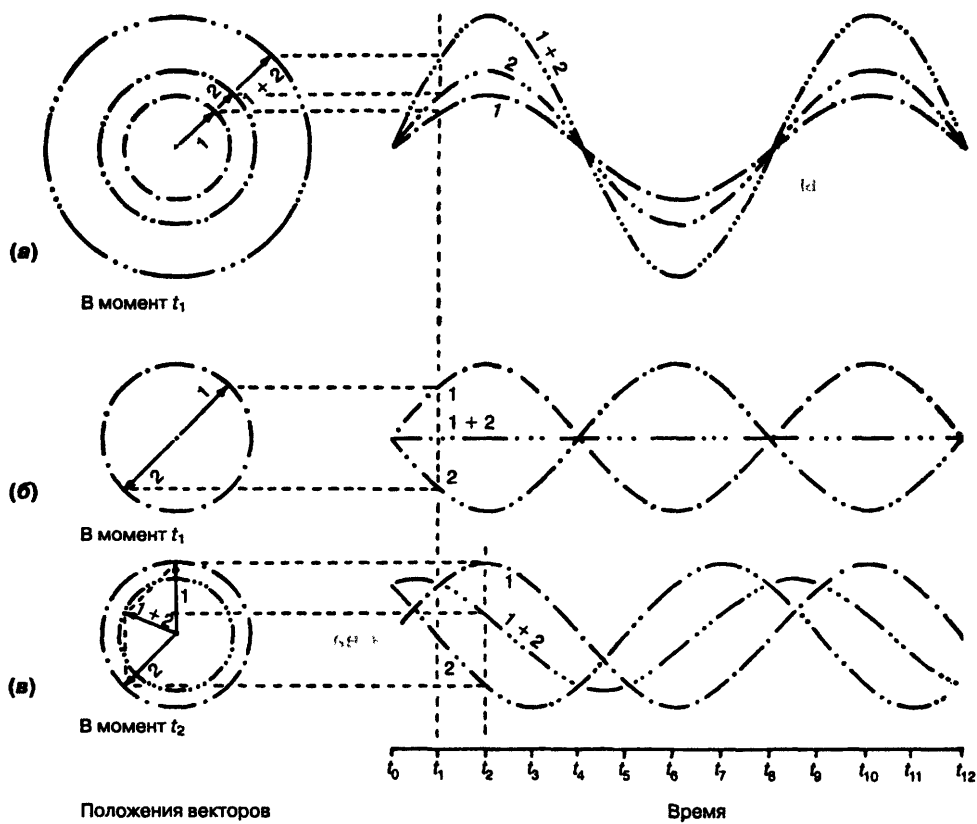


Рис 7.4 Сложение волн

Интенсивность излучения любой данной частоты изменяется как квадрат амплитуды. Другими словами, энергия смещения частицы при волновом движении пропорциональна квадрату расстояния, на которое она смещается.

7.1.2 Сложение волн

Если две волны распространяются в одном направлении за счет колебания частиц, движущихся в одной и той же плоскости, их воздействие на колебание отдельной частицы определяется алгебраическим сложением, при котором подъем волны считается положительным, а спад — отрицательным. На рис. 7.4,а показаны две волны с одинаковой частотой, колебания у которых происходят *в фазе*, т. е. их максимумы наступают в одно время и складываются, как сказано выше. Они взаимно усиливают друг друга, что приводит к возрастанию амплитуды, а следовательно, и к большей интенсивности. На рис. 7.4, б изображены две волны, сдвинутые по фазе на половину их длины. Другими словами, исходя из рассмотренной схемы фазового круга они различаются по фазе на 180° (π радиан). При взаимодействии эти волны *интерferируют*, ослабляя друг друга, но поскольку их амплитуды равны, никакого результирующего движения частицы не возникает и волны *гасят*ся. На рис. 7.4, в две волны сдвинуты по фазе на произвольно выбранную величину. Амплитуда результирующей волны отличается от тех, которые участвовали в формировании колебательного движения.

Сложение волн представляют графически в виде фазовых кругов, на которых амплитуды и разности фаз изображаются в масштабе радиусов соответствующей длины, отстоящих друг от друга на расстояние заданных фазовых углов. Амплитуду и фазу результирующей волны находят путем векторного сложения с применением хорошо известного правила параллелограмма, согласно которому равнодействующая двух сил определяется графически по их индивидуальным векторам, как если бы эти силы действовали последовательно.

7.2 Поведение света

Применяя изложенные представления к видимой области спектра электромагнитного излучения с

длинами волн от 390 до 770 нм, следует прежде всего отметить, что при прохождении излучения через вещество его скорость уменьшается. Известно, что скорость света в воздухе меньше, чем в вакууме, где она составляет $3 \cdot 10^8$ км/с, но на практике стандартной считается его скорость в воздухе.

Основная причина уменьшения скорости излучения заключается в том, что его электрический вектор деформирует (поляризует) встречающиеся на его пути заряженные электронные облака атомов, заставляя их колебаться с разной амплитудой, зависящей от электронной структуры и характера химической связи конкретных атомов. Это взаимодействие приводит к снижению скорости распространения света. Мерой замедления скорости является *показатель преломления* вещества, через которое проходит свет. При этом энергия света поглощается в той или иной степени, т. е. уменьшается его интенсивность. Так происходит *поглощение* света веществом, и при увеличении степени поглощения вещество становится менее прозрачным.

7.2.1 Показатель преломления

Показатель преломления вещества n определяется как отношение скорости света в воздухе к его скорости в веществе:

$$n = V_{\text{возд}} / V_{\text{вещ}}$$

7.2.2 Изотропные и анизотропные вещества

Жидкости и стекла (а последние по существу являются переохлажденными жидкостями) не имеют регулярной атомной структуры, ибо их атомы или молекулы характеризуются беспорядочным расположением. По этой причине все направления прохождения света через жидкости и стекла статистически равноправны, в связи с чем они обладают только одним значением показателя преломления (для света данной длины волны), который не изменяется в зависимости от направления прохождения света через вещество.

Кристаллы кубической сингонии также имеют только одно значение показателя преломления (для данной длины волны) вне зависимости от направления прохождения через них све-

та. Они обладают закономерным расположением атомов, которое характеризуется высокой степенью симметрии, приводящей к тому, что атомные группы оказываются идентичными вдоль любого выбранного направления, а потому скорость света замедляется в равной степени на любом направлении. Такие вещества, имеющие только один показатель преломления, называются *оптически изотропными*.

Кристаллы, относящиеся к сингониям низкой симметрии, характеризуются закономерной ориентацией атомных групп в решетках, имеющих различные значения повторяющихся параметров решетки по разным направлениям. Поэтому они по-разному влияют на поведение света, проходящего через атомную решетку в разных направлениях. В таких кристаллах значения показателей преломления зависят от направления прохождения света, и эти вещества называются *оптически анизотропными*.

7.3 Преломление света в изотропных веществах: закон Снеллиуса

Когда пучок света переходит из менее плотной изотропной среды в более плотную *перпендикулярно (по нормали) границе* между ними, то его скорость уменьшается, но не меняется направление движения. Это иллюстрирует рис. 7.5, а, где d_1 и d_2 — расстояния, пройденные светом в двух средах за единицу времени.

Однако, когда пучок света падает на границу раздела сред под острым (косым) углом, снижение скорости на этой границе заставляет лучи изгибаться, или *преломляться*. На рис. 7.5, б дугами около точек a_1 , b_1 и c_1 показано расстояние, пройденное светом за единицу времени в воздухе. Общая касательная к этим дугам обозначает *фронт* продвигающейся световой волны. Когда луч a пересекает границу более плотного вещества (в нашем случае — стекла), он начинает двигаться с уменьшенной скоростью, достигая за единицу времени точки на дуге, проведенной около точки a_2 . Луч b , все еще находящийся в воздухе, тем временем достигает точки b_2 . В следующий момент времени луч a приходит в точку a_3 , луч b — в точку b_3 , а луч c — в точку c_3 . Общая касательная к

изображенным около этих точек дугам представляет собой новый волновой фронт, который теперь продвигается под некоторым углом к его направлению в воздухе.

Когда свет падает на границу раздела под углом, отличным от прямого, переходя из менее плотной в более плотную среду, нормаль к волновому фронту (волновая нормаль) приближается к перпендикуляру к границе между средами. И наоборот, при переходе из более плотной среды в менее плотную, волновая нормаль отклоняется от нормали к границе раздела фаз.

Из рис. 7.5, б следует:

$$c_1 c_3 / a_1 a_3 = V_{\text{возд}} / V_{\text{вещ}};$$

$$c_1 c_3 / a_1 c_3 = \sin i; \quad a_1 a_3 / a_1 c_3 = \sin r;$$

$$\sin i / \sin r = c_1 c_3 / a_1 c_3 \cdot a_1 c_3 / a_1 a_3 = c_1 c_3 / a_1 a_3 = V_{\text{возд}} / V_{\text{вещ}} = n.$$

Это соотношение, известное как *закон Снеллиуса*, можно сформулировать следующим образом:

Показатель преломления n определяется отношением синуса угла падения (в воздухе) i к синусу угла преломления r (оба угла измеряются относительно нормали к границе раздела).

7.3.1 Дисперсия света

Когда солнечный свет проходит через стеклянную призму (или любой осколок стекла, имеющий непараллельные, скошенные на краю поверхности), он распадается на отдельные цвета видимого спектра. Это происходит потому, что величина показателя преломления у стекла меняется в зависимости от длины волны света. Короткие волны (например, длиной 440 НМ, воспринимаемые глазом как фиолетовый цвет) преломляются сильнее, чем длинные (например, 760 НМ, соответствующие красному цвету). Данное явление изображено на рис. 7.6. Разделение света по различным длинам волн называется *дисперсией*.

7.3.2 Отражение света

Когда свет, распространяющийся в какой-нибудь среде, падает на границу с другой средой, обладающей иной оптической плотностью, то какая-то часть его проходит в нее и преломляется описанным выше образом. Однако другая часть отражается от границы обратно в первую среду.

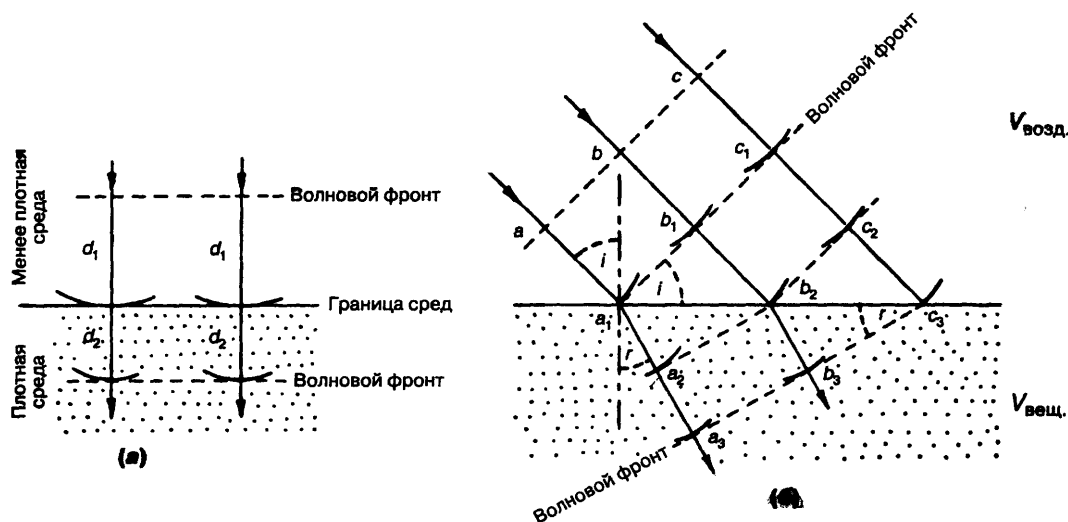


Рис. 7.5 Лучи света, входящие в изотропную среду, (а) под прямым углом, (б) наклонно.

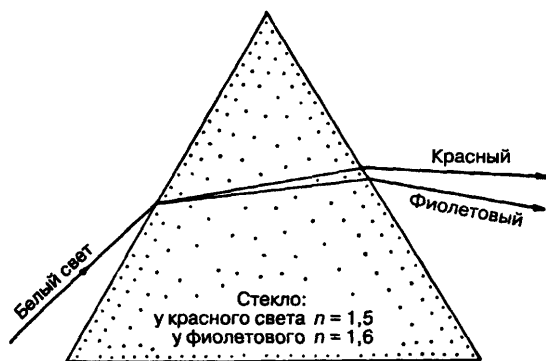


Рис. 7.6 Дисперсия света при прохождении его через призму.

На рис. 7.7 показаны последовательные по времени положения волнового фронта ab и a_1b_1 . После того как луч α попадает на границу двух сред и отражается от нее, луч β проходит расстояние b_1b_2 и, в свою очередь, оказывается на границе этих сред. За это время луч α , перемещающийся в той же среде и с той же скоростью, проходит расстояние a_1a_2 перпендикулярно к фронту волны, который представлен касательной к дуге около точки a_2 и проходит через точку b_2 . Два прямоугольных треугольника $a_1b_1b_2$ и $a_1a_2b_2$ конгруэнтны, и поэтому угол падения i равен углу отражения r . Более подробно об отраженных лучах будет сказано ниже.

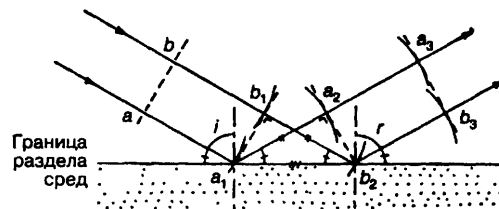


Рис. 7.7 Отражение света

7.3.3 Связь показателя преломления с плотностью и атомной массой

В 1863 г. Гладстон и Дейл предложили эмпирическую формулу, связывающую показатель преломления и плотность вещества в растворе:

$$(n - 1)/d = K,$$

где n — показатель преломления, d — плотность, а K — удельная преломляющая способность. Они показали также, что удельная преломляющая способность растворов определяется путем сложения этих характеристик составляющих раствор компонентов:

$$[(n_1 - 1)/d_1]w_1 + [(n_2 - 1)/d_2]w_2 = [(n - 1)/d](w_1 + w_2),$$

где w_1 и w_2 — массы компонентов. Переход жидкости в твердое состояние весьма слабо влияет на удельную преломляющую способность вещества.

Таким образом, если определены удельные преломляющие способности смеси или соединения (по стеклам соответствующего состава либо по кристаллам чистых соединений) и измерена их плотность, можно приблизительно рассчитать показатель преломления. К настоящему времени определены удельные преломляющие способности ряда стандартных молекул, входящих в состав минералов, и найдены приемлемые соотношения между определяемыми эмпирически и рассчитанными значениями показателей преломления сложных природных стекол¹.

Более сложная формула, описывающая взаимосвязь между показателем преломления и плотностью, была выведена в 1880 г. независимо друг от друга Г. Лорентцом и Л. Лоренцом. Она выглядит следующим образом:

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \times 1/d = K.$$

Для силикатных стекол и полевых шпатов эта формула, как и более простое уравнение Гладстона и Дейла, выполняется в одинаковой степени удовлетворительно.

Хотя в настоящем разделе рассматриваются изотропные вещества, здесь в связи с проблемой зависимости между показателем преломления и составом минерала уместно забежать немного вперед и взглянуть на свойства некоторых кристаллических соединений (в том числе и анизотропных, имеющих более одного значения главного показателя преломления).

Считается, что минералы, содержащие тяжелые элементы, в основном имеют высокие показатели преломления. Такая точка зрения соответствует действительности только в частных случаях, так как существует множество не подтверждающих это положение примеров. Сразу же вспоминается алмаз (относящийся к кубической сингонии, т.е. изотропный), который хотя и сложен углеродом, т.е. легким элементом (атомная масса 12), но имеет высокий показатель преломления (2,417). Рассмотрим табл. 7.1, в которой представлены группы аналогичных по структуре минералов, расположенные в порядке возрастания их показателей преломления. Как видим, совершенно неверно предполагать наличие какой-либо простой зависимости между атомной массой элемента

и показателем преломления даже в пределах одного класса соединений.

Какая бы зависимость ни существовала, она должна прежде всего определяться характером атомных связей и только потом — внутренней электронной конфигурацией катиона, тогда как масса его ядра оказывает очень небольшое влияние.

7.4 Определение показателей преломления

Прежде чем перейти к описанию поведения света при его взаимодействии с анизотропными веществами, рассмотрим методы определения показателей преломления. Они одинаковы для изотропных и анизотропных веществ, только у последних показатели преломления изменяются в зависимости от направления распространения света в веществе и состояния его поляризации.

7.4.1 Определение предельного (критического) угла

Когда луч света переходит из более плотной среды в менее плотную, он преломляется так, что угол, составляемый им с перпендикуляром к границе раздела, увеличивается. На рис. 7.8, α показано, что с увеличением угла падения γ угол преломления r последовательных лучей 1, 2 и т.д. возрастает вплоть до того момента, когда луч 3 будет идти параллельно границе раздела сред (3'). Любой луч (скажем, 4) с еще большим углом падения уже не способен пересечь границу раздела и будет полностью отражаться внутрь первого вещества (4'). Значение угла падения γ , при котором угол преломления r достигает 90° , зависит от показателей преломления обеих сред и называется *предельным (критическим) углом* $i_{\text{пр}}$.

Рассматривая движение луча 3 в обратном направлении и полагая, что он имеет *скользящее падение* на поверхность, можно написать:

$$n_{\text{стекло}} = V_{\text{воздух}}/V_{\text{стекло}}$$

или, согласно закону Снеллиуса,

$$n = \sin i / \sin r,$$

а при скользящем падении

$$n = \sin 90^\circ / \sin i_{\text{пр(воздух/стекло)}} = 1 / \sin i_{\text{пр(воздух/стекло)}}.$$

Таблица 7.1 Показатели преломления некоторых групп минералов

Минерал	Формула	Показатели преломления			Катион	
		n_p	n_m	n_g	Атомный номер	Атомная масса
Стронцианит	SrCO_3	1,520	1,667	1,668	38	87,63
Витерит	BaCO_3	1,529	1,676	1,677	56	137,36
Арагонит	CaCO_3	1,530	1,680	1,685	20	40,08
Церуссит	PbCO_3	1,804	2,076	2,078	82	207,21
		n_o	n_e			
Кальцит	CaCO_3	1,658	1,486		20	40,08
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,682	1,502		$\begin{cases} 20 \\ 12 \end{cases}$	$\begin{cases} 40,08 \\ 24,32 \end{cases}$
Магнезит	MgCO_3	1,717	1,515		12	24,32
Родохрозит	MnCO_3	1,820	1,600		25	54,93
Смитсонит	ZnCO_3	1,849	1,621		30	65,38
Сидерит	FeCO_3	1,873	1,633		26	55,84
		η				
Сильвин	KCl		1,490		19	39,09
Галит	NaCl		1,544		11	22,99

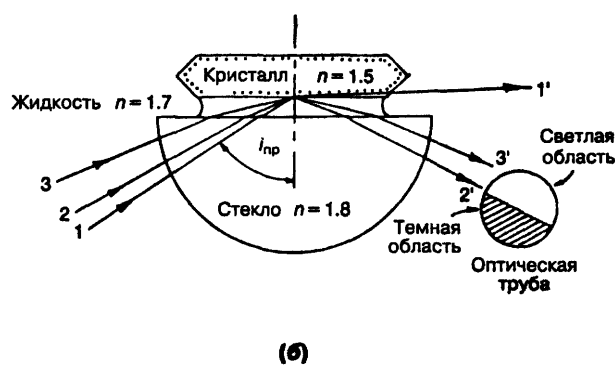
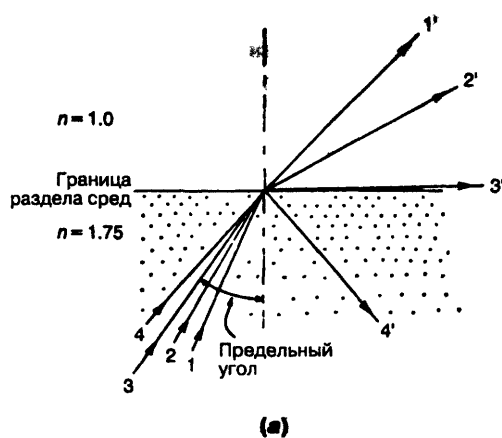


Рис. 7.8 (а) Полное внутреннее отражение и предельный угол (б) Принцип действия рефрактометра Г. Смита

Измерение предельного угла с помощью рефрактометра

Рефрактометр Герберта Смита. В рефрактометре Г. Смита и других рефрактометрах подобного типа определение предельного угла осуществляется с использованием явления полного внутреннего отражения (рис. 7.8, б). Для этого полированная

пластинка кристалла кладется на плоскую поверхность полуцилиндра, изготовленного из стекла с высоким показателем преломления. Чтобы удалить воздух, между кристаллом и полуцилиндром помещают жидкость с показателем преломления, большим чем у кристалла. Свет поступает через один из квадрантов, а та его часть, которая испытывает полное внутреннее отражение на нижней

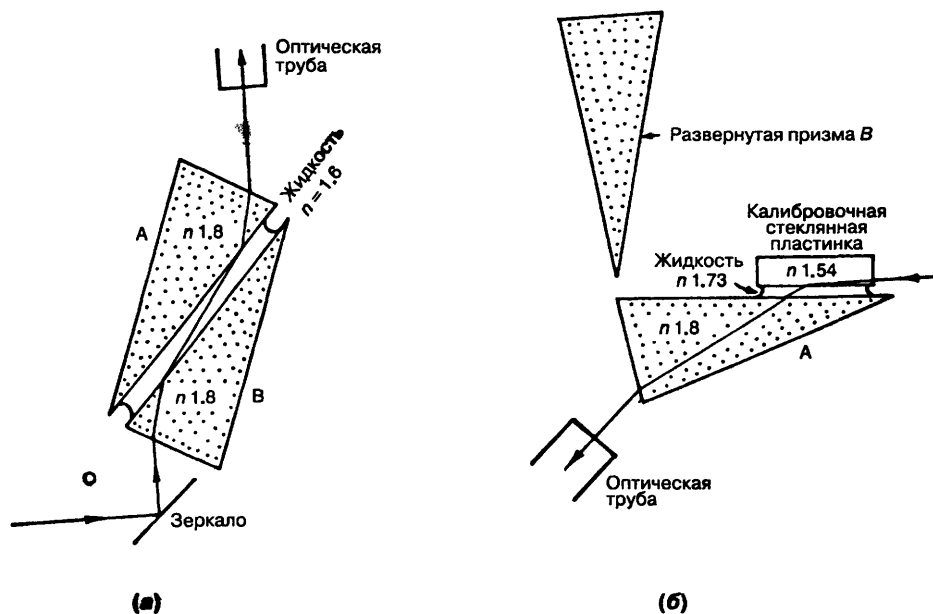


Рис. 7.9 Путь света в рефрактометре Аббе.

