

УДК 549.623 : 535.343

А.Н. Платонов, Г.Л. Кравченко

## ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ХЛОРИТОВ ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД ЗАПАДНОГО ПРИАЗОВЬЯ

С целью выяснения характера и степени влияния концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на параметры октаэдрических позиций кристаллической структуры хлоритов с помощью метода оптической спектроскопии изучены образцы железистых хлоритов ( $\text{Fe}^{2+} = 0,78\text{—}3,08$  а. ф. е.) из метасоматически измененных пород Западного Приазовья. Для всех спектров оптического поглощения изученных хлоритов характерна интенсивная широкая полоса переноса заряда (ППЗ)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  с максимумом в интервале  $14230\text{—}13700$   $\text{см}^{-1}$  и две полосы  $dd$ -переходов в ионах  $\text{Fe}^{2+}$ . Установлена высокая степень корреляции ( $r = -0,999$ ) между параметром кристаллического поля  $Dq$ , рассчитанного по значениям  $\nu$   $dd$ -полос ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , и содержанием последних в изученных образцах. В соответствии с уравнением  $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$ , это отражает увеличение межатомных расстояний  $R_{(M-O)}$  в октаэдрических позициях "тальковых" слоев по мере увеличения содержания в них ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Столь же высокая степень корреляции ( $r = -0,998$ ) установлена для зависимости  $\nu_{\text{ППЗ}}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) —  $\text{Fe}^{2+}$  (а. ф. е.), которая описывается уравнением:  $\nu_{\text{ППЗ}}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) =  $14287,51(\pm 14,81) - 186,28(\pm 6,93) \cdot \text{Fe}^{2+}$  (а. ф. е.). В соответствии с новыми представлениями об основных структурных факторах, контролирующих значение энергии  $\nu_{\text{ППЗ}}$ , сделан вывод о связи этой полосы в спектрах хлоритов с электронным взаимодействием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в соседних октаэдрических позициях "тальковых" слоев, имеющих общие O—O ребра. На основании четкой зависимости  $\nu_{\text{ППЗ}}$  —  $\text{Fe}^{2+}$  сделано заключение о распределении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  между октаэдрическими позициями "тальковых" ( $M1$ ,  $M2$ ) и "бруситовых" слоев ( $M3$ ) в одной для всех изученных железистых хлоритов строго определенной пропорции (вероятнее всего 1,5 : 1), что согласуется с данными структурных исследований.

**Введение.** Хлориты, представляющие многочисленную группу слоистых силикатов, принадлежат к сквозным минералам многих метаморфических и изверженных пород и ведущим компонентам в зонах гидротермального изменения ультрабазитов — так называемых зонах серпентинизации и хлоритизации, где нередко играют роль рудосопутствующих минералов. Результатам детального и всестороннего исследования особенностей их структуры, состава и свойств, в том числе в связи с проблемами петрогенеза в условиях низко- и среднетемпературных стадий регионального метаморфизма посвящен ряд фундаментальных обзоров [2, 4, 12, 13, 18, 23 и др.].

Определенный вклад в познание тонких кристаллохимических особенностей этой достаточно сложной в структурном отношении группы минералов внесли спектроскопические

методы, в том числе исследования ИК- и мёсбауэровских спектров хлоритов [13]. Однако такой эффективный метод изучения тонкой кристаллохимии ионов переходных металлов в структурах силикатов, как оптическая спектроскопия, был использован при изучении единичных, случайно выбранных образцов железосодержащих хлоритов [6, 17, 30, 31]. Исключение составляет работа [1], в которой предпринята попытка использовать оптико-спектроскопические данные для оценки характера распределения ионов железа ( $0,45\text{—}0,75$  а. ф. е.) по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев хлоритовой структуры. Больше в этом отношении "повезло" экзотическим сиреневым и лиловым хромсодержащим хлоритам (кеммереритам), детальное исследование которых с применением оптической спектроскопии и люминесценции позволило сделать вывод о вхождении ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрические позиции как "бруситовых",

© А.Н. Платонов, Г.Л. Кравченко, 2010

ISSN 0204-3548. *Минерал. журн.* 2010. 32, № 1

27

так и "тальковых" слоев (см. перечень ссылок на выполненные исследования в работе [9]). Данная статья посвящена результатам исследования железистых (9,56–34,1 вес. % FeO,  $f_{\text{общ}} = 19,1–63,1$ ) разновидностей хлоритов с помощью метода оптической спектроскопии для выяснения характера и степени влияния ионов железа на структурные и кристаллохимические характеристики хлорита.

**Изученные образцы и методы их исследования.** Образцы железистых хлоритов отобраны Г.Л. Кравченко в процессе полевых исследований метасоматически измененных ультрабазитов, амфиболитов и рудоносных метасоматитов Западного Приазовья и связанных с этими породами железо- и золоторудных месторождений и проявлений [3]. Хлориты здесь представлены мелко- и тонкочешуйчатыми агрегатами, цвет которых меняется от светло-зеленого до буровато-ярко-зеленого в зависимости от общего содержания железа в образцах.

Состав отобранных образцов хлоритов определялся классическим "мокрым" анализом в химической лаборатории Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины (аналитики Р.Л. Левина, Г.А. Скринник, А.А. Стрыгина, А.Я. Ротарь). Анализ обр. 21-93-б выполнен на микроанализаторе *JСХА-733* в Техническом центре НАН Украины (аналитик В.Б. Соболев). В табл. 1 приведены коэффициенты кристаллохимических формул проанализированных об-

разцов, рассчитанные по методу валентностей для суммарного заряда анионного каркаса, равного –28. Содержание химических элементов в тексте, таблицах и на рисунках указано в пересчете количества атомов на формульную единицу и обозначено "а. ф. е."

В соответствии с морфологическими особенностями хлоритовых агрегатов оптические спектры образцов сняты методом "на просвет" в стандартных петрографических шлифах для мелкозернистых образцов 399, 518, 583 в поляризации  $E \perp c$ , а также методом диффузного отражения от поверхности тонко- или мелкозернистых фракций всех изученных образцов хлоритов.

Оптические спектры поглощения в диапазоне 350–1500 нм ( $28570–6670 \text{ см}^{-1}$ ) записаны на однолучевом микроспектрофотометре, созданном на базе трехрешеточного монохроматора *SpectraPro-275* и поляризационного микроскопа МИН-8, оснащенного объективом и конденсатором *Ultrafluars 10X*. Спектральный шаг составлял 1, 2 и 3 нм в диапазонах 350–730, 730–1000 и 1000–1500 нм соответственно. Ширина оптической щели при этом не превышала 1 нм. Диаметр светового зонда составлял 20 или 50 мкм.

Для объективного разложения полученных спектров на элементарные полосы поглощения и для количественного определения их спектроскопических параметров (энергии, интенсивности и полуширины) применена программа *Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)*. Количество задаваемых полос определялось общей конфигурацией спектров и возможностями корректной кристаллохимической интерпретации полученных результатов.

