

КРИСТАЛОХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ УТВОРЕННЯ І ЕВОЛЮЦІЇ НАНОФАЗ У ПОРОДОУТВОРЮВАЛЬНИХ МІНЕРАЛАХ МАГМАТИЧНИХ ПОРІД. 1. СТРУКТУРНІ ТА ДОМІШКОВІ ДЕФЕКТИ (НЕДОСКОНАЛОСТІ) В МІНЕРАЛАХ ЯК ПОПЕРЕДНИКИ ТВЕРДОФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Одним з перспективних напрямів наномінералогічних досліджень, пов'язаних з термічною й радіаційною історією утворення й перетворення мінеральних індивідів, є вивчення початкових стадій хімічних і структурних твердофазових перетворень у макроіндивідах мінералів, що представлені твердими розчинами заміщення (ізоморфними сумішами) з повною або, особливо, обмеженою змішуваністю компонентів, тобто самих початкових етапів розпаду й поліморфних перетворень у твердих розчинах. Ці етапи включають процеси катіонного впорядкування, нуклеації «домішкових» фаз, агрегації атомів і різних структурних дефектів (кластеринг) з подальшим утворенням проміжних наноструктур — попередників (precursors) нових кристалічних фаз, у тому числі нанорозмірного рівня, і т.п. Запропонована стаття є першою спробою систематики нанорозмірних структурних дефектів у кристалах природних мінералів, які, на думку авторів, можна і необхідно розглядати як первинні (елементарні) структурні одиниці під час формування наномінеральних структур у процесах твердофазових перетворень у природних мінералах. Об'єкти розгляду — власні й домішкові точкові дефекти, електронні й діркові центри, різні типи агрегації структурних і домішкових дефектів — атомні й атомно-вакансійні кластери в мінералах різних хімічних класів та ін. Підкреслено важливу роль спектроскопічних методів у діагностиці й вивченні цих утворень. Розуміння джерел і причин утворення таких структур — «попередників (precursors)», що фіксують перші етапи процесів самоочищення реальних кристалів від сторонніх домішок та інших дефектів або самі початкові стадії передрозпадних явищ у обмежених або повних мінеральних твердих розчинах, на наш погляд, є не менш актуальними завданнями наномінералогічних» вишукувань, ніж пошуки й прогнозування потенційних наноматеріалів у царині природних мінералів.

Ключові слова: природні мінерали, структурні та домішкові дефекти та їх еволюція, електронно-діркові центри, донорно-акцепторні та обмінно-зв'язані пари, кластери та інші нанорозмірні агрегації.

Вступ. Неослабний інтерес мінералогів до дослідження мікроанатомії реальних кристалів мінералів, що містить основний обсяг інформації про способи й механізми зародження, росту й перетворення мінералів у природі, а також механізми різноманітних твердофазових перетворень мінеральних індивідів протягом їх тривалої й складної геологічної історії, в останнє десятиліття помітно змістився до пізнання «нанорівня» організації мінераль-

ної речовини, тобто вивчення внутрішніх неоднорідностей нанометричних розмірів, представлених надатомними й надмолекулярними фрагментами макророзділів, у тому числі домішковими нанофазами. Причинами активної «інтервенції» [26] у мінеральний наносвіт є, з одного боку, цілком закономірний прогрес у підвищенні роздільних можливостей і локальності електронно-мікроскопічної, мікродифракційної й мікроаналітичної техніки, а з іншого — вражаючі досягнення у сфері синтезу й конструювання наноматеріалів, які мають унікальні технічні властивості й є головним об'єктом нанотехнологічних розробок [11, 19, 20, 25]. Успіхи у галузі нанотехнологій сприяли формуванню, інтенсивному розвитку й пропагуванню нового напрямку мінералогічних знань — наномінералогії, тобто, природному (в силу згаданого вище прогресу в методах дослідження мінеральної речовини, що забезпечили перехід на субмікронний рівень розділення) розвитку більш традиційної галузі мінералогічної науки — мікромінералогії [3, 27, 30].

У межах цього нового напрямку основну увагу приділяють широкомасштабному й поглибленому вивченню ультрадисперсної речовини Землі і космічних тіл, пізнанню закономірностей і механізмів її індивідуалізації, агрегації, видоутворення, з'ясуванню конституційних особливостей і властивостей мікро- і наноіндивідів, стійкості й мінливості мінеральних систем, процесів утворення й перетворення мінералів. У практичному аспекті особливу важливість набувають пошуки у мінеральній царині природних наноструктур, необхідних для нанотехнологій, створення нових матеріалів і нових технічних пристроїв, а також розробка технологій вилучення нанофракцій багатьох технічно цінних копалин із тонкодисперсних типів руд.

Одним з перспективних напрямів наномінералогічних досліджень, пов'язаних з термічною й радіаційною історією утворення й перетворення мінеральних індивідів, є вивчення початкових стадій хімічних і структурних твердофазових перетворень у макророзділах мінералів, що представлені твердими розчинами заміщення (ізоморфними сумішами) з повною або, особливо, обмеженою змішуваністю компонентів, тобто самих початкових етапів розпаду й поліморфних перетворень у твердих розчинах. Ці етапи включають процеси катіонного впорядкування, нуклеації «домішкових» фаз, агрегації атомів і різних структурних дефектів (кластеринг) з подальшим формуванням проміжних наноструктурних утворень — попередників (precursors) нових кристалічних фаз, зокрема нанорозмірного рівня, і т. п. У межах цієї проблематики тісно переплітаються теоретичні положення й методологія нових дисциплін циклу природничих наук — наномінералогії [27] і геохімії твердого тіла [22] з уявленнями й методами фізики мінералів [8,9], зокрема, спектроскопії мінералів. Як справедливо відзначив М. П. Юшкін, до революційних досягнень у сфері електронної мікроскопії в останній чверті ХХ в. «...уявлення про наномінеральні структури формувалося на підставі непрямих даних, в основному одержуваних різними методами спектроскопії (рентгенівської, оптичної, ЕПР, ЯМР, ЯКР й ін.)» ([27], с. 6, виділено нами, О. П.). Проблеми використання спектроскопічних методів при дослідженні реальних кристалів мінералів з нанорозмірними утвореннями розглянуто у публікації [60]. Роль і можливості методів спектроскопії твердого тіла у вирішенні згаданих вище завдань також зацентровано й у запропонованій статті.

У цілому стаття є спробою систематики нанорозмірних структурних дефектів у мінералах, які, на думку авторів, можна і потрібно розглядати як первинні (елементарні) структурні одиниці під час формування наномінеральних структур у процесах твердофазових перетворень в природних мінералах.

Розуміння джерел і причин утворення таких структур-«попередників (precursors)», що фіксують перші етапи процесів самоочищення реальних кристалів від сторонніх домішок та інших дефектів або самі початкові стадії передрозпадних явищ в обмеженому або повному мінеральному твердому розчині, ми вважаємо актуальнішим завданням «наномінералогічних» вишукувань, ніж пошуки й прогнозування потенційних наноматеріалів у царині природних мінералів.

Точкові дефекти в реальних кристалах. Як відомо, точковий (нульмірний) дефект — це спотворення структури мінералу, мале в усіх вимірах, локалізоване в межах кристала величиною від одного до декількох атомних об'ємів [22]. Точкові дефекти підрозділяють на власні й домішкові.

Власні дефекти представлені катіонними й аніонними вакансіями (вакантними позиціями відповідних атомів, іонів), міжвузловими (інтерстиційними) атомами з «арсеналу» видоутворювальних елементів, парними дефектами Френкеля (вакансія плюс міжвузловий іон) і дефектами Шоттки (дві вакансії протилежного знака).

До *домішкових дефектів* відносять атоми (іони) *домішкових* елементів у позиції заміщення або проникнення стосовно атомів видоутворювальних елементів мінералу-хазяїна (матриці).

Точкові дефекти властиві тією чи іншою мірою всім природним і синтетичним кристалам мінералів. Вони викликають помітні спотворення кристалічної ґратки, представлені зсувом атомів, що оточують дефект, з їх нормальних положень. Як підкреслено у праці [22], точковий дефект із вищевказаної причини можна розглядати не тільки як джерело внутрішніх напружень, його наявність може приводити до зміни маси однієї або декількох елементарних комірок, а також до локальної зміни силових постійних зв'язків між атомами й, відповідно, локальних пружних модулів у кристалі. Всі ці збурення ідеальної кристалічної ґратки спричинюють взаємодію точкових дефектів між собою й з дефектами інших типів. Крім того, точкові дефекти багато в чому визначають транспортні явища в мінералах, оскільки механізм найшвидкішої дифузії найчастіше пов'язаний з переміщенням вакансій, як самих рухливих квазічастинок.

Коротко зупинимося на причинах локальних спотворень кристалічної ґратки (дилатації) матричного кристала в разі ізоморфного входження атомів домішки, тобто утворення домішкових дефектів. Для мінералів цей випадок досить детально розглянутий на прикладах різних ізоморфних рядів (твердих розчинів) природних і штучних гранатів (див. перегляд виконаних досліджень в огляді [42]).

В основі концепції «переміжних зв'язків» («state of alternating bonds») у кристалах ізоморфних сумішей, яка розвивається в останні десятиліття, лежить положення Л. Полінга й Р.Д. Шеннона про приблизну сталість атомних радіусів хімічних елементів у певній координації для різних структур у широких інтервалах сполук. «Сторонній» замісний катіон, наприклад більший за розміром атом Са у додекаедричній *X-позиції* структури магній-алюмінієвого гранату — піропу, прагне оптимізувати своє локальне оточення, тобто створити енергетично сприятливі довжини зв'язків з лігандами й орієнтацію навколишніх атомів. У результаті довжини зв'язків Са—О навіть для поодинокого Са-катіона у піроповій матриці будуть досить близькими до їх значення в кальцій-алюмінієвому гранаті — grosулярі. Відповідно, дрібніший Mg-катіон у grosуляровій матриці індивідуально прагне зберегти властиві для піропу міжатомні відстані Mg—О [36]. Описану вище ситуацію схематично пока-

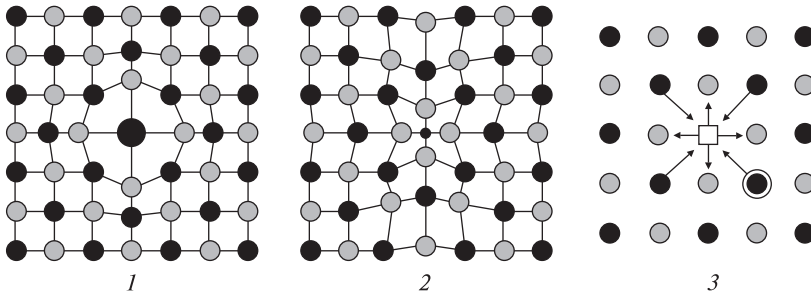


Рис. 1. Схеми делітації кристалічної структури матричного мінералу в разі входження домішкових атомів великого (1) і малого (2) розмірів; 3 — релаксація іонів навколо вакансії в позиції катіона (великим кружком показаний сусідній іон домішки) [9]

Fig. 1. The schemes of delatation of crystal structure of a matrix mineral at entering of an atom of large (1) and small (2) dimension; 3 — ion relaxation around vacancy in cation position (the neighboring impurity ion is shown by a big circle) [9]

зано на рис. 1, 1, 2. Як наслідок, всі інші поліедри, що оточують позицію зі «стороннім» катіоном, також зазнають лінійної й кутової дисторсії в межах принаймні однієї елементарної комірки. До викладеного додамо, що явище індивідуалізації локальних міжатомних відстаней домішковий іон — ліганди в матриці мінералу-хазяїна підтверджено для багатьох сполук і мінералів методом EXAFS, а наприклад, для іонів Cr^{3+} в ізоморфних рядах рубін—есколайт [75], grosуляр—уваровіт [51] і піроп—кнорингіт [71] — методом оптичної спектроскопії.

