

УДК 548.736.5+551.311.231

Ф. В. ЧУХРОВ, Б. Б. ЗВЯГИН, А. И. ГОРШКОВ,
Л. П. ЕРМИЛОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ

О ХРИЗОКОЛЛАХ

ВВЕДЕНИЕ

Представления о природе хризоколл изложены в работах различных авторов. В 1950 г. Ф. В. Чухров и Ф. Я. Аносов, основываясь на положении линий на порошкограммах, высказали предположение о сходстве хризоколл с монтмориллонитами. Однако, как показало дифрактометрическое изучение (Чухров и др., 1960), хризоколлы обнаруживают сходство с монтмориллонитами по положению и интенсивности рефлексов в области больших углов, но не дают рефлексов в области малых углов и не обнаруживают способности к набуханию с глицерином.

В 1957 г. вопрос о природе хризоколл рассмотрел Ж. Тусэн (Tous-saint), который пришел к выводу, что они представляют собой рентгенокристаллические гели, не содержащие гидроксильных групп; тот же автор отметил, что инфракрасный спектр хризоколл не отвечает такому смеси аморфного кремнезема и водной окиси меди. Минь Шен-сун (Ming Shan Sun, 1963), изучавший хризоколлу из рудника Инспайрэйшн в Аризоне, указал, что ее спектр поглощения инфракрасных лучей сходен с таковым геля кремнезема.

Представление об аморфной природе большинства хризоколл не подтверждается их микроскопическим изучением. Очень многие хризоколлы являются скрытокристаллическими (микрокристаллическими); лишь некоторые из них кажутся микроскопически аморфными (Чухров, Аносов, 1950; Сумин, Лашева, 1951). По данным микроскопического изучения, различные хризоколлы сходны между собой и являются однородными.

На порошкограммах хризоколл обычно наблюдаются немногочисленные слабые и нечеткие линии; устанавливается несомненное различие хризоколл по степени окристаллизованности, но нет основания говорить о различии их кристаллической фазы. Характерно отсутствие зависимости между степенью окристаллизованности и содержанием H_2O^- в хризоколлах.

Авторами настоящей статьи для уточнения представлений о природе хризоколл было предпринято их сравнительное изучение с помощью различных методов. Для исследования были использованы образцы из месторождений СССР и других стран. Значительная часть образцов была получена из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХРИЗОКОЛЛ

Для некоторых хризоколл, изученных авторами, в табл. I приводятся данные химических анализов.

Наиболее характерными примесями хризоколл являются алюминий и трехвалентное железо. Пересчет анализов приводит к заключению,

Таблица 1

Химический состав хризоколл (в вес. %)

Компонент	Меднорудянский (асперилит)	Коктас-Джаргас (феррихризоколл)	Кайракты (алюмоферрихризоколл)	Алтан-Тюбе (алюмохризоколл)	Джезказган	Зырянское (алюмохризоколл)
K ₂ O	0,05	0,48	0,80	0,11	—	0,03
Na ₂ O	0,04	0,07	0,17	0,76	—	0,02
CuO	42,00	36,33	32,92	35,78	40,99	33,99
MgO	0,08	0,80	0,30	0,63	0,15	0,96
CaO	1,04	1,23	0,42	0,78	1,03	0,16
ZnO	—	—	0,10	—	—	—
PbO	—	—	0,08	—	—	—
Al ₂ O ₃	2,00	0,46	5,87	4,89	2,46	5,60
Fe ₂ O ₃	Сл.	6,66	3,33	0,11	0,08	0,40
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	35,80	36,33	38,20	38,66	41,23	36,02
TiO ₂	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	9,46	7,93	6,67	8,25	7,25	9,18
H ₂ O ⁻	10,00 0,30	10,00	11,33	10,91	7,19	13,10
Сумма	100,77	100,29	100,19	100,88	100,38	99,46
Аналитик	В. А. Молева	В. А. Молева	В. А. Молева	Ф. Я. Аносов	Ф. Я. Аносов	Ф. Я. Ан с. в.