В шлифе тонкозернистого обр. 21-93-б в поляризованном свете наблюдается тонкая пестрая мозаика, образованная зернами (чешуйками) ярко-оранжевого и зеленого цветов. Здесь, скорее всего, мы видим скопление разноориентированных чешуек минерала, меняющих при повороте столика микроскопа свою окраску с оранжевой на зеленую и наоборот. Диаметр светового зонда микроспектрофотометра превышает размер отдельных чешуек, поэтому оптические спектры поглощения удалось получить для двух участков этого агрегата, в которых преобладают зерна с оранжевой или зеленой окраской.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты изучения химического состава образцов хлоритов,

Таблица 1. Химический состав железистых хлоритов (а. ф. е.)

Table 1. Chemical composition (atoms per formula unit) of the ferroan chlorites studied

Элемент	Номер образца					
	399	87	582	518	259	21-93-б
Si	2,820	2,812	2,986	2,709	2,780	1,803
Ti	0,006	0,105	0,057	0,046	0,013	—
<sup>IV</sup> Al	1,200	1,188	1,014	1,291	1,220	0,005
<sup>VI</sup> Al	1,180	1,102	1,046	1,101	1,116	—
Fe <sup>3+</sup>	0,120	0,211	0,072	0,341	0,123	0,224
Fe <sup>2+</sup>	0,777	1,076	1,812	2,879	3,079	2,622
Mn	0,002	0,031	0,030	0,020	0,018	0,003
Mg	3,816	3,272	2,789	1,474	1,590	0,410
Ca	—	—	0,077	0,007	0,027	0,010
Na	—	0,028	0,019	0,020	0,022	—
Σ	9,931	9,871	9,902	9,888	9,992	5,077
$f_{\text{общ}}$	19,1	28,8	40,8	68,7	66,9	87,4

приведенные в табл. 1 в виде коэффициентов их кристаллохимических формул, за исключением обр. 21-93-б, полностью соответствуют генерализованной химической формуле триоктаэдрических хлоритов —  $(R^{2+}, R^{3+})_6(\text{Si}_{4-x} \times \text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  [13], где двухвалентные катионы представлены Mg и  $\text{Fe}^{2+}$ , а трехвалентные — Al и  $\text{Fe}^{3+}$ . Значение отношения  $\text{Mg}/\text{Fe}^{2+}$  меняется от 4,9 в обр. 399 до 0,51–0,52 в обр. 259 и 518. Содержание окисного железа колеблется в пределах 0,120–0,340 а. ф. е., а октаэдрического алюминия — в пределах 0,11–0,18 а. ф. е. Содержание алюминия в тетраэдрических позициях структуры всех пяти изученных образцов хлоритов примерно одинаково — от 1,1 до 1,3 а. ф. е. Не вдаваясь в детали во многом противоречивой номенклатуры хлоритов отметим, что изученные нами образцы представлены промежуточными членами изоморфного ряда клинохлор  $(\text{Mg}_5\text{Al}) \times (\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  — шамозит  $(\text{Fe}^{2+}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \times \text{O}_{10}(\text{OH})_8$  [13].

Расчет кристаллохимической формулы обр. 21-93-б, исходя из 28 отрицательных зарядов анионной части структуры тетраэдрических хлоритов, приводит к неприемлемым результатам: большой дефицит кремния (0,40 а. ф. е.), избыток  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 а. ф. е.) и, наконец, почти полное отсутствие алюминия. В то же время при расчете химического анализа этого образца на число анионных зарядов —14, типичное для слоистых силикатов группы серпентина, его кристаллохимическая формула имеет вид  $(\text{Fe}^{2+}_{2,62}\text{Mg}_{0,41})[(\text{Si}_{1,8}\text{Fe}^{3+}_{0,22})\text{O}_5](\text{OH})_4$  и практически идеально соответствует формуле железистого серпентина — кронштедтита  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ . Последний в тесной ассоциации с хлоритом (вплоть до образования смешанослойных минералов) формируется в рудах и околорудных метасоматитах месторождений золота и в результате метаморфизма переходит в железистый хлорит [4]. Как будет показано ниже, результаты оптико-спектроскопического изучения обр. 21-93-б свидетельствуют в пользу отнесения его к кронштедтиту или, по крайней мере, к смешанослойному образованию хлорит-кронштедтит.

Типичные спектры оптического поглощения изученных хлоритов в поляризации  $E \perp c$ , приведенные на рис. 1, весьма характерны для слоистых магнезиально-железистых силикатов (например, слюд ряда флогопит — аннит) и представлены интенсивной полосой переноса

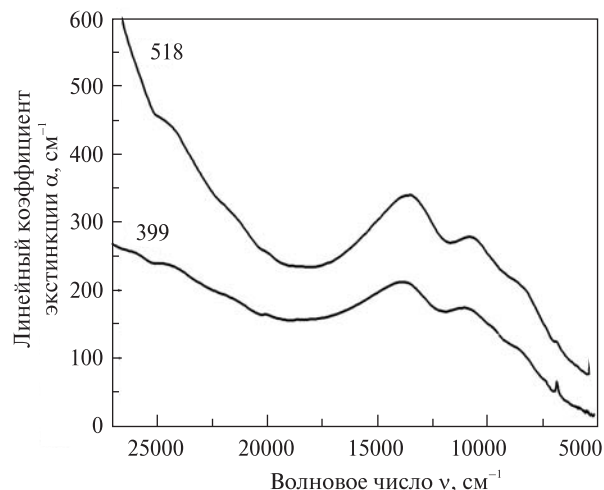


Рис. 1. Типичные спектры оптического поглощения изученных хлоритов в поляризации  $E \perp c$

Fig. 1. Typical optical absorption spectra of chlorites studied in the  $E \perp c$  polarization

са заряда (ППЗ)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  с максимумом в интервале 14230–13700  $\text{cm}^{-1}$  и двумя полосами в области 11100–10850 и 9100–8750  $\text{cm}^{-1}$ , связанными с ян-теллеровскими компонентами спин-разрешенного перехода  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в октаэдрически координированных ионах  $\text{Fe}^{2+}$  [1, 17, 30, 31]. Эти полосы наложены на длинноволновую край интенсивной полосы переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ , которая усложнена также узкими полосами 20200, 21600, 24700  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленными спин-запрещенными  $dd$ -переходами в ионах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , занимающих октаэдрические позиции. Аналогичную конфигурацию имеют неполяризованные оптические спектры, полученные методом диффузного отражения, причем максимумы полос поглощения в них практически совпадают с таковыми в спектрах при  $E \perp c$ .

Для поляризованных спектров обр. 399, 518 и 518 с помощью программы *Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)* выполнено разложение на элементарные полосы (гауссианы). Пример разложения спектра обр. хлорита 518 показан на рис. 2. Полученные в результате этой операции значения параметров полос поглощения в области 18000–6000  $\text{cm}^{-1}$  приведены в табл. 2.