Наявність вакантного вузла у кристалічній ґратці створює надлишок негативного (катіонна вакансія) або позитивного (вакансія аніона) заряду, що спричинює зсув атомів, які оточують цей дефект (рис.1, 3) і, відповідно, дисторсію координаційних поліедрів, що містять ці атоми. Аніони, будучи найближчими сусідами вакансії, зазнають інтенсивнішого зміщення, що може приводити до деякого розпушення ділянки структури кристала, який містить цю вакансію. Водночас наявність в одній з найближчих катіонних позицій іона з надлишковим позитивним зарядом (гетеровалентної домішки) викликає інтенсивніше його зміщення убік вакансії з утворенням дипольного асоціату, наслідком чого є зменшення загальної деформації кристалічної ґратки.

У генетичному аспекті можна розрізнити синкристалізаційні й посткристалізаційні елементи реальної структури кристалів мінералів. До перших належать дефекти, що виникли в процесі росту, особливо у високотемпературних умовах магматичного генезису. За високих *PT*-параметрів, що розширюють межі ізоморфних заміщень, створюються сприятливі умови для захоплення кристалом, що росте, атомів сторонніх елементів, суттєво відмінних за розмірами, хімічними властивостями і кристалохімічною роллю від атомів матричного кристала. Ці самі умови позначаються на порушенні стехіометрії мінералів на користь утворення вакантних вузлів кристалічної ґратки. Згідно з даними статті [60], до факторів утворення синкристалізаційних дефектів належать дефекти (помилки) росту, термічні й механічні напруження в процесі росту кристалів, градієнти концентрації в однофазних твердих розчинах й ін. Подальше зниження температури й тиску в процесі еволюції магматичних утворень різко зменшує концентрацію таких дефектів, переводячи «сторонні» ізоморфні домішки у неізоморфний стан, що веде в підсумку до розпаду обмежених твердих розчинів. Цьому стану реальних кристалів передують

процеси агрегації власних і домішкових дефектів, що відбуваються на нанорівні, і подальшого формування проміжних наноструктурних передфазових утворень.

Поліморфні перетворення, розпад твердого розчину й позиційне впорядкування є найпоширенішими подіями в історії мінералів будь-якого геологічного утворення, що зазнало доволі повільного охолодження [12, 23]. Роль цих процесів у народженні дефектів кристалічних структур мінералів уявляється досить значною.

Особливе місце в ряді недосконалостей реальних кристалів, що відіграють важливу роль у твердофазових перетвореннях мінералів, відводиться лінійним (одновимірним) дефектам, головне — дислокаціям, а також плоским (двовимірним) дефектам — межах кристалічних зерен і двійників, субмежах зерен і блоків мозаїчних кристалів, міжфазовим межах й іншим упорядкованим скупченням дислокацій [22]. Однак зазначені типи дефектів не є об'єктами спектроскопії твердого тіла і виходять за межі можливостей спектроскопічних методів, застосованих авторами цієї роботи, і тому детальніше не обговорені.

Реакція кристалічної структури на наявність точкових зарядових дефектів — катіонних й аніонних вакансій, міжвузлових атомів і катіонів з надлишковим зарядом — стосовно замісних атомів проявляється в утворенні різноманітних *електронних і діркових центрів*, що компенсують локальні порушення електронейтральності сполуки [9]. Так, позитивно заряджена вакансія аніона (V_a) є пасткою для електрона (e^-), в результаті чого утворюється електронний центр ($V_a + e^- \rightarrow F\text{-центр}$). Заряджена негативно катіонна вакансія (V_c) захоплює дірку (e^+) з утворенням Х-центра ($V_c + e^+ \rightarrow X\text{-центр}$). Захоплення електронів або дірок агрегатами вакансій приводить до утворення *F-* і *V-агрегатних центрів*, що відрізняються числом агрегованих вакансій і кількістю захоплених ними електронів або дірок, наприклад: $F_2 = M\text{-центр}$, $F_3 = R\text{-центр}$, $F_4 = N\text{-центр}$ й ін.

Другий вид електронних центрів представлений катіонами з аномальною валентністю або інтерстиційними іонами, що захопили електрон або дірку. Прикладами таких центрів є «сторонні» іони Pb^+ ($Pb^{2+} + e^- \rightarrow Pb^+$ у позиції K^+) в амазонітах, Nb^{4+} ($Nb^{5+} + e^- \rightarrow Nb^{4+}$ у позиції Zr^{4+}) у цирконі, Y^{3+} ($Y^{2+} + e^+ \rightarrow Y^{3+}$ у позиції Ca^{2+}) у кальциті, TR^{3+} ($TR^{2+} + e^+ \rightarrow TR^{3+}$ у позиції Ca^{2+}) у флюориті й т. д. Міжвузлові атоми також можуть бути пастками електронів, якщо утворюють електронні центри типу Na^0 , Li^0 , H^0 і т. п. Докладну систематику електронно-діркових центрів (ЕДЦ) в мінералах подано у праці А.С. Марфуніна [9].

Утворення в природних мінералах різних типів ЕДЦ, що є спектроскопічно активними центрами, тобто такими, які фіксують за допомогою різних методів спектроскопії твердого тіла, як би «проявляє» первинну природу точкових дефектів — прекурсорів ЕДЦ, що, таким чином, дає можливість досліджувати еволюцію й роль цих дефектів на самих початкових стадіях перетворень у мінералах.

Особливого розгляду заслуговує такий поширений домішковий точковий дефект як іон водню (частіше його згадують як «протон») у номінально безводних мінералах. Протягом останніх двох десятиліть ведуться надзвичайно інтенсивні дослідження з використанням методів ІЧС й, частково, ПМР широкого кола породоутворювальних й акцесорних мінералів, кількість яких швидко зростає (див. огляди [32, 55, 56, 65]). Так, наявність ОН-груп й інших воденьвмісних угруповань встановлено в структурах широко відомих безводних мінералів — кварцу, корунду, шпінелі, циркону, олівину, мінералів групи грана-

тів, піроксенів, кіаніту, польових шпатів й ін. Інтерес до таких досліджень стимульований тим, що водень навіть у слідових вмістах впливає на хімічні й фізичні властивості мінеральних фаз, на загальні термодинамічні параметри твердих тіл і флюїдів й, будучи екстрагованим з мінералів, робить внесок в утворення водних флюїдів, що формують гідротермальні утворення й рудні родовища. Особливу увагу приділяють вивченню домішки водню в мантійних мінералах як потенційному джерелу водних флюїдів мантійного походження.

Такий точковий дефект, як «протон», можна з цілковитою підставою назвати агресивним стосовно мінералу-хазяїна. Входячи в різні позиції структури останнього (точніше, утворюючи зв'язки з атомами кисню в цих позиціях або формуючи кисень-водневі кластери), протони можуть впливати на структурну перебудову окремих фрагментів матричної структури й, як наслідок, на формування як прекурсорів нових фаз, так і нанокристалів таких фаз.

Агрегації точкових дефектів у мінералах та їх еволюція

Кластери — первинні осередки наноструктур і нанофаз.

На цей час поняття «кластер» у різних галузях науки й техніки, не кажучи вже про суспільні дисципліни, має різний зміст, унаслідок чого формулювання універсальної дефініції цього поняття досить складне. Загальною ознакою існуючих визначень терміна «кластер» є, ймовірно, тільки значливий зміст англійського слова «cluster» (рій, скупчення, гроно й т. п.) — «родоначальника» цього досить популярного нині терміна.

У хімії й фізиці це поняття, очевидно, почали використовувати з 1964 р., коли професори хімії Ф.А. Коттон (Массачусетський технологічний інститут, Кембридж, США) і Дж. Уілкінсон (Університет Лондона, Велика Британія) запропонували називати кластерами «групу із трьох і більшого числа атомів металу, кожен з яких зв'язаний з усіма іншими атомами металу або з більшою їх частиною» [6]. Термін «кластер» широко застосовували в науковій літературі вже в 1970-ті роки. Основний зміст, вкладений у цей термін, складається у замкнутості й структурній відособленості певного угруповання атомів, зв'язаних між собою гомоатомними зв'язками. Наявність такого зв'язку, незалежно від його «сили», є обов'язковою умовою (ознакою) віднесення подібних атомних угруповань до групи кластерів. До цього слід додати, що терміном «кластер» позначають замкнуті структурні утворення не тільки з атомів одного сорту (гомоядерні кластери), а й з атомів різних елементів (гетероядерні кластери).

Зауважимо, що останнім часом термін «кластер» набув особливого поширення внаслідок інтенсивних досліджень і вражаючих успіхів у сфері нанотехнологій [19, 20, 25]. Відповідно до прийнятих у цій галузі знань дефініцій і термінологій, до кластерів відносять «агрегати з атомів або молекул (або інших частинок), число яких може змінюватися в широких межах: від 4—5 до 100—200 (малі кластери) до декількох десятків тисяч (великі кластери) або сотень тисяч і більше, наприклад 10^6 (гігантські кластери)» [25]. Введення цього поняття вплинуло на розвиток методів синтезу великої кількості нових сполук, незвичайних за складом, структурою й властивостями і таких, що мають важливе практичне значення. В науковому аспекті синтез наноматеріалів, зокрема конденсованих кластерних систем, стимулював розробку класифікації кластерів, які в найпершому наближенні підрозділяють на іонні, атомні й молекулярні. Атомні кластери простих речовин найчастіше представлені

металевими атомами (наприклад, металоцикли Al_{20}); молекулярні кластери металів — це поліядерні комплексні сполуки, в яких навколо металевого скелета з декількох атомів (ядра) розміщуються ліганди, які утворюють «лігандну корону» кластера із властивою їй структурою, а також самостабілізовані вуглецеві кластери — фулерени та ін. У кластерному стані можуть перебувати будь-які метали й сплави, карбіди, нітриди, оксиди, бориди, сульфідні та інші сполуки [20].