что, при допущении замещения меди другими элементами (двухвалентными и трехвалентными), отношение CuO : SiO₂ в хризоколлах обычно существенно не отличается от 1 : 1.

Содержание в хризоколлах меди, с одной стороны, и алюминия или железа, с другой, находится в обратной зависимости. Щелочи в некоторых хризоколлах практически отсутствуют или содержатся в очень незначительных количествах. В хризоколлах с повышенным содержанием щелочей устанавливается примесь слюды (см. ниже). Такие хризоколлы обычно отличаются и относительно высоким содержанием алюминия. Однако бесспорно существование хризоколл с повышенным содержанием алюминия и очень низким содержанием щелочей (примеры — хризоколлы из Меднорудянского и Зырянского месторождений); это свидетельствует о вхождении алюминия в кристаллическую структуру по крайней мере некоторых хризоколл. Количество H₂O⁻ в хризоколлах обычно довольно высоко; в изученных нами хризоколлах оно составляет от 7,19 до 11,33%. Общее содержание воды в хризоколлах, по литературным данным, может достигать 31,65% (хризоколл из Аризоны). Обработка хризоколл концентрированным раствором аммиака позволяет извлечь содержащуюся в них медь, а при обработке содовым раствором из них извлекается кремнезем; это указывает на сравнительно слабые связи в кристаллической структуре.

КРИВЫЕ НАГРЕВАНИЯ

Кривые нагревания хризоколл охарактеризованы разными авторами (Чухров, 1950; Kaufman, Dilling, 1950; Чухров, Аносов, 1950; Сумин, Лашева, 1951; Чухров и др., 1960; Ming Shan Sun 1961, 1963). Особенностью этих кривых является резко выраженный эндотермический прогиб с максимумом преимущественно от 60 до 120° (потеря H₂O⁻) и экзотермический пик с максимумом 660—730°; этот пик Тусэн (Toussaint, 1957) и Минь Шэн сун (Ming Shan Sun, 1951, 1963) приписывают кристаллизации окиси меди в массе стекловатого кремнезема. На многих кривых представлен также второй пик, в большинстве случаев более

слабо выраженный, обычно с максимумом от 930 до 970°, который, по Минь Шэн-суну, обусловлен образованием кварца или кристобалита; иногда вместо него имеются два слабо выраженных подъема около 940 и 970°. При 1030—1090° фиксируется остановка, которая может быть объяснена переходом SiO в Si_2O ; это подтверждается потерей веса в области указанных температур. Из термогравиметрических кривых следует, что около половины всего количества воды, содержащейся в хризосолах, выделяется до 200°, и приблизительно столько же — в интервале 200—700°. Типичные кривые нагревания хризосола приведены на рис. 1.

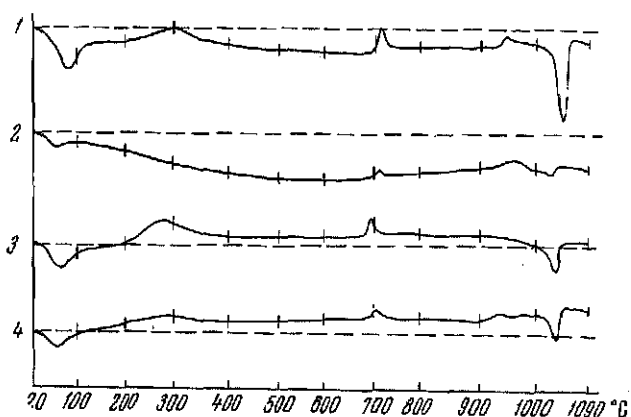


Рис. 1. Типы кривых нагревания хризосола:

1 — Чорух-Дайрон, 2 — Зырянское месторождение, 3 — Западное Прибалхашье, 4 — Батыстау