Заметим, что наблюдается некоторая разница (от 20 до 200  $\text{cm}^{-1}$ ) между значениями максимумов ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , рассчитанными графическим способом из спектров поглощения и полученными в результате разложения последних, которая уменьшается с увеличением содержания  $\text{Fe}^{2+}$ . Такое несоответствие

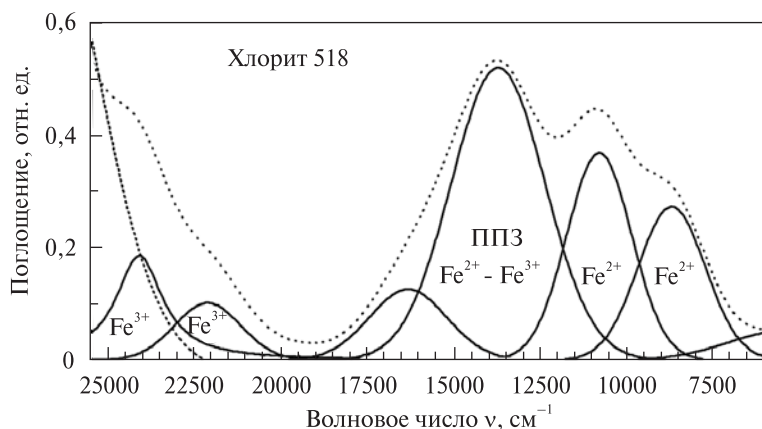


Рис. 2. Пример разложения оптического спектра поглощения хлорита в поляризации  $E \perp c$   
 Fig. 2. An example of resolved optical absorption spectrum of chlorite in the  $E \perp c$  polarization

обусловлено наличием в фитированных спектрах дополнительной широкой полосы ( $\Delta\nu_{1/2} = 2300\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ ) с максимумом в интервале  $16350\text{—}16760\text{ см}^{-1}$ , которая отмечалась ранее в оптических спектрах хлорита [30] и биотита [15, 30]. В спектрах последних доминирующая длинноволновая компонента ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  ( $13650\text{—}14100\text{ см}^{-1}$ ) была приписана переходу с переносом заряда  $\text{Fe}^{2+}(M1) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(M2)$ , а коротковолновая ( $16300\text{—}16400\text{ см}^{-1}$ ), существенно подчиненная по интенсивности, — переходу  $\text{Fe}^{2+}(M2) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(M2)$ . В то же время в упомянутых работах высказываются определенные сомнения относительно реальной природы этой полосы, которая также может быть связана как с оптическими эффектами в процессе получения спектров, так и с несовершенством программ для разложения оптических спектров (неопределенностью математических моделей полос поглощения). В этой связи, а также с учетом необходимости сопоставления оптических спектров всех изученных образцов хлоритов, для дальнейшего анализа зависимостей спектральной позиции или энергии ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) от различных кристаллохимических факторов были использованы значения максимумов этих полос в спектрах, полу-

ченных методом диффузного отражения. Как отмечалось выше, значения максимумов полос переноса заряда в них практически полностью совпадают с таковыми в спектрах при  $E \perp c$ .

С другой стороны, наиболее реальные значения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  могут быть получены только в результате разложения поляризованных спектров: в исходных спектрах эти полосы наложены на длинноволновой край интенсивной ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , что значительно усложняет оценку их спектроскопических параметров.

Оптические спектры обр. 21-93-б, полученные для "преимущественно оранжевого" и "преимущественно зеленого" участков вышеупомянутого микрозернистого мозаичного агрегата (рис. 3) существенно различаются по конфигурации. Для первого характерно интенсивное поглощение в области  $>18000\text{ см}^{-1}$ , определяющее ярко-оранжевую окраску соответствующего участка агрегата, для второго — появление, наряду с интенсивным коротковолновым поглощением, широкой полосы поглощения с максимумом  $13700\text{ см}^{-1}$ , служащей основной причиной зеленого окрашивания. На длинноволновом крыле интенсивного поглощения в спектре оранжевых зерен четко

Таблица 2. Спектроскопические параметры (энергия  $\nu$  и полуширина  $\Delta\nu_{1/2}$ ) полос поглощения в разложенных оптических спектрах хлоритов в поляризации  $E \perp c$

Table 2. Spectroscopic parameters (energy  $\nu$  and width  $\Delta\nu_{1/2}$ ) of the absorption bands in optical spectra of chlorites in  $E \perp c$ -polarization

Номер образца	$\text{Fe}^{2+}$ , а. ф. е.	Спектроскопические параметры, $\text{см}^{-1}$		
		ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Полосы перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в $\text{Fe}^{2+}$	
			$\nu; \Delta\nu_{1/2}$	$\nu_1; \Delta\nu_{1/2}$
399	0,78	13905; 3340	11040; 2080	9100; 2350
582	1,81	13840; 3160	10930; 2070	8940; 2020
518	2,87	13750; 3180	10840; 2200	8750; 2290

фиксируются узкие полосы 18800 и 20260  $\text{см}^{-1}$ , по спектральной позиции и конфигурации весьма характерные для оптических спектров слюд, содержащих трехвалентное железо в тетраэдрической координации, — тетриферифлогопита и тетраферрибиотита [5, 11]. Мы связываем интенсивное коротковолновое поглощение в спектрах обр. 21-93-б с полосой переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$ , а полосы поглощения 18800 и 20260  $\text{см}^{-1}$  в спектре оранжевых зерен — с оптическими переходами  $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_1(^4G)$  в тетраэдрически координированных ионах  $\text{Fe}^{3+}$ . Оптический спектр "преимущественно зеленого" участка, характеризующийся присутствием типичной ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  и одновременно высокой интенсивностью ППЗ  $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$ , представляет чешуйки минерала, имеющие, очевидно, промежуточную между  $E\parallel c$  и  $E\perp c$  оптическую ориентировку, но более близкую к  $E\perp c$ . Соответственно, оптическая ориентировка оранжевых зерен в шлифе, судя по оптическому спектру "преимущественно оранжевого" участка, близка к  $E\parallel c$ . Таким образом, специфика оптического спектра обр. 21-93-б свидетельствует о присутствии в его составе достаточного, судя по интенсивности ППЗ  $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$  и полос  $dd$ -переходов, количества окисного железа в тетраэдрической координации, что вполне соответствует предложенной выше его кристаллохимической формуле.

На основе приведенных выше данных о составе и оптико-спектральных характеристиках изученных образцов железистых хлоритов рассмотрим влияние концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на геометрические и энергетические параметры вмещающих октаэдрических позиций, а также характер распределения  $\text{Fe}^{2+}$  между "тальковым" и "бруситовым" слоями структуры хлоритов, основные особенности которой кратко рассмотрены ниже.