Для переважної більшості природних мінералів описані вище типи конденсованих кластерів якщо і будуть коли-небудь виявлені, в кожному випадку можна розглядати лише як екзоти. Винятком, можливо, є мінерали класу самородних елементів, насамперед самородних металів й інтерметалічних сполук, для яких характерне утворення типових багатоатомних металевих кластерів. Зокрема, у деяких типах руд встановлені різноманітні нанорозмірні форми знаходження благородних металів — іонні, колоїдні й кластерні; останні характерні для руд різних золоторудних родовищ. Наприклад, А.М. Асхабов і Б.А. Осташенко [1] за допомогою методу АСМ-мікроскопії встановили, що золотини з деяких розсіпів Тіману мають типову кластерну будову: кластери представлені різними за розміром сферичними й еліпсоїдальними утвореннями розміром від 50 до 150 нм. Є відомості про кластеризацію атомів золота й срібла в природних сплавах AuAg [22]. Незвичайне зелене й червоне забарвлення унікальних прозорих кристалів лабрадору з Лейк-Каунті, США, пов'язують із наявністю кластерів металеві міді [44]. Складні молекулярні кластери вуглецю — фулерени — встановлені в природному шунгіті, імпактних брекчіях, у розсіяній міжзоряній речовині, вуглистих хондритах і у деяких фульгуритах [27].

Однак у тих розділах мінералогії, де мова йде про кристалохімічні й атомні особливості реальних мінералів, термін «кластер» доволі широко застосовують для позначення й опису угруповань і структурних асоціацій домішкових атомів, різних атомно-вакансійних агрегатів й інших нанорозмірних автономізованих фрагментів мінеральних індивідів. В еволюційному аспекті поняття «кластер» визначає одну з форм організації речовини на шляху від атома до конденсованого стану.

Для природних мінералів під терміном «кластер» ми розуміємо такі надатомні й надмолекулярні фрагменти індивідів, що представляють собою самі початкові стадії агрегації домішкових і структурних дефектів у реальних кристалах у складних процесах твердофазових перетворень останніх: 1) атомні кластери — агрегати координаційних поліедрів домішкових атомів, що взаємодіють між собою, у структурі мінералу-хазяїна (матриці), а також агрегації атомів в інтерстиційних позиціях; 2) атомно-вакансійні й вакансійні агрегати.

Атомні кластери. Розглянемо деякі типові приклади атомних кластерів у природних мінералах, що належать до різних хімічних класів сполук.

У природних мінералах поширені димерні (гомо- і гетероядерні) кластери, які зазвичай описують терміном «пари» — донорно-акцепторні, обмінно-зв'язані, зарядово-компенсаційні й т. п. У структурному відношенні такі кластери представлені парою координаційних поліедрів атомів металу (як правило), що мають два (зчленовані по ребру) або три (зчленовані гранями) спільних лігандів, за допомогою яких здійснюється зв'язок між металевими атомами.

У *сульфідах* подібні кластери утворюються зазвичай за гетеровалентного заміщення атомів мінералу-хазяїна, їх можна розглядати як первинні потенційні фрагменти нової сульфідної фази. Так, гетеровалентний ізоморфізм $2Zn^{2+} \leftarrow (Ag, Cu, Pt...)^+ + (In, Ga, As, Sb...)^{3+}$ у *сфалериті* веде до впорядку-

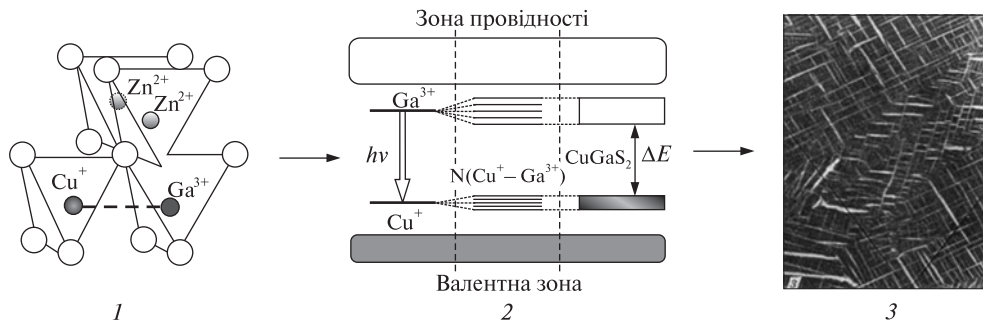


Рис. 2. Паралельний гетеровалентний ізоморфізм з компенсацією заряду в сфалериті: 1 — утворення донорно-акцепторних пар $\text{Cu}^+-\text{Ga}^{3+}$; 2 — схема еволюції донорних (Ga^{3+}) і акцепторних (Cu^+) рівнів у зонній структурі ZnS в напрямку збільшення концентрації домішкових атомів; 3 — розпад твердого розчину галіту (CuGaS_2) у сфалериті [31]

Fig. 2. The parallel heterovalent isomorphism with charge compensation in sphalerite: 1 — formation of a donor-acceptor pair $\text{Cu}^+-\text{Ga}^{3+}$; 2 — the scheme of evolution of donor (Ga^{3+}) and acceptor (Cu^+) levels in the band structure of ZnS along the increase of impurity atoms concentration; 3 — a decay of the gallite (CuGaS_2) solid solution in sphalerite [31]

вання ближнього порядку тривалентних донорних і одновалентних акцепторних атомів з утворенням так званих донорно-акцепторних пар $\text{Cu}^+-\text{In}^{3+}$, $\text{Cu}^+-\text{Ga}^{3+}$, $\text{Ag}^+-\text{As}^{3+}$ і т. п. [15, 63]. У разі доволі високої концентрації таких донорно-акцепторних пар відбувається їх сегрегація з утворенням так званих квазімолекулярних агрегатів складу $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{S}_2$ [73] і подальшим виділенням нових фаз зі структурою халькопіриту, наприклад рокезиту (CuInS_2) і галіту (CuGaS_2), які нерідко фіксують як продукти розпаду у сфалеритовій матриці [58] (рис. 2). Існування таких пар у природних сфалеритах доведено, зокрема, за допомогою люмінесцентних досліджень цього мінералу (рис. 3, 1) [13]. Як продукти розпаду в сфалериті встановлені також піраргірит (Ag_3SbS_3) і тетраедрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [52], що побічно підтверджує можливість утворення пар $\text{Ag}^+-\text{Sb}^{3+}$ і $\text{Cu}^+-\text{Sb}^{3+}$ у природних сфалеритах.

Подібні пари $\text{Cu}^+-\text{Fe}^{3+}$ утворюються, ймовірно, на самих початкових стадіях еволюції (розпаду) твердого розчину ZnS (сфалерит) — CuFeS_2 (халькопірит). Утворення кластерів $\text{Cu}^+-\text{Fe}^{3+}$ у залістих сфалеритах (молекулярна маса понад 5 % Fe) з подальшим формуванням «проміжного твердого розчину» (iss) $\text{Cu}_{1\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_2$ відбувається в природних процесах за механізмом «дифузійно-індукованої сегрегації» (diffusion-induced segregation, DIS-nucleation) за збільшення парціального тиску сірки, що сприяє частковому окисненню Fe^{2+} до Fe^{3+} , утворенню вакансій $V_{\text{Zn}^{2+}}$ і дифузії атомів міді у сфалерит [31, 54].

За даними месбауерівської спектроскопії [40], початковою стадією диференціації твердого розчину троїліту (FeS) або піротину (Fe_{1-x}S) [54] у залістих сфалеритах є утворення пар і кластерів атомів Fe, зв'язаних надобмінною і магнітною взаємодією. Методом ЕПР установлений негомогенний розподіл Mn(II) у сфалеритах, аж до утворення гомоядерних кластерів атомів мангану в ґратці ZnS [33]. Приклади використання цих методів показано на рис. 3.

У галогенідах, зокрема у такому поширеному і найдетальнішим чином вивченому мінералі, як *флюорит*, утворення кластерів, наноструктур і нових нанофаз пов'язане з ізоморфним входженням домішок ітрію і лантанодів. Приміром, центр $(\text{Y, TR O}_2)^0$, що утворює за кисневої компенсації гетеровалентного заміщення кальцію високовалентними іонами ітрію й лантанодів ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \leftarrow \text{TR}^{3+} + \text{O}^{2-}, \text{F}^-$) і спричинює рожеве й червоне забарвлення природних

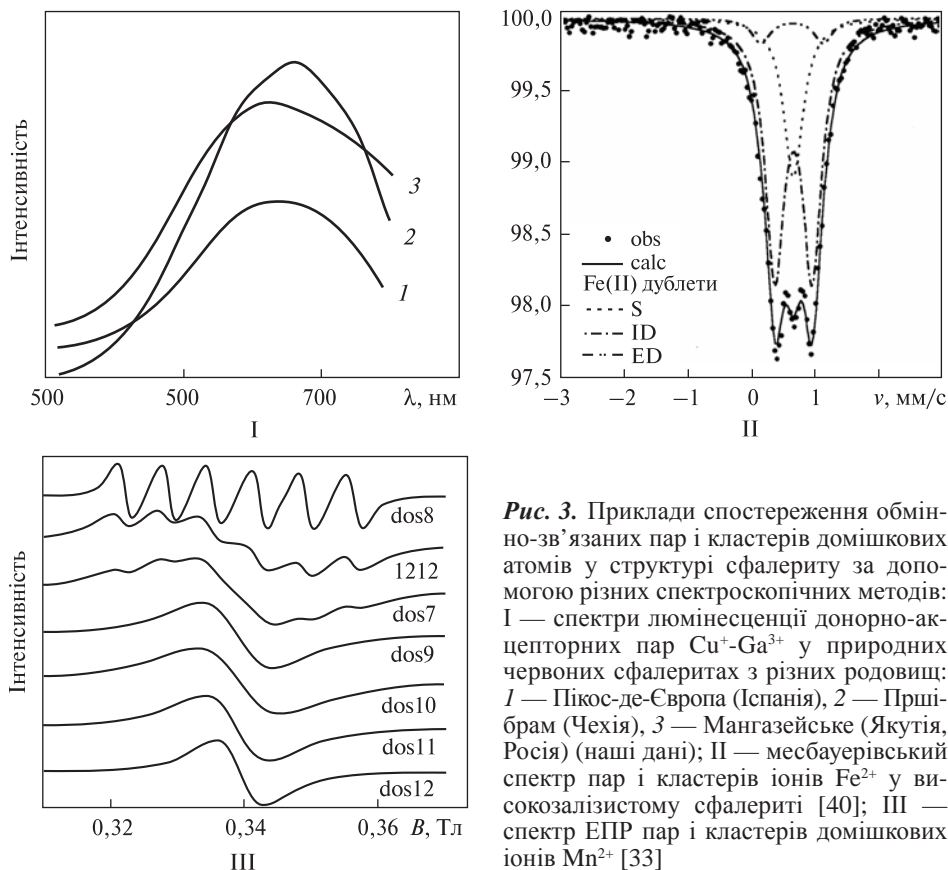


Рис. 3. Приклади спостереження обмінно-зв'язаних пар і кластерів домішкових атомів у структурі сфалериту за допомогою різних спектроскопічних методів: I — спектри люмінесценції донорно-акцепторних пар $\text{Cu}^+ \text{-Ga}^{3+}$ у природних червоних сфалеритах з різних родовищ: 1 — Пікос-де-Європа (Іспанія), 2 — Пршібрам (Чехія), 3 — Мангазейське (Якутія, Росія) (наші дані); II — мессбауерівський спектр пар і кластерів іонів Fe^{2+} у високозалізистому сфалериті [40]; III — спектр ЕПР пар і кластерів домішкових іонів Mn^{2+} [33]