поверхности кристалла, образует светлую область в поле зрения оптической трубы, сфокусированной на другой квадрант. Граница между темной и светлой областями указывает предельный угол между стеклом и кристаллом. На полусферической поверхности не происходит преломления лучей, так как они пересекают ее по нормали. Поскольку жидкость образует тонкую пленку с параллельными поверхностями, ее влияние уравнивается на входе и выходе лучей и им можно пренебречь. Хотя измеряемым предельным углом является угол между жидкостью и кристаллом, в действительности он соответствует предельному углу между стеклом и кристаллом за счет отклонения света на границе стекло/жидкость.

Если показатель преломления стекла известен, то исходя из положения границы между светлой и темной областями можно непосредственно определить показатель преломления исследуемого кристалла:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{кристалл}} &= (V_{\text{воздух}}/V_{\text{стекло}}) \cdot (V_{\text{стекло}}/V_{\text{кристалл}}) \\
 &= 1/\sin i_{\text{пр(воздух/стекло)}} \cdot \sin i_{\text{пр(кристалл/стекло)}} \\
 &= n_{\text{стекло}} \cdot \sin i_{\text{пр(кристалл/стекло)}}
 \end{aligned}$$

Рассмотренный рефрактометр особенно полезен при изучении драгоценных камней.

Рефрактометр Аббе. Этот рефрактометр применяется преимущественно для изучения жидкостей. В нем используется скользящее падение света, переходящего из жидкости в призму, которая изготовлена из стекла с высоким показателем преломления. На рис. 7.9, а показана траектория светового луча в приборе. Две призмы с пленкой жидкости между ними вращают до тех пор, пока граница между светлой и темной областями не пересечет визир неподвижно установленной оптической трубы. Рефрактометр калибруется по пластинке стекла с известным показателем преломления при использовании скользящего падения света (рис 7.9, б) Он может применяться для прямого определения показателей преломления соответствующим образом распиленных кристаллов, но в основном служит дополнительным методом при иммерсионных исследованиях.

7.4.2 Метод минимального отклонения света призмой

Этот метод может применяться к кристаллам, имеющим соответствующий угол между двумя гранями, а также к минералам и стеклам, если из них можно выпилить многогранник в виде приз-

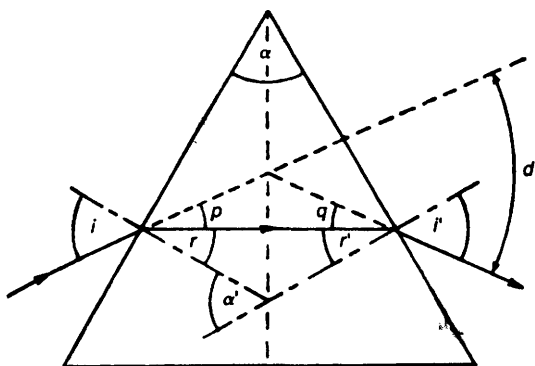


Рис. 7.10 Минимальное отклонение света призмой.

мы, или к жидкостям, помещенным в полую стеклянную призму.

Если угол, под которым свет падает на призму, равен углу, под которым он выходит из нее через другую грань, то пучок света испытывает минимальное отклонение (рис. 7.10). Чтобы убедиться в этом, предположим, что при минимальном отклонении угол ε не равен углу i' . Тогда, в силу того что лучи света являются обратимыми, должны существовать два угла падения, при которых отклонение будет минимальным. Но на практике мы обнаруживаем только один такой угол. Следовательно, траектория светового луча должна быть симметричной и $i = i'$, а $r = r'$.

Для определения показателя преломления материала призмы измеряются два параметра: угол призмы α и угол минимального отклонения светового луча d . Тогда имеем

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha' = r + r' = 2r \\ r &= \alpha/2 \\ i &= p + r = q + r' \\ 2i &= p + q + 2r \\ d &= p + q \\ 2i &= d + 2r = d + \alpha \\ 1 &= \frac{1}{2}(d + \alpha) \end{aligned} \quad (D)$$

$$\sin i / \sin r = \sin \frac{1}{2}(\alpha + d) / \sin \frac{1}{2}\alpha.$$

Измерения удобно проводить с помощью одно-кружного гониометра, придерживаясь следующе-

го порядка работы. Оптическая труба располагается под углом 90° к коллиматору. Призма устанавливается вертикально относительно ее ребер, и с помощью регулирующих приспособлений отраженный от коллиматора луч центрируется на кресте нитей оптической трубы. Эта операция полностью аналогична той, которая выполняется при настройке на область, выбранную для кристаллографических измерений. Угол между гранями призмы определяется посредством ее вращения вокруг стержня, закрепленного в центре вращающегося лимба. Искомый угол α является дополнительным к измеренному.

Затем оптическая труба и центральный стержень отсоединяются от лимба. Труба вращается (передвигая верньер вместе с собой) до выхода ее оптической системы на одну прямую линию с направлением пучка света от коллиматора. В этот момент производится первый отсчет по верньеру. После этого призма поворачивается таким образом, чтобы ее вершина оказалась слева от линии наблюдения, а оптическая труба передвигается вправо до тех пор, пока в нее не попадет отклоненный пучок света. Если источником служит белый свет, то появляется полоска, состоящая из цветов спектра. Благодаря возникающей в призме дисперсии рассматриваемая полоска окрашена слева в красный цвет, а справа — в фиолетовый. (Если призма вырезана из анизотропного вещества, то обычно наблюдаются два отклоненных луча; см. ниже.) Затем центральный стержень с призмой вращается влево (при неподвижном лимбе) вместе с оптической трубой. Эта операция проводится вплоть до того момента, когда дальнейшее вращение уже не приводит к перемещению отраженного пучка влево, а сменяется на его движение вправо. Именно такое положение соответствует минимальному отклонению светового пучка. Оптическая труба устанавливается таким образом, чтобы пересечение ее нитей располагалось на полоске света с длиной волны, соответствующей искомому η (обычно на желтой линии спектра). Вновь отмечается показание верньера, и разница между ним и первым измерением дает угол минимального отклонения d , который используется в дальнейших расчетах.

При увеличении показателя преломления n угол γ возрастает, а поскольку r должно равняться $\alpha/2$ (рис. 7.10), то величина угла призмы опре-

деляет верхний предел показателя преломления, который может быть измерен. При высоких значениях показателя преломления α должно быть небольшим. На практике угол призмы в 15° достаточен для измерения показателей преломления величиной около 2,0. Но он должен возрастать, если измеряемый показатель уменьшается. Для показателей преломления, близких к 1,5, следует использовать призму с углом 30° . При малых α точность измерений несколько уменьшается. Однако данный метод весьма полезен при изучении прозрачных веществ с высоким показателем преломления, для которых трудно применить иммерсионный метод.

При использовании метода минимального отклонения нужна рабочая ячейка. Для ее изготовления у стеклянной призмы срезают один угол и образовавшиеся скошенные полоски стекла приклеивают к граням (рис. 7.11). Для проведения точных измерений обеспечивается циркуляция воды через систему, что позволяет контролировать температуру ячейки. Если изготовить специальную крупную ячейку, то можно совместно с ней установить небольшую колонку с тяжелой жидкостью (например, с жидкостью Туле), отградуированную по плотности, возрастающей сверху вниз. Опуская зерна минералов в эту колонку и отмечая уровень, на котором они плавают, можно по соотношению между показателем преломления и плотностью жидкости определять плотность минералов. Для направления пучка падающего света на уровень плавающих зерен используется специальная рамка¹.

Рефрактометр Лейтца—Джелли

В этом простом и полезном приборе для определения показателей преломления небольших количеств жидкости используется отклонение проходящего через призму света при его нормальном падении. Ход светового луча, падающего перпендикулярно на грань призмы, показан на рис. 7.12, а (изображена только половина схемы минимального отклонения света).

В рефрактометре Лейтца—Джелли (рис. 7.12, б) призма изготавливается путем приклеивания к предметному стеклу квадратного покровного стекла, срезанного под соответствующим

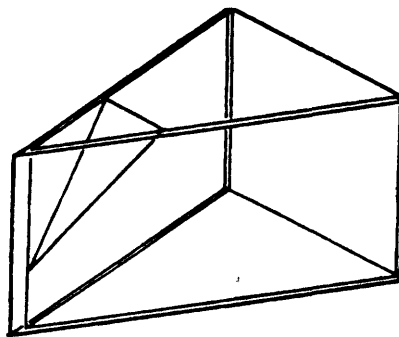


Рис. 7.11 Полая призма для измерения величины минимального отклонения света жидкостью.

щим углом вдоль ребра (рис. 7.12, в). В образовавшееся пространство помещается небольшое количество исследуемой жидкости. Свет пропускается через щель, находящуюся приблизительно на расстоянии 25 см, падает перпендикулярно на предметное стекло и преломляется жидкостью. Глаз воспринимает мнимое изображение спектра преломления² на наименьшем расстоянии при сохранении четкой видимости шкалы, которая может быть откалибрована в единицах показателей преломления. За щелью можно поместить фильтр, убирающий желтый цвет, и тогда замеры производятся в затемненной области. Рассматриваемый прибор применим для измерения показателей преломления вплоть до значения 1,9.

7.4.3 Иммерсионный метод

Этот метод является наиболее подходящим и удобным для изучения полупрозрачных минералов с показателями преломления от 1,4 до 1,9. Минерал, раздробленный до зерен поперечником меньше 0,5 мм (а часто намного меньше), помещается на предметное стекло петрографического микроскопа в капле жидкости с известным показателем преломления. Сверху на препарат кладется покровное стекло, и он исследуется с использованием плоскополяризованного света (см. разд. 7.6)

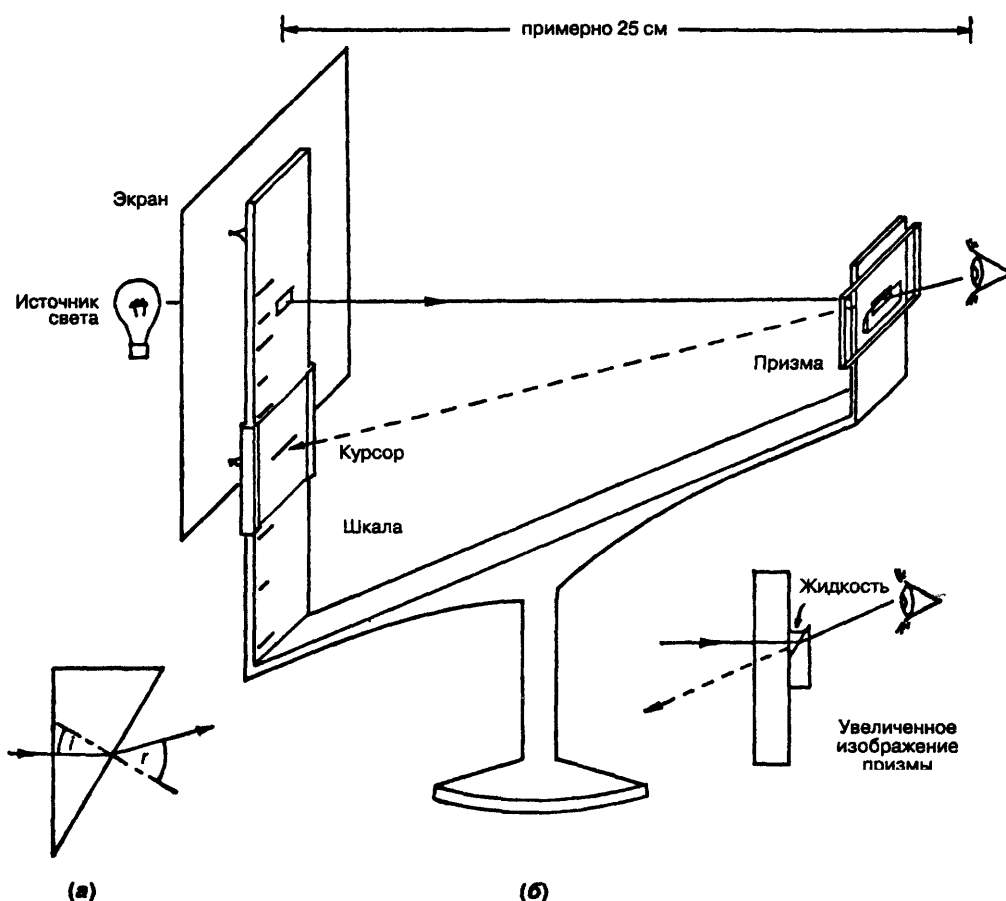


Рис. 7.12 Рефрактометр Лейтца—Джелли

и объектива средней силы. Если показатель преломления зерна существенно отличается от показателя преломления жидкости, то вокруг него образуется широкий темный контур. Когда показатели преломления жидкости и зерна близки, этот контур становится трудно различимым, а бесцветное прозрачное зерно становится полностью невидимым (рис 7.13)

Исследования с помощью световой полоски Бекке

Когда подобрана жидкость, показатель преломления которой близок к показателю преломления зерна минерала, ирисовую диафрагму под столиком микроскопа частично прикрывают, что способствует более четкому проявлению контура вокруг исследуемого зерна. Затем находят подходя-

щий скошенный его край, который выводится в фокус. Если теперь при частично закрытой ири-

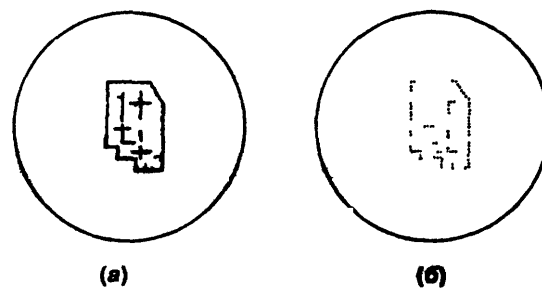


Рис. 7.13 Контур кристалла в иммерсионных жидкостях (а) показатель преломления зерна значительно больше (или меньше), чем жидкости; (б) показатели преломления зерна и жидкости почти равны

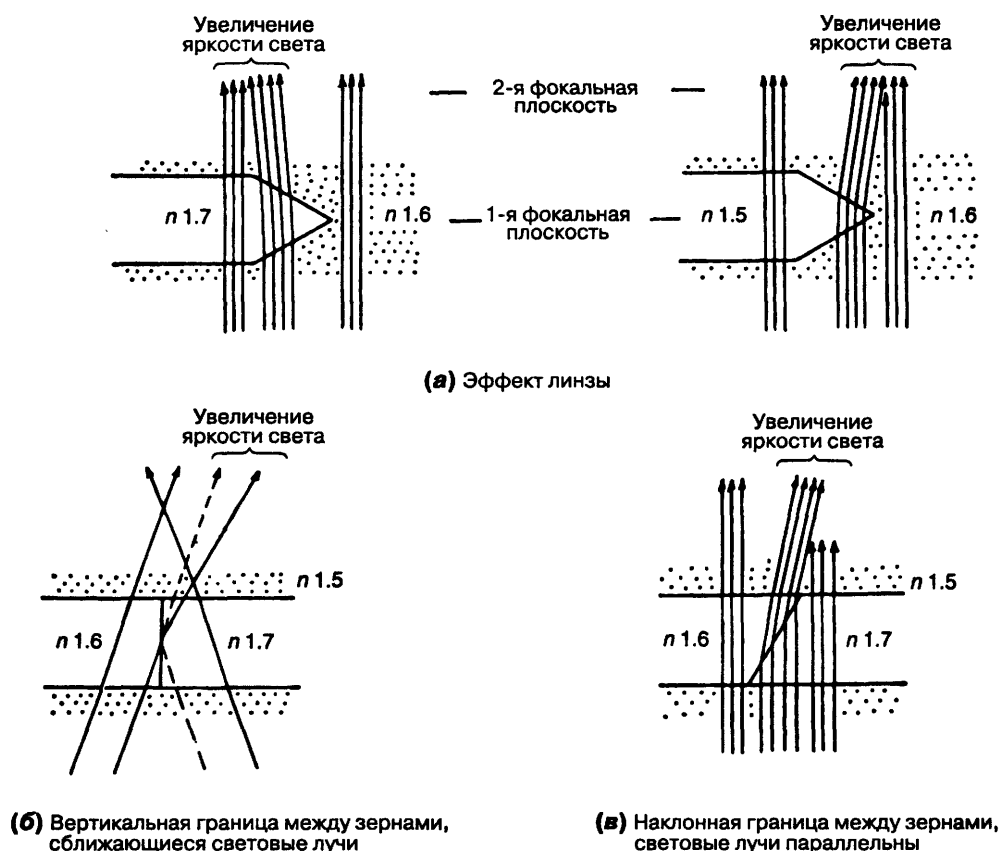


Рис. 7.14 Причины возникновения световой полоски Бекке.

совой диафрагме медленно перемещать тубус микроскопа, то световая полоска, называемая *полоской Бекке*, будет сдвигаться в сторону от границы зерна. При *поднятии* тубуса по мере увеличения расстояния между объективом и образцом она смещается в среду с *большим* показателем преломления.

Наиболее простое объяснение этого явления состоит в том, что скошенный край зерна действует как линза, собирая световые лучи, если показатель преломления зерна больше, чем жидкости, и отклоняя их, если он меньше. Это иллюстрирует рис. 7.14, а. Практика показывает, что из множества помещенных в жидкость зерен те из них, которые имеют постепенно утоньшающиеся края, дают наиболее четкие световые полоски. Эти полоски наблюдаются также в шлифах пород на границе между зернами с различными показателями преломления. Границы могут быть вертикальными

или наклонными (перекрывающимися друг друга). В последнем случае на качество наблюдаемых эффектов может влиять и некоторое сближение световых лучей, достигаемое с помощью нижней диафрагмы микроскопа. Некоторые возможные варианты пути прохождения лучей света, сказывающиеся на наблюдаемых эффектах, схематически показаны на рис. 7.14, б и в.

По поведению полоски Бекке можно оценить степень различия показателей преломления жидкости и зерна минерала. Добавляя каплю жидкости с соответствующим показателем преломления, добиваются точного совпадения их значений для зерна и жидкости.

Точное совпадение показателей преломления не может быть достигнуто при использовании белого света, так как его дисперсия в жидкости обычно сильнее, чем в зерне, и световая полоска распадается с образованием цветных каемок.

Характер изменения показателей преломления у жидкостей и минеральных зерен в зависимости от длины волны света схематически показан на рис. 7.15. Если, например, в желтом свете показатели преломления точно совпадают, то в оранжевом свете показатель преломления минерала окажется выше, чем жидкости. Тогда при подъеме тубуса оранжево-красная полоска будет сдвигаться в сторону минерала, а бледно-голубая — в сторону жидкости. Когда достигается подобный эффект, то считается, что для выбранной длины волны света показатели преломления жидкости и минерала равны. В качестве источника монохроматического света следует использовать натриевую лампу, чтобы точнее настроить микроскоп и добиться исчезновения появляющейся при этом освещении единственной световой полоски.

Когда показатели преломления совпали, для получения точных замеров небольшое количество жидкости, находящейся вокруг зерен минерала, переносится в рефрактометр Аббе или Лейтца—Джелли, и с их помощью точно определяется величина показателя преломления. Жидкость лучше всего переносить посредством короткой, диаметром 3 мм стеклянной трубочки, оттянутой на конце в капилляр. Жидкость с легкостью заполняет капилляр и вводится в рефрактометр путем легкого надавливания пальцем на широкий конец трубочки.

Менее точную оценку показателя преломления минерала после достижения его совпадения с показателем преломления жидкости можно получить путем интерполяции между значениями показателей преломления жидкостей, которые использовались при получении этого совпадения.

Измерения, выполненные с помощью рефрактометра, как это было описано выше, дают точность $\pm 0,003$ для минералов с $n = 1,6 - 1,7$ и еще более высокую при $n = 1,5 - 1,6$.

Иммерсионные жидкости

Для рядовых иммерсионных измерений используются перечисленные ниже жидкости, каждая из которых смешивается с находящимися в списке рядом, что позволяет получить (в области значений показателей преломления, свойственных обычным прозрачным минералам) полный набор с шагом в значениях показателей преломления по-

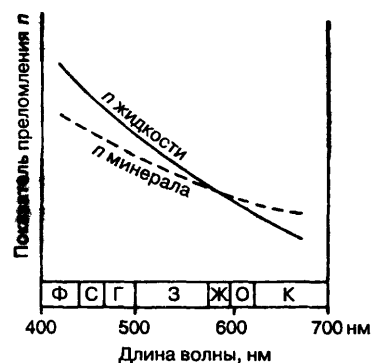


Рис. 7.15 Дисперсионные кривые для иммерсионной жидкости и минерала. Вдоль оси абсцисс показаны цвета спектра фиолетовый, синий, голубой, зеленый, желтый, оранжевый и красный.

рядка 0,01. Жидкости калибруются на рефрактометре и при хранении в темных сосудах остаются устойчивыми, годами сохраняя в допустимой степени постоянные значения показателей преломления. Это следующие жидкости:

Парафин (керосин)	1,40
Гвоздичное масло	1,54
а-моноклорнафталин	1,54
а-монобромнафталин	1,66
Метилениодид (=диiodометан)	1,73
Метилениодид, насыщенный серой	до 1,79

Метод экранирования

(метод Шредера ван дер Колька)¹

Этот метод менее чувствителен, чем метод Бекке, но он позволяет быстро определить, является ли показатель преломления исследуемого минерала выше или ниже, чем у жидкости, в которую он погружен. При этом используется объектив с небольшим увеличением. Свет, поступающий от осветителя микроскопа, частично отсекается путем введения экрана с одной стороны под столиком. Наблюдая зерна в микроскоп и передвигая нижний конденсор вверх или вниз, следует сфокусировать край экрана в той же плоскости, в которой находятся зерна. Затем конденсор *подними-*

ют до тех пор, пока изображение экрана не станет расплывчатым. Это происходит потому, что сфокусированная тень экрана остается на плоскости расположения зерен, а фокус конденсора теперь расположен ниже этой плоскости. В начале работы с неизвестной оптической системой целесообразно предварительно проделать все операции с каким-нибудь известным минералом, например с кварцем.

Настроив, как описано выше, конденсор, частично перекрываем свет экраном. Если показатели преломления минерала и жидкости различны, то одна часть зерна будет ярко освещена, а другая будет темной. В тех случаях, когда темная часть зерна находится со стороны затененной области поля зрения микроскопа, минерал имеет более высокий показатель преломления, чем жидкость. Если же темная часть зерна расположена по другую сторону от затененного поля зрения, то показатель преломления минерала ниже, чем у жидкости (рис. 7.16)¹.

Такие исследования весьма полезны для проверки чистоты минеральных проб, так как метод позволяет легко обнаруживать в массе зерен, наблюдаемых в сравнительно большом поле зрения, чужеродные зерна, отличающиеся по показателю преломления.

7.5 Анизотропные вещества

Кристаллические вещества с более низкой симметрией, чем кубическая, а также некоторые волокнистые образования, молекулы которых ориентированы строго в одном направлении, являются оптически *анизотропными*. У таких веществ показатели преломления при данной длине волны различаются по разным направлениям распространения световых колебаний, и по этой причине у них наблюдается *двойное лучепреломление*, называемое также *двупреломлением*.

7.5.1 Опыт с ромбоэдром кальцита

Наиболее отчетливо двупреломление световых лучей проявляется у высокопрозрачной разновидности кальцита, называемой исландским шпатом.