Кристаллическая структура триоктаэдрических хлоритов, к которым относятся изученные в данной работе образцы, в отношении 2 : 1 содержит слои (пакеты из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки) идеализированного состава  $(R^{2+}, R^{3+})_3 \times (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , обычно называемые "тальковыми", отрицательный заряд которых скомпенсирован положительно заряженными межслоевыми октаэдрическими слоями (так называемыми бруситовыми) состава  $(R^{2+}, R^{3+})_3(\text{OH})_6$ . Октаэдры "талькового" слоя состава  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$  представлены транс ( $M1$ )- и

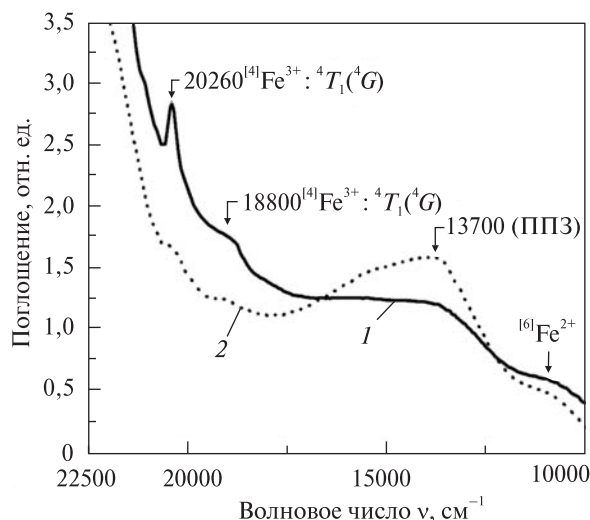


Рис. 3. Оптические спектры поглощения тонкошелушчатого агрегата "кроншtedтита": 1 — участки, имеющие ярко-оранжевую окраску, 2 — участки агрегата зеленого цвета. Пояснение см. в тексте

Fig. 3. Optical absorption spectra of thin-flaky aggregate of "cronstedtite": 1 — parts of the aggregate of orange colour in polarized light, 2 — parts of green colour

цис ( $M2$ )-позициями в отношении 1 : 2. Они аналогичны октаэдрическим позициям триоктаэдрических Mg, Fe слюд. Избыточный заряд атомов  $R^{3+}$  (Al,  $\text{Fe}^{3+}$ ) в октаэдрах "талькового" слоя компенсируется частичным замещением  $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических позициях пакета. "Бруситовый" слой содержит  $M3$  и  $M4$  октаэдры состава  $M(\text{OH})_6$  в отношении 2 : 1.

Анализ зависимостей спектроскопических характеристик (значений энергии  $\nu$  ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  и полос  $dd$ -переходов) ионов  $\text{Fe}^{2+}$  — одного из основных компонентов состава железистых хлоритов — от геометрических параметров вмещающих эти ионы октаэдрических позиций хлоритовой структуры основывается на выводах теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей. Отметим некоторые частные моменты, важные для понимания кристаллохимической информативности спектроскопических характеристик минералов.

1. Параметр кристаллического поля  $Dq$ , называемый также силой кристаллического поля, отражает размер октаэдрических позиций, занятых  $3d^N$ -ионами, в соответствии с каноническим соотношением  $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$ , где  $R$  — межатомное расстояние  $3d^N\text{—O}$  [16]. Величина  $Dq$  для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  рассчитывается как среднее из значений  $\nu_1$  и  $\nu_2$  ян-теллеровских компонент  $dd$ -перехода  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ :  $Dq\text{Fe}^{2+} = (\nu_1 + \nu_2)/20$  (табл. 2).

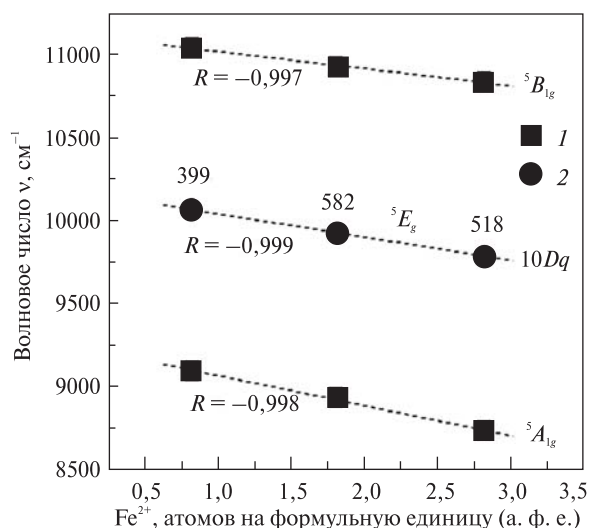


Рис. 4. Зависимость энергии полос поглощения  $\nu_1$  (переход  $\rightarrow {}^5B_{1g}$ ) и  $\nu_2$  (переход  $\rightarrow {}^5A_{1g}$ ) ионов  $Fe^{2+}$  (1) и параметра кристаллического поля  $10Dq_{Fe^{2+}}$  (2) от содержания  $Fe^{2+}$  в изученных хлоритах

Fig. 4. Dependence of the energy of  $Fe^{2+}$  absorption bands  $\nu_1$  (transition  $\rightarrow {}^5B_{1g}$ ) and  $\nu_2$  (transition  $\rightarrow {}^5A_{1g}$ ) (1) and the crystal field parameter  $10Dq_{Fe^{2+}}$  (2) on  $Fe^{2+}$  contents in chlorites studied

2. Интеркомбинационные электронные переходы на общую орбиталь соседних разнозарядных ионов железа, обуславливающие возникновение полос переноса заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  [16, 29], в значительной мере зависят от природы общих для взаимодействующих ионов лигандов, которые составляют общее ребро структурных позиций, содержащих эти ионы. Эффективные заряды таких общих лигандов, определяемые степенью ковалентности связи центральный ион — лиганды, контролируют степень взаимодействия (перекрывания) ор-

биталей ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . В так называемом нефелоксетическом ряду лигандов, ранжированных по способности к образованию ковалентных связей [16], наиболее типичные для силикатов лиганды  $O^{2-}$  и  $OH^-$  существенно различаются по этому качеству. Это служит основным аргументом для вывода о том, что эффективное взаимодействие с переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  осуществляется только посредством общих кислородных лигандов. Добавим, что для изоструктурных серий минералов в качестве мерил энергетического барьера, создаваемого эффективными зарядами кислородов общего ребра O—O, можно использовать длину этого ребра. Последнее было подтверждено установлением четких корреляционных зависимостей  $\nu_{ППЗ} Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} - d_{O-O}$  для изоструктурных серий амфиболов [10] и слюд [8].

Рис. 4 иллюстрирует зависимость спектральной позиции полос  $\nu_1$  (переход  $\rightarrow {}^5B_{1g}$ ) и  $\nu_2$  (переход  $\rightarrow {}^5A_{1g}$ ) ионов  $Fe^{2+}$  и величины  $10Dq$  во вмещающих их октаэдрических позициях от содержания закисного железа в изученных образцах хлоритов (табл. 2). Как видим, с ростом концентрации ионов  $Fe^{2+}$  величина  $Dq$  закономерно уменьшается от  $1007 \text{ см}^{-1}$  (обр. 399,  $Fe^{2+} = 0,78$  а. ф. е.) до  $799 \text{ см}^{-1}$  (обр. 518,  $Fe^{2+} = 2,87$  а. ф. е.), что, в соответствии с приведенным выше соотношением  $Dq = 1/R^5$ , отражает увеличение межатомных расстояний  $M-(O, OH)$ , т. е. увеличение размера  $Fe^{2+}$ -содержащих октаэдрических позиций. Для сравнения укажем, что величина  $Dq$  в хлоритах, содержащих  $\sim 0,50$  а. ф. е. закисного железа, составляет, по данным разных авторов, от  $1037 [1]$  до  $1045 \text{ см}^{-1} [17]$ . Значения  $Dq_{Fe^{2+}} 1040 \text{ см}^{-1}$

Таблица 3. Распределение разнозарядных ионов железа (а. ф. е.)