Fig. 3. The examples of observation of exchange-coupled pairs and clusters in the sphalerite structure by various spectroscopic methods: I — the luminescence spectra of donor-acceptor $\text{Cu}^+ \text{-Ga}^{3+}$ pairs in natural red sphalerites from different deposits: 1 — Picos de Europa (Spain); 2 — Příbram (Czech Republic); 3 — Malenzejskoye (Yakutia, Russia) (our data); II — Mössbauer spectrum of pairs and clusters of Fe^{2+} in high-iron sphalerite [40]; III — EPR spectrum of pairs and clusters of Mn^{2+} impurity [33]

флюоритів (рис. 4) [5, 34], є, власне кажучи, типовим кластером й швидше за все попередником формування у флюоритовій матриці оксидних фаз лантаноїдів. Таке припущення підтверджується виконаними В.Т. Дубінчуком [4] електронно-мікроскопічними дослідженнями (з використанням мікродифракції й мікрозондового аналізу) рідкісноземельно-ітрієвого флюориту (1,08 % TR й 3,6 % Y) з пегматитів масиву Кент (Центральний Казахстан), у матриці якого виявлені мікрровключення розміром ~ 100 нм, представлені CeO_2 .

За іншої схеми компенсації надлишкового заряду домішки TR^{3+} у флюориті, пов'язаної із входженням іонів F^- в інтерстиційні позиції ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \leftarrow \leftarrow \text{TR}^+ + 2\text{F}^- + \text{F}_i^-$), крім зміщення тієї частини іонів фтору, які виявляються найближчими сусідами прониклих іонів F^- , у структурі утворюються кластери типу TRF_3 , що складаються з 10 іонів TR^{3+} , 30 іонів F^- і 20 вакансій в аніонних позиціях структури флюориту [22]. Цілком очевидно, що подібні кластери є «прекурсорами» самостійних фаз — простих фторидів рідкісних земель типу природного мінералу флюоцериту $(\text{Ce,La})\text{F}_3$.

В оксидах, силкатах й інших кисеньвмісних мінералах («солях кисневих кислот»), у кристалічних структурах яких катіонні поледри іонів перехідних

металів зв'язані загальними кисневими лігандами в димери, тримери й складніші конструкції — ланцюжки, стрічки, шари — найпоширенішими димерними молекулярними кластерами є гомоядерні ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Ti}^{3+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$ і гетероядерні пари ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$, ${}^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$, рідше — $\text{Mn}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$. Такі пари викликають появу в оптичних спектрах поглинання мінералів інтенсивних широких смуг перенесення заряду (intervalent charge transfer, IVCT) або смуг обмінно-зв'язаних пар (exchange coupled pairs) [2, 14, 29, 37, 38, 66, 69]. Зазначені пари зазвичай утворюються за гетеровалентних заміщень (наприклад, $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$ або $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Ti}^{4+}$), за яких високозарядні іони перехідних металів Fe^{3+} , Ti^{4+} прагнуть зайняти таку структурну позицію, щоб у другій координаційній сфері розташовувалися більш низькозарядні катіони перехідних металів, і навпаки. Це приводить до ефективних обмінних взаємодій, зростання ковалентності зв'язку між атомами пари й досягнення локальної електронейтральності структури [2].

Електронну структуру димерних кластерів іонів перехідних металів групи заліза й механізми електронної взаємодії в них детально розглянуто у публікаціях [38, 66, 67].

Характер взаємодії молекулярних орбіталей іонів заліза й титану в димерних кластерах $[\text{FeFe}_{10}]^{15-}$ і $[\text{FeTi}_{10}]^{14-}$ детально описаний в статтях [67, 68]. Зазначимо, що ступінь перекривання d -орбіталей атомів металів, що взаємодіють, і, відповідно, ступінь зв'язування метал—метал й енергетичний спектр молекулярних орбіталей в таких кластерах контролюються енергетичним потенціалом, утвореним ефективними зарядами кисневих атомів спільного ребра або грані зчленованих координаційних поліедрів [16, 24].

На рис. 5 показані схематичні моделі кластерів типу $Me\text{—}Mi$ в структурах деяких мінералів, а в таблиці представлено типові приклади породоутворювальних мінералів, що містять, за даними оптико-спектроскопічних досліджень, подібні кластери. Значення енергії смуг перенесення заряду в оптичних спектрах мінералів у таблиці наведені за оригінальним даними авторів запропонованої статті.

Розглянемо цікавий приклад димерного кластера в природних мінералах, у якому металеві атоми не належать до групи перехідних металів. Мова йде про обмінно-зв'язану пару $[\text{Pb}^+\text{-Pb}^{2+}]^{3+}$, що виникає в максимальних мікроклінах у результаті електронної взаємодії різнозарядних іонів свинцю, що заміщують іони калію в сусідніх M_A й M_B позиціях мікроклінової структури: цей кластер відповідає за смугу поглинання 625—640 нм і синювато-зелене за-

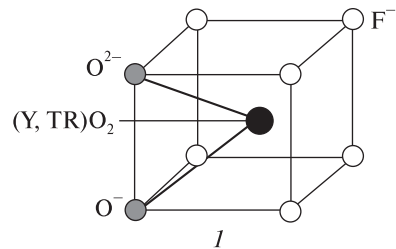
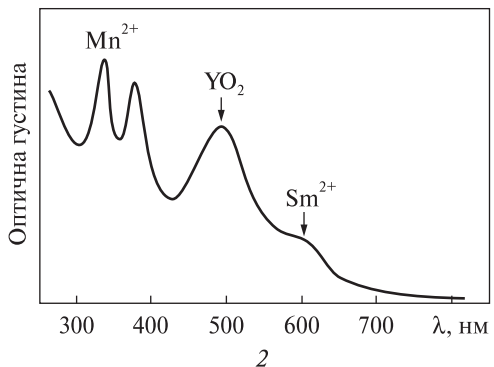


Рис. 4. Модель кластера $(\text{Y,TR})\text{O}_2$ у структурі флюориту (1) і спектр поглинання цих кластерів у червоно-рожевому флюориті з Акчатау (Центральний Казахстан) (2)

Fig. 4. The model of $(\text{Y,TR})\text{O}_2$ -cluster in the fluorite structure (1) and an absorption spectrum of these clusters in a reddish-yellow fluorite from Akchatau (Central Kazakhstan) (2)



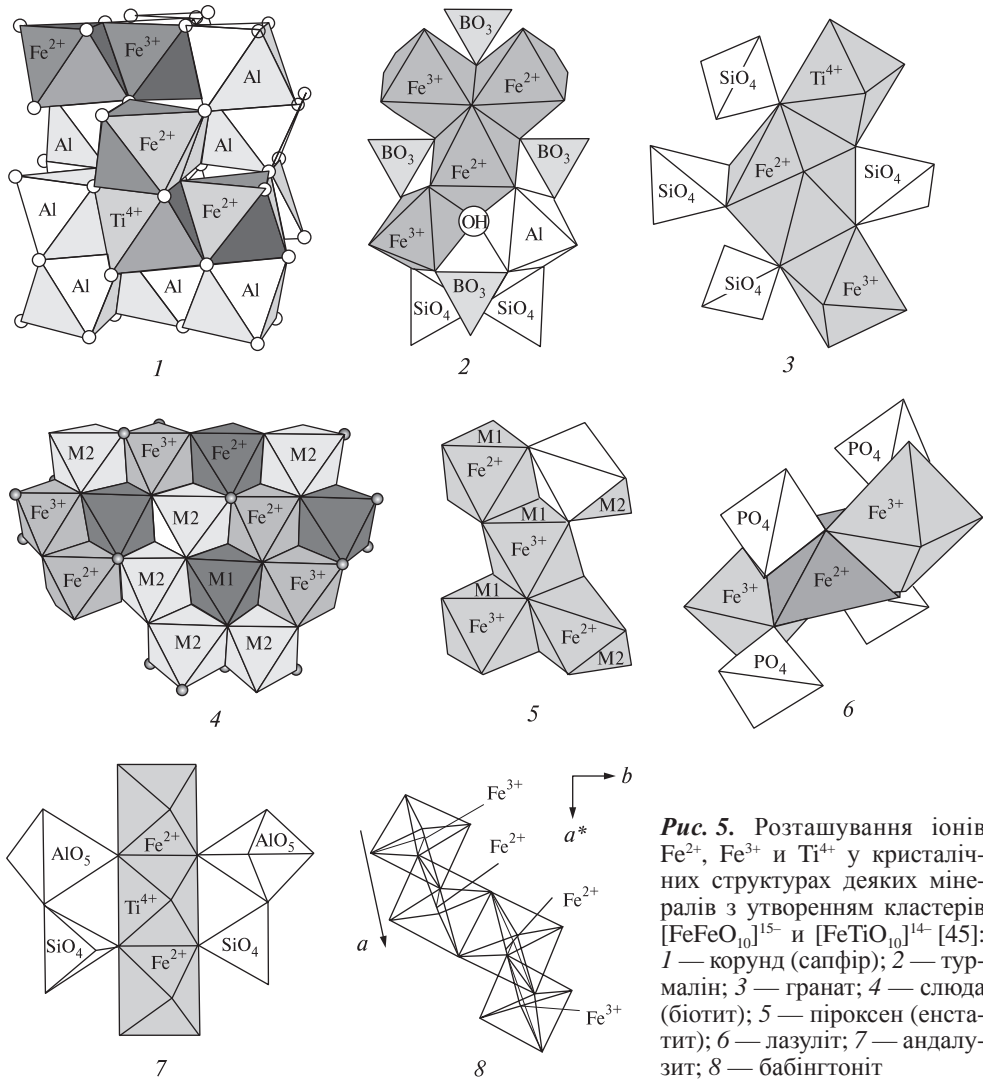


Fig. 5. The arrangement of Fe^{2+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} in the crystal structures of some minerals forming $[\text{FeFeO}_{10}]^{15-}$ and $[\text{FeTiO}_{10}]^{14-}$ clusters [45]: 1 — corundum (sapphire); 2 — tourmaline; 3 — garnet; 4 — mica (biotite); 5 — pyroxene (enstatite); 6 — lazulite; 7 — andalusite; 8 — babingtonite

барвлення амазоніту [10, 59]. Компенсація зарядів іонів Pb^+ і Pb^{2+} у сусідніх позиціях забезпечується, крім закономірно наявних у позиції T_1 іонів Al^{3+} , входженням додаткового іона алюмінію в одну з позицій T_1 у найближчому оточенні іонів Pb^{2+} ($\text{Pb}^{2+}\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{K}^+\text{Si}^{4+}$).