Кальцит легко раскалывается на обломки в виде ромбоэдров с гранями $\{1011\}$. Если такой спайный выкол из исландского шпата расположить над точкой, нанесенной на листе бумаги, то, глядя через минерал, мы увидим два изображения точки (рис. 7.17). Одно изображение будет казаться расположенным несколько выше, чем другое, над поверхностью бумаги, а соединяющая их линия будет параллельна диагонали верхней грани ромбоэдра, проходящей через два тупых угла. При повороте кальцитового ромбоэдра по поверхности бумаги верхнее изображение точки остается неподвижным, тогда как нижнее движется вокруг него, оставаясь между неподвижной точкой и тупым углом на верхней грани ромбоэдра.

Если имеется несколько кристаллов исландского шпата, то нетрудно заметить, что расстояние между точками тем больше, чем толще ромбоэдр, через который они рассматриваются. Если теперь, продолжая смотреть вертикально вниз на точки, начать переворачивать ромбоэдр на тупой угол, находящийся под выступающей гранью спайного выколка, то нижняя точка будет приближаться к верхней и в конце концов они сольются (рис. 7.18). Слияние наступает в тот момент, когда линия наблюдения располагается параллельно линии, равнонаклоненной к трем плоскостям $\{1011\}$, сходящимся на тупом телесном угле ромбоэдра. Это явление можно увидеть и при обычном положении ромбоэдра, но лучше поставить его на плоскость тупого телесного угла, чтобы лучи света пересекали ее перпендикулярно.

Проведенные наблюдения позволяют сделать следующие выводы:

1. Когда ромбоэдр исландского шпата лежит на грани и видно два изображения точки, то свет от бумаги проходит через него двумя путями.
2. Поскольку одно изображение точки перемещается вокруг другого, то лучи, образующие движущееся изображение, наклонены под определенным углом и направлены параллельно диагонали, соединяющей тупые углы грани ромбоэдра. Лучи, создающие неподвижное изображение, проходят через кристалл не отклоняясь. Другими словами, один луч преломляется, а другой — нет. Кроме того, в кристалле кальцита возможны только два пути прохождения света, направления которых обусловлены дан-

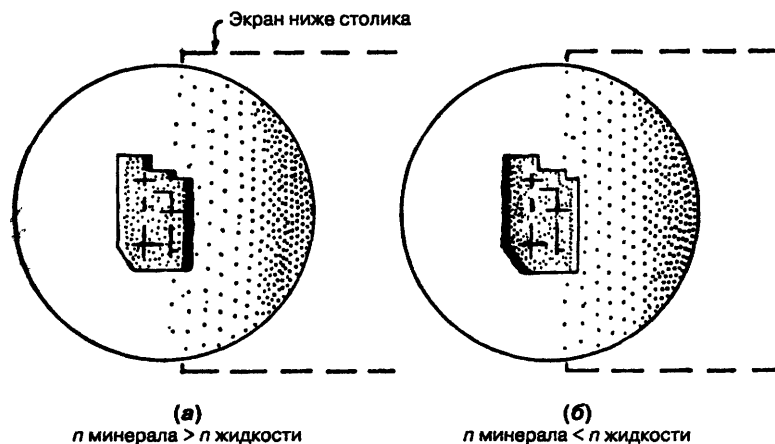


Рис. 7.16 Затемнение части зерна при различных показателях преломления.

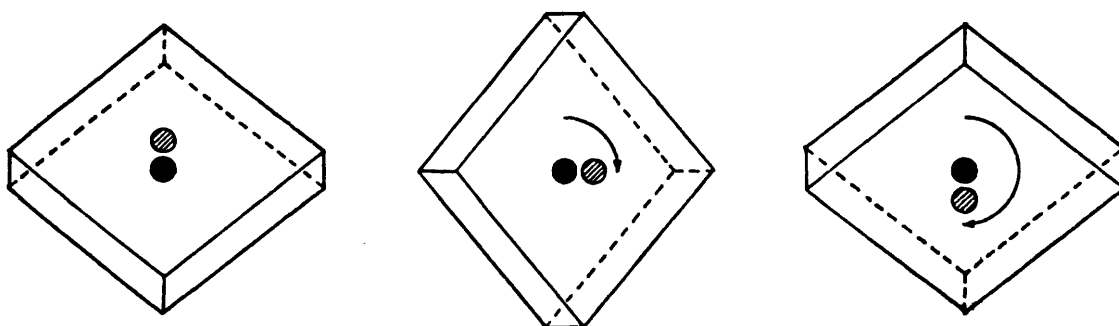
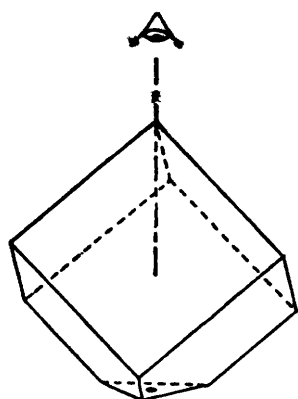


Рис. 7.17 Вращение ромбоэдра кальцита над точкой. Заштрихованная точка выглядит менее четкой и кажется находящейся ниже.



Линия наблюдения, при которой видно только одно изображение (ромбоэдр положен на тупой телесный угол)

Рис. 7.18 Наблюдение точки вдоль оптической оси кальцита.

ной формой кристалла (и, следовательно, его внутренней структурой), и поэтому они сохраняют одну и ту же связь с геометрией ромбоэдра при его вращении.

Все большее разделение изображений при увеличении толщины ромбоэдра объясняется тем, что при отклонении луча возрастает длина его пути в кристалле.

- Поскольку кажется, что одна точка расположена выше, чем другая, мы можем сделать вывод, что для лучей, формирующих изображение верхней точки, показатель преломления в минерале больше, чем для лучей, образующих нижнюю точку. Когда мы наблюдаем за рыбой в аквариуме, она кажется нам расположенной ближе к стеклу, чем это есть на самом деле. Данное явление объясняется тем, что глаз формирует изображение на основе лучей света,

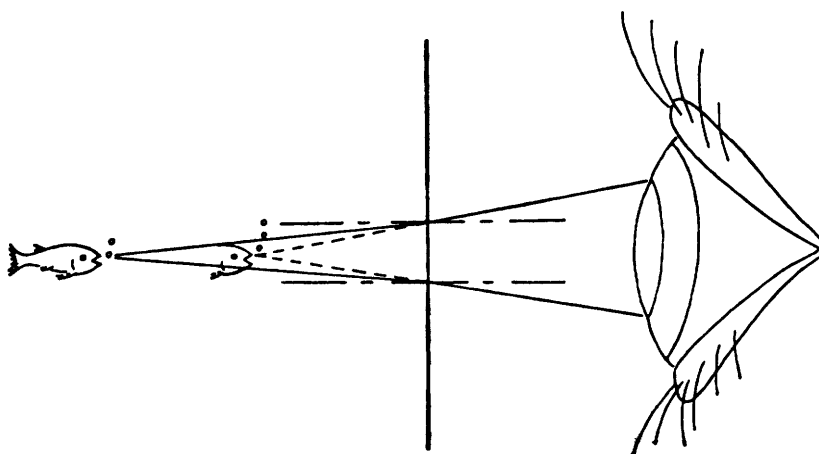


Рис. 7.19 Схема, демонстрирующая искажение расстояния при преломлении лучей.

претерпевших конвергенцию в результате преломления на границе между водой и воздухом, а не с помощью лучей, которые исходили из точки нахождения рыбы (рис. 7.19). Этот эффект тем значительнее, чем больше разница в показателях преломления двух сред.

4. Слияние двух изображений при движении лучей параллельно линии, равнонаклоненной к плоскостям $\{1011\}$ (т.е. параллельно кристаллографической оси z) возникает потому, что двупреломления вдоль этого направления не происходит и весь пучок света распространяется по одному пути.

7.5.2 Обыкновенный и необыкновенный луч

В опыте с ромбоэдром кальцита свет отражается от бумаги и проходит через лежащий на ней кристалл. Если при этом мы смотрим на ромбоэдр вертикально вниз, то попадающий к нам в глаз свет при своем прохождении снизу имеет нормальное падение по отношению к грани ромбоэдра. Рассматривая прохождение света из воздуха в изотропное вещество, мы видели, что при нормальном падении свет не преломляется, а просто замедляется; преломление происходит только при наклонном падении.

Однако свет, падающий по нормали на поверхность кальцита, распадается на два луча, только один из которых преломляется. Преломленные лучи

называются *необыкновенными* (или *e-лучами*), а лучи, не испытавшие преломления, — *обыкновенными* (или *o-лучами*).

7.5.3 Направления лучей, волновой нормали и колебаний света

Направление распространения световой энергии (направление световых лучей) после преломления в анизотропном веществе не может в дальнейшем по-прежнему оставаться нормальным к фронту распространяющихся волн, которые образуют пучок света, т. е. совпадать по направлению с волновой нормалью. Работая с оптическими приборами, исследователь имеет дело как раз с направлением волновой нормали. Именно к скорости по этому направлению применим закон Снеллиуса.

Для минералогов более важен тот факт, что скорость света в направлении волновой нормали зависит не от направления этой нормали (или направления лучей), а от *направления колебаний* в световых волнах. Волны, распространяющиеся в кристалле в различных направлениях, обладают одинаковой скоростью в том случае, если направления их колебаний кристаллографически одинаковы. Поэтому мы настоятельно рекомендуем студентам при рассмотрении поведения света в кристаллах учитывать направление его колебаний, и вспоминать об этом, когда возникают трудности с определением направлений распространения света. Причины, определяющие значимость направ-

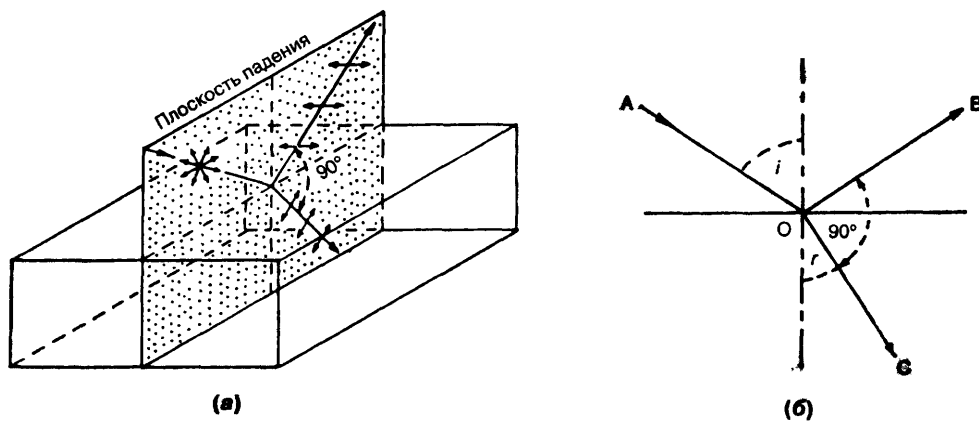


Рис. 7.20 (а) Поляризация при отражении, (б) Угол максимальной поляризации по закону Брюстера.

ления колебаний, можно понять, если вспомнить о величине электрического смещения¹ у света, взаимодействующего с заряженными электронными облаками атомов во время его продвижения сквозь кристалл. Направление колебаний у света определяется характером и последовательностью расположения атомов, с которыми он сталкивается на своем пути.

7.6 Поляризация света

Проходя через анизотропный кристалл, свет поляризуется, т. е. у его е-лучей колебания совершаются только в одной плоскости, а у о-лучей колебания также лежат в одной плоскости, но эта плоскость образует прямой угол с плоскостью колебаний е-лучей. Продолжая рассмотрение оптических свойств кристаллов, попытаемся понять особенности *поляризованного света*.

Свет, излучаемый в воздухе каким-либо источником, можно представить как волновое движение с колебаниями во всех направлениях, перпендикулярных направлению его распространения. Существуют три способа, с помощью которых мож-

но получить пучок света с колебаниями только в одной плоскости, т.е. *плоскополяризованный свет*, который для краткости называют просто *поляризованным*. При получении этими тремя способами поляризованного света происходит уменьшение интенсивности полного светового потока, так как исключается часть первоначального пучка.

7.6.1 Поляризация при отражении

Как уже говорилось ранее (разд. 7.3.2), при падении света на границу раздела сред с различными показателями преломления одна его часть пересекает эту границу, преломляясь в новую среду, а другая отражается. Отраженный свет частично поляризуется таким образом, что большая часть его колебаний лежит в плоскости, нормальной к той, в которой находится падающий луч и перпендикуляр к отражающей поверхности. (Плоскость, содержащая падающий луч и нормаль к границе раздела сред, называется *плоскостью падения*.) Пересекая границу сред, преломленный свет поляризуется таким образом, что начинает колебаться под прямым углом к направлению колебаний отраженного света (рис. 7.20). Отраженный луч оказывается поляризованным не полностью, но максимальная степень его поляризации наблюдается тогда, когда угол между ним и преломленным лучом составляет 90° . Это соотношение называется *законом Брюстера*. Угол падения, соответствующий максимуму поляризации, определяется соот-

ношением показателей преломления двух граничащих сред. Если на рис. 7.20, б угол $\angle BOC = 90^\circ$, то угол r является дополнительным к углу i . Следовательно, $\sin i / \sin r = \sin i / \cos i = \operatorname{tg} i$. Поэтому если среда с меньшей плотностью представлена воздухом, максимальная поляризация наблюдается в том случае, когда тангенс угла падения равен показателю преломления отражающей среды.

Поляризацию при отражении можно использовать для формирования пучка поляризованного света в процессе его прохождения через ряд стеклянных пластинок, причем на каждой границе между пластинками теряется отраженная составляющая света. Однако этот метод в настоящее время почти не используется.

7.6.2 Поляризация при двупреломлении

В старых поляризационных микроскопах для получения поляризованного света использовали двупреломляющие свойства кальцита, о которых говорилось выше. Применяемое для этого соответствующее устройство называется призмой Николя или просто *ником*.

Призматический спайный выколк кальцита распиливается через центр по диагонали, и образовавшиеся его части снова склеиваются канадским бальзамом (рис. 7.21). Края призмы шлифуют, а затем полируют так, чтобы диагональный срез приобрел определенные углы. Эти углы должны быть такими, чтобы при возникновении двупреломления (когда свет попадает на край призмы) обыкновенный луч ($n = 1,658$) подходил к слою канадского бальзама ($n = 1,54$) под углом, большим предельного (разд. 7.4.1). В этом случае о-луч будет испытывать полное внутреннее отражение и поглощаться черной оправой призмы. Необыкновенный луч ($n = 1,516$) сможет пройти, преломляясь, через бальзам и выйти из призмы. При этом он становится полностью поляризованным, что подтверждается простым опытом, рассмотренным ниже (разд. 7.6.4).

7.6.3 Поляризация при поглощении

Некоторые природные вещества проявляют заметное различие в поглощении света, колеблющегося по разным направлениям при прохождении через кристалл. Например, в дравите и других ми-

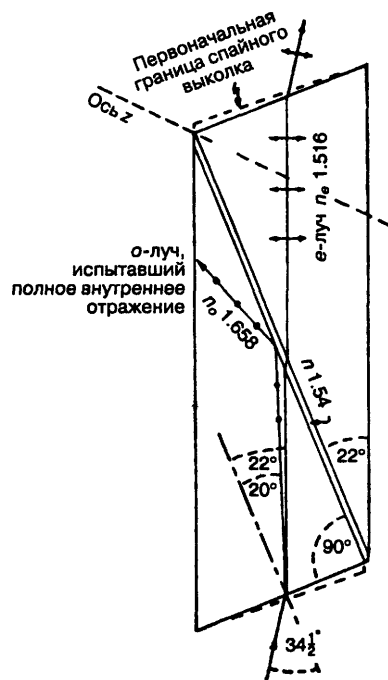


Рис. 7.21 Призма Николя.

нералах группы турмалина $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$ лучи с колебаниями, параллельными удлинению кристалла, поглощаются в значительно меньшей степени, чем лучи с колебаниями в поперечном направлении. В результате этого мы наблюдаем явление, называемое *дихроизмом*, суть которого состоит в изменении окраски кристаллов в зависимости от двух указанных направлений колебаний света. В турмалинах данное свойство объясняется атомной структурой, определяемой кольцами Si_6O_{18} и треугольными группами BO_3 . Содержащие их плоскости перпендикулярны кристаллографической оси z , являющейся тройной осью. Когда электрический вектор света колеблется перпендикулярно оси z и параллельно плоскостям расположения упомянутых структурных групп, он интенсивно взаимодействует с ними и в результате в значительной степени поглощается. Если же электрический вектор колеблется параллельно оси z , большая часть длин волн свободно проходит через кристалл.

Минералогии используют это свойство кристаллов уже в течение многих лет, применяя турмалиновые клинья для грубой оценки двупреломления.

Две пластинки турмалина выпиливаются параллельно оси z , и из каждой изготавливают клин. Пластинки соединяют таким образом, чтобы их оси z взаимно пересекались в вершинах клиньев. После прохождения через первую пластинку свет начинает колебаться в направлении, в котором будет сильно поглощаться другой пластинкой. Поэтому свет не может выйти из этой пары турмалиновых пластинок, пока между ними не будет помещен какой-нибудь двупреломляющий кристалл, создающий новые направления колебаний света прежде, чем он достигнет второй пластинки.

Основываясь на этом принципе и используя свойства только что открытых пластиковых пленок, Э. Лэнд в 1928 г. изобрел поляризующую пластинку, которая в более совершенной форме повсеместно используется в настоящее время для формирования поляризованного света в микроскопах. В ранних образцах *поляроидов*, как стали называть такие пластинки, в пластиковую пленку помещалось большое количество тончайших игольчатых кристалликов органических солей йодистоводородной кислоты, обладающих сильно выраженным дихроизмом. Затем пленка туго натягивалась и иголки кристаллов принимали параллельную ориентацию. Свет, совершающий в этом случае колебания параллельно удлинению кристалликов, поглощается настолько сильно, что практически совсем не выходит из пленки. Другие лучи, у которых колебания перпендикулярны удлинению кристалликов, проходят через пленку свободно, давая плоскополяризованный свет. В последних типах поляроидов для получения того же результата используются соединения иода или других окрашенных веществ и пластик, сложенный удлиненными и параллельно расположенными молекулами.

7.6.4 Проверка поляризации света по кальциту

Зная особенности поляризованного света, можно продолжить опыт с ромбоэдром кальцита. Посмотрим через поляроидные солнечные очки на ромбоэдр кальцита, расположенный над точкой, которая изображена на листе бумаги. Если начать поворачивать бумагу с находящейся на ней точкой, то сначала одно, а потом другое изображение точки будут исчезать. Это свидетельствует о том,

что свет, формирующий оба изображения, поляризован. Когда плоскость его колебаний оказывается параллельной направлению поглощения света поляроидом, изображение исчезает. Легко убедиться, что e -луч и o -луч поляризуются во взаимно перпендикулярных плоскостях.

7.7 Оптическая индикатриса

Наблюдая в микроскоп за помещенными в иммерсионные жидкости небольшими спайными ромбоэдрическими выколками кальцита, легко убедиться, что два луча света, прошедшие через этот минерал, имеют разные показатели преломления. Для этого сначала одну, а затем другую диагональную плоскость ромбоэдра устанавливают параллельно плоскости колебаний света, прошедшего через поляризатор под столиком микроскопа. В ходе этой операции определяются два различных значения показателя преломления.

У анизотропных веществ показатель преломления обладает свойством вектора, т. е. его величина меняется в зависимости от направления колебаний световых волн. Было установлено, как это и следовало ожидать, что данное векторное свойство тесно связано с особенностями кристаллографической симметрии. Это следовало уже из того, что кубические кристаллы оптически изотропны. Инструментом, с помощью которого мы можем изучить взаимоотношения между показателем преломления и симметрией кристаллов, является оптическая индикатриса.

Для построения индикатрисы значения показателей преломления n , свойственные различным направлениям в кристалле, используют в определенном масштабе в качестве радиусов, в результате чего получают эллипсоидальную поверхность индикатрисы. В кубических кристаллах, имеющих только одно значение n , эта поверхность превращается в сферу. Данное свойство обусловлено внешней симметрией кристаллов, при которой кристаллографические оси (главные оси симметрии) равны и взаимозаменяемы.

7.7.1 Одноосная индикатриса

Изучение кристаллов тетрагональной, гексагональной и тригональной сингоний показывает, что у них имеются два главных значения показателя

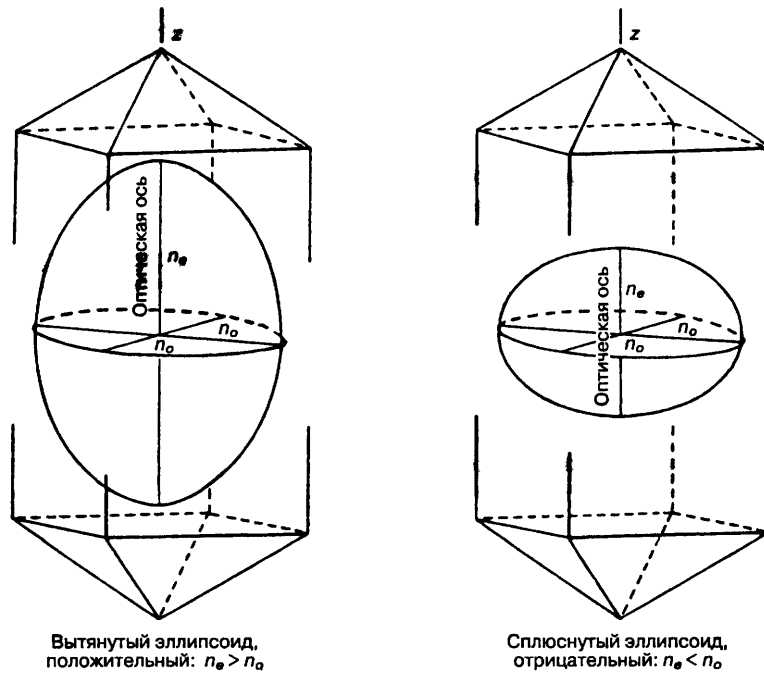


Рис. 7.22 Одноосная индикатриса.

преломления. Одно из них связано с колебаниями света, параллельными кристаллографической оси z (четверная, шестерная или тройная ось), другое — со всеми иными направлениями колебаний, перпендикулярными первому. В силу этого индикатриса приобретает форму эллипсоида вращения с одним круговым сечением и одной перпендикулярной ему полуосью; последняя может быть больше или меньше радиуса кругового сечения (рис. 7.22). Если эта полуось оказывается больше радиуса, то эллипсоид вытягивается и кристалл определяется как *оптически положительный*. Если же длина полуоси будет меньше радиуса кругового сечения, то эллипсоид сплюсчивается, и в этом случае кристалл определяется как *оптически отрицательный*.

Направление, перпендикулярное круговому сечению (и совпадающее с кристаллографической осью z), называется *оптической осью* кристалла. Свет, падающий перпендикулярно на грань кристалла, которая образует прямой угол с оптической осью, будет колебаться в плоскости кругового сечения индикатрисы. В этом случае n имеет одинаковые значения во всех направлениях и поэтому двупреломления не наблюдается, т. е. по-

ведение света аналогично поведению в изотропных кристаллах. Изложенное справедливо только для света, волновая нормаль которого параллельна этому особому направлению, совпадающему с оптической осью. Если свет падает нормально¹ на грань кристалла, находящуюся в любой другой ориентации, он испытывает двойное лучепреломление.