Характерно, что хризосола не дают четкого эндотермического эффекта с максимумом в области 500—600°, который можно было бы приписать дегидроксилизации вещества и разрушению его кристаллической решетки, хотя на некоторых кривых нагревания в этой области имеется незначительное «провисание». Однако у слабо окристаллизованных силикатов дегидроксилизация может происходить постепенно. Это подтверждается данными А. И. Цветкова и его соавторов (1960), относящимися к слоистым силикатам: после истирания образцов эффект от потери гидроксильной воды сглаживается до полного исчезновения. Разрушение хризосола с выделением гидроксильной воды при относительно невысоких температурах подтверждается тем, что после прогревания в течение 1 часа при 300° из них получается продукт, дающий порошкограмму аморфного вещества (данные С. И. Берхин). Непосредственным доводом в пользу постепенной дегидроксилизации хризосола является непрерывная потеря ими веса до температуры 700°; эта потеря, устанавливаемая термогравиметрическим анализом, не может быть объяснена выделением кислорода, так как после нагревания до 700° получается продукт черного цвета (окись меди). У ряда хризосола потеря H_2O в интервале от 200 до 700° составляет от 7 до 13%.

Таким образом, данные термического анализа находятся в согласии с представлением о хризосолах как о слабо окристаллизованных, до почти аморфных силикатах; выделение части воды при довольно высоких температурах говорит о ее вхождении в хризосола в виде гидроксидов.

Кривые нагревания хризосола существенно отличают их от других водных силикатов меди — диоптаза, шаттукита (планшента), а также от медистых вермикулитов (Bassett, 1958).

Особое место по характеру кривой нагревания занимает хризоколла из Меднорудянского месторождения на Урале, известная под названием асперолита. Как известно, отличительной особенностью асперолита, помимо стекловатого облика и темной сине-зеленой окраски, считается весьма высокое содержание в нем воды ($\text{CuSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); по старым данным Р. Германа (Herzmann, 1866), асперолит содержит 27,75% H_2O ,

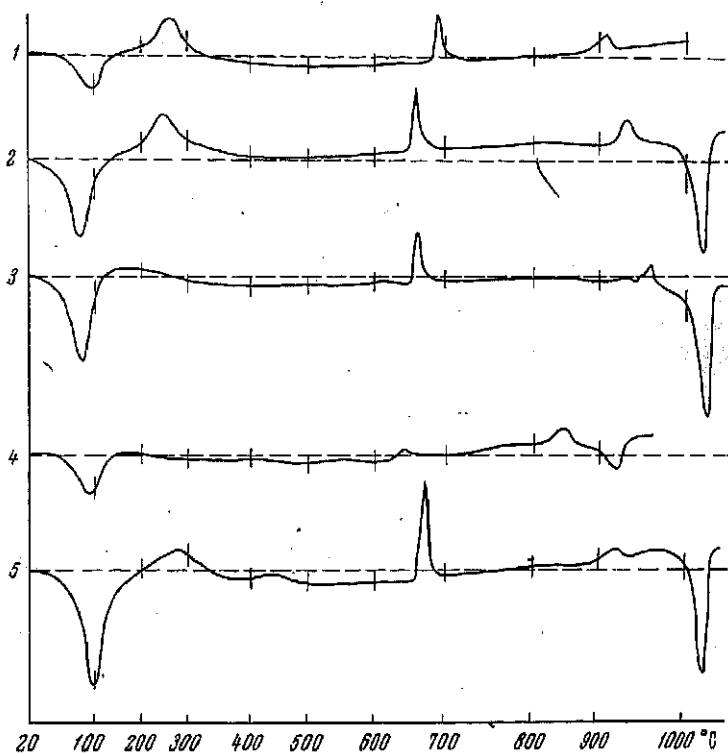


Рис. 2. Кривые нагревания асперолита:

1 — в воздушной атмосфере в естественном состоянии; 2 — в воздушной атмосфере после обработки холодной водой и подсушивания; 3 — в воздушной атмосфере после обработки горячей водой и подсушивания; 4 — в атмосфере аргона в естественном состоянии; 5 — в воздушной среде после промывания горячей водой, просушивания и добавления 0,5%-ной гумусовой кислоты