За даними авторів цієї моделі (рис. 6, 1), відстань між атомами Pb^+ і Pb^{2+} у димері дорівнює 0,4 нм, що разом зі зменшенням ефективного заряду загального для них атома кисню A_1 забезпечує тунелювання електрона між сусідніми різнозарядними атомами свинцю. Чітко виражена поляризація «амазонітової» смуги 625—640 нм однозначно підтверджує її зв'язок з димерним центром: смуга характеризується максимальною інтенсивністю, якщо вектор поляризованого світла збігається з віссю диполя, тобто з напрямком зв'язку

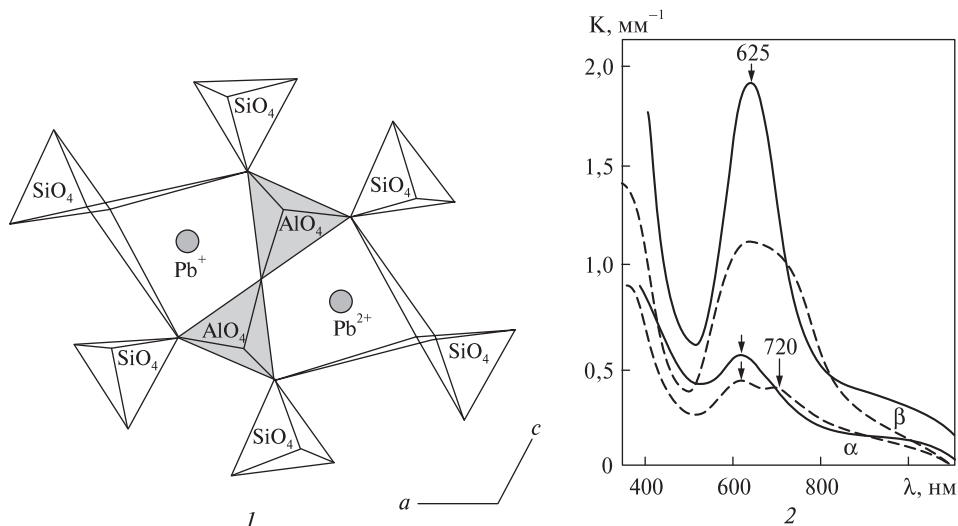


Рис. 6. Модель кластера $[PbPb]^{3+}$ у структурі мікроклін-амазоніту [10] (1) та поляризовані спектри оптичного поглинання цих кластерів (2)

Fig. 6. Model of $[PbPb]^{3+}$ -cluster in the microcline-amazonite structure [10] (1) and polarized optical absorption spectra of these clusters (2)

Me—Me, що досить характерно для смуг перенесення заряду певного типу (рис. 6, 2). Важливо зазначити, що поляризаційні властивості амазонітової смуги свідчать про впорядковану орієнтацію димерних центрів $[Pb^{+}-Pb^{2+}]^{3+}$ у мікрокліновій структурі.

Димерні кластери подібного типу наявні, можливо, у змішановалентних сполуках свинцю ($Pb^{2+}-Pb^{4+}$) і стибію ($Sb^{3+}-Sb^{5+}$) [28, 39]. У природних мінералах такі кластери зумовлюють яскраво-червоне забарвлення сурику (Pb_3O_4), викликане смугою перенесення заряду $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} \sim 475$ нм, і жовтий колір сервантиту ($Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$), пов'язаний зі смугою змішановалентного переходу $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+} \sim 385$ нм [14].

Іноді до димерних кластерів відносять також пари різнойменних атомів, наприклад металу й неметалу або двох неметалічних атомів, що закономірно розміщуються у сусідніх координаційних поліедрах через структурний порядок (розмірний фактор, процеси впорядкування твердих розчинів, компенсація напружень структури за дисторсії координаційних поліедрів у разі істотної різниці в розмірах замінного катіона й катіонів матриці і т. п.) і є початковими фрагментами доменних структур у твердих розчинах заміщення. Прикладом таких агрегацій можуть слугувати кластери Cr_1Ca_1 , що утворюються за одночасного входження атомів кальцію й хрому в піропову матрицю й за подальшого зростання вмісту кальцію у хромвмісному піропі, які трансформуються у складніші кластери (Cr_1Ca_2 , Cr_1Ca_3 ...) [62]. У твердих розчинах гранатів складу Ру-Гр як кластери розглядають локальні катіонні конфігурації іонів Mg ($MgMgMg$...) і Ca ($CaCaCa$...), що є продуктом ближньопорядкового катіонного впорядкування. Утворення подібних катіонних конфігурацій розглядають як енергетично вигідний процес [35, 42].

Полімерні кластери в структурах силікатів найчастіше представлені просторовим сполученням (агрегацією) описаних вище димерних кластерів, і їх утворення контролюється мотивами зчленування (полімеризації) координаційних поліедрів у кристалічних структурах мінералів і концентрацією класте-

Енергія смуг перенесення заряду димерних кластерів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ та ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$ в оптичних спектрах поглинання деяких породоутворювальних мінералів

Energy charge-transfer absorption bands of dimer ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ and ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$ clusters in optical absorption spectra of some rock-forming minerals

Мінерал	Димер	
	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$
	$\nu_{\text{пзз}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{пзз}}, \text{см}^{-1}$
Андалузит: Al-Al	13 400	20 600
Кіаніт: Al-Al	12 100	16 000—16 500
Корунд: Al-Al	11 500	17 400
Турмалін: Mg-Mg	18 700	24 100
Ортопіроксени:		
M1-M1	15 700—17 000	н.с.
M1-M2	22 200	н.с.
Клінопіроксени	13 300—12 500	20 000
Рогова обманка:		
M1-M2	13 900—14 900	20 000
M3-M2	14 500—15 000	—
Холмквістит:		
M1-M2	16 200—16 500	—
M3-M2	18 200—18 700	—
Біотит: M1-M2	13 650—14 100	22 000
Мусковіт: M1-M2	13 100—13 200	—
Полілітійоніт:		
M1-M2	14 050—14 200	—
M2-M2	16 900—17 200	—
Хлорит: M1-M2	13 750—13 900	—
Кліногуміт	н.с.	22 800
Хондродит	н.с.	23200
Дюмортерит	н.с.	20 300; 16 300

Примітки: н.с. — не спостерігали. Енергія смуг перенесення заряду інших кластерів іонів заліза та титану в оптичних спектрах мінералів: ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ — кордієрит (17 500 см^{-1}), блакитний діопсид (15 850 см^{-1}); ${}^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ — гранати ряду альмандин-андрадит (21 700 см^{-1}); ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ — червоно-оранжевий турмалін (18 200 см^{-1}); ${}^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$ — гранати ряду піроп-альмандин (23 500 см^{-1}); ${}^{\text{VI}}\text{Ti}^{3+}\text{-}{}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$ — фсаїт з метеорита (15 000 см^{-1}).

хазіяна домішкового іона Ti^{4+} супроводжується розміщенням у сусідній структурній позиції іона Fe^{2+} . Цей певною мірою умоглядний висновок досить вагомо підтверджується результатами рентгеноструктурних досліджень кліногумітів з різним вмістом домішки титану [41, 49, 61, 64].

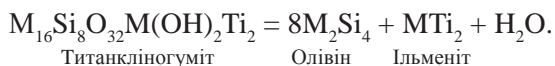
У кристалічній структурі кліногуміту $n[\text{M}_2\text{Si}_4] [\text{M}_{1-x}\text{Ti}_x (\text{F}, \text{OH})_{2-2x} \text{O}_{2x}]$, де $\text{M}=\text{Mg} \gg \text{Fe}$, $0 < x < 0,5$, $n = 4$, встановлено п'ять структурно-нееквівалентних октаедричних позицій, домішкові іони титану входять у позиції M3 ($\text{M}-\text{O}_4(\text{F}, \text{OH})_2$), спарені по ребру $(\text{F}, \text{OH})_2$. У вільних від домішок Ti^{4+} і Fe^{2+} кліногумітах ці позиції зайняті іонами Mg^{2+} , за заміщення яких чотиривалентними іонами титану відбувається паралельне заміщення лігандів спільного ребра: $2(\text{F}, \text{OH})^- \leftarrow 2\text{O}^{2-}$.

роутворювальних атомів. Найпростіші приклади таких кластерів — тримери різнозарядних іонів заліза в лазуліті ($\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) і тетрамери $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ у бабінгтоніті ($\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})$) [29]. Складніші конфігурації — це ланцюжки кластерів $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ у залізовмісних моноклінних (енстатит, саліт, омфацит, геденбергіт, егірін-авгіт та ін.) і ромбічних (гіперстен, евліт, бронзит та ін.) піроксенах, ланцюжки кластерів $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ в андалузиті, титанавгіті й мінералах групи гуміту (хондродит, гуміт і кліногуміт), ділянки октаедричних шарів (домени?) і залізовмісних шаруватих силікатах, наприклад у слюдах і хлоритах і т. д. (див. рис. 5).

У деяких мінералах (корунди, андалузит й ін.) домішки заліза й титану наявні майже у «слідових» кількостях, що, здавалося б, практично виключає просторове сполучення іонів Fe^{2+} й Ti^{4+} . Водночас в оптичних спектрах цих мінералів зафіксовано чіткі (і навіть інтенсивні!) смуги перенесення заряду $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, що свідчить про утворення вищезгаданих пар (кластерів) у результаті реалізації механізмів локальної компенсації зарядів. Інакше кажучи, входження в структуру мінералу-

Згідно з результатами дослідження внутрішньокристалічного розподілу іонів заліза по нееквівалентних октаедричних позиціях кристалічних структур кліногумітів з різним вмістом домішки титану [41, 49, 61, 64], збільшення вмісту іонів Ti^{4+} у МЗ-позиціях викликає перерозподіл іонів Fe^{2+} з більш сприятливих для них «олівінових» позицій М1 і М2 у сусідні з іонами Ti^{4+} МЗ-позиції з утворенням обмінно-зв'язаних пар $Ti^{4+}-Fe^{2+}$. Цей приклад беззаперечно підтверджує енергетичну вигідність утворення таких кластерів і тенденцію до їх концентрації й об'єднання у нові структурні фрагменти в матриці мінералу-хазяїна.