Теперь рассмотрим случай, когда свет падает на грань, которая находится не под прямым углом к оптической оси. Если сечение, проходящее через центр эллипсоида, расположено перпендикулярно к направлению падения света, то оно представляет собой эллипс, у которого большая и малая полуоси определяют показатели преломления двух лучей, на которые разделяется свет в результате двупреломления. Все аналогичные сечения, проходящие через центр эллипсоида, обладают одной и той же полуосью, равной радиусу кругового сечения. Показатель преломления света, который поляризован в данном направлении, одинаков для

всех сечений и такой же, как у света, падающего параллельно оптической оси. Он представляет собой показатель преломления обыкновенного луча n_o . Величина другой полуоси эллиптического сечения изменяется в зависимости от ориентации разреза между двумя крайними значениями, определяемыми радиусом кругового сечения и длиной оси эллипсоида, параллельной кристаллографической оси z . Эта полуось эллиптического сечения, которая может иметь разный размер, дает величину показателя преломления необыкновенного луча, поляризованного в плоскости падения света и оптической оси (которая в одноосных минералах является кристаллографической осью g). Максимальное значение показателя преломления необыкновенного луча наблюдается в сечениях, параллельных z , и обозначается n_e . Промежуточные значения показателя преломления для е-луча в сечениях, располагающихся между параллельными оси ζ и круговым сечением, обозначаются n'_e .

7.7.2 Общая характеристика оптических свойств одноосных минералов

Из вышесказанного видно, что каждое сечение прозрачного одноосного минерала имеет следующие особенности:

1. обладает двумя направлениями колебаний проходящего через него света;
2. обеспечивает колебания света по этим двум направлениям под прямым углом друг к другу;
3. имеет одно направление колебаний (о-луч) с показателем преломления n_o , а показатель преломления для колебаний света в другом направлении (е-луч) зависит от ориентации сечения кристалла и находится в пределах от n_o до n_e ;
4. обеспечивает колебания е-луча в плоскости падения света и оптической оси; о-луч колеблется перпендикулярно к этой плоскости;
5. исключением является сечение, перпендикулярное оптической оси, которое имеет только одно значение показателя преломления, равное n_o ; по оптическим свойствам оно ведет себя как изотропный кристалл;

6. если $n_e < n_o$, то минерал оптически положительный, а при $n_o > n_e$ он оптически отрицательный.

7.7.3 Двуосная индикатриса

Кристаллы, относящиеся к ромбической, моноклинной и триклинной сингониям, отличаются от оптически одноосных кристаллов тем, что никакие две кристаллографические оси не могут рассматриваться как равнозначные для описания оптических свойств. Безусловно, это указывает на отсутствие эквивалентности между какими-либо двумя направлениями в их атомной структуре. Изменение показателя преломления по разным направлениям в этом случае описывается поверхностью трехосного эллипсоида (рис. 7.23), имеющего три неравные полуоси X , Y , Z . Показатели преломления в направлении этих полуосей обозначаются n_p (наименьший), n_m (промежуточный) и n_n (наибольший). (Заметим, что n_m является не средним арифметическим между n_p и n_n , а некоторым промежуточным значением.)

Трехосный эллипсоид имеет два круговых сечения, которые обладают одним общим диаметром, совпадающим с осью Y (n_m — показатель преломления вдоль этого направления). Эти сечения располагаются симметрично относительно

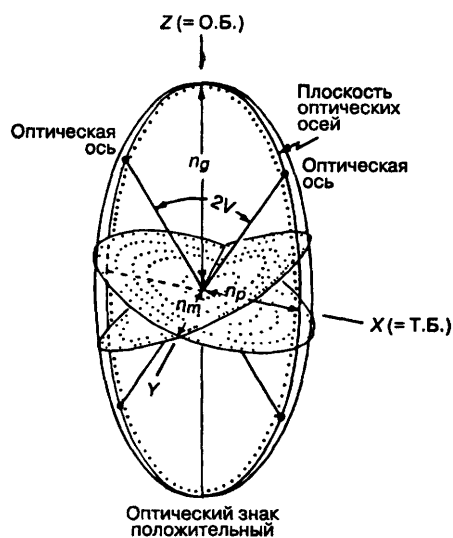


Рис. 7.23 Двуосная индикатриса.

оси Z (n_g — показатель преломления вдоль этого направления) под углом к ней, который зависит от того, к какой из осей индикатрисы ($X — n_p$ или $Z — n_g$) оказывается ближе по величине ось $Y = n_m$. Следовательно, двусная индикатриса обладает двумя такими круговыми сечениями, и свет, падающий нормально на любую из них, будет характеризоваться одним значением показателя преломления (а именно n_m) по всем направлениям, перпендикулярным к его пути. При этом свет не испытывает двупреломления, а ведет себя как в изотропном кристалле, т. е. идентично свету, падающему вдоль оптической оси одноосного минерала. Итак, минералы ромбической, моноклинной и триклинной сингоний, обладая двумя оптическими осями, являются *двуосными минералами*, оптические свойства которых описываются *двуосной индикатрисой* (рис. 7.23).

Плоскость, в которой располагаются две оптические оси (плоскость $n_p n_g$ эллипсоида), называется *плоскостью оптических осей*. Угол между оптическими осями носит название *угла оптических осей* и обозначается $2V$. Он функционально зависит от относительных значений n_p , n_m и n_g . Если угол $2V$, измеренный в направлении n_m , острый, то минерал определяется как оптически положительный и ось n_g называется *острой биссектрисой* (О. Б.). Если же при измерении угла $2V$ в том же направлении он оказывается тупым, то минерал рассматривается как оптически отрицательный и n_g называется *тупой биссектрисой* (Т. Б.), а ось n_p становится О. Б. Когда $2V = 90^\circ$, возникает неопределенность в установлении оптического знака минерала. Однако это не вызывает особых трудностей, т. к. данный факт сам по себе служит отличительным свойством минерала и может использоваться для его идентификации.

Если ось индикатрисы Y (n_m) перпендикулярна плоскости оптических осей, то она называется *оптически нейтральной*¹.

Свет, падающий нормально на произвольно выпиленную из двусного минерала пластинку, будет иметь свои направления колебаний и свой-

ственные им показатели преломления. Они определяются полуосями эллипса, который образуется срезом минерала, проходящим через центр индикатрисы в той же самой ориентации, какой обладает пластинка минерала. Таким образом, мы имеем дело с ситуацией, аналогичной случаю одноосных минералов. Однако в случае двусных минералов законы, управляющие направлением колебаний двух лучей, оказываются иными. На это впервые указал Био, а Френель позднее привел необходимые доказательства.

7.7.4 Правило Био—Френеля

Возьмем две плоскости, в каждой из которых находится одна из оптических осей кристалла и которые пересекаются по линии, совпадающей с направлением падения света, т. е. по линии, перпендикулярной срезу минерала. В этом случае направления колебаний в срезе минерала делят пополам углы между проекциями этих двух плоскостей на поверхность среза. По существу рассматриваемое правило просто определяет направление большой и малой полуосей любого эллиптического сечения, проходящего через центр трехосного эллипсоида.

Чтобы понять это, представим себе два круговых сечения индикатрисы, пересекающихся по общему диаметру ($Y = n_m$ на рис. 7.24,а) и наклоненных друг к другу под произвольным углом. Теперь вообразим плоскость среза минерала, которая рассекает эти два круга и проходит через их общий центр (на рис. 7.24,а эта плоскость изображена в виде пластинки). Ее пересечения с кругами представляют собой две прямые линии, являющиеся диаметрами кругов и проходящие через общий центр (линии AB и CD на рис. 7.24,а, б). Четыре точки, в которых эти линии попадают на окружности упомянутых кругов, должны находиться на эллиптическом сечении индикатрисы (на рисунке оно покрыто точками), которое образуется срезом минерала. Следовательно, мы имеем две пары равных радиусов эллиптического сечения, равнонаклоненных к его полуосям, а поэтому биссектрисы двух пар углов между этими радиусами являются полуосями эллиптического сечения (рис. 7.24,5).

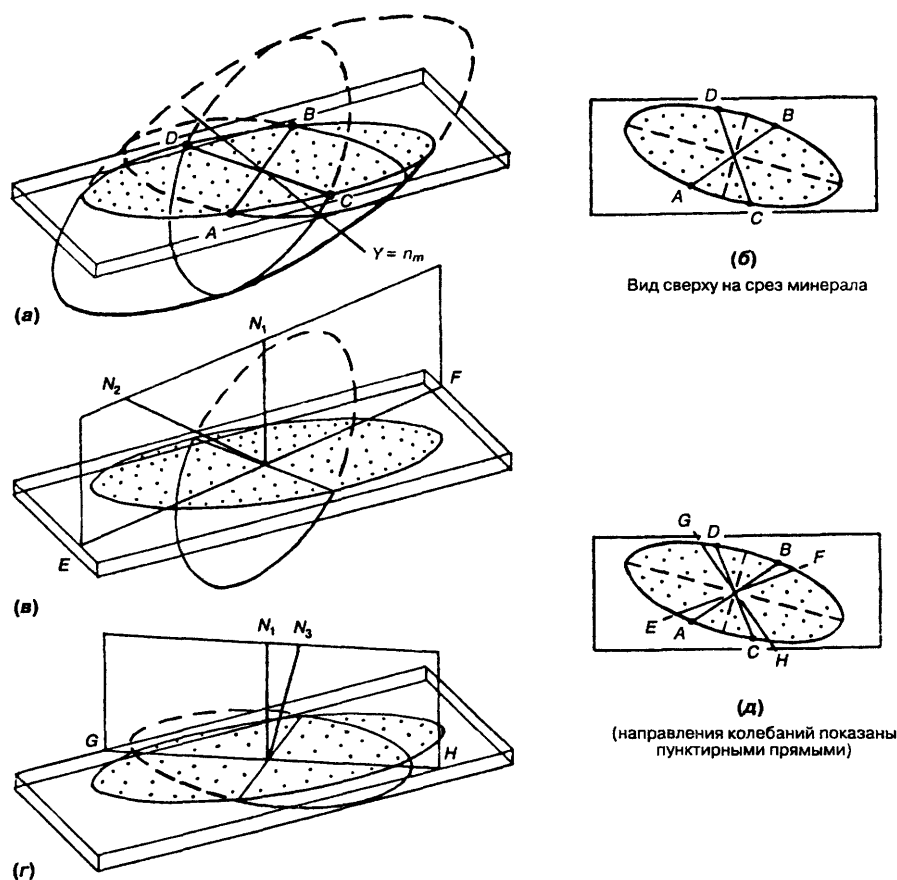


Рис. 7.24 Объяснение правила Био—Френеля.

Если теперь посмотреть на один из кругов, пересеченных срезом минерала (рис. 7.24, в), то станет очевидно, что плоскость, содержащая перпендикуляр к этому кругу (т. е. оптическую ось) N_2 и перпендикуляр к поверхности среза минерала N_1 , располагается под прямым углом к диаметру, по которому пересекаются круг и срез минерала. Этот вывод оказывается справедливым и для другого круга (рис. 7.24, г, N_1 , N_3). Следовательно, упомянутое выше правило Био—Френеля, использующее расположение биссектрис углов между проекциями на срез минерала плоскостей, содержащих нормали к этому сечению и одну из оптических осей, позволяет определять направления полюсей эллиптического сечения, которые задают направления колебаний в срезе минерала (рис. 7.24, д).

7.7.5 Расчет величины угла $2V$

Угол оптических осей можно рассчитать по значениям показателей преломления двуосного минерала. Сечение индикатрисы $n_p n_g$ представляет собой эллипс, уравнение которого имеет вид

$$\frac{x^2}{n_p^2} + \frac{z^2}{n_g^2} = 1. \quad (7.1)$$

Пусть OA на рис. 7.25 — проекция кругового сечения с радиусом, по величине равным n_m , а OB — соответствующая оптическая ось.

Из рисунка, на котором угол V измеряется относительно n_g , следует

$$z = n_m \cdot \sin V_{n_g} \quad (7.2)$$

$$n_m^2 = x^2 + z^2. \quad (7.3)$$

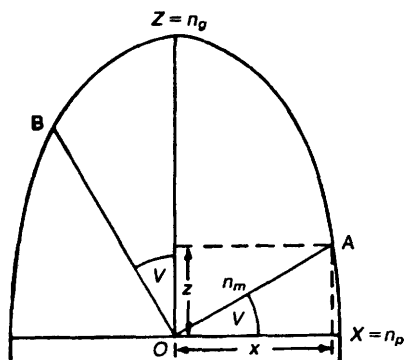


Рис. 7.25 Сечение индикатрисы $n_p n_g$.

Следовательно,

$$x^2 = n_m^2 - z^2. \quad (7.4)$$

Подставляя (7.4) в (7.1), получаем

$$\begin{aligned} \frac{n_m^2 - z^2}{n_p^2} + \frac{z^2}{n_g^2} &= 1, \\ \frac{z^2}{n_g^2} &= 1 - \frac{n_m^2 - z^2}{n_p^2} = \\ &= \frac{n_p^2 - n_m^2 + z^2}{n_p^2}, \\ \frac{z^2}{n_g^2} - \frac{z^2}{n_p^2} &= \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2}, \\ z^2 \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_p^2} \right) &= \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2}, \\ z^2 &= \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2} \times \frac{n_g^2 n_p^2}{n_p^2 - n_g^2} \times \frac{n_g^2 (n_p^2 - n_m^2)}{(n_p^2 - n_g^2)}. \end{aligned}$$

Тогда из (7.2) имеем

$$\sin^2 V_{n_g} = \frac{n_g^2 (n_m^2 - n_p^2)}{n_m^2 (n_g^2 - n_p^2)}.$$

Получаемая в результате расчета величина $2V$ обычно бывает не очень точной, поскольку небольшие ошибки в значениях показателей преломления приводят к относительно большим расхождениям в величине рассчитываемого угла. Для грубых оценок чаще используется приближенное соотношение:

$$\operatorname{tg}^2 V_{n_g} \approx (n_m - n_p) / (n_g - n_m).$$

В следующем разделе описывается метод визуальной оценки угла $2V$.

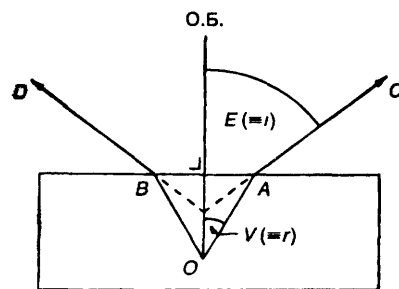


Рис. 7.26 Соотношение между истинным и кажущимся углами оптических осей

7.7.6 Соотношение между кажущимся и истинным углами оптических осей

Из-за преломления света при переходе из минерала в воздушную среду кажущийся угол оптических осей ($2E$) оказывается большим, чем истинный угол $2V$. На рис. 7.26 OA и OB — оптические оси минерала, а AC и BD — направления этих осей после преломления в воздухе. Показатель преломления n минерала равен $\sin E / \sin V$. Подставляя вместо n промежуточное значение показателя преломления n_m двусосного минерала, получаем соотношение

$$\sin E = n_m \sin V.$$

7.7.7 Связь индикатрисы с симметрией кристаллов

Как мы видели, в одноосных минералах оптическая ось всегда совпадает с главной осью симметрии кристалла (четверной, шестерной или тройной). Поскольку в этих минералах индикатриса является эллипсоидом вращения, то ее положение строго фиксировано (рис. 7.22).

В ромбической сингонии три главные оси индикатрисы всегда совпадают с тремя двойными осями кристаллов. В каждом конкретном случае направления колебаний n_p , n_m и n_g совпадают с разными кристаллографическими осями x , y и z , что должно отмечаться при описании оптических свойств минералов. Но при этом сочетание двух направлений колебаний с определенными кристаллографическими осями всегда сохраняется.

В моноклинной сингонии лишь одна ось индикатрисы постоянно совпадает с единственной осью

симметрии (кристаллографической осью y), присущей этой сингонии. Сама индикатриса может занимать любое положение относительно кристаллографических осей. При описании оптических характеристик моноклинных минералов необходимо указывать, какое главное направление колебаний соответствует оси y , а также отмечать угол между одним из двух главных направлений колебаний и кристаллографической осью z (или x).

В триклинной сингонии положение индикатрисы не связано с кристаллографическими осями. Поэтому при описании кристаллов этой сингонии необходимо указывать углы между осями индикатрисы и двумя главными направлениями колебаний (для каждого относительно трех кристаллографических осей). На практике направление колебаний проще определять по углам погасания (разд. 7.8.4) на хорошо проявленных пинакоидах (а еще лучше — на плоскостях спайности или двойникования). Такие пинакиды часто соответствуют плоскости, содержащей две кристаллографические оси.

Одна из главных задач оптической минералогии состоит в определении положения индикатрисы относительно физических направлений в кристалле (т.е. кристаллографических плоскостей), а отсюда — ее положения по отношению к кристаллографическим осям. При наличии таких данных мы можем использовать сведения об ориентации оптических направлений для идентификации минералов. Некоторые изменения в оптической ориентации индикатрисы могут быть связаны с колебаниями состава, вызванными замещениями атомов в решетке минерала.

7.7.8 Влияние дисперсии

(см. также разд. 7.8.5)

Вследствие того что показатели преломления среды различны для разных длин волн света, индикатриса (одноосная или двуосная) будет иметь несколько отличную форму для каждого цветового оттенка в спектре света. А поскольку положение одноосной индикатрисы по отношению к кристаллографическим осям фиксировано, полуоси эллипсоидов у различных цветов будут параллельны и поэтому проявится только дисперсия показателей преломления.

В ромбической сингонии положение полуосей индикатрисы опять-таки фиксировано. Но поскольку положения круговых сечений и, следовательно, оптических осей зависят от относительной величины показателей преломления n_p , n_m и n_g , угол оптических осей будет изменяться для различных цветов. Это явление называется *дисперсией оптических осей* или *ромбической дисперсией* (рис. 7.27, а). В исключительных случаях, примером которых служит минерал брукит TiO_2 , при изменении длины волны света значение угла оптических осей может уменьшаться до нуля, а затем снова увеличиваться в плоскости, перпендикулярной первоначальной (см. рис. 9.9).

В моноклинной сингонии фиксировано только одно главное направление световых колебаний, и эллипсоиды различных длин световых волн могут изменять свое положение вокруг этой фиксированной оси. При этом возможны три случая (рис. 7.27, б-е).

1. Если n_m соответствует y , то плоскость оптических осей перпендикулярна n_m . В пределах этой плоскости может проявляться дисперсия оптических осей, а также дисперсия биссектрис n_p и n_g . Сумарный эффект будет меняться в зависимости от степени расхождения (в ту или иную сторону) оптических осей у различных цветов света по сравнению со степенью расхождения биссектрис. Подобный тип дисперсии называется *дисперсией биссектрис* или *наклонной дисперсией* (рис. 7.27, б, в).
2. Если тупая биссектриса (Т. Б.) параллельна y , то в плоскостях оптических осей у различных цветов света может наблюдаться дисперсия. В пределах плоскости оптических осей одного цвета угол оптических осей может отличаться по величине от его значения в ближайшей плоскости оптических осей другого цвета. Однако острая биссектриса всегда находится в плоскости, перпендикулярной к y и Т. Б. Этот тип дисперсии называется *горизонтальной дисперсией (дисперсией плоскости оптических осей)* по той причине, что линия, соединяющая оптические оси y любого цвета, параллельна аналогичной линии для другого цвета (рис. 7.27, г).
3. Если острая биссектриса параллельна y , то, как и в предыдущем случае, может наблюдаться

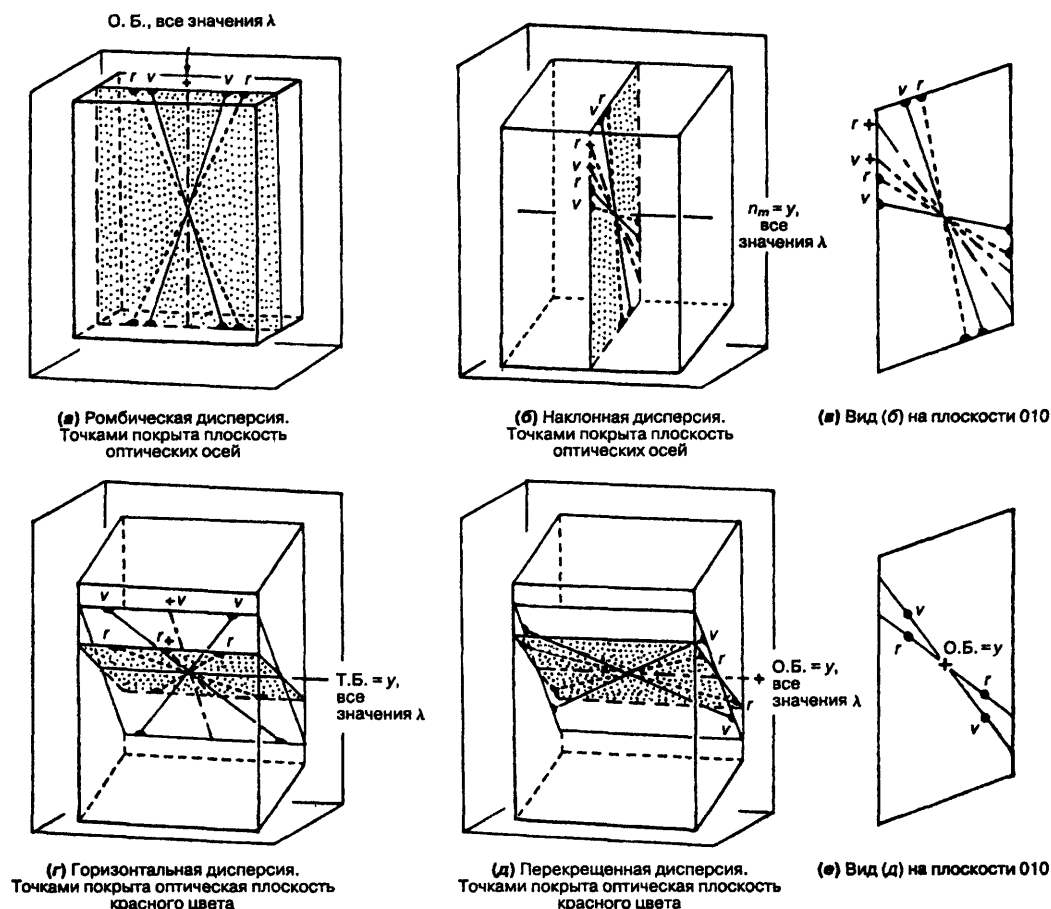


Рис. 7.27 Дисперсия индикатрисы. Обозначения: r — красный свет, v — фиолетовый свет.

ся дисперсия плоскости оптических осей и дисперсия оптических осей. Но теперь линии, соединяющие через О. Б. пары оптических осей у различных цветовых составляющих, будут пересекаться в точке, лежащей на острой биссектрисе. Поэтому такая дисперсия называется *перекрещенной дисперсией* (дисперсией плоскости оптических осей) (рис. 7.27, д, е).

7.8 Изучение минералов в проходящем свете

Перейдем к рассмотрению способов практических измерений, используемых для определения взаимоотношения индикатрисы с кристаллографическими направлениями в минералах.