по "талковому" (Т) и "бруситовому" (Б) слоям в структурах хлоритов по данным структурных расшифровок

Table 3. The distribution of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions (a. p. f. u.) in octahedral sites of "talc layers" (Т) and "brucite layers" (Б) in the chlorite structures (on the refinement data)

Fe <sub>общ</sub> , а. ф. е.	Fe <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>		Fe <sup>2+</sup> <sub>Т</sub> /Fe <sup>2+</sup> <sub>Б</sub>	Источник
	Т	Б	Т	Б		
0,09	—	0,09	—	0,06	—	[24]
0,22	0,11	0,008	—	0,102	—	[32]
0,30	0,30	—	—	—	—	[20]
0,32	—	0,09	0,06	0,17	—	[34]
0,46	0,28	—	—	0,18	—	[21]
1,69	0,91	0,64	0,14	—	1,42	[26]
2,48	1,47	1,01	—	—	1,45	[33]
3,4	2,00	1,40	—	—	1,43	[27]

для клинохлора и  $1017 \text{ см}^{-1}$  для шамозита приведены в работе [6]. Увеличение размеров  $\text{Fe}^{2+}$ -содержащих октаэдров согласуется с большими размерами октаэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r_i = 0,78 \text{ \AA}$ ) по сравнению с ионами  $\text{Mg}$  ( $r_i = 0,72 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Al}$  ( $r_i = 0,535 \text{ \AA}$ ) [28]. Добавим, что данные структурных исследований магнезиально-железистых слюд (см., например, работы [14, 19]), октаэдрические слои которых представлены аналогичными "хлоритовым" позициями  $M1$  и  $M2$ , полностью подтверждают факт увеличения размеров этих позиций с ростом значения отношения  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}, \text{Al})$ .

Как отмечено выше, в кристаллической структуре триоктаэдрических хлоритов имеются четыре неэквивалентные октаэдрические позиции, занятые в разных соотношениях катионами  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$ . В соответствии с результатами структурных расшифровок считается общепринятым, что наименьшая по размерам centrosymmetric позиция  $M4$  полностью занята трехвалентными катионами — преимущественно  $\text{Al}$ , частично  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ , а  $\text{Mg}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  распределяются по остальным трем позициям —  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  [13]. Имеющиеся в литературе данные рентгеноструктурного исследования хлоритов по упорядочению ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев приведены в табл. 3.

Таким образом, интересующие нас ионы  $\text{Fe}^{2+}$  установлены в разных пропорциях во всех трех упомянутых позициях хлоритовой структуры, причем в относительно низкожелезистых образцах (до 0,30 а. ф. е.)  $\text{Fe}^{3+}$  располагается преимущественно в позициях  $M1$  и  $M2$  "талькового" слоя, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  — в "бруситовом" (позициях  $M4$ ). Для высокожелезистых членов ряда клинохлор — шамозит, судя по приведенным в табл. 3 данным, распределение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев подчиняется практически постоянному соотношению  $\sim 1,5 : 1$ , что соответствует соотношению числа "крупных" октаэдрических позиций  $(M1 + 2M2)/2M3$  на элементарную ячейку и отражает примерно равное содержание  $\text{Fe}^{2+}$  во всех этих позициях. На фоне практически статистического распределения  $\text{Fe}^{2+}$  по октаэдрическим позициям "талькового" пакета некоторые исследователи отмечают слабое упорядочение  $\text{Fe}^{2+}$  в  $M2$  [26, 32, 33].

На рис. 5 показана зависимость среднего межатомного расстояния  $M-(\text{O}, \text{OH})$  в октаэдрических позициях  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  от содержа-

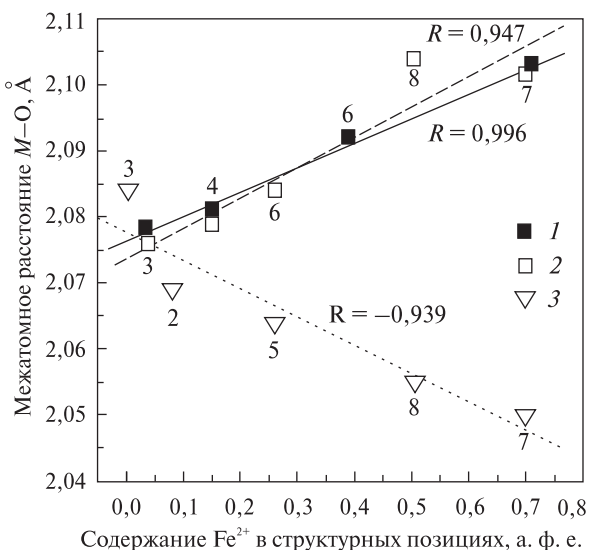


Рис. 5. Зависимость межатомного расстояния  $M-O$  в структурных позициях  $M1$  (1),  $M2$  (2) и  $M3$  (3) от содержания  $\text{Fe}^{2+}$  по данным структурных расшифровок: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

Fig. 5. Dependence of interatomic distances  $M-O$  in structural sites  $M1$  (1),  $M2$  (2) and  $M3$  (3) on  $\text{Fe}^{2+}$  contents in chlorites by literature data: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

ния в них ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , построенная по данным структурных расшифровок образцов триоктаэдрических хлоритов с разным содержанием железа (ссылки на соответствующие работы даны на рис. 5). Как видим, повышение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к заметному увеличению размеров  $M1$  и  $M2$  позиций и, как ни удивительно, к уменьшению межатомных расстояний в позиции  $M3$  "бруситового" слоя\*. Не комментируя этот несколько неожиданный факт, предположим тем не менее, что фиксируемое нами по изменению параметра кристаллического поля  $Dq$  увеличение межатомных расстояний  $M-(\text{O}, \text{OH})$  с увеличением содержания железа в изученных хлоритах имеет место только в октаэдрических позициях "талькового" слоя. Соответственно, наблюдаемые в оптических спектрах хлоритов полосы поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  связаны с присутствием этих ионов в позициях  $M1$  и/или  $M2$ , размеры которых весьма близки ( $\Delta R = \pm 0,001-0,002 \text{ \AA}$ ) [21, 24, 32] или даже равны [27, 34]. Значение ширины ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) полос поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$

\* Только в работе [26] отмечается аномально высокое значение среднего расстояния  $M-OH$  ( $2,117 \text{ \AA}$ ) в позиции  $M3$ , содержащей 0,32 а. ф. е.  $\text{Fe}^{2+}$  и 0,64 а. ф. е.  $\text{Mg}$ .