Насичення окремих фрагментів структури мінералу-хазяїна такими кластерами й полімеризація останніх у певні структурні мотиви можуть привести до трансформації цих кластерних агрегацій у протоструктурні елементи нових кристалічних фаз. Зокрема, подібний процес, дослідженню якого з використанням методів оптичної й месбауерівської спектроскопії присвячені роботи [17, 61], відбувається в породоутворювальних мінералах групи гуміту. Двома незалежними спектроскопічними методами впевнено підтверджується утворення обмінно-зв'язаних пар $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ у суміжних МЗ-октаедрах, що мають спільне О-О ребро у «бруситовій» частини кристалічної структури кліногумітів. Ці пари взаємодіючих іонів, названі також кластерами й бічастинками, являють собою саму початкову стадію зародження нової кристалічної фази (фаз?), яка перебуває ще у стані твердого розчину із кліногумітом, і є, власне кажучи, її елементарними структурними «цеглинками» (фрагментами). Цілком очевидно, що подальше збільшення концентрації пари $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ в кліногумітах поряд зі зміною термодинамічних умов існування твердого розчину веде в підсумку до розпаду останнього згідно з реакцією [72]



Такий процес був описаний, зокрема, для високотитанистих кліногумітів із серпентинітів із родовища Валь Маленко (Італія) [72].

Подібна трансформація кластерів $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ в ільменітову фазу відбувається в процесі твердофазових перетворень інших Fe, Ti-вмісних мінералів — корундів (сапфірів), Ti-піроксенів і Ti-біотитів й ін., які нерідко містять ільменіт як продукт розпаду твердого розчину.

До полімерних кластерів слід умовно віднести ділянки кристалічних структур мінералів, складених певними координаційними поліедрами, в яких істотно підвищена, порівняно з тими самими позиціями основної матриці, концентрація одного з компонентів твердого розчину заміщення. Такі ділянки — «кластери» $CaCr^{3+}_4O_{24}$ — встановлені у високохромистих гранатах ізоморфного ряду grosular—уваровіт, а наявність подібних утворень $CaFe^{3+}_4O_{24}$ передбачається у високозалізистих представниках ізоморфного ряду grosular—андрадит [74]. Зазначений розподіл одного з компонентів ізоморфної суміші не є прелюдією до розпаду твердого розчину, але зумовлює, на думку авторів процитованої роботи, аномальну анізотропію гранатів і зональність їх кристалів.

Атомно-вакансійні агрегати (кластери). Агрегації за участю атомів домішки й структурних дефектів, насамперед атомних вакансій, відіграють важливу роль на початкових стадіях твердофазових перетворень у реальних кристалах мінералів. Як указано вище, і домішкові атоми (особливо у випадку гетеровалентної домішки), і вакантні позиції атомів матричної структури роблять свій внесок у деформацію (дилатацію) окремих ділянок останньої. Якщо

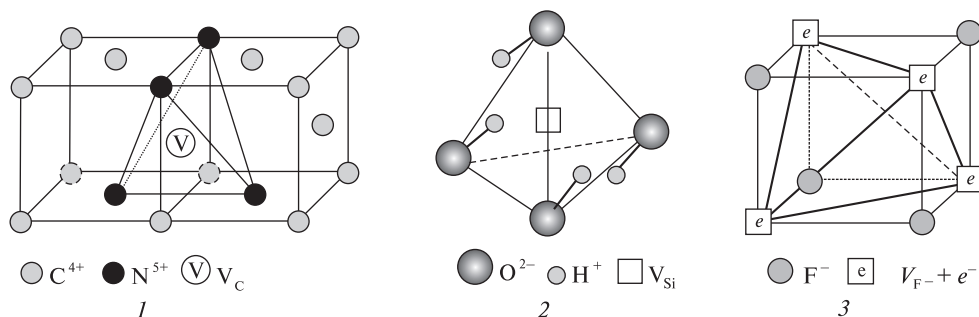


Рис. 7. Приклади схематичних моделей атомно-вакансійних агрегатів у структурах мінералів [38]: 1 — В1-центр у азотвмісних алмазах; 2 — кластер $(\text{O}_4\text{H}_4)^+$ у номінально безводних мінералах [21]; 3 — N-центр у структурі флюориту

Fig. 7. The examples of schematic models of atom-vacancy aggregates in mineral structures [38]: 1 — B1-center in nitrogen-bearing diamonds; 2 — $(\text{O}_4\text{H}_4)^+$ cluster in nominally anhydrous minerals [21]; 3 — N-center in the fluorite structure

такі дефекти мають протилежні заряди, вони повинні взаємодіяти один з одним з утворенням дипольних асоціатів. Крім суто кулонівської взаємодії, на енергію утворення такого диполя впливає енергія деформації, що зменшується в результаті розміщення цих дефектів у сусідніх структурних позиціях [22].

Формування атомно-вакансійних асоціатів найбільш властиве гетеровалентним твердим розчинам, що є прямим наслідком вимоги балансу валентностей. Одним із класичних прикладів таких утворень є асоціація $\text{Na}^+ - \text{V}_{\text{F}^-}$, що виникає за гетеровалентного ізоморфізму $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Na}^+$ у натрійвмісному флюориті. Такі флюорити мають характерне синє (індигово-синє) радіаційне забарвлення через утворення *F*- і *F*-агрегатних центрів, стабілізованих іонами натрію.

Обмежений гетеровалентний ізоморфізм $\text{C}^{4+} \leftarrow \text{N}^{5+}$ у природних кристалах алмазу також приводить до утворення вакансій як компенсаторів надлишкового позитивного заряду, наслідком чого є, наприклад, утворення таких складних атомно-вакансійних асоціатів, як центр *B1*, представлений вакансією атома вуглецю в оточенні чотирьох атомів азоту (рис. 7, 1) [70]. Подібну конфігурацію мають асоціати вакансій й атомів у структурах деяких мінералів зі значними відхиленнями від стехіометричного складу, таких як вюстит (Fe_{1-x}O), дигеніт (Cu_{2-x}S) та ін. [22]. У вюститі, приміром, найстійкіші кластери мають у своїй основі осередок із чотирьох вакансій в октаедричних позиціях заліза, що координують по тетраедру один з атомів заліза у міжвузлі. Вище вже згадувалися складні асоціати (кластери) у кристалах флюориту з домішками рідкісних земель, що складаються з 10 іонів рідкісноземельного елемента, 30 іонів фтору й 20 аніонних вакансій.

Своєрідний кластер $(\text{O}_4\text{H}_4)^+$, згадуваний іноді як чотирипротонний кластер, утворюють атоми водню у структурі гранатів, найчастіше членів ізоморфного ряду гросуляр—гідрогросуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Формуючи слабкі водневі зв'язки з усіма чотирма атомами кисню кремнійкисневого тетраедра ($\text{O}^{2-} + \text{H}^+ - \text{OH}^-$), протони ніби нейтралізують заряд атома Si^{4+} , у результаті чого утворюється тетраедричний асоціат із чотирьох гідроксиліонів і вакансії кремнію (рис. 7, 2) [56]. Зазначимо, що цей кластер досить упевнено ідифікують за смугою $3600 - 3660 \text{ cm}^{-1}$ в ІЧ-спектрах багатьох природних і синтетичних гранатів.

Приклад складного вакансійного асоціату представлений *N*-центром у структурі флюориту у вигляді об'ємного тетраедричного кластера, складеного із чотирьох *F*-центрів (F_4) (рис. 7, 3). Цей центр (*N*) є кристалохімічною межею концентрації дефектів Шоттки в малому кубі елементарної комірки флюориту. З агрегацією вакансій у структурі флюориту може бути зв'язане формування включень металевих частинок (у цьому випадку кальцію) колоїдного розміру, наявність яких у флюоритах неодноразово обговорено [18]. Поява таких частинок у лужних галогенідах, що зазнали впливу іонізуючого випромінювання, доведено прямими спостереженнями методом електронної спектроскопії за гелієвої температури [22]. Вважають, що спочатку на основі *F*-центрів утворюються агрегати останніх, що є як би «заготівкою» для так званих квазіметалевих центрів, або *X*-центрів. Ділянки з високою концентрацією аніонних вакансій і локалізованих ними електронів є вже зародками металеві фази. У разі скорочення відстаней між *X*-центрами в результаті росту їх концентрації в кристалі вони взаємодіють між собою з утворенням металевих колоїдів. Формування колоїдних частинок металевого натрію Na^0 у синьому галіті підтверджено за допомогою електронно-мікроскопічного (АСМ) і оптико-спектроскопічного досліджень [7].

Такий механізм процесу формування колоїдних частинок цілком можливий у структурі флюоритів, що зазнали інтенсивного опромінення радіоактивними мінералами, які знаходяться з ними у парагенезисі (наприклад, у «чорних» флюоритах з уранових родовищ). «Вихідним» електронним кластером для формування *X*-центрів у флюориті можуть бути агрегати *F*-центрів типу $R (F_3)$ - і $N (F_4)$ -центрів [5].

Роль вакансій у структурі реального кристала мінералу звичайно ж не вичерпується участю цих дефектів у формуванні атомно-вакансійних і вакансійних асоціатів, подібних розглянутим вище. У процесах твердофазових перетворень мінералів різні типи структурних дефектів часто є основними «активними» елементами фізико-хімічних трансформацій і структурних перетворень природних твердих розчинів, а в цілому — мінералів, що містять ізоморфні домішки.

Насамперед, зазначимо, що дифузія домішкових атомів у природних кристалах, якщо мова йде про формування в тілі матричного кристала нової, домішкової, фази, тісно пов'язана з рухом (міграцією) вакансій. Дифузія за рахунок вакансій відбувається тоді, коли структурні вакансії обмінюються місцями із сусідніми атомами, тобто дифузійний домішковий атом рухається у певному напрямку, «перестрибуючи» у вакансії структури. У цій новій позиції атом деформує найближче оточення в кристалічній ґратці, тому для утворення вакансії поруч із прониклим атомом необхідна менша енергія, ніж в іншій ділянці структури.

У процеси дифузії атомів у кристалі особливий внесок роблять лінійні (одновимірні) скупчення вакансій, що разом з іншими дефектами утворюють один з найголовніших елементів мікроанатомії реальних кристалів — дислокації. Атоми ізоморфної домішки як центри дилатації можуть взаємодіяти своїми пружними полями з полями дислокацій і при цьому перерозподіляються таким чином, що навколо дислокацій з'являються збагачені домішками «хмари», так звана атмосфера Коттрела [22]. Оскільки дислокації беруть участь у формуванні плоских (двовимірних) дефектів — меж кристалічних зерен і двійників, субмеж зерен і блоків мозаїчних кристалів, міжфазових меж й інших упорядкованих скупчень дислокацій, перелічені дефекти, як показано нижче, також є колекторами домішкових атомів, атомних кластерів,

атомно-вакансійних агрегатів й інших початкових «будівельних елементів» домішкових фаз.

Як уже згадувалося вище, одним з найцікавіших прикладів домішкових дефектних центрів у номінально безводних мінералах є іони водню H^+ («протони»), структурні комбінації яких із власними дефектами кристалів, насамперед з вакансіями атомів, складають важливу групу розглянутих атомно-вакансійних агрегатів (кластерів). Детальні дослідження цих утворень виконані значною мірою для олівіну — найголовнішого породоутворювального мінералу верхньої мантії Землі, яка є основним резервуаром води на планеті і її джерелом під час формування мінерало-, породо- і рудоутворювальних розплавів і розчинів.