7.8.1 Петрографический микроскоп (рис. 7.28)

В общих чертах петрографический (поляризационный) микроскоп состоит из вращающегося предметного столика, на котором размещается изучаемый минерал; поляризующего «фильтра», называемого *поляризатором* (находится под столиком) и другого подвижного «фильтра», называемого *анализатором* (расположен над препаратом). Важными вспомогательными компонентами, которые входят в комплект не всех микроскопов, являются: пересекающиеся под прямым углом нити, расположенные в фокальной плоскости окуляра таким образом, что одна из них проходит по линии С-Ю, а другая — по линии З-В; ирисовая диафрагма, находящаяся ниже предметного сто-

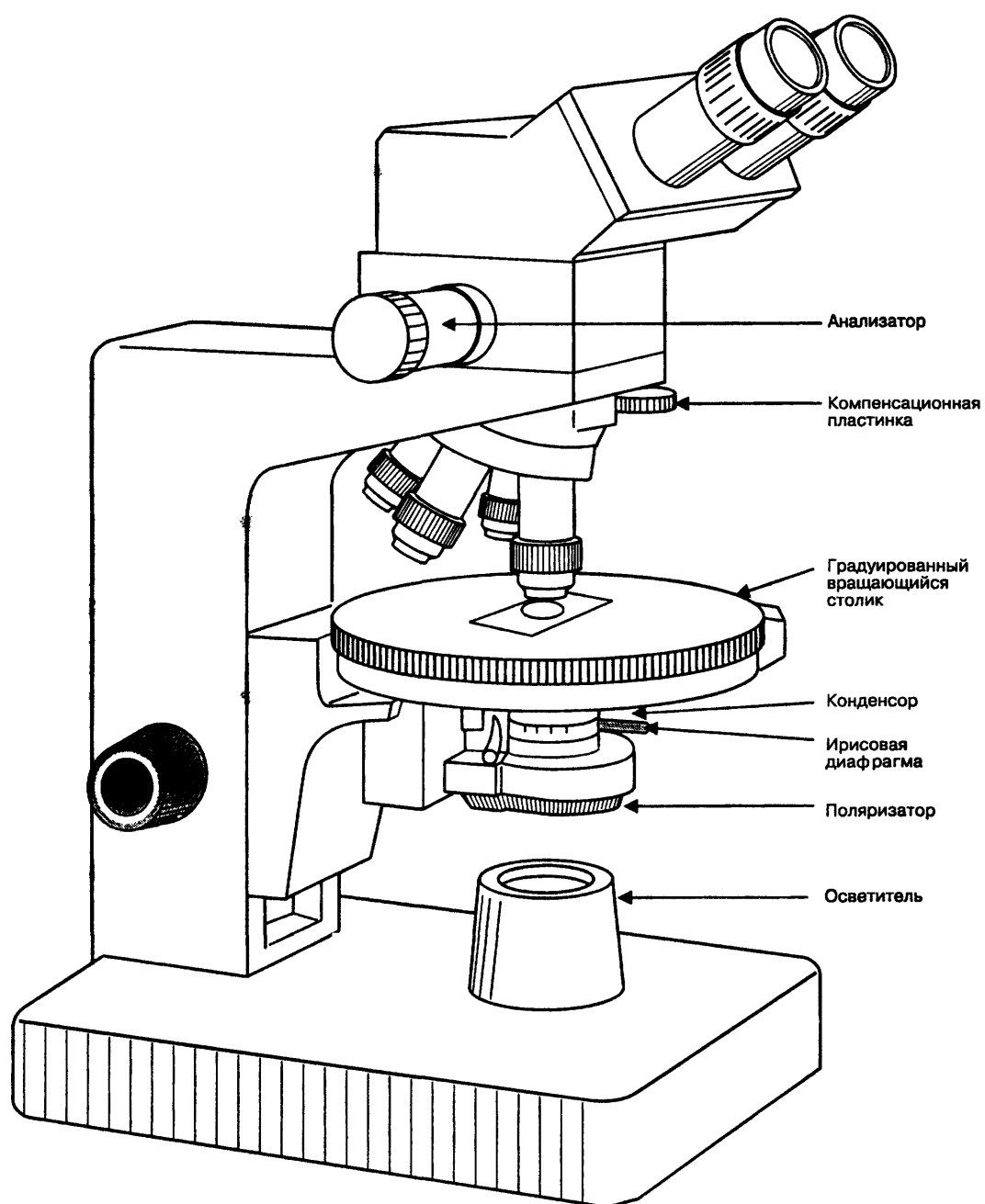


Рис. 7.28 Общий вид поляризационного микроскопа фирмы Leitz

лика и служащая для сужения падающего пучка света; щель в тубусе микроскопа, ориентированная под углом 45° к пересекающимся нитям (в нее вводятся компенсационные пластинки); система конденсорных линз под столиком микроскопа, предназначенная для формирования в необходимых случаях лучей сходящегося света в плоскости расположения изучаемого минерала. В разных типах петрографических микроскопов имеется множество других усовершенствованных и модифицированных вспомогательных устройств.

7.8.2 Подготовка материала к работе

Для изучения минералов в проходящем свете следует использовать небольшие кристаллы или их обломки, которые способны пропускать свет, или нужно изготавливать шлифы. Зерна либо небольшие кристаллы обычно погружают в каплю иммерсионной жидкости с известным показателем преломления, чтобы устранить сильное преломление света по краям, и затем жидкость с минералом накрывается покровным стеклом. Для изготовления шлифов плоскую поверхность минерала или минерального агрегата (породы) шлифуют; подготовленный препарат затем приклеивают к стеклянной пластинке канадским бальзамом или синтетической смолой с известным и устойчивым показателем преломления. По давней традиции используется смола с $n = 1,54$. После этого минерал или породу шлифуют с помощью карборундового порошка со все уменьшающимся размером частиц до необходимой толщины (стандартная толщина составляет 0,03 мм). И в заключение на препарат наклеивается покровное стекло.

7.8.3 Изучение минералов в плоскополяризованном свете

Поляризатор под столиком микроскопа устанавливается таким образом, чтобы его плоскость поляризации (т.е. направление колебаний проходящего через него света) была параллельна одной из пересекающихся нитей окуляра. Обычно выбирают нить с направлением З-В (горизонтальную), если пользоваться географическим понятием. Нужно положение находится путем постепенного вращения поляризатора. Чтобы проверить, правильно ли установлена плоскость поляриза-

ции, используется такое свойство минералов, как плеохроизм, который резко проявляется у биотита. У этого минерала наибольшее поглощение света, прошедшего через поляризатор, происходит в положении, когда направление его колебаний параллельно спайности. Направление колебаний света в анализаторе будет перпендикулярно направлению его колебаний в поляризаторе.

Изотропные минералы

Изучение изотропных минералов проводят следующим образом.

1. Вводим анализатор над минералом и вращаем столик микроскопа. Если зерно остается темным при полном обороте столика и такая же картина наблюдается у нескольких зерен, находящихся в беспорядочной ориентации, то минерал является изотропным. Подобно предметному стеклу, на котором он расположен, минерал не оказывает никакого воздействия на поступающий снизу поляризованный свет, который гасится анализатором, создавая впечатление полного отсутствия зерен. Если при вращении столика зерно в некоторых положениях пропускает свет, то оно анизотропно. В таком случае зерно становится темным четыре раза за один полный оборот столика с интервалом 90° .
2. При выдвинутом из тубуса анализаторе необходимо отметить еще одно свойство минерала — его *цвет* в проходящем свете, который часто отличается от наблюдаемого в отраженном свете.
3. Следующий шаг — измерение показателя преломления. В препаратах, изготовленных из зерен минералов, измерения проводят путем сравнения показателей преломления исследуемого минерала и иммерсионных жидкостей, что позволяет получать высокую точность определений. Если измерения проведены достаточно тщательно, то полученные результаты являются такими же надежными характеристиками, как отпечатки пальцев, и по ним можно идентифицировать минерал (см. Приложение II). В шлифах показатель преломления определяют с помощью полоски Бекке или путем сравнения с показателем преломления зерна известного минерала, контактирующего с изучаемым. Еще один способ состоит в

сравнении с показателем преломления бальзама ($n = 1,54$), используемого при изготовлении шлифов.

В силу того что бальзам покрывает всю свободную от минеральных зерен поверхность шлифа и проникает во все трещины, он становится иммерсионной средой для исследуемых минералов. Различие в показателях преломления между зерном и бальзамом приводит к проявлению у зерна высокого или низкого *рельефа*. Если разница в показателях небольшая, то зерно выглядит плоским и ровным без четких очертаний. Если же эта разница велика (скажем, 0,05 и больше), то очертания зерна становятся резкими, а трещины более отчетливыми. По мере возрастания разности показателей преломления становится заметной шероховатость поверхности, оставшаяся при полировке шлифа. Эти эффекты значительно усиливаются и становятся более отчетливыми, когда ирисовая диафрагма под столиком микроскопа частично закрыта. Опытные микроскописты уделяют большое внимание регулировке этой диафрагмы для получения максимально контрастного эффекта.

Рельеф может указывать, «выше» или «ниже» показатель преломления минерала по сравнению с показателем преломления бальзама, причем различие оценивается с помощью полоски Бекке. Изотропные минералы, имеющие только один показатель преломления, ведут себя в ходе кристаллооптических исследований единообразно, независимо от их ориентации по отношению к направлению колебаний поступающего снизу поляризованного света.

4. Цвет и рельеф позволяют определить *форму* минеральных зерен, которую следует описать. Поскольку исследователь видит какой-то случайный срез зерна, то для получения объективного представления о кристаллографических формах и габитусе минерала необходимо просмотреть как можно большее количество зерен.

Изотропные (кубические) минералы, очевидно, должны обладать изометрическими формами, если только они не являются ксеноморфными выделениями.

5. Также следует отмечать наличие спайности, проявляющейся в виде закономерных серий параллельных трещин, и определять угол между

присутствующими различными их направлениями. Если две системы трещин перпендикулярны плоскости шлифа, то при изменении фокусного расстояния не будет возникать впечатления, что они расходятся в разные стороны. В этом случае возможно точно определить угол между разноориентированными трещинами, вращая столик микроскопа таким образом, чтобы поочередно выставлять трещины каждого направления параллельно какой-либо одной нити окуляра.

6. На кристаллографических плоскостях могут закономерно располагаться включения чужеродных веществ и пустоты, которые в этом случае являются полезными индикаторами кристаллографических особенностей и условий роста минерала¹.
7. Минералог должен не только заниматься диагностикой минералов, но и изучать их связь с ассоциирующими минералами с целью выяснения последовательности образования, относительной скорости роста, взаимосвязанных ориентации в пространстве, химических взаимодействий и процессов соосаждения, поздних изменений и других подобных вопросов. *Структурные соотношения* между минералами подразумевают такое большое разнообразие наблюдений и заключений, что у нас нет возможности рассматривать их в этой книге. Вместе с тем они должны описываться наряду с данными, получаемыми при идентификации минералов.

Анизотропные минералы

Исследование анизотропных минералов аналогично изучению изотропных, но из-за некоторых особенностей необходимо сделать следующие дополнения.

1. В рассматриваемом случае цвет может меняться в зависимости от направления колебаний света в минерале. Это явление *дихроизма* в одноосных минералах, обладающих двумя раз-

ными направлениями поглощения света, уже упоминалось в разд. 7.6.3. В двусосных минералах подобный эффект называется *плеохроизмом*, причем в этих минералах могут существовать три разных направления поглощения света.

Дихроизм и плеохроизм оцениваются в таком положении кристалла, когда каждая главная ось индикатрисы параллельна плоскости колебаний поляризатора. Необходимо отмечать относительную степень поглощения света в трех направлениях. Приведем примеры подобных описаний изменения окраски:

Роговая обманка

по I_{pr} (или X)

бледно-желтая

по n_m (или F)

желто-зеленая

по m_e (или Z)

зеленая

$X \ll Y \ll Z$

Битумит

по n_e (или X)

желтая

по n_m (или F)

темно-коричневая

по n_e (или Z)

темно-коричневая

$XX \ll Y = Z$

- У анизотропных минералов в общем имеются два значения показателя преломления в соответствии с разрешенными направлениями колебаний света для данной плоскости среза. Когда какое-либо из них параллельно плоскости колебаний поляризатора, то проходящий через него свет будет колебаться только в этом разрешенном направлении. Если такое направление отсутствует, то свет дважды преломляется и частично начинает колебаться в каждом из разрешенных направлений. В этом случае для точного сравнения показателей преломления нужно вращать зерно таким образом, чтобы свет проходил вначале по одному, а затем по другому разрешенному направлению, и оценить оба показателя преломления. Для постановки зерна в эти необходимые положения надо ввести анализатор и вращать зерно до тех пор, пока оно полностью не потемнеет (т.е. поставить его по *погасанию*). Затем вывести анализатор и оценить показатель преломления. После этого зерно поворачивается точно на 90° и исследуется при другом направлении световых колебаний.

Оценка рельефа и в этом случае представляет определенный интерес. Она проводится так же, как и при изучении изотропных кристаллов. Ино-

гда показатели преломления настолько различны, что при вращении столика рельеф изменяется очень резко, и наблюдаемая при этом картина называется (не совсем правильно) *мерцанием*. Это явление наиболее заметно у кальцита ($n_e = 1,486$, $n_o = 1,658$), один показатель преломления которого намного выше, чем у бальзама ($n = 1,54$), а другой очень близок к нему или несколько ниже.

7.8.4 Наблюдения при скрещенных николях

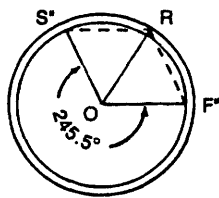
Когда верхний поляризатор введен в оптическую систему микроскопа таким образом, что его плоскость поляризации находится под прямым углом к плоскости поляризации нижнего поляризатора, говорят, что *николи скрещены*. Если на столике микроскопа отсутствует препарат, то поле зрения будет темным, так как свет, проходящий через нижний поляризатор, колеблется в плоскости поглощения анализатора.

Изотропные минералы

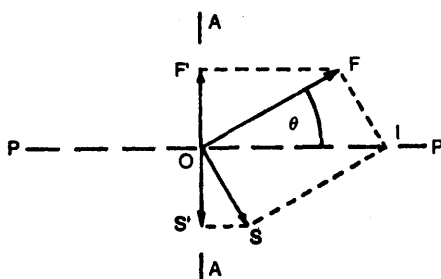
Как уже было показано, свет проходит через изотропные вещества без изменения, т.е. не испытывая двупреломления (если не считать небольшого изменения в скорости), и поэтому гасится анализатором. Изотропные вещества в скрещенных николях выглядят темными и остаются такими при любом повороте столика.

Анизотропные минералы

Интерференционная окраска. Анизотропные вещества при скрещенных николях пропускают свет через анализатор; объяснение этому дается на рис. 7.29. Поступающий из поляризатора плоскополяризованный свет, входя в анизотропный кристалл, распадается на два луча, которые колеблются в соответствии с разрешенными в кристалле направлениями. На рис. 7.29 направление колебаний быстрой волны обозначено OF, а медленной — OS. После прохождения через кристалл эти лучи колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях и, следовательно, не интерферируют друг с другом. Однако одна группа волн распространяется медленнее, чем другая, из-за разницы в скоростях, обусловленной различием в показа-



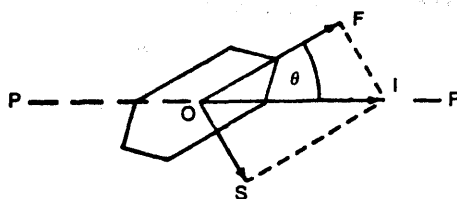
Фазовый круг, на котором показана амплитуда OR , образующаяся при колебании света с разностью фаз $2\pi/5,5 + \pi = 245,5^\circ$



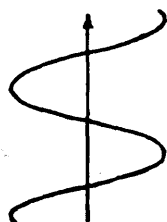
Два направления колебаний света, лежащие в плоскости колебаний анализатора AA . В этом случае разность фаз приводит к интерференции разных колебаний, что вызывает погасание некоторых длин волн



Два пучка света, которые колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях и не интерферируют друг с другом, но один пучок запаздывает относительно другого. Показанное на рисунке отставание $= \lambda/5,5$



Поляризованный пучок OI , колеблющийся в двух разрешенных направлениях. OF — быстрый луч, OS — медленный луч, PP — плоскость поляризатора



Плоскополяризованный свет (после его прохождения через поляризатор)

Рис. 7.29 Схема прохождения света через микроскоп при скрещенных николях.

телях преломления у двух разрешенных направлений колебаний¹.

Пройдя через анализатор, составляющие двух пучков OF' и OS' начинают колебаться в одной плоскости AA , которая является плоскостью пропускания света анализатором. Из рисунка видно, что в какой паре квадрантов ни взять OF и OS , OF' и OS' можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} OF' &= OF \sin \theta = OI \cos \theta \sin \theta \\ OS' &= OS \cos \theta = OI \sin \theta \cos \theta. \end{aligned}$$

Амплитуда колебаний этих волн будет зависеть от значения угла θ между разрешенными направлениями колебаний в кристалле и плоскостью поляризатора. Очевидно, что величина амплитуды будет наибольшей при $\theta = 45^\circ$.

Если разность фаз, возникающая при прохождении монохроматического света через пластинку кристалла, окажется равной нулю, то составляющие OF' и OS' , направленные в противоположные стороны, будут гасить друг друга. Это явление называется *погасанием* света. Когда разность фаз составляет 2π , 4π и т. д. (т. е. целое число длин волн), то OF' и OS' будут опять-таки направлены в противоположные стороны и снова гасят друг друга.² При всех остальных значениях разности

фаз свет будет проходить через минерал без погасания. В таком случае его амплитуду и, следовательно, интенсивность можно определить с помощью фазового круга.

Теперь рассмотрим особенности прохождения через оптическую систему микроскопа белого света. Пусть разность хода, возникающая в кристалле при данной толщине пластинки, равна целому числу длин волн только для одного ее значения в спектре белого света. Такие волны гасятся анализатором. Однако у других волн спектра белого света разность хода не равняется целому числу волн при их прохождении через пластинку, и поэтому они пропускаются анализатором. Возникающая при этом окраска соответствует той, которая образуется при исключении из спектра белого света погашенных волн. Этот воспринимаемый глазом цвет называется *интерференционной окраской*.

Интерференционную окраску определяют следующие факторы.

1. Разница между наибольшим и наименьшим показателями преломления кристалла. Она зависит от силы двупреломления кристалла и обозначается как $n_e - n_o$ (для положительных одноосных минералов), $n_o - n_e$ (для отрицательных одноосных минералов) и $n_g - n_p$ (для двуосных минералов).
2. Направление среза шлифа. Для всех срезов, за исключением тех, которые у одноосных кристаллов параллельны оптической оси, а у двуосных — плоскости оптических осей, разница между большой и малой полуосями эллиптических сечений индикатрисы будет меньше, чем возможное максимальное значение, определяемое п. 1. Двупреломление, обусловленное разницей между полуосями эллиптического сечения индикатрисы, называется *частным двупреломлением*. Оно обозначается как $n'_e - n'_o$, $n'_o - n'_e$ и $n'_g - n'_p$, где отмеченный штрихом символ указывает на то, что эти значения приближаются к n_e , n_p и т. д.
3. Толщина шлифа. Как было показано выше, при прохождении через кристалл света, два поляризованных пучка которого колеблются под прямым углом друг к другу, один пучок запаздывает относительно другого в силу того, что его колебания происходят в направлении,

обладающем более высоким показателем преломления. Чем длиннее пути лучей, имеющих различные скорости, тем значительнее будет запаздывание одного из них.

В этом легко убедиться, поместив на столике микроскопа пластинку кварца, выпиленную параллельно оптической оси под углом 45° к кресту нитей (такой кварцевый клин обычно прилагается к микроскопу). При таком положении клина в каждом его направлении колебаний пропускается максимальное количество света. Во время этих наблюдений следует использовать натриевую лампу или поместить желтый фильтр перед лампой белого света, чтобы получить в достаточной степени монохроматический свет на входе в микроскоп, николи которого должны быть скрещены.

Когда кварцевый клин вдвигается скошенным концом в оптическую систему микроскопа, то создается впечатление, что по всей поверхности клина вдоль его длины пробегают широкие желтые полосы, равномерно разделенные более узкими темными зонами. Данное явление объясняется тем, что желтый свет, проходя в виде двух пучков через кварц, формируется анализатором в единый пучок света с одинаковой длиной волны (так как на пути света не было препятствующих этому причин). У такого света амплитуда, а значит и интенсивность, при прохождении по кварцевому клину меняются в зависимости от того, насколько два исходных пучка различались по фазе. Если разность фаз соответствует целому числу длин волн, то волны интерферируют с ослаблением (т.е. взаимно гасятся) и в поле зрения возникают темные полосы. С увеличением толщины клина сначала наблюдается первая темная полоса, соответствующая разности хода λ , затем вторая полоса, соответствующая 2λ , потом 3λ и т.д. Одинаковые расстояния между темными полосами вдоль длины клина говорят о том, что равномерное увеличение толщины клина приводит к большему запаздыванию медленного луча относительно быстрого на величину 1λ . Таким образом, увеличение толщины кварцевого клина на расстоянии между двумя темными полосами приводит к тому, что медленный луч каждый раз запаздывает по отношению к быстрому на 589 НМ . Наиболее яркие участки

последовательных желтых полосок возникают при разности фаз $1/2\lambda$, $3/2\lambda$, $5/2\lambda$ и т. д., т.е. когда две составляющие компоненты света, пропущенные анализатором, усиливают друг друга.

Если вместо монохроматического использовать белый свет, то цвет по длине кварцевого клина меняется от серого до белого и затем через желтый и оранжевый переходит к красному; вслед за этим возникает последовательное повторение ньютоновской шкалы цветов: фиолетовый, синий, голубой, зеленый, желтый, оранжевый, красный. Обычно подобное повторение цветов наблюдается четыре раза, и при этом они начинают постепенно бледнеть, одновременно приобретая розоватый оттенок. Такая окраска определяется как «белая высокого порядка». Повторяющиеся участки, окрашенные в разные цвета и разделяемые красными полосами, называются интерференционными окрасками первого, второго, третьего и т. д. порядка (рис. 7.30). Каждый порядок цветов образуется оставшимися длинами волн, когда за счет разности хода при увеличении толщины клина одна за другой гасятся длины волн белого света.

В общем *разность хода*, или разница в длине оптического пути лучей, определяется соотношением

$$\Delta = (n_s - n_f)t,$$

где Δ — разность хода в НМ, n_s и n_f — показатели преломления у медленного и быстрого направления колебаний в данном срезе минерала и t — толщина среза в НМ. Частные двупреломления ($n_s - n_f$) сечения будут в различных случаях характеризоваться следующими значениями: $n'_e - n_o$, $n_o - n'_e$ или $n'_g - n'_p$.