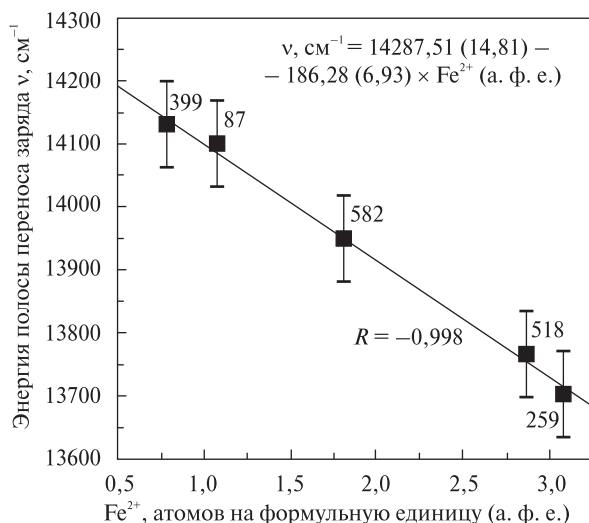


Рис. 6. Зависимость энергии полосы переноса заряда (ППЗ)  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  в оптических спектрах изученных хлоритов от содержания  $Fe^{2+}$  в образцах

Fig. 6. Dependence of energy of the charge transfer band (CTB)  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  in optical absorption spectra of studied chlorites on  $Fe^{2+}$  contents in samples

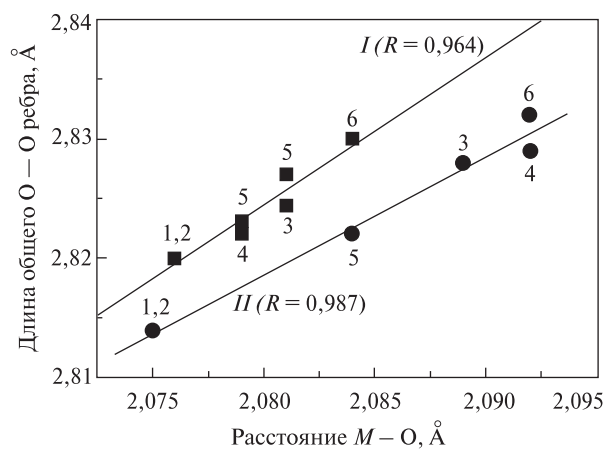


Рис. 7. Зависимость длины общего ребра О—О от величины межатомных расстояний М—О в октаэдрических позициях М2 (тренд I) и М1 (тренд II) "тальковых" слоев структуры хлорита по данным структурных расщифровок: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27]

Fig. 7. Dependence of the length of common O—O edge on the interatomic distances M—O value in octahedral sites M1 (trend I) and M2 (trend II) of "talc layers" in the structure of chlorite by structural data: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27]

ионов  $Fe^{2+}$  в спектрах изученных хлоритов (табл. 2), соответствуя в целом величине этого параметра для типичных *dd*-переходов [16], также свидетельствует в пользу связи этих полос с близкими или равными по размеру ок-

таэдрическими позициями ионов  $Fe^{2+}$ . Такой вывод отнюдь не исключает присутствие ионов  $Fe^{2+}$  в МЗ-позициях "бруситового" слоя структуры изученных образцов: отсутствие или весьма слабая интенсивность полос поглощения  $Fe^{2+}$ , находящихся в этих позициях, могут быть обусловлены, по мнению В.М. Хоменко, изучавшего свойства полос поглощения  $Fe^{2+}$  (M1) и  $Fe^{2+}$ (M2) в оптических спектрах магнезиально-железистых слюд [7, 22], особенностями локальной симметрии МЗ-октаэдра и типом координирующих лигандов.

Как следует из выводов работы [8], определенная информация о характере распределения ионов  $Fe^{2+}$  в структуре хлоритов может быть получена в результате анализа зависимостей параметров (энергии и ширины) полос переноса заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  в оптических спектрах образцов от содержания в них закисного железа. Такая зависимость, иллюстрирующая высокую степень корреляции (коэффициент  $R = -0,998$ ) значения энергии  $\nu_{ППЗ}$  ( $cm^{-1}$ ) с общим количеством ионов в кристаллохимической формуле (а. ф. е.) изученных нами хлоритов, приведена на рис. 6 и описывается следующим уравнением:

$$\nu_{ППЗ} (cm^{-1}) = 14287,51(\pm 14,81) - 186,28(\pm 6,93) \cdot Fe^{2+} (а. ф. е.).$$

Выше было отмечено, что электронное взаимодействие разнозарядных ионов железа с переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  осуществляется с участием атомов кислорода общего для координационных полиэдров (в данном случае — октаэдров) взаимодействующих ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ребра О—О. Это обстоятельство позволяет заключить, что наблюдаемые в оптических спектрах изученных хлоритов ППЗ  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  вызваны электронным взаимодействием разнозарядных ионов железа, находящихся только в октаэдрических позициях "тальковых" слоев:  $Fe^{2+}(M1) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$  и/или  $Fe^{2+}(M2) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$ . Дополнительным и в то же время существенным аргументом в пользу такого вывода служат значения ширины наблюдаемых ППЗ ( $3160-3340 cm^{-1}$ ), типичные для "элементарных" (описываемых одной гауссианой) ППЗ  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  в оптических спектрах магнезиально-железистых слюд ряда флогопит — аннит [1, 7, 16, 17, 30].

Полосы аналогичной природы, связанные с ионами железа в октаэдрах "бруситовых" слоев —  $Fe^{2+}(M3) \rightarrow Fe^{3+}(M4)$  или  $Fe^{2+}(M3) \rightarrow$



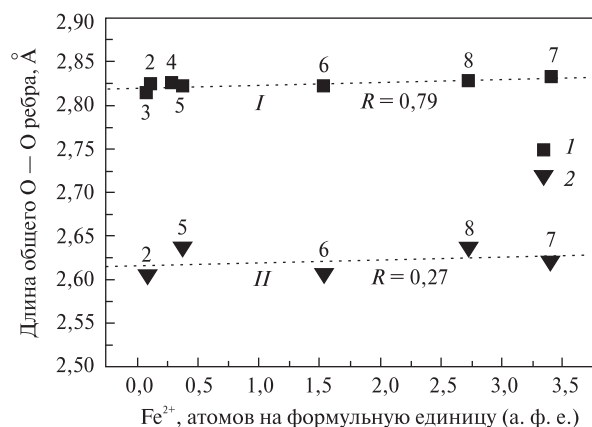


Рис. 8. Зависимость длины общего ребра О—О в парах  $\text{Fe}^{2+}(M1)\text{—Fe}^{3+}(M2)$ ,  $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{—Fe}^{3+}(M2)$  (1) и  $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M4)$  (2) от содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в соответствующих позициях по данным структурных расшифровок: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

Fig. 8. Dependence of the length of common O—O edge in pairs  $\text{Fe}^{2+}(M1)\text{—Fe}^{3+}(M2)$ ,  $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{—Fe}^{3+}(M2)$  (1) and  $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M4)$  (2) on  $\text{Fe}^{2+}$  contents in respective sites by structural data: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

→  $\text{Fe}^{3+}(M3)$ , в измеренных нами диапазонах оптического спектра не установлены, что можно объяснить спецификой лигандного состава общих ребер, представленных в октаэдрах этих слоев только ионами  $\text{OH}^-$ .