Основний обсяг інформації про локалізацію водневих дефектів — іонів H^+ у кристалічній структурі олівіну або формах їх знаходження в разі утворення самостійних водовмісних фаз в олівінових кристалах отриманий в результаті детального аналізу поляризованих ІЧ-спектрів поглинання олівіну в діапазоні валентних коливань ОН-зв'язків ($3800—3000\text{ см}^{-1}$). Найповніший огляд виконаних ІЧ-спектроскопічних досліджень природних і синтетичних олівінів наведено у публікації [57].

На підставі аналізу поляризаційних властивостей ν_{OH} -смуг різні автори запропонували моделі локалізації атомів водню в структурі олівіну з утворенням ОН-дефектів [48, 50, 53, 55]. Ще раз підкреслимо, що загальним посиленням для усіх відомих з літератури моделей структурних позицій ОН-дефектів є наявність у кристалах олівіну вакансій кремнію (V''_{Si}) і октаедричних катіонів (V''_{Me}), відносна концентрація яких контролюється параметрами середовища мінералоутворення.

Наявність твердих нанорозмірних включень так званих DHMS-фаз (dense hydrous magnesium silicates) в кристалах мантійного олівіну виявлено вже на підставі аналізу ІЧ-спектрів, в яких встановлені смуги валентних коливань ОН-груп, типових для деяких водовмісних силікатів магнію. Так, у діапазоні частот $3710—3650\text{ см}^{-1}$ ν_{OH} -спектрів вивчених зразків олівіну встановлені: 1) широка складна система смуг з максимумом у діапазоні $3684—3692\text{ см}^{-1}$, типова для серпентинів (лізардит $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_4$); 2) вузька смуга з максимумом 3677 см^{-1} (тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$); 3) комбінація вказаних вище смуг [57].

Детальнішу діагностику домішкових фаз у мантійних олівінах виконали Н.Р. Хісіна і Р. Вірт з використанням електронно-мікроскопічних, мікроаналітичних і мікродифракційних методів. Було виявлено нанорозмірні включення DHMS-фаз — «гідратованого олівіну» ($Mg_{1-y}Fe^{2+}_y)_{2-x}v_xSiO_4H_{2x}$, 1,0 нм-фази $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$, серпентину (лізардиту і хризотилу), тальку і кероліту (тальк + 1,0 нм-фаза) [45—47].

Шаруваті мотиви структур гідратованих магнезійних силікатів — 1,0 нм-фази, тальку і серпентину, встановлених як включення в мантійних олівінах, можуть бути зумовлені, на нашу думку, певною просторовою локалізацією ОН-дефектів у структурі олівінової матриці. Вище на прикладі структури гідратованого олівіну показано [46], що ОН-дефекти, які пов'язані з катіонними вакансіями в M1-позиціях, утворюють асоціати (планарні дефекти) типу $\{(OH)_O^{\cdot} — V''_{Me} — (OH)_O^{\cdot}\}^{\pm}$, що викликають розшарування збагачених ними ділянок олівінової структури на модулі. Такі модулі або блоки можуть слугувати початковими, висхідними фрагментами формування октаедричних шарів нових кристалічних фаз — 1,0 нм-фази, серпентину, тальку, що утворюються на різних стадіях еволюції олівіновмісних порід у процесі кімберлітового вулканізму.

За результатами комплексу виконаних досліджень складу, морфології і анатомії, структурних особливостей і характеру локалізації нановключень водомісних магнезійних силікатів у кристалах мантійних олівінів зроблено такі висновки щодо походження цих включень. У процесі утворення встановлених нанофаз у макрокристалах виключається інфільтрація флюїдів ззовні, а формування включень пов'язане з внутрішніми ізохімічними процесами в кристалах олівіну. Іншими словами, нановключення є продуктом внутрішньокристалічної дифузії власних ОН-вмісних дефектів типу $(2\text{H})_{\text{Mg}}^x$. Дифузійний процес приводить до агрегації ОН і асоційованих вакансій металу (V_{Me}'') у ослаблених зонах в кристалах олівіну і може бути ініційований деформацією останніх, що виходить з характеру локалізації включень, нуклеація яких відбувається на дислокаціях або планарних дефектах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Асхабов А.М., Остащенко Б.А.* Кристалл-кластеритовая структура самородного золота // Вестн. Ин-та геологии. — Сыктывкар: Геопринт, 1998. — № 6. — С. 16.
2. *Бахтин А.И.* Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 191 с.
3. *Головин Ю.И.* Введение в наноминералогію. — М., 2003.
4. *Дубинчук В.Т.* Получение информации о стабильности твердых растворов с помощью электронной микроскопии // Изучение строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов анализа для решения геологических задач. — М.: ВИМС, 1978. — С. 17—28.
5. *Красильщикова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н.* Окраска и люминесценция природного флюорита. — Киев: Наук. думка, 1986. — 224 с.
6. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. — М.: Мир, 1969. — 592 с.
7. *Лютюев В.П., Глухов Ю.В., Исаенко С.И., Голубев Е.А.* Визуализация коллоидных наночастиц в синем галите // Наноминералогія. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — СПб.: Наука, 2009. — С. 253—260.
8. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. — М.: Недра, 1974. — 320 с.
9. *Марфунин А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.
10. *Минеева Р.М., Бершов Л.В., Марфунин А.С. и др.* Димеры $(\text{Pb-Pb})^{3+}$ в структуре амзонита // Геохимия. — 1992. — № 8. — С. 1140—1159.
11. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии* / Ред. М.К. Рокко, Р.С. Уильямс, П. Аливиатос. — М., 2002. — 294 с.
12. *Патнис А., Мак-Коннелл Дж.* Основные черты поведения минералов. — М.: Мир, 1983. — 304 с.
13. *Платонов А.Н., Таращан А.Н.* О красной фотолюминесценции природных сфалеритов // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 177. — № 2.
14. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев: Наук. думка, 1976. — 264 с.
15. *Платонов А.Н., Марфунин А.С.* Об изоморфных замещениях в природных сфалеритах по спектроскопическим данным // Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. — М.: Наука, 1971. — С. 268—281.
16. *Платонов А.Н., Хоменко В.М., Шурига Т.Н.* Оптические спектры поглощения и распределение ионов железа в структурах литиево-железистых слюд // Геохимия. — 2009. — № 2. — С. 184—196.
17. *Польшин Э.В., Платонов А.Н.* Мёссбауэровское исследование Fe-распределения в структуре клиногумитов разного состава и генезиса // Минерал. журн. — 2005. — Т. 27, № 2. — С. 36—45.
18. *Пишграм К.* Окраска и люминесценция минералов. — М.: Изд.-во иностр. лит., 1959. — 458 с.
19. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.
20. *Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И.* Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. — М.: Академия Естествознания, 2008. — 391 с.

21. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. — Новосибирск: Наука, 1988. — 272 с.
22. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. — М.: ГЕОС, 1997. — 500 с.
23. Хисина Н.Р. Субсолидные превращения твердых растворов породообразующих минералов. — М.: Наука, 1987. — 207 с.
24. Хоменко В.М., Литвин М.А., Платонов А.Н. Полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в оптических спектрах амфиболов: кристаллохимические факторы контроля // Минерал. журн. — 1986. — Т. 8, № 6. — С. 3—11.
25. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. — Киев: Академперіодика, 2001. — 588 с.
26. Юшкин Н.П. Минералогическая интервенция в микромир: от микроминералогии к наноминералогии // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. — Сыктывкар: Геопринт, 1999. — С. 11—13
27. Юшкин Н.П. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — СПб.: Наука, 2005. — С. 10—60.
28. Allen G.C., Hush N.S. Intervalence-transfer absorption. Part I. Qualitative evidence for intervalence-transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state // Progr. Inorgan. Chem. — 1967. — Vol. 8.
29. Amthauer G., Rossman G.R. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters // Phys. Chem. Minerals. — 1984. — Vol. 11. — P. 34—51
30. Banfied J.F., Navrotski A. (Eds). Nanoparticles and the Environment // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. — 2001. — Vol. 44. — 349 p.
31. Bente K., Doering T. Solid-state diffusion in sphalerites: an experimental verification of the «Chalcopyrite disease» // Eur. J. Mineral. — 1993. — Vol. 5. — P. 465—478.
32. Beran A., Libowitzky E. Water in natural mantle minerals: olivine, garnet, and accessory minerals // Rev. Mineral. Geochem. — 2006. — Vol. 62. — P. 169—191.
33. Bernardini G.P., Borgheresi M., Cipriani C., Di Benedetto F., Romanelli M. Mn distribution in sphalerite: an EPR study // Phys. Chem. Minerals. — 2004. — Vol. 31. — P. 80—84.
34. Bill H., Sierro J., Lacroix R. Origin of coloration in some fluorites // Amer. Mineral. — 1967. — Vol. 52. — P. 1003—1008.
35. Bosenick A., Geiger C.A., Phillips B. Local Ca-Mg distribution of Mg-rich pyrope-grossular garnets synthesized at different temperatures revealed by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy // Amer. Mineral. — 1999. — Vol. 84. — P. 1422—1432.
36. Bosenick A., Dove M.T., Geiger C.A. Simulation studies on the pyrope-grossular garnet solid solution // Phys. Chem. Minerals. — 2000. — Vol. 27. — P. 398—418.
37. Burns R.G. Intervalence transitions in mixed valence minerals of iron and titanium // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. — 1981 — Vol. 9. — P. 345—383.
38. Burns R.G. Mineralogical application of crystal field theory. — Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
39. Day P., Hall J.D. Charge transfer in mixed-valence solids. Pt. 6. Spectra and semiconductivity of mixed crystal of hexachloroplumbates (II, IV) and hexachloroindates (III) // J. Chem. Soc. A. — 1970. — N 16.
40. Di Benedetto F., Andreozzi G.B., Bernardini G.P., Borgheresi M., Caneschi A., Cipriani C., Gatteschi D., Romanelli M. Short-range order of Fe^{2+} in sphalerite by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility // Phys. Chem. Minerals. — 2005. — Vol. 32. — P. 339—348.
41. Fujino K., Takeuchi Y. Crystal chemistry of titanian chondrodite and titanian clinohumite of high-pressure origin // Amer. Miner. — 1978. — Vol. 63. — P. 535—543.
42. Geiger C.A. Spectroscopic investigations relating to the structural, crystal-chemical and lattice-dynamic properties of $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$ garnet: A review and analysis // EMU Notes in Mineralogy. Vol. 6. Spectroscopic Methods in Mineralogy. — Budapest: Eötvös Univ. Press, 2004. — P. 589—646.
43. Hawthorne F.C. Mössbauer spectroscopy // Spectroscopic Methods in Mineralogy and Petrology /Ed. F.C. Hawthorne. — New York : Miner. Soc. Amer., 1988. — P. 255—340.
44. Hofmeister A.M., Rossman G.R. Exsolution of metallic copper from Lake County labradorite // Geology. — 1985. — Vol. 13. — P. 644—647.
45. Khisina N.R., Wirth R., Andrut M., Ukhanov A.V. Extinsic and intrinsic mode of hydrogen occurrence in natural olivines: FTIR and TEM investigation // Phys. Chem. Minerals. — 2001. — Vol. 28. — P. 291—301.