Разность фаз δ определяется как

$$\delta = \frac{(n_s - n_f)t \times 2\pi}{\lambda}.$$

Номограмма двупреломления Мишель-Леви

Поскольку интерференционная окраска зависит от толщины препарата, в оптической минералогии обычно изготавливают шлифы стандартной толщины, равной $0,03 \text{ мм}$. При такой толщине максимальная интерференционная окраска в обычном кварце выглядит белой с очень слабым жел-

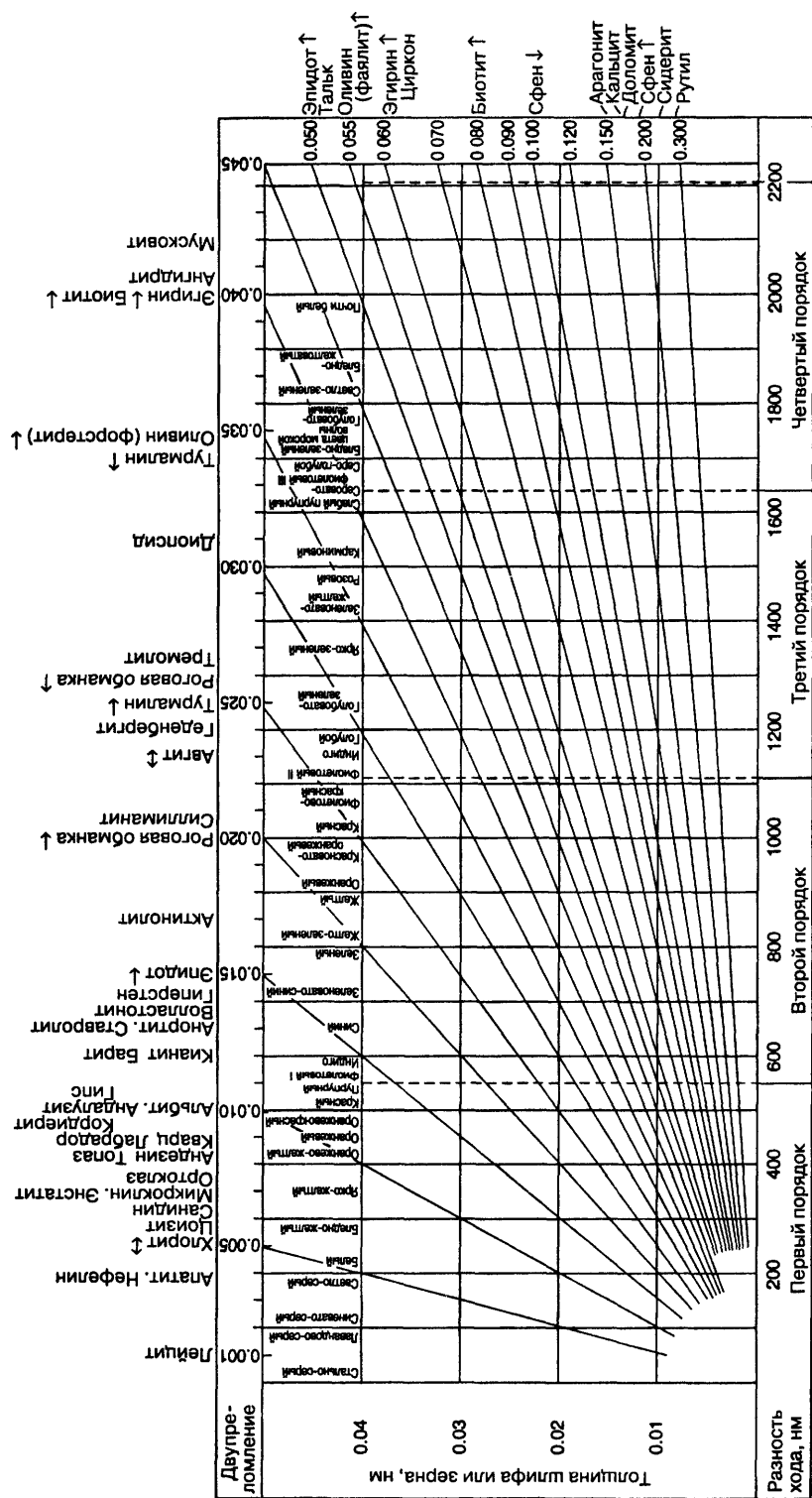


Рис. 7.30 Номограмма двуупреломления Мишель-Леви.

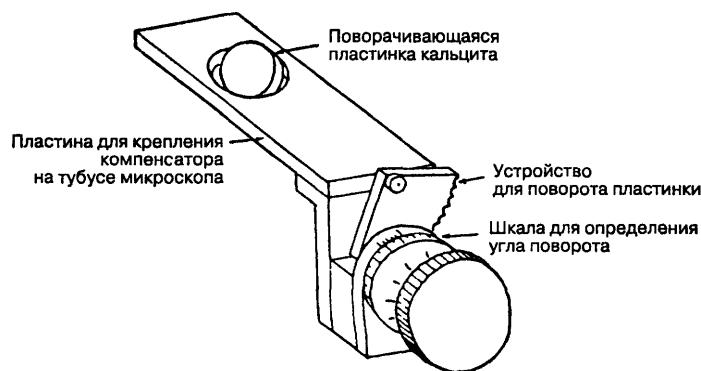


Рис. 7.31 Компенсатор Берека

тым оттенком. Если толщина среза известна, то двупреломление изучаемого минерала можно оценить, просматривая несколько шлифов различной ориентации и сопоставляя установленное при этом максимальное значение цвета интерференции с номограммой Мишель-Леви (рис. 7.30). Чтобы определить величину двупреломления, необходимо из точки, где наблюдаемая цветовая полоса пересекается со значением толщины шлифа, проследовать по соответствующей наклонной линии к правому краю номограммы. И наоборот, максимально возможная окраска для зерна минерала с известной величиной двупреломления оценивается исходя из толщины шлифа.

Для определения порядка интерференционной окраски используется кварцевый клин, вводимый в соответствующую прорезь в верхней части тубуса микроскопа под углом 45° к кресту нитей. Наблюдения следует проводить над зерном минерала с максимальной интерференционной окраской. Оптическая ось, соответствующая направлению медленного колебания света в кварце, располагается параллельно удлинению кварцевого клина. Если теперь вдвигать клин в прорезь, то по мере увеличения его толщины возможны два варианта.

1. Направление медленных колебаний света в клине совпадает с направлением медленных колебаний в пластинке минерала. В этом случае разность хода в минерале и клине совпадают и возникающая цветная полоса располагается ближе к острому краю клина, чем если бы в оптическую систему микроскопа был введен только один клин.

2. Направление медленных колебаний света в клине параллельно направлению быстрых колебаний в минерале; тогда, естественно, быстрые колебания света в клине параллельны медленным колебаниям в минерале. В таком случае разности хода в минерале и клине противодействуют друг другу и при определенной толщине последнего оба запаздывания света будут компенсированы. При этом характеристики света, выходящего через верхнюю поверхность клина, полностью совпадают с теми, которые имеет свет, проходящий через нижний поляризатор, и, следовательно, свет будет гаситься анализатором. В результате на минерале появляется темно-серая полоска, называемая *компенсационной полоской*. Она образуется вследствие того, что эффект двупреломления клина компенсирует двупреломление минерала. Набор цветов, возникающих в клине при таком его положении, характеризует разность хода лучей в минерале; последняя с учетом толщины минерала позволяет определить величину его двупреломления.

Если в начале изучения минерала возникла ситуация, описанная в п. 1, то шлиф поворачивают на 90° , чтобы найти положение, соответствующее состоянию компенсации.

Компенсатор Берека

В этом устройстве кальцитовый диск, выпиленный перпендикулярно его оптической оси, размещается в тубусе микроскопа на держателе, который позволяет ему вращаться, оставаясь в одной и той же плоскости (рис. 7.31). Ось вращения распо-

ложена под углом 45° к плоскостям николей. Устанавливаем на столике микроскопа шлиф в положение с максимальной интерференционной окраской и начинаем поворачивать кальцитовый диск. Как только наблюдаемая в шлифе плоскость кальцита выводится из кругового сечения его индиктрисы и одновременно увеличивается эффективная толщина кальцитового диска, разность хода начинает быстро возрастать. Угол поворота столика регистрируется в тот момент, когда увеличение разности хода компенсирует аналогичную величину у изучаемого минерала. По установленной зависимости разности хода от величины замеренного угла строится калибровочный график. Подобно всем другим методикам, использующим компенсационный эффект, положение, при котором направление колебаний света в минерале противодействует тому, которое задает компенсатор, находится в ходе ряда попыток.

Измерение толщины зерен

Всякое определение величины двупреломления путем наблюдения за интерференционной окраской или посредством компенсации света требует, чтобы были точно известны ориентация и толщина зерен. Разрез необходимой ориентации обычно находят, просмотрев достаточно большое количество зерен. Подбор зерна с нужной для исследования толщиной может оказаться более трудной задачей.

Чтобы получить участок зерна одной требуемой толщины, как правило, шлифуют обе поверхности изучаемого минерала. Большинство существующих микроскопов оборудованы устройством для тонкого регулирования фокусировки, с помощью которого можно сфокусировать вначале нижнюю, а затем верхнюю поверхность зерна и определить таким образом его толщину. На практике осуществить с достаточной точностью эту операцию совсем не просто, так как глубина фокусировки (необходимая для фокусирования на обеих поверхностях) оказывается очень большой и может ограничиваться величиной перемещения кремальеры микроскопа.

Если в исследуемом препарате присутствуют зерна известного минерала, находящиеся в требуемой ориентации, то создается наиболее благоприятная ситуация для определения толщины препарата. При отсутствии таких зерен можно во-

круг зерен неизвестного минерала разместить зерна кварца, по которым следует осуществлять контроль за толщиной препарата.

Величина двупреломления, определенная в шлифах по интерференционным окраскам, является весьма ценной характеристикой, которая неизменно используется в оптической минералогии. Тем не менее необходимо отметить, что описанный выше способ оценки этой величины по существу является качественным, а не количественным, если только не используются специальные приемы. В большинстве случаев наиболее точный способ определения величины двупреломления состоит в выделении зерен неизвестного минерала и непосредственном измерении у них главных показателей преломления с помощью иммерсионных жидкостей.

Положение погасания

Приведенное выше описание процесса формирования интерференционных окрасок применимо к разрезам анизотропных минералов в их произвольной ориентации, когда ни одно из разрешенных в них направлений колебания света не совпадает с плоскостью поляризации. Если же вращать шлиф минерала при скрещенных николях, то сначала одно, а затем другое разрешенное направление колебаний становится параллельным плоскости поляризатора. При этом весь свет, поступающий от поляризатора, будет проходить через минерал, обладая колебаниями только в разрешенном направлении, параллельном плоскости поляризатора, и будет гаситься анализатором. Когда минерал оказывается в таких положениях, он выглядит темным, т. е. находится *в положении погасания*. При полном повороте вокруг вертикальной оси микроскопа минерал оказывается в положении погасания четыре раза.

Погасание возникает тогда, когда направления колебаний в изучаемом шлифе параллельны кресту нитей окуляра микроскопа (плоскостям поляризатора и анализатора). Это положение фиксируется путем измерения угла, который образуется при погасании между одной из нитей окуляра и каким-либо существующим физическим направлением в исследуемом минерале — прямыми гранями зерна (представляют собой следы граней кристалла), спайными трещинами (также соответствуют следам отдельных кристаллографических

плоскостей) или четко проявленному удлинению кристалла.

Замер угла погасания проводится по градуированной шкале вращающегося столика микроскопа путем последовательного выведения параллельно одному из направлений креста нитей сначала выбранного физического направления в минерале, а затем изучаемого направления колебаний света.

Прямое погасание происходит тогда, когда направление колебаний света параллельно выбранному физическому направлению кристалла или его удлинению.

Косое погасание характеризуется углом между направлением колебаний света и физическим направлением в минерале или его удлинением. Величину угла погасания следует отмечать при описании оптических свойств минерала.

Термин *симметричное погасание* используется в тех случаях, когда направления колебаний света проходят по биссектрисам углов, образованных двумя системами спайных плоскостей. Такое явление наблюдается у авгита и роговой обманки, если их срез перпендикулярен оси z^1 .

При измерении углов погасания необходимо просмотреть как можно больше зерен, находящихся (я в различной ориентации, чтобы получить представление о характере расположения индикатрисы по отношению к кристаллографическим осям.

Быстрые и медленные направления колебаний света и знак удлинения

Существующие в анизотропных срезах минералов два направления колебаний пропускают свет с разной скоростью. Запаздывание света, проходящего по направлению, соответствующему более низкому показателю преломления, оказывается меньшим, чем того, который распространяется в направлении большего показателя преломления. Привыснении положения индикатрисы входе просмотра шлифов, содержащих исследуемый минерал в различной ориентации, во многих случаях возникает необходимость определить «быстрое» (низкий показатель преломления) и «медленное» (высокий показатель преломления) направления колебаний. Эти направления оценива-

ются путем поворота шлифа на 45° из положения погасания. При этом в шель тубуса микроскопа под углом 45° к кресту нитей вводится пластинка известного минерала (с известным направлением колебаний света вдоль удлинения пластинки) — обычно кварца или гипса, которые пришлифованы до толщины, позволяющей получить красную интерференционную окраску первого порядка. Такие пластинки, называемые *пробными* или *компенсационными*, характеризуются известными направлениями колебаний света, которые по удлинению кварцевой пластинки являются медленными (Z), а по удлинению гипсовой — быстрыми (X). Эти пластинки обычно прилагаются к петрографическим микроскопам².

Например, введя поверх шлифа кварцевую компенсационную пластинку, можно получить две ситуации.

1. Если направление медленных колебаний света у кварцевого компенсатора параллельно направлению соответствующих колебаний в минерале, то и направления их быстрых колебаний должны быть параллельны. В этом случае разности хода лучей в компенсационной пластинке и минерале будут суммироваться, а интерференционная окраска повысится до голубой или еще более высокой в зависимости от возрастания величины хода.
2. Если направления колебаний света в изучаемом минерале и в компенсационной пластинке противоположны, произойдет уменьшение общей разности хода и окраска в шлифе снизится до желтой в зависимости от степени этого уменьшения.

С другой стороны, для подобных определений можно использовать кварцевый клин, что оказывается более удобным при изучении зерен, обладающих высоким двупреломлением. В этом случае находится положение компенсации света (см. выше, с. 201), при котором запаздывания света у зерна и у клина противодействуют друг другу. Если при определении этого положения возника-

ют трудности, то для прояснения ситуации можно попробовать снять окуляр микроскопа или ввести линзу Бертрана (если она имеется). Тогда положение компенсации в большинстве случаев будет определяться по появлению четкой темной полоски, пересекающей всю гамму цветов, видимых при введенном клине.

Знак удлинения минерала считается положительным, когда направление медленных колебаний света параллельно (или почти параллельно) удлинению изучаемого зерна минерала, и отрицательным в тех случаях, когда его удлинение параллельно направлению быстрых колебаний света. Нам представляется, что условно выбранные знаки удлинения — менее подходящие термины, чем предлагаемые нами выражения «медленное удлинение» и «быстрое удлинение»¹. Если индикатриса ориентирована таким образом, что ее ось Y (n_m) параллельна удлинению кристаллов, то некоторые из них будут иметь быстрое удлинение, а некоторые — медленное, что также имеет значение при диагностике минералов.

7.8.5 Исследования в сходящемся свете

Ранее неоднократно говорилось об исследованиях в приблизительно параллельных лучах света, проходящих одним и тем же путем через атомную решетку кристаллов. Такой метод изучения минералов называется *ортоскопическим*. Но мы можем получить более полную информацию об ориентации и оптических характеристиках анизотропных кристаллов, если используем пучок света, лучи которого в значительной степени сближаются на плоскости изучаемого среза минерала. Этот метод называется *коноскопическим*.

Картина, наблюдаемая в коноскопическом методе, не дает изображения самого минерала, а воспроизводит возникающие интерференционные эффекты; для ее получения оптическая система микроскопа настраивается следующим образом.

1. Конденсорную линзу, расположенную под столиком микроскопа, необходимо ввести таким образом, чтобы получить сходящийся пучок света. В микроскопах старой конструкции это обеспечивалось применением вспомогательной линзы, но в современных приборах нужный

свет создается посредством полного раскрытия находящейся под столиком ирисовой диафрагмы (в этом случае отпадает необходимость введения дополнительных линз).

2. Для получения максимально широкого конуса света, расходящегося выше плоскости исследуемого препарата, необходимо использовать высокократный объектив с большой числовой апертурой.
3. Николи должны быть скрещены.
4. Теперь необходимо увидеть тыловую сторону линзы объектива, для чего следует снять окуляр и смотреть в тубус микроскопа. Наиболее просто интерференционную картину можно наблюдать, если на место окуляра надеть колпачок с просверленным в его центре небольшим отверстием, ориентирующим глаз наблюдателя по оси прибора. Другой способ состоит в том, чтобы, оставляя окуляр на месте, ввести в оптическую систему микроскопа между анализатором и окуляром линзу Бертрана, вдвигая ее или поворачивая с помощью рычажного устройства. Однако в петрографических микроскопах простой конструкции линзы Бертрана могут отсутствовать.

Отбор кристаллов для изучения

Предлагаемый способ отбора кристаллов для исследования основан на степени проявления ими двупреломления и применим только к анизотропным минералам. Для исследования пригодны только те их зерна, которые ориентированы приблизительно перпендикулярно оптической оси одноосных и двуосных минералов, и те из двуосных, которые перпендикулярны биссектрисе, а в ряде случаев — перпендикулярны оси индикатрисы Y (n_m).

Зерна, распиленные перпендикулярно оптической оси, в шлифах распознаются по тому признаку, что они остаются почти полностью темными в процессе вращения столика микроскопа при скрещенных николях. Зерна, перпендикулярные к биссектрисе, имеют сравнительно низкую интерференционную окраску, но их определить бывает трудно и на это нужно затратить определенные усилия. Зерна, перпендикулярные оси индикатрисы Y , обладают максимальными интерференционными окрасками, свойственными данному изучаемому минералу. При исследовании группы раз-

личных зерен используются те же приемы, однако их применить в ряде случаев может быть труднее из-за меняющейся толщины зерен, и тогда для нахождения зерна с нужной ориентацией может потребоваться большее время.

Фигуры интерференции одноосных минералов

Если в белом коноскопическом свете рассматривать зерно одноосного минерала, обладающего высоким двупреломлением, когда его оптическая ось направлена вверх по тубусу микроскопа, то мы увидим темный крест, балки которого параллельны кресту нитей, и ряд окрашенных концентрических колец, в каждом из которых наблюдается последовательность цветов ньютоновской шкалы спектра (рис. 7.32). Такая картина объясняется следующим образом.

Поступающий снизу сходящийся свет, проходя через минерал вверх, расширяется, образуя при этом ряд световых конусов, которые под все большим углом расходятся в стороны от центрального луча, падающего перпендикулярно на минерал (рис. 7.32, а). Центральный луч, будучи параллельным оптической оси, не испытывает двупреломления, а расходящиеся лучи отклоняются от оптической оси и поэтому обладают двупреломлением. Кроме того, каждый все более удаленный от центрального конус лучей проходит по кристаллу более длинный путь и все сильнее отклоняется от линии, параллельной оптической оси. Поэтому при перемещении от центра к краям поля зрения происходит возрастание как разности ($n_s - n_p$), так и значения l , которые входят в уравнение разности хода $\Delta = (n_s - n_p)l$. Увеличение разности хода в радиальном направлении от центра поля зрения приводит к тому, что при скрещенных николях возникают концентрические круги, окрашенные в разные цвета спектра.

Темная область в центре креста является тем местом, где свет входит в минерал при нормальном падении и направлен вдоль оптической оси, что заставляет минерал вести себя подобно изотропному. Чтобы объяснить потемнение балок креста, нужно обратиться к существующей у одноосных минералов закономерности, согласно которой е-лучи колеблются в той плоскости, где находятся падающий луч и оптическая ось, а о-лучи колеблются перпендикулярно к этой плоскости.

Таким образом, е-лучи конусов света повсюду будут колебаться радиально по отношению к возникающим концентрическим кругам, а о-лучи — по касательной к ним. Поэтому в направлении В-З креста нитей весь проходящий через кристалл свет будет колебаться как е-лучи, а следующий по направлению С-Ю — как о-лучи. Свет, совершающий колебания в плоскости поляризатора подобным образом, гасится анализатором, что приводит к потемнению балок креста. Следовательно, балки креста являются геометрическим местом точек, где одно из направлений колебания света в минерале параллельно плоскости поляризатора (рис. 7.32, а).

Практическое использование фигуры интерференции одноосных минералов

Эта фигура позволяет получать следующую информацию.

1. Устанавливать принадлежность минерала к тетрагональной, гексагональной или тригональной сингонии.
2. Оценивать силу двупреломления минерала, которая определяется по резкости изображения креста и числу цветных колец, наблюдаемых в шлифе стандартной толщины (0,03 мм). Апатит ($n_o - n_e = 0,003$) и нефелин ($n_o - n_e = 0,004$) дают широкий размытый крест с бледно окрашенными квадрантами. Кварц ($n_e - n_o = 0,009$) образует четкий черный крест с серобелыми квадрантами, но цветных колец не возникает. У пижонита ($n_e - n_o = 0,03$) квадранты окрашены в желтый цвет, у циркона ($n_e - n_o = 0,06$) имеется одно оранжево-красное кольцо. Кальцит ($n_o - n_e = 0,172$), если возникающая фигура располагается в центре поля зрения, характеризуется двумя порядками спектральных цветов, каждый из которых заканчивается красным цветом, а если фигура сдвинута относительно центра, то в квадрантах может появиться до четырех цветных колец, которые с удалением от центра становятся все бледнее.
3. Если в процессе наблюдения за минералом ввести в оптическую систему кварцевую n_p -пластинку под углом 45° к кресту нитей, то могут возникнуть фигуры двух видов:
 - а) Разности хода у оптически положительных минералов ($n_e > n_o$) и пластинки суммируются в

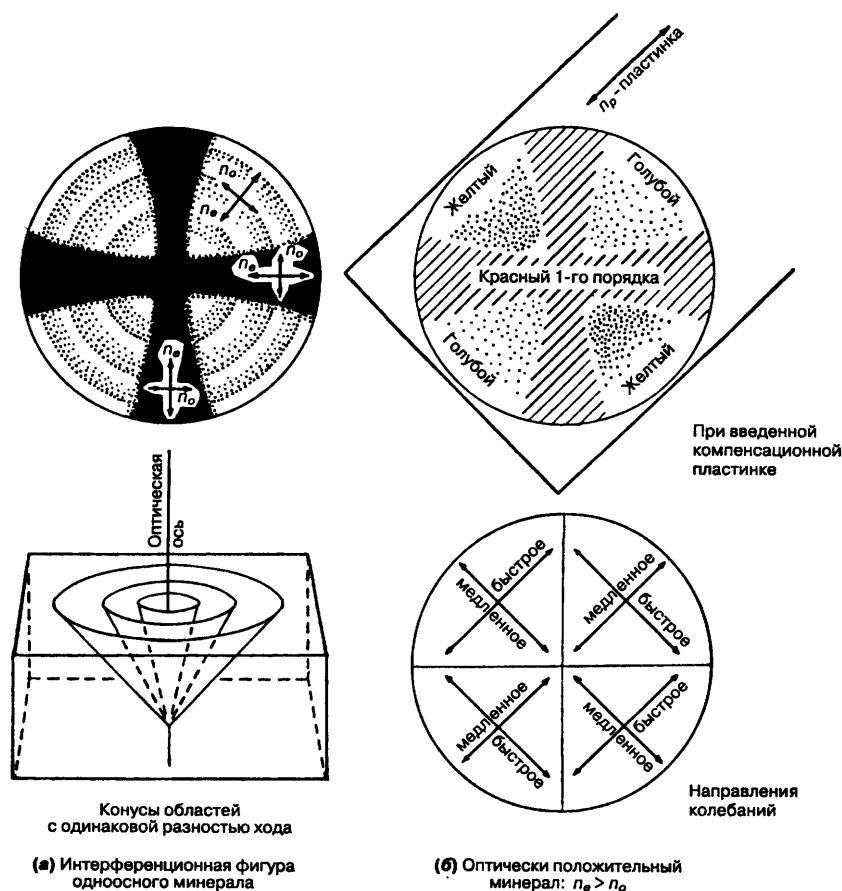


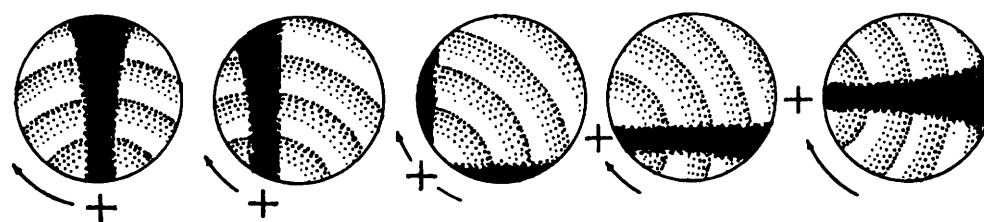
Рис. 7.32 Интерференционная фигура одноосного кристалла.