Как было отмечено выше, значение энергии ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в оптических спектрах четко коррелирует с длиной лигандного ребра, общего для координационных октаэдров взаимодействующих разнозарядных ионов железа. Понятно, что длина этого ребра определяется размером "спаренных" октаэдрических позиций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , что в случае хлоритов подтверждается данными структурных расшифровок (рис. 7). С другой стороны, рост содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в хлоритах ведет к увеличению размеров содержащих эти ионы структурных позиций, по крайней мере позиций  $M1$  и  $M2$  (рис. 5), и, естественно, к увеличению размеров общих для этих позиций ребер О—О, что отражено в приведенной на рис. 8 положительной корреляции этих параметров (тренд I,  $R = 0,79$ ). В то же время эта же зависимость для октаэдрических позиций "бруситовых" слоев (рис. 8, тренд II,  $R = 0,27$ ) практически отсутствует, что лишним раз подтверждает справедливость отнесения наблюдаемых в спектрах изученных хлоритов ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  к электронным переходам с переносом заряда в кластерах  $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{10}]^{15-}$  "тальковых" слоев.

Весьма соблазнительно, конечно, связать слабые широкие полосы в области  $16350\text{—}16750\text{ см}^{-1}$  в спектрах хлоритов (рис. 2) с процессом переноса заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в "бруситовых" слоях, учитывая в целом меньший размер и, соответственно, более короткие общие ребра октаэдрических позиций этого фрагмента структуры хлоритов. Возникновение таких полос теоретически возможно в случае частичного вхождения высокозарядных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $M3$ -позиции (образование пар  $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M3)$ ) с одновременной зарядовой компенсацией — заменой  $\text{OH}^-$ -лигандов общего ребра ионами кислорода. Такая ситуация если и имеет место, то весьма ограниченно и не отражает реальной картины распределения разнозарядных ионов железа в октаэдрических позициях "бруситовых" слоев.

Вернемся к обсуждению приведенной выше зависимости значения энергии ППЗ  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в оптических спектрах изученных хлоритов от общего содержания двухвалентного железа в образцах. С учетом изложенных выше соображений следует рассмотреть два варианта интерпретации этой зависимости, а именно: 1) все двухвалентное железо располагается в октаэдрических позициях "тальковых" слоев изученных нами хлоритов и 2) ионы  $\text{Fe}^{2+}$  распределены по октаэдрическим позициям "тальковых" ( $M1$  и  $M2$ ) и "бруситовых" ( $M3$ ) слоев в строго определенной для всех изученных образцов пропорции. Первое предположение находится в явном противоречии с данными структурных расшифровок железистых хлоритов (табл. 3) и не может быть принято. Второе вполне согласуется с данными по распределению ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по структурно неэквивалентным позициям высокожелезистых хлоритов [26, 27, 33], согласно которым распределение  $\text{Fe}^{2+}_{\text{тальк}} : \text{Fe}^{2+}_{\text{брусит}}$  соответствует практически постоянному отношению 1,5 : 1. Выше отмечено, что эти цифры отражают число "крупных" октаэдрических позиций ( $M1 + 2M2$ ) :  $2M3$  в элементарной ячейке структуры хлоритов и свидетельствуют о примерно равном содержании  $\text{Fe}^{2+}$  во всех этих позициях. Весьма вероятно, что подобное распределение ионов двухвалентного железа имеет место в рассмотренных в данной работе железистых хлоритах.

Авторы искренне признательны М.Н. Тарану за помощь в измерении оптических спектров поглощения хлоритов.

1. *Бахтин А.И.* Пороодообразующие силикаты : оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 191 с.
2. *Кепежинская К.Б.* Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. — М. : Наука, 1965. — 135 с.
3. *Кравченко Г.Л.* Пороодообразующие минералы Сорokinской тектонической зоны (Приазовье). 4. Слоистые силикаты // *Мінерал. журн.* — 2004. — **26**, № 4. — С. 34—44.
4. *Минералы* : Справ. Т. IV, вып. 1. — М. : Наука, 1992.
5. *Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.* Слюды с железом в четверной координации // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.* — 1978. — Вып. 2. — С. 165—180.
6. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
7. *Платонов А.Н., Таращан А.Н., Хоменко В.М. и др.* Спектроскопия породообразующих слоистых силикатов : Отчет ИГМР НАН Украины. — Киев, 2005. — 302 с.
8. *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.
9. *Таращан А.М., Платонов О.М., Хоменко В.М., Чайя М.* Про структурні позиції іонів  $Cr^{3+}$  у хлоритах // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* — 2006. — Вип. 3. — С. 173—177.
10. *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. — **8**, № 6. — С. 3—11.
11. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И.* Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1991. — № 12. — С. 94—105.
12. *Albee A.L.* Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series // *Amer. Miner.* — 1962. — **47**. — P. 851—870.
13. *Bailey S.W.* Chlorites : structures and crystal chemistry // *Rev. Miner.* — 1988. — **19**. — P. 347—403.
14. *Bohlen S.R., Peacor D.R., Essene E.J.* Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry // *Amer. Miner.* — 1980. — **65**. — P. 55—62.
15. *Burns R.G.* Intervalence transitions in mixed-valence minerals of iron and titanium // *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* — 1981. — **9**. — P. 345—383.
16. *Burns R.G.* Mineralogical application of crystal field theory. — Cambridge : Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
17. *Faye G.H.* The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates // *Can. Miner.* — 1968. — **9**, No 3. — P. 403—425.
18. *Foster M.D.* Interpretation of the composition and a classification of the chlorites // *U.S. Geol. Surv. Profess. Pap.* — 1962. — **414-A**. — P. 1—33.
19. *Hazen R.M., Burnham C.W.* The crystal structures of one-layer of phlogopite and annite // *Amer. Miner.* — 1973. — **58**. — P. 889—900.
20. *Joswig W., Fuess H., Rothbauer R. et al.* A neutron diffraction study of one-layer triclinic chlorite (penninite) // *Ibid.* — 1980. — **65**. — P. 349—352.
21. *Joswig W., Fuess H.* Refinement of a one-layer triclinic chlorite // *Clays and Clay Miner.* — 1990. — **38**. — P. 216—218.
22. *Khomenko V.M.* Optical absorption spectra of rock-forming biotites and phlogopites // *Abstr. IMA 16th General Meet.* — Pisa, Italy, 1994. — P. 202.
23. *Laird J.* Chlorites : Metamorphic petrology // *Rev. Miner.* — 1988. — **19**. — P. 405—453.
24. *Nelson D.O., Guggenheim S.* Inferred limitation to the oxidation of Fe in chlorite : A high-temperature single-crystal X-ray study // *Amer. Miner.* — 1993. — **78**. — P. 1197—1207.
25. *Phillips T.L., Loveless J.K., Bailey S.W.*  $Cr^{3+}$ -coordination in chlorites : a structural study of chromian chlorites // *Ibid.* — 1980. — **65**. — P. 112—122.
26. *Rule A.C., Bailey S.W.* Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinochlore // *Clays and Clay Miner.* — 1987. — **35**. — P. 129—138.
27. *Schiroso H., Bailey S.W.* Chlorite polytypism : III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite // *Amer. Miner.* — 1965. — **50**. — P. 868—885.
28. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* — 1976. — **32**. — P. 751—767.
29. *Sherman D.M.* Molecular orbital (SCF-X $\alpha$ -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. I. Application to  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  charge transfer and electron delocalization in mixed valence iron oxides and silicates // *Phys. and Chem. Miner.* — 1987. — **14**. — P. 355—363.
30. *Smith G.* Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transitions in various minerals // *Can. Miner.* — 1977. — **15**. — P. 500—507.
31. *Smith G., Strens R.G.J.* Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals // *The Physics of Mineral and Rocks.* — New York : Wiley, 1976. — P. 583—612.
32. *Smith J.R., Dyar M.D., May H.M. et al.* Crystal structure and Mössbauer spectroscopy of an ordered triclinic clinochlore // *Clays and Clay Miner.* — 1997. — **45**. — P. 544—550.