46. *Khisina N.R., Wirth R.* Hydrous olivine ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x$) $_{2-x}\text{V}_x\text{SiO}_4\text{H}_{2x}$ — a new DHMS phase of variable composition observed as nanometer-sized precipitation in mantle olivine // *Phys. Chem. Minerals.* — 2002. — Vol. 29. — P. 98—111.
47. *Khisina N.R., Wirth R., Matsyuk S., Koh-Müller M.* Microstructures and OH-bearing nano-inclusions in «wet» olivine xenocrysts from Udachnaya kimberlite // *Eur. J. Mineral.* — 2008. — Vol. 20. — P. 1067—1078.
48. *Koch-Müller M., Matsyuk S., Rhede D., Wirth R., Khisina N.* Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe // *Phys. Chem. Minerals.* — 2006. — Vol. 33. — P. 276—287.
49. *Kocman V., Rucklidge J.* The crystal structure of titaniferrous clinohumite // *Canad. Min.* — 1973. — 12. — P. 39—45.
50. *Kurosawa M., Yurimoto H., Sueno S.* Patterns in the hydrogen and trace element composition of mantle olivines // *Phys. Chem. Minerals.* — 1997. — Vol. 24. — P. 385—395.
51. *Langer K., Platonov A.N., Matsyuk S.S.* Local mean chromium-oxygen distances in Cr^{3+} -centered octahedra in natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra // *Z. Kristallogr.* — 2004. — Vol. 219. — S. 272—277.
52. *Lawrence L.J.* Multiple solid solution of sulfides in sphalerites // *Nature (Engl.).* — 1963. — Vol. 197, N 4863.
53. *Lemaire C., Kohn S.C., Bruker R.A.* The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarized spectroscopic study // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 2004. — Vol. 147. — P. 48—57.
54. *Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S.* Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites // *Phys. Chem. Minerals.* — 2003. — Vol. 30. — P. 185—191.
55. *Libowitzky E., Beran A.* OH-defects in forsterite // *Phys. Chem. Minerals.* — 1995. — Vol. 22. — P. 387—392.
56. *Libowitzky E., Beran A.* The structure of hydrous species in nominally anhydrous minerals: information from polarized IR spectroscopy // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2006. — Vol. 62. — P. 29—52.
57. *Matsyuk S.S., Langer K.* Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 2004. — Vol. 147. — P. 413—437.
58. *Moh G.H.* Scheme of mineral systems: microscopical observation on typical sulfide ores with an interpretation based on laboratory experiments // *Fortschr. Mineral.* — 1977. — Vol. 55. — P. 79—104.
59. *Petrov I., Mineeva R.M., Bershov L.V., Adel A.* EPR of $[\text{Pb-Pb}]^{3+}$ mixed valence pairs in amazonite-type microcline // *Amer. Mineral.* — 1993. — Vol. 78. — P. 500—510.
60. *Platonov A.N., Tarashchan A.N., Krassilshchikova O.A.* Some problems in application of spectroscopic methods for study of admixture $3d^N$ ions location in real minerals // *Mineral. J. Ukraine.* — 2000. — Vol. 22. — P. 50—56.
61. *Platonov A.N., Langer K., Wildner M., Polshin E.V., Matsyuk S.S.* The crystal chemistry of the humite minerals: spectroscopic studies and structure refinement of an unusual iron-rich clinohumite // *Z. Kristallogr.* — 2001. — Vol. 216. — P. 154—164.
62. *Platonov A.N., Langer K., Matsyuk S.S.* Crystal field and covalency of octahedral chromium in natural $^{[8]}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)^{[6]}(\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.33})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnets from upper mantle rocks // *Phys. Chem. Minerals.* — 2008. — Vol. 35. — P. 331—337.
63. *Prener J.S., Williams F.E.* Self-activated and self-coactivation in zinc sulfide phosphors // *J. Chem. Phys.* — 1966. — Vol. 24. — N 2.
64. *Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H.* The crystal structure of the humite minerals. IV. Clinohumite and titanoclinohumite // *Amer. Mineral.* — 1973. — Vol. 58. — P. 43—49.
65. *Rossmann G.R.* Studies of OH in nominally anhydrous minerals // *Phys. Chem. Minerals.* — 1996. — Vol. 23. — P. 299—304.
66. *Rossmann G.R.* Optical Spectroscopy // *Spectroscopic methods in mineralogy and geology: Rev. Mineral.* — 1988. — Vol. 18. — P. 207—254.
67. *Sherman D.M.* Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. I. Application to $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer and electron delocalization in mixed valence iron oxides and silicates // *Phys. Chem. Minerals.* — 1987. — Vol. 14. — P. 355—363.
68. *Sherman D.M.* Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. II. Application to $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ charge transfer transition in oxides and silicates // *Phys. Chem. Minerals.* — 1987. — Vol. 14. — P. 364—367.
69. *Smith G.* Evidence for absorption by exchange coupled Fe^{2+} - Fe^{3+} pairs in the near infrared spectra of minerals // *Phys. Chem. Minerals.* — 1978. — Vol. 3. — P. 375—385.

70. Sutherland G.B.B.M., Blackwell E.D., Simeral W.G. The problem of the two types of diamond // Nature. — 1954. — Vol. 174. — P. 901—904.
71. Taran M.N., Langer K., Abs-Wurmbach I. et al. Local relaxation around $^{63}\text{Cr}^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $^{18}\text{Mg}_3^{63}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}^{3+}_x)_2^{14}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, from electronic absorption spectra // Phys. Chem. Minerals. — 2004. — Vol. 31. — P. 650—657.
72. Torrmmsdorff V., Evans B.W. Titanian hydroxyl-clinohumite: Formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy) // Contrib. Mineral. Petrol. — 1980. — Vol. 72. — P. 229—242.
73. Van Gool W. Fluorescent centers in ZnS // Phillips. Res. Rept. Suppl. — 1961. — N 3. — P. 1—119.
74. Wildner M., Andrut M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part II. Single-crystal X-ray structures // Amer. Mineral. — 2001. — Vol. 86. — P. 1231—1251.
75. Wildner M., Andrut M., Rudowicz C.Z. Optical absorption spectroscopy in geosciences. Pt. I. Basic concepts of crystal field theory // EMU Notes in Mineralogy. Spectroscopic Methods in Mineralogy. — Budapest: Eötvös Univ. Press, 2004. — Vol. 6. — P. 93—144.

Надійшла 15.07.2014

А.Н. Платонов, А.Н. Таращан, М.Н. Таран

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ
НАНОФАЗ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД.
1. СТРУКТУРНЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ (НЕСОВЕРШЕНСТВА)
В МИНЕРАЛАХ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Одним из перспективных направлений наноминералогических исследований, связанных с термической и радиационной историей образования и преобразования минеральных индивидуальных, является изучение начальных стадий химических и структурных твердофазовых превращений в макроиндивидах минералов, представленных твердыми растворами замещения (изоморфными смесями) с полной или, особенно, ограниченной смесимостью компонентов, т. е. самых начальных этапов распада и полиморфных превращений в твердых растворах. Эти этапы включают процессы катионного упорядочения, нуклеации «примесных» фаз, агрегации атомов и различных структурных дефектов (кластеринг) с последующим образованием промежуточных наноструктурных образований — предшественников (precursors) новых кристаллических фаз, в том числе наноразмерного уровня, и т.п. Данная статья представляет первую попытку систематики наноразмерных структурных дефектов в кристаллах природных минералов, которые, по мнению авторов, могут и должны рассматриваться в качестве первичных (элементарных) структурных единиц при формировании наноминеральных структур в процессах твердофазовых превращений в природных минералах. Объекты рассмотрения — собственные и примесные точечные дефекты, электронные и дырочные центры, различные типы агрегации структурных и примесных дефектов — атомные и атомно-вакансионные кластеры в минералах различных химических классов. Особо подчеркивается важная роль спектроскопических методов в диагностике и изучении этих образований. Понимание истоков и причин образования таких структур — «предшественников (precursors)», фиксирующих первые этапы процессов самоочистки реальных кристаллов от чужеродных примесей или самые начальные стадии предраспадных явлений в ограниченных или полных минеральных твердых растворах, представляется нам не менее актуальными задачами наноминералогических изысканий, чем поиски потенциальных наноматериалов в мире природных минералов.

Ключевые слова: природные минералы, структурные и примесные дефекты и их эволюция, электронно-дырочные центры, донорно-акцепторные и обменно-связанные пары, кластеры и другие наноразмерные агрегации.

О.М. Platonov, А.М. Tarashchan, М.М. Taran

THE CRYSTAL CHEMISTRY CRITERIA OF FORMATION AND EVOLUTION
OF NANOPHASES IN THE ROCK-FORMING MINERALS FROM MAGMATIC ROCKS.
1. THE STRUCTURAL AND IMPURITY DEFECTS (IMPERFECTIONS)
IN MINERALS AS PRECURSORS OF SOLID PHASE TRANSFORMATIONS

Introduction. One of the prospective direction of nanomineralogical investigations, related to thermal and radiation history of formation and transformation of mineralogical individuals, is the

study of the initial stages of chemical and structural solid phase transformations in mineral macro-individuals represented by substitutional solid solutions with complete or, especially, restricted miscibility of components, i.e. the very first stages of decays and polymorphic transformations in solid solutions. These stages include the processes of cationic ordering, nucleation of “impurity” phases, aggregation of atoms and various structural defects (clustering) with consequent beginnings of intermediate nano-structural formations, the precursors of new crystal phases including those of nano-dimension level etc. The paper is the first attempt of the systematization of nano-dimensional structural defects in crystals of natural minerals, which, in the authors’ opinion, can and should be regarded as primary (elementary) structural units in formation of nano-mineral structures in processes of solid phase transformations in natural minerals. The intrinsic and impurity point defects, electronic and hole centers, various types of aggregations of structural and impurity defects such as atomic and atomic-vacancy clusters in minerals of different chemical classes served as objects for the investigation. An important role of spectroscopic methods in diagnostics and investigations of such formations are especially emphasized. We consider the understanding of sources and causes of formation of such structures, the precursors, which indicate the first stages of self-purification of real crystals from alien impurity or the very initial stages of pre-decay phenomena on restricted or complete solid solutions as the urgent task of nano-mineralogical investigations, as well as searching of potential nano-materials in the world of natural minerals

Key words: natural minerals, structural and impurity defects and their evolution, electron hole centers, donor-acceptor and exchange-coupled pairs, clusters and other nano-dimensional aggregations.