двух противоположных квадрантах, которые расположены параллельно удлинению пластинки; в двух других квадрантах, ориентированных поперек удлинения пластинки, разности хода будут вычитаться (рис. 7.32, б). Когда запаздывания суммируются, то возникающая интерференционная окраска повышается по спектральной шкале от красно-фиолетовой первого порядка, которую создает компенсационная пластинка, до голубой, тогда как в двух других квадрантах она падает до желтой. Черный крест при этом принимает красную окраску компенсационной пластинки.

При использовании n_p -пластинки следует руководствоваться следующим правилом: если окраска желтых квадрантов при введении пластинки повышается, то оптический знак минерала положительный.

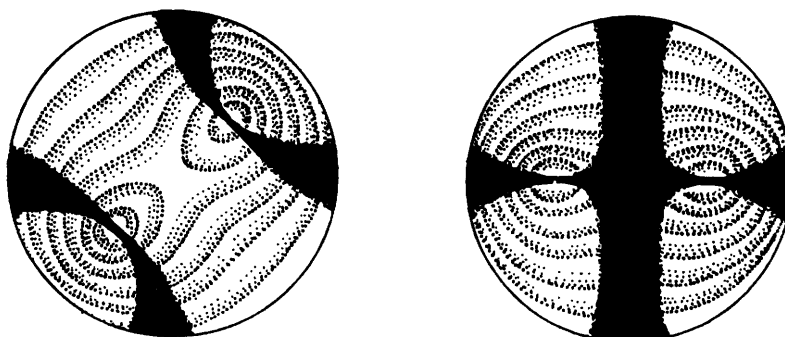
- б) В оптически отрицательных минералах наблюдается обратный эффект, и желтые квадранты теперь параллельны удлинению пластинки. Таким образом, при введении пластинки по ее удлинению порядок цветов понижается, что указывает на отрицательный знак минерала.

Аналогичным образом используется кварцевый клин. В этом случае окрашенные кольца смещаются к центру в тех квадрантах, где запаздывания суммируются, и расходятся к периферии в тех квадрантах, где запаздывания вычитаются. На рис. 7.33 показано изменение интерференционной фигуры в косом срезе одноосного минерала при вращении столика, т. е. в том случае, когда оптическая ось кристалла не находится в центре поля зрения микроскопа. При этом балки креста, перемещаясь через поле зрения, *остаются параллель-*



Интерференционная фигура косого среза одноосного кристалла при вращении препарата по часовой стрелке; знаком + обозначены последовательные положения оптической оси

Рис. 7.33 Интерференционная фигура косого среза одноосного кристалла.



Интерференционная фигура двuosного кристалла, перпендикулярная к О.Б.

(а) Под углом 45°

(б) Параллельное положение

Рис. 7.34 Интерференционная фигура на разрезе, перпендикулярном острой биссектрисе двuosного кристалла.

ними кресту нитей. Эта фигура вполне информативна: наблюдая за ней, можно получить почти все те же сведения, которые дает центрированная. Ее отличие от нецентрированной фигуры двuosного минерала заключается в том, что у последней темные балки проходят через поле зрения, все время меняя свою ориентацию. Однако остается вероятность ошибиться при наблюдении нецентрированной фигуры двuosного минерала с малым углом оптических осей, поведение которой очень похоже на поведение нецентрированной фигуры в одноосном минерале.

Интерференционные фигуры двuosных минералов

Разрез, перпендикулярный к острой биссектрисе. При использовании обычных высокократных объективов в разрезе, перпендикулярном к острой биссектрисе двuosного минерала со средним углом

оптических осей (менее 45°), в поле зрения наблюдается выход обеих биссектрис.

На рис. 7.34 показаны интерференционные фигуры, образующиеся, когда такой разрез наблюдается в сходящемся свете при следующих двух положениях: 1) плоскость оптических осей находится под углом 45° к кресту нитей и 2) плоскость оптических осей параллельна его нити В-З. В первом положении видны две изогнутые темные балки (*изогирь*) ширина которых минимальна в точках выхода оптических осей. Изогирь всегда обращены выпуклостью в сторону острой биссектрисы, и их кривизна увеличивается по мере уменьшения угла оптических осей. В толстых шлифах или у минералов с высоким двупреломлением вокруг оптических осей могут возникать цветные кольца, называемые *лемнискатами*. При удалении к периферии они сливаются в общие для обеих осей овалы. Эти кольца не всегда видны в стандарт-

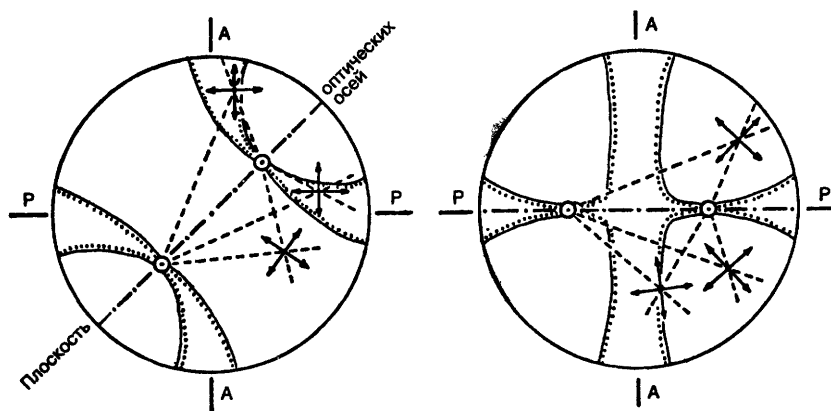


Рис. 7.35 Направления колебаний на разрезе с острой биссектрисой, приблизительно оцененные по правилу Био—Френеля. РР и АА — плоскости поляризатора и анализатора соответственно.

ных шлифах обычных породообразующих минералов, но нередко обнаруживаются при просмотре множества зерен. Для демонстрации этой фигуры очень удобно использовать чешуйки мусковита, находящиеся на предметном стекле микроскопа в положении, когда их острая биссектриса перпендикулярна поверхности. Если требуется уменьшить толщину препарата, то чешуйки мусковита следует расщепить.

При постановке препарата в *параллельное положение* изогирь сдвигаются и сливаются в крест, одна балка которого, параллельная плоскости оптических осей, очерчена более четко по сравнению с другой и имеет пережимы в точках выхода оптических осей.

Особенности интерференционной фигуры двусосных минералов можно объяснить с помощью правила Био—Френеля (разд. 7.7.4), согласно которому направления колебаний любого луча, проходящего через двусосный минерал, ориентированы по биссектрисам углов между содержащими их плоскостями и каждой оптической осью поочередно. Если проекции этих плоскостей нанести на схему интерференционной фигуры двусосного минерала и провести биссектрисы углов между указанными направлениями (рис. 7.35), то можно увидеть, что в первом приближении¹ изогирь представляют собой Геометрические места распо-

ложения точек, в которых направления колебаний параллельны кресту нитей, и смещение изогирь при вращении плоскости оптических осей вполне объяснимо. В свою очередь, лемнискаты являются геометрическим местом точек, для которых выполняется условие равенства разности хода лучей

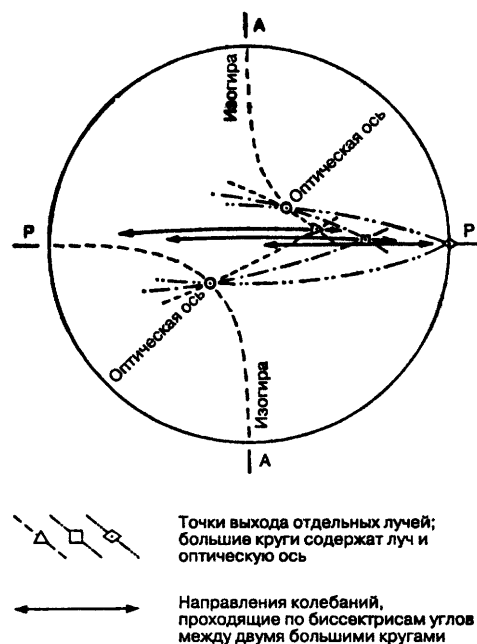


Рис. 7.36 Стереогрaмма, построенная в соответствии с правилом Био—Френеля и показывающая поведение лучей, следующих вдоль изогирь. РР и АА — плоскости поляризатора и анализатора.

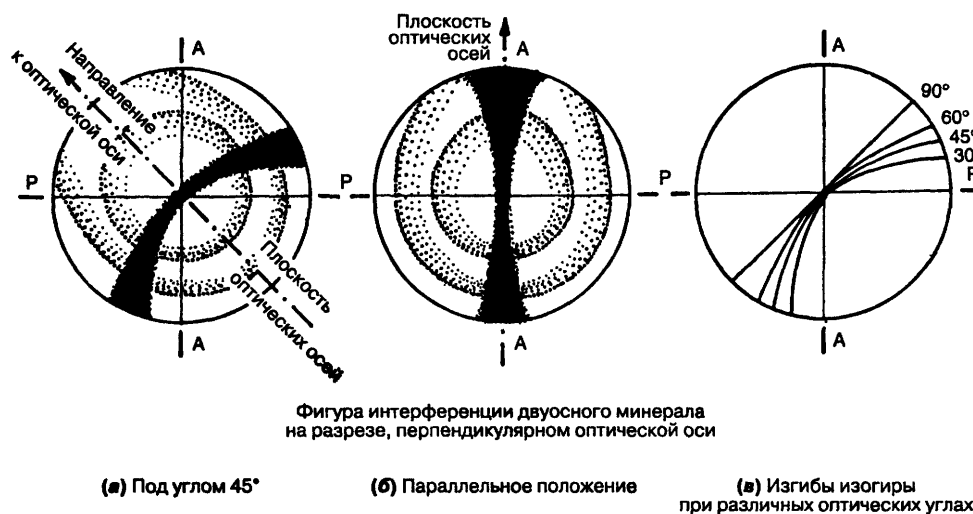


Рис. 7.37 Интерференционная фигура на разрезе, перпендикулярном оптической оси двусного кристалла. PP и AA — плоскости поляризатора и анализатора соответственно.

той области света, которая подверглась двупреломлению. Это выражается в возникновении балок с одинаковой интерференционной окраской, как и в случае фигур одноосных минералов.

Когда угол оптических осей достаточно велик, выходы оптических осей будут располагаться за пределами поля зрения микроскопа, и при повороте плоскости оптических осей на 45° изогир также окажутся вне поля зрения. В таких случаях линия, соединяющая два квадранта, в которых изогир не видны, показывает направление плоскости оптических осей.

Разрезы, благоприятные для образования фигуры острой биссектрисы, могут быть определены по их невысокому двупреломлению, хотя и не столь низкому, как у изотропных минералов. На практике иногда помогает оптическая ориентация относительно других кристаллографических элементов (например, спайности). Однако найти такие разрезы труднее, чем перпендикулярные к оптической оси.

Разрез, перпендикулярный к тупой биссектрисе. Разрез, перпендикулярный к тупой биссектрисе, всегда дает фигуру, у которой изогир исчезают из поля зрения при повороте на 45°. Если угол оптических осей (измеренный по отношению к острой биссектрисе) невелик, то исчезновение изогир происходит резко при повороте всего на несколько градусов. Когда же этот угол большой, то

бывает трудно определить, к какой биссектрисе — острой или тупой — принадлежит изучаемый разрез. В таких случаях для определения оптического знака минерала необходимо найти разрез, перпендикулярный оптической оси.

Разрез, перпендикулярный оптической оси. Если одна из оптических осей направлена прямо вверх по тубусу микроскопа, то видна только одна изогир (в шлифах ее сопровождают цветные кольца; рис. 7.37). При повороте столика микроскопа эта изогир будет вращаться вокруг центра поля зрения, приобретая максимальную кривизну, когда плоскость оптических осей оказывается под углом 45° к кресту нитей, и распрямляясь параллельно каждой из нитей при параллельном расположении этой плоскости относительно нитей креста. Прибегая к сравнению, можно сказать, что при максимальном изгибе изогир след плоскости оптических осей пересекает ее подобно тому, как стрела пересекает лук, причем острие стрелы направлено в сторону острой биссектрисы, которая всегда находится на выпуклой стороне изогир.

Степень изгиба изогир, расположенной под углом 45°, зависит от величины угла оптических осей. Если угол невелик, изогир имеет заметную кривизну, а с приближением его к 90° изогир распрямляется (рис. 7.37, в).

С помощью рис. 7.37, в можно оценить величину угла $2V$ с точностью $\pm 10^\circ$. Отметим, что пря-

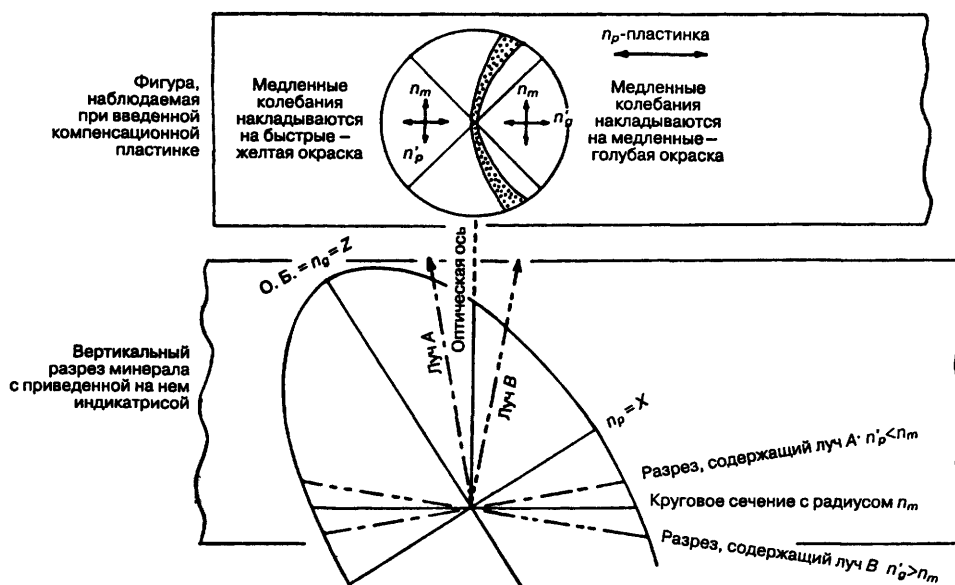


Рис. 7.38 Определение знака минерала по интерференционной фигуре на разрезе, перпендикулярном оптической оси.

молинейная изогрира образуется при достижении углом $2V$ значения 90° , а изогнутая практически под прямым углом — при $2V = 0$.

Разрез, параллельный плоскости оптических осей (фигура просветления). В разрезе, перпендикулярном к оптической нормали $Y (n_m)$, интерференционная фигура имеет вид широкого темного креста, занимающего почти все поле зрения. При небольшом повороте столика крест распадается на две части, которые быстро исчезают из поля зрения. Из-за такого поведения эта фигура называется фигурой просветления.

Практическое использование интерференционных фигур двуосного кристалла

1. Определение сингонии двуосного минерала — ромбической, моноклинной или триклинной.
2. Оценка величины двупреломления по резкости интерференционной фигуры и степени проявления цветных колец (как и в случае одноосных кристаллов).
3. Если при наблюдении под углом 45° интерференционных фигур на разрезах, перпендикулярных или к острой биссектрисе, или к оптической оси, ввести параллельно плоскости

оптических осей n_p -кварцевую пластинку, могут возникнуть два варианта.

На вогнутой стороне изогриры (или изогрир) возникает голубая окраска, а на выпуклой — желтая. В этом случае минерал относится к оптически положительным (О.Б. = Z или n_z). (Отметим, что положение самих изогрир согласуется с компенсационной пластинкой.) И наоборот, если желтая окраска возникает на внутренней стороне изогриры, а голубая — на выпуклой, то минерал считается оптически отрицательным (О.Б. = X или n_p).

Такая оценка знака минерала может проводиться даже в том случае, когда в разрезе, перпендикулярном острой биссектрисе, изогриры выходят из поля зрения. Тогда диагностическим признаком является окраска поля зрения между изогрирами (точнее, на их выпуклых сторонах).

На рис. 7.38 показана окраска, образующаяся на разрезе оптически положительного минерала, перпендикулярном к оптической оси, когда сечение индикатрисы параллельно плоскости оптических осей.

Рисунок 7.39 иллюстрирует изменение интерференционной фигуры косога разреза дву-

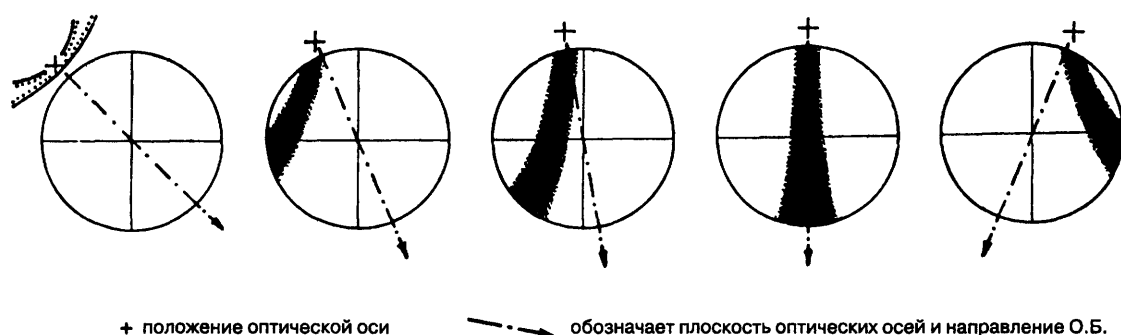


Рис. 7.39 Интерференционная фигура косого среза двuosного кристалла при вращении столика по часовой стрелке.

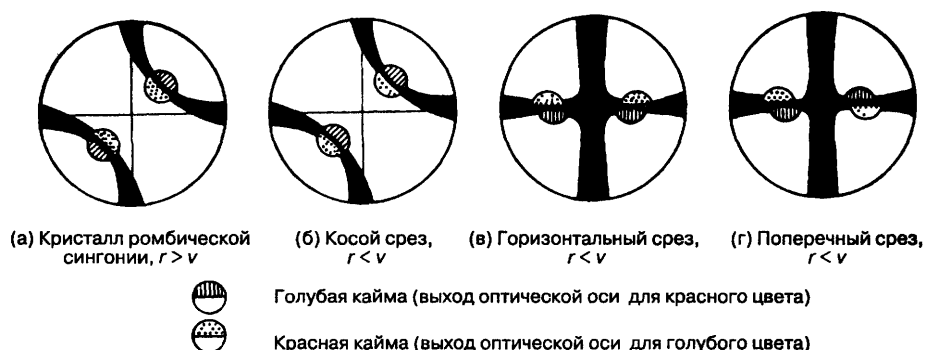


Рис. 7.40 Воздействие дисперсии на интерференционную фигуру (ср. с рис. 7.27).

осного кристалла при вращении столика микроскопа. Она отличается от подобного же случая одноосного кристалла. При вращении столика микроскопа ее изогирь сходятся и расходятся, приобретая ту или иную кривизну; при этом на самых крайних точках поля зрения они как бы поворачиваются вокруг своей оси. В то же время у одноосных кристаллов балки креста при вращении столика остаются параллельными кресту нитей.

4. Разрез, перпендикулярный к тупой биссектрисе, можно использовать для определения знака минерала тем же способом, как это описывалось для острой биссектрисы. Появление желтой окраски между изогирями при введении n_p -пластинки в этом случае указывает на оптически отрицательный знак минерала. Однако, поскольку разрезы, перпендикулярные тупой биссектрисе, распознаются с трудом, без особой необходимости их использовать не следует.

5. При изучении некоторых моноклинных минералов (например, пироксенов и амфиболов), чтобы проверить, перпендикулярен ли данный разрез n_m , еще до замера угла погасания следует использовать фигуру просветления при одновременном наблюдении максимальной интерференционной окраски в условиях ортоскопического освещения. Для моноклинных минералов именно угол погасания в срезе, перпендикулярном n_m (т. е. измеренный в плоскости оптических осей и в плоскости кристаллографической симметрии), является диагностическим признаком.

Интерференционные фигуры и дисперсия

Влияние дисперсии на индикатрису описывалось в разд. 7.7.8. Данное явление лучше всего проявляется при рассмотрении интерференционных фигур, которые показаны на рис. 7.40 (ср. их с фигурами, приведенными на рис. 7.27). Возникно-

вание окрашенных каемок легко объяснить исходя из того, что положение изогир у света разных длин волн различно. На интерференционных фигурах белый свет будет вызывать голубую окраску, когда красный цвет на изогире подвергается погасанию, а красная окраска будет возникать тогда, когда гасятся волны голубого цвета. Следовательно, изогир выглядят темными, что обусловлено погасанием в месте их нахождения световых колебаний с промежуточными значениями длины волны. Изогир приобретают красную каемку с одной стороны и голубую с другой, только когда дисперсия достаточно сильна, чтобы создать видимое различие в положении изогир для этих крайних точек спектрального диапазона. Если угол оптических осей у красного цвета больше, чем у фиолетового, то дисперсия обозначается как $r > v$, и наоборот.

7.9 Изучение под микроскопом непрозрачных минералов

Минералы, поглощающие свет столь сильно, что оказываются непрозрачными даже в шлифах, изучаются под микроскопом в отраженном свете. Определенную информацию можно получить просто путем бокового освещения поверхности шлифа осветителем микроскопа или любым другим источником света. Таким способом удастся определить три распространенных непрозрачных минерала: магнетит, который будет выглядеть темным; ильменит, который в некоторых случаях диагностируется по изменению его окраски в сторону желтовато-белой, свойственной лейкоксену (смесь сфена и оксидов титана¹); пирит, который выглядит медно-желтым.