33. Walker J., Bish D.L. Application of rietveld refinement techniques to a disorder Pb Mg-chamosite // *Ibid.* — 1992. — 40. — P. 319—322.
34. Zheng H., Bailey S.W. Structures and intergrown triclinic and monoclinic Pb chlorites from Kenya // *Ibid.* — 1989. — 37. — P. 308—316.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 22.10.2009

**РЕЗЮМЕ.** З метою дослідження характеру та ступеня впливу іонів  $\text{Fe}^{2+}$  на параметри октаедричних позицій кристалічної структури хлоритів із застосуванням методу оптичної спектроскопії вивчені зразки залізистих хлоритів ( $\text{Fe}^{2+} = 0,78\text{—}3,08$  а. ф. о.) з метасоматично змінених порід Західного Приазов'я. Спектрам поглинання всіх вивчених зразків властиві інтенсивна широка смуга переносу заряду (СПЗ)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  з максимумом в інтервалі  $14230\text{—}13700$   $\text{cm}^{-1}$  та дві смуги  $dd$ -переходів у іонах  $\text{Fe}^{2+}$ . Встановлено високий ступінь кореляції ( $r = -0,999$ ) між параметром кристалічного поля  $Dq$ , який розрахований за значеннями  $\nu$   $dd$ -смуг іонів  $\text{Fe}^{2+}$ , та вмістом останніх у вивчених зразках. Згідно з рівнянням  $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$ , це відображує збільшення міжатомних відстаней  $R_{(M-O)}$  у октаедричних позиціях "талькових" шарів по мірі зростання вмісту в них іонів  $\text{Fe}^{2+}$ . Високий ступінь кореляції ( $r = -0,998$ ) встановлений також для залежності  $\nu_{\text{ППЗ}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) —  $\text{Fe}^{2+}$  (а. ф. о.), яка описується рівнянням:  $\nu_{\text{ППЗ}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $14287,51 (\pm 14,81) - 186,28 (\pm 6,93) \cdot \text{Fe}^{2+}$  (а. ф. о.). Відповідно до нових уявлень щодо основних структурних чинників, що визначають значення енергії  $\nu_{\text{ППЗ}}$ , зроблений висновок про зв'язок цієї смуги в спектрах хлоритів з електронною взаємодією іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  у сусідніх октаедричних позиціях "талькових" шарів зі спільними O—O ребрами. На підставі чіткої залежності  $\nu_{\text{ППЗ}}$  —  $\text{Fe}^{2+}$  (а. ф. о.) зроблений висновок про розподіл іонів  $\text{Fe}^{2+}$  між октаедричними позиціями "талькових" ( $M1$ ,  $M2$ ) і "бруситових" шарів ( $M3$ ) у одній для всіх вивчених залізистих хлоритів строго визначеній пропорції (скоріш за все 1,5 : 1), що узгоджується з результатами структурних досліджень.

**SUMMARY.** Five samples of ferroan trioctahedral chlorites ( $\text{Fe}^{2+} = 0.78\text{—}3.08$  a. p. f. u.) from metasomatically altered rocks of the Western Peri-Azovian Area (Ukraine) were investigated by optical absorption spectroscopy with the aim to study the influence of  $\text{Fe}^{2+}$  ions concentration on geometrical parameters of octahedral sites in crystalline structure of chlorites. In spectra of the studied chlorite a strong broad charge transfer bands (CTB)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  at  $14230\text{—}13700$   $\text{cm}^{-1}$  and two  $dd$ -bands of octahedrally coordinated  $\text{Fe}^{2+}$  ions were observed. A very high degree of correlation ( $r = -0.999$ ) between  $\text{Fe}^{2+}$  contents and crystal field parameter  $Dq$  caused by an increase of  $R_{(M-O)}$  in  $\text{Fe}^{2+}$ -centered octahedral sites of "talc layers" in accordance with the relation  $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$  was revealed. A similar correlation ( $r = -0.998$ ) was established for the dependence  $\nu_{\text{CTB}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) —  $\text{Fe}^{2+}$  (a. p. f. u.), that is described by the relation  $\nu_{\text{CTB}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $14287.51 (\pm 14.81) - 186.28 (\pm 6.93) \cdot \text{Fe}^{2+}$  (a. p. f. u.). On the basis of a new conception concerning the structural control of the CTB-energy and partly discussed in the paper, it was concluded that these bands are connected with electronic interaction of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in adjacent octahedral sites of "talc layers" because only  $M1\text{—}M2$  and  $M2\text{—}M2$  sites have common O—O edges. Since the length of the latter as well as sizes of  $\text{Fe}^{2+}$ -containing octahedra depend on the  $\text{Fe}^{2+}$  contents, the  $\nu_{\text{CTB}}$ -values reflect the above strong correlation. It was also assumed that  $\text{Fe}^{2+}$  ions are distributed between octahedral sites of "talc layers" ( $M1$ ,  $M2$ ) and "brucite layers" ( $M3$ ) of the ferroan chlorite studied in strictly determined proportion (most probably 1.5 : 1, respectively) in accordance with data of structural studies. The sample 21-93-b from the studied collection, which was determined formerly as ferroan chlorite (48.2 wt. % FeO) is described in the present paper as cronstedtite. The composition features of the above sample (see Table 1) and its crystal-chemical formula ( $(\text{Fe}_{2,62}^{2+} \text{Mg}_{0,41})[(\text{Si}_{1,8} \text{Fe}_{0,22}^{3+})\text{O}_5](\text{OH})_4$ ) are nearly identical to ones for typical cronstedtite, which was often considered as the product of chlorite alteration. In the Ellc-polarized optical absorption spectrum of this sample a very strong band  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  and typical narrow  $dd$ -bands of tetrahedrally coordinated  $\text{Fe}^{3+}$ -ions are observed that conforms to the crystal-chemical peculiarities of the mineral.