Для проведения детальных исследований непрозрачные (или как их часто называют, рудные) минералы, а также металлы впрессовывают в смолу и полученный препарат полируют на вращающемся шлифовальном круге с использованием пасты из тонкого алмазного порошка или глинозема. Отполированная таким образом поверхность препарата изучается затем под микроскопом, оборудован-

дованным специальным устройством, которое позволяет освещать ее вертикально падающим светом (рис. 7.41). Исследования минералов в отраженном свете в настоящее время находятся в состоянии развития, а усовершенствования в аппаратном обеспечении происходят стремительно. Чтобы в процессе изучения использовать все теоретически возможные оптические свойства непрозрачных минералов, связанные с их кристаллической структурой, нужно уметь измерять очень небольшие различия в интенсивности света. Для усовершенствования данного метода требуется еще многое сделать. Необходимое оборудование стоит дорого, и все это представляет проблему для исследователей.

Однако в настоящее время основные наблюдения, необходимые для идентификации непрозрачных минералов, можно проводить с помощью небольших усовершенствований микроскопа.

Диагностика непрозрачных минералов основывается на следующих характеристиках, которые рассматриваются ниже:

- 1) цвет или его изменение при вращении столика микроскопа;
- 2) коэффициент отражения (отражательная способность) и величина двупреломления;
- 3) твердость отполированной поверхности (а при наличии более совершенного оборудования — непосредственно определенная твердость минерала);
- 4) изотропность или анизотропность минерала при скрещенных николях;
- 5) наличие внутренних отражений (рефлексов);
- 6) данные микрохимических реакций.

7.9.1 Свойства отраженного света

Хорошие и плохие отражатели

В физической оптике отражающие материалы четко делятся на диэлектрики (вещества, обладающие изоляционными свойствами) и проводники, представителями которых являются главным образом металлы.

Обычно прозрачные диэлектрики обладают ковалентными или ионными связями, характеризующимися специфическими переходами электронов между соседними атомами либо их обобщением. Проводники обладают металлической

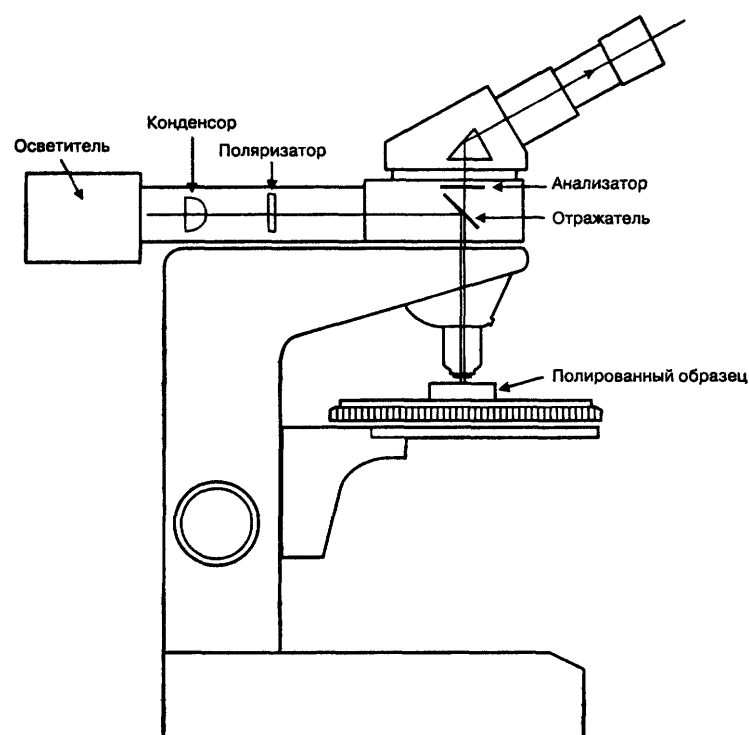


Рис. 7.41 Общий вид поляризационного микроскопа для изучения минералов в отраженном свете

связью с обобществленным «облаком» связующих электронов, которые могут свободно перемещаться в пределах кристаллической структуры (гл. 1). Когда свет поступает в проводящее вещество, большая часть энергии его электрической составляющей рассеивается, в то время как ток проводимости передается движущимся электронам. Такой перенос энергии является дополнительным к току смещения, который считается причиной потери энергии в веществах, не имеющих облаков свободных электронов. В металлах и вообще в хороших отражателях этот перенос, как правило, становится доминирующим. Если у диэлектриков оптические свойства можно рассматривать с точки зрения их показателей преломления, то вещества, заметно поглощающие свет, оцениваются по величине *комплексного показателя преломления*. Эта величина содержит *коэффициент поглощения* k определяемый из закона Ламберта

$$I_x = I_0 e^{-kx},$$

где I_0 — исходная интенсивность света, а I_x — его интенсивность после прохождения через слой вещества толщиной x

Определение отражательной способности

Отношение интенсивности света, отраженного от поверхности вещества, к интенсивности падающего света называется *отражательной способностью (коэффициентом отражения)*. Для прозрачных веществ (диэлектриков) при свете, падающем на поверхность по нормали, коэффициент отражения r определяется формулой

$$r = \frac{(n - n_0)^2}{(n + n_0)^2},$$

где n — показатель преломления вещества, а n_0 — показатель преломления среды, в которой находится изучаемое вещество. При наблюдении в воздушной среде эта формула приобретает вид

$$r = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}.$$

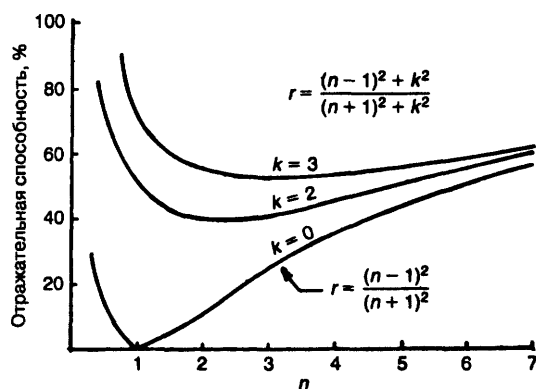


Рис. 7.42 Кривые отражательной способности при изменяющемся показателе преломления и коэффициенте поглощения

Для веществ, поглощающих свет, приведенные уравнения преобразуются, соответственно, следующим образом:

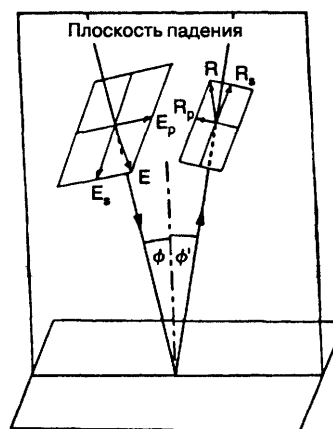
$$r = \frac{(n - n_0)^2 + k^2}{(n + n_0)^2 + k^2} \quad \text{и} \quad r = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2},$$

где k — коэффициент поглощения.

На рис. 7.42 показаны графики, построенные на основе последнего из приведенных выше уравнений для некоторых значений показателя преломления n и трех значений k , из которых одно равно нулю, что соответствует прозрачному веществу. Из рисунка видно, что чем больше показатель преломления прозрачного вещества, тем выше его отражательная способность. У веществ, поглощающих свет, высокую отражательную способность обуславливают либо малые значения n , либо большие k . Действительно, хорошие отражатели, такие, как серебро, характеризуются одновременно низким n и высоким k .

Отражение наклонных лучей

Если отраженный свет проходит через микроскоп, настроенный на сходящийся свет, то его лучи будут падать на образец по нормали только в центре, тогда как по краям поля зрения они будут наклонными. Этот эффект тем более заметен, чем больше увеличение объектива. Поэтому следует рассмотреть поведение отраженного пучка плоскополяризованного света, падающего наклонно на отражающую поверхность препарата. Поскольку на-



Разделение падающих (E) и отраженных (R) поляризованных лучей на две составляющие — параллельную и перпендикулярную плоскости падения

Рис. 7.43 Компоненты электрических векторов наклонно падающего и отраженного света

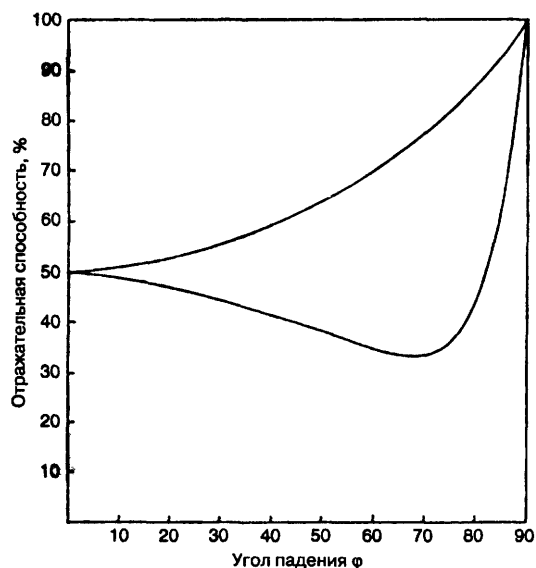


Рис. 7.44 Отражательная способность для двух составляющих (s и p) наклонно падающего пучка света.

блюдения обычно проводятся при введенном поляризаторе, мы опишем поведение только поляризованного света, который падает на образец, отразившись от зеркала вниз.

При этом необходимо учитывать три количественные характеристики: амплитуды электриче-

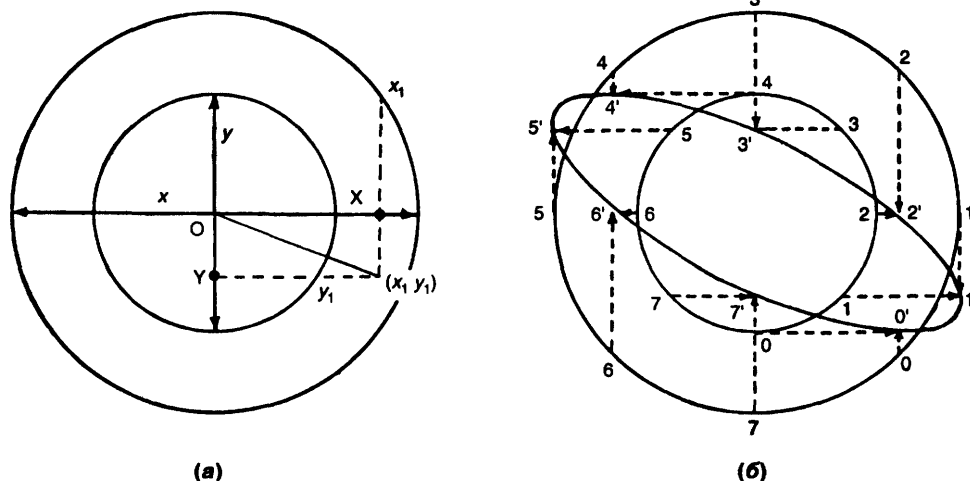


Рис. 7.45 Эллиптическая поляризация, возникающая при взаимодействии двух лучей с разной амплитудой и находящихся не в фазе.

ских векторов падающего (E) и отраженного (R) света, а также амплитуду проходящего через вещество света (E'). Когда мы имеем дело с поглощающими веществами, у нас нет необходимости рассматривать E' , и основной интерес представляет отношение отраженного и падающего света R/E .

Если образец исследуют при косом освещении (рис. 7.43), свет можно разложить на две компоненты, одна из которых, называемая p -светом, совершает колебания параллельно плоскости падения (т. е. плоскости, содержащей падающий луч и нормаль к поверхности образца), а другая, называемая s -светом, колеблется перпендикулярно к ней (от начальной буквы немецкого слова *senkrecht*, что означает «перпендикулярный»).

Коэффициенты отражения, связанные с формулами Френеля, представляют собой отношения интенсивностей падающего и отраженного света и пропорциональны квадратам амплитуд:

$$r_s = R_s^2/E_s^2, \quad r_p = R_p^2/E_p^2.$$

Из рис. 7.44 следует, что если свет отклоняется от вертикали, то интенсивности двух его составляющих начинают различаться; однако они вновь становятся равными при скользющем падении света. В этом случае при косом освещении отраженный свет распадается на две неравные составляющие. Они будут сдвинуты по фазе на величину, завися-

щую от ориентации падающих лучей, но точный характер этой зависимости нас здесь не интересует.

Взаимодействие двух неравных простых гармонических колебаний, совершающихся под прямым углом друг к другу и сдвинутых по фазе, в общем случае дает *эллиптическое колебание*, амплитуда которого изменяется в зависимости от направления колебаний. На рис. 7.45, а два простых гармонических колебания представлены как движения точек по двум фазовым кругам (разд. 7.1.1). Точка, движущаяся по окружности с диаметром x , соответствует колебаниям плоской волны, параллельным направлению OX , а другая точка, перемещающаяся по окружности с диаметром y , описывает колебания волны параллельно направлению OY . Пусть в некоторый заданный момент времени точки x_1 и y_1 характеризуют направления колебаний двух волн, сдвинутых по фазе. Если проецировать смещение каждой из этих волн на след их собственной волновой плоскости, то мы получим отрезки OX и OY . Результирующую этих волн определяет диагональ $O(x_1, y_1)$ прямоугольника, стороны которого представлены отрезками OX и OY .

На рис. 7.45, б такого рода построение дано для нескольких пар точек, имеющих постоянную разность фаз, равную $\pi/4$. Соответствующие по времени точки обозначены одинаковыми цифрами, а

цифрами со штрихом — их положения на эллиптической траектории. Для различных значений фазового сдвига можно построить серию аналогичных эллипсов (фигуры Лиссажу). В частных случаях (когда разность фаз равна 0, π , 2π) эллипсы превращаются в прямые линии¹.

Проявление эллиптической поляризации

Эллиптически поляризованный свет, образованный в результате отражения наклонно падающего пучка, не гасится полностью анализатором микроскопа. В центре поля зрения падающий пучок точно перпендикулярен, а вдоль нитей креста одна составляющая отраженного света (параллельная или перпендикулярная плоскости падения) параллельна плоскости поляризатора, так что в этих областях свет не разделяется на две части и поэтому полностью гасится анализатором.

Однако по краям поля зрения полного погасания образца между нитями креста не наблюдается даже у изотропных кристаллов из-за наклонного падения лучей и возникающей при этом эллиптической поляризации. Если изотропный кристалл поместить под микроскоп с высокочувствительным объективом и при скрещенных николях удалить окуляр, то будет виден темный крест, характеризующий области полного погасания. Четкость этого креста свидетельствует о том, что николи полностью скрещены.

7.9.2 Исследования в отраженном свете

Поляризованный свет

Цвет. При такого рода исследованиях в большинстве случаев наблюдаются тусклые цвета с преобладанием различных серых оттенков. Различия в цвете улавливаются легче, чем сами цвета. Можно воспользоваться сравнением окраски неизвестного минерала с известным. У некоторых минера-

лов (например, у ковеллина) возникающая окраска выглядит настолько яркой, что сама по себе служит диагностическим признаком.

Двуотражение. При вращении столика микроскопа изотропные минералы не меняют свой цвет и степень отражения. У анизотропных минералов могут наблюдаться изменения в окраске и степени отражения. Для выявления подобных изменений полезно сравнить наблюдаемые эффекты у соседних зерен одного и того же минерала, которые по-разному ориентированы в пространстве. Различия в степени отражения (в яркости) усиливаются при использовании иммерсионного объектива. Из формулы

$$r = \frac{(n - n_0)^2 + k^2}{(n + n_0)^2 + k^2}$$

можно видеть, что увеличение показателя преломления иммерсионной среды n_0 приводит к уменьшению отражательной способности, но усиливает различия между близкими по величине комплексными показателями преломления.

Отражательная способность. Эту характеристику изучаемых минералов можно оценить визуально путем ее сравнения с таковой у известных минералов. Однако для получения точных оценок отражательной способности необходимо прибегать к инструментальным методам. Для этой цели применяются два способа.

В первом из них используется призма, расщепляющая пучок падающего света на две части, одна из которых попадает в окуляр после отражения от минерала, а другая попадает в него после прохождения через специальное отверстие. Затем второй («прямой») пучок уравнивается с первым (отраженным) посредством затемнения его николями, один из которых вращается относительно другого.

Второй способ заключается в измерении отраженного от образца света с помощью фотоэлемента или фотоумножителя, который размещается на месте окуляра микроскопа. Электрический ток, создаваемый любым из этих устройств, усиливается и подается на чувствительный гальванометр. В данном методе очень важно обеспечивать стабильность освещения, и с этой целью применяют специальные меры регулирования светового потока, заключающиеся в установке аккумуляторной батареи, которая служит буфером на пу-

ти тока питания к осветителю¹. В этом способе прямых измерений прибор калибруется по стандартным веществам с известной отражательной способностью. Сложность создания в настоящее время надежных стандартных образцов, которые после полировки обладали бы однородной поверхностью и воспроизводимостью условий отражения света, ограничивает развитие данного метода и затрудняет однозначное сопоставление результатов, полученных в разных лабораториях.

При использовании обоих методов результаты выражаются в виде процентных значений отраженного светового потока по отношению к падающему. В процессе точных измерений такие значения определяются для ряда длин волн света.

У анизотропных минералов отражательная способность может изменяться в зависимости от направления колебаний света.

Твердость

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТВЕРДОСТЬ ПОЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ. В процессе полировки минералов, предназначенных для изучения в отраженном свете, различия в применяемых технологиях позволяют контролировать получаемый рельеф, который у твердых минералов оказывается несколько более высоким, чем у относительно мягких. На границе между мягким и твердым минералами образуется наклонный уступ. Если объектив средней силы сфокусировать на этот уступ при частично прикрытой апертурной диафрагме осветителя и затем поднимать тубус (или опускать столик) микроскопа, то полоса света, называемая *полоской Кальба*, будет сдвигаться от границы зерен в сторону более мягкого минерала. Этот способ позволяет сравнивать твердость полированной поверхности неизвестного минерала с твердостью известного.

ТВЕРДОСТЬ, ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ МЕТОДОМ МИКРОВДВЛИВАНИЯ. Для исследования этим методом применяется устройство, состоящее из рычага, который вращается на оси, находящейся на одном его конце. Посередине рычага закреплена алмазная пирамидка. На другой конец рычага прикладывается груз известной величины (от

10 до 100 г). В целом эта конструкция укрепляется на месте объектива микроскопа таким образом, чтобы за счет перемещения рычага расположить алмазный наконечник точно над центром поля зрения. Наконечник опускается на поверхность образца с помощью микрометричного винта. Спустя 15 с наконечник поднимают и удаляют, а объектив возвращают на исходное место. Затем с помощью микрометрической шкалы окуляра замеряется средняя величина диагоналей пирамидальной вмятины, оставленной на образце алмазным наконечником. В методе микровдавливания твердость выражается как отношение нагрузки к площади ($\text{кг}/\text{мм}^2$) и определяется по формуле

$$H_{\text{мв}} = 2P \sin \theta / D^2,$$

где $H_{\text{мв}}$ — твердость, определенная методом микровдавливания, P — нагрузка (в кг), θ — половина угла между противоположными гранями пирамидального наконечника и D — средняя величина диагоналей вмятины (в мм).

Образующиеся в минералах вмятины невелики по размерам и поэтому метод может применяться к зернам, имеющим в поперечнике не менее 10 мкм. Принцип этого метода прост, но используемое в нем оборудование представляет собой тонкий инструмент, требующий осторожного обращения.

Исследования при скрещенных николях

Двуотражение. Несмотря на эффект эллиптической поляризации при вращении столика микроскопа изотропные минералы остаются в скрещенных николях темными, в то время как у анизотропных минералов в этих условиях наблюдается двуотражение. Оно проявляется так же, как у прозрачных минералов, когда при полном обороте столика минерал гаснет четыре раза с интервалом в 90° . Подобно явлениям, наблюдаемым в проходящем свете, степень эффекта анизотропии зависит от направления среза кристалла. И в этом случае положение погасания относительно спайности или граней кристалла может служить его диагностическим признаком.

Если взять высокократный объектив, обеспечивающий большую степень схождения лучей света, и убрать окуляр, то у одноосных минералов на разрезах, перпендикулярных к кристаллографи-

ческой оси z , будет виден темный крест, изображение которого (как и у изотропных минералов) не меняется при вращении столика. На разрезах, имеющих другое направление, при вращении столика микроскопа крест будет распадаться на две изогнутые изогирь. Это явление также наблюдается четыре раза за один оборот столика. Расстояние между изогирями зависит от ориентации разреза и вида минерала.

Фигуры, возникающие у минералов ромбической, моноклинной и триклинной сингоний, аналогичны тем, которые наблюдаются у одноосных кристаллов. Минералы, принадлежащие к этим сингониям, имеют четыре *оси круговой поляризации*. Каждая их пара располагается симметрично по обе стороны оптической оси таким образом, что соединяющая их прямая перпендикулярна к плоскости оптических осей. На разрезе, который перпендикулярен какой-либо оси круговой поляризации, будет возникать поляризационная фигура, аналогичная наблюдаемой на разрезе одноосного минерала, перпендикулярном кристаллографической оси z .

Дисперсия коэффициентов отражения. Это явление возникает вследствие различий в степени отражения разных длин волн света. Изучая поляризационные фигуры, при благоприятных условиях в этом случае можно наблюдать появление цветных каемок. Оценка дисперсионных эффектов проводится путем непосредственного измерения степени отражения света различных длин волн.

Вращение плоскости колебаний падающего света. В отраженном свете анизотропные минералы вызывают вращение (обычно небольшое) эллипса колебаний эллиптически-поляризованного света. Этот параметр использовался (в частности, Камероном и его сотрудниками) в качестве определяющей характеристики непрозрачных минералов.

Практическое применение дисперсии и вращения эллипса поляризации основано на очень точных измерениях небольших различий в интенсивности света и поэтому требует сложного и тщательно откалиброванного оптического оборудования. Получаемые результаты несколько варьируют в зависимости от типа используемой аппаратуры. Поэтому мы не будем здесь углубляться в рассмотрение разных технических деталей.

Внутренние отражения. В некоторые слабо поглощающие свет непрозрачные минералы (например, хромит) может проникать достаточно большое количество падающего света. При этом внутри зерен наблюдаются характерные окрашенные участки (обычно красного, желтого или оранжевого цвета), располагающиеся как прямолинейно, так и пятнышками и связанные с отражением вдоль трещин и дефектов внутри кристалла. Наличие этих отражений (рефлексов) оказывает помощь в идентификации минералов.

Литература для дальнейшего изучения

1. Bloss, F. D. An Introduction to the Methods of Optical Crystallography. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1961.
2. Cameron, E. N. Ore Microscopy. New York, John Wiley, 1961
3. Craig, J. R. and Vaughan, D. J. Ore Microscopy and Ore Petrology New York, John Wiley, 1981
4. Gay, P. An Introduction to Crystal Optics. London, Longman, 1967.
5. Nesse, W. D. Introduction to Optical Mineralogy. Oxford, Oxford University Press, 1991.
6. Philips, W. R. Mineral Optics: Principles and Techniques San Francisco, W. H. Freeman, 1971.

Дополнение редактора

Методы минералогических исследований.— М., «Недра», 1985, 480 с.