40,81% CuO и 31,94% SiO_2 . Однако в изученном нами типичном асперолите из Меднорудянска (образец из Минералогического музея АН СССР) содержится лишь 19,46% H_2O (табл. 1); вероятно, это объясняется потерей минералом части воды (H_2O^-) за время его продолжительного (около 100 лет) нахождения в музее. Помимо характерных для хризоколл эффектов, на кривой нагревания асперолита фиксируется резко выраженная экзотермическая реакция в виде пика с максимумом около 300°; по Н. Г. Сумину и Н. К. Лашевой (1950), а также по нашим данным, экзотермический эффект в интервале 285—330° характерен и для других образцов хризоколл из Меднорудянска. При нагревании в атмосфере аргона асперолит дает кривую нагревания без пика с максимумом около 300°.

После обработки асперолита холодной водой экзотермический эффект около 300° оказался ослабленным, а после обработки горячей водой он практически не проявился. Если к асперолиту, промытому горячей водой (80°) и не дающему этого пика на кривой нагревания, добавить 0,5% гумусовой кислоты, то получается кривая с тем же пи-

ком (рис. 2). Приведенные данные свидетельствуют о том, что пик при $285\text{--}300^\circ$ вызван окислением органического вещества, возможно гумусового. По данным химического определения, содержание такого вещества в асперолите составляет $0,30\%$. Экзотермический эффект при 250° считается характерным для гуминовой кислоты (Горбунов и др., 1952). Пик с максимумом при 265° дает также хризоколлы из Джекказгана при нагревании в воздушной среде; при нагревании той же хризоколлы в среде аргона этот эффект на кривой не фиксируется.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

В области призм NaCl и KBr ($1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$) ИК-спектры хризоколл подобны спектрам триоктаэдрических слоистых силикатов, состоящих из трехэтажных слоев 2:1 (биотит, сапонит, вермикулит и др.), поглощение которых характеризуется в основном тремя полосами: основной интенсивной с максимумом в интервале $1030\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, широкой слабой в области $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$ и интенсивной с широким максимумом между 550 и 400 см^{-1} .

а) В области призмы NaCl ($1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$) все хризоколлы дают интенсивную более или менее узкую основную полосу поглощения с максимумом между 1020 и 1035 см^{-1} (валентные колебания связей Si—O). Слабая полоса (у ряда хризоколл ступенька) $812\text{--}825\text{ см}^{-1}$ должна отвечать колебаниям связей Si—O—Si . Так как полоса (или ступенька) имеет довольно широкий максимум, то, очевидно, для связей Si—O—Si существует разброс энергий колебаний, обусловленный, возможно, искажениями структуры. В спектрах некоторых хризоколл намечается очень слабый максимум в области $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$.

Полоса $1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям гидроксильных молекул воды. Интенсивность этой полосы у различных хризоколл неодинакова, как неодинаково и содержание в них H_2O .

Феррихризоколла (Коктас-Джартас) дает такую же кривую поглощения, как и обычные хризоколлы, но минимум основной полосы поглощения сдвинут в сторону более низких частот (1014 см^{-1}). Для спектра алюмоферрихризоколлы из месторождения Кайракты характерно увеличение поглощения в области $930\text{--}840\text{ см}^{-1}$. Еще более заметно поглощение в этой области усиливается у алюмохризоколлы из Алтын-Тюбе. Согласно Б. Д. Саксена (Saksena, 1961), в этой области происходит поглощение за счет Al—OH . У глинистых минералов соответствующая полоса имеет максимум около $914\text{--}912\text{ см}^{-1}$, у слюд — около 909 см^{-1} .

б) В области призмы KBr ($700\text{--}400\text{ см}^{-1}$) спектр содержит две полосы: слабую узкую с максимумом 670 см^{-1} и широкую интенсивную в области $550\text{--}400\text{ см}^{-1}$, имеющую у некоторых образцов тонкую структуру (два или три максимума). Полоса 670 см^{-1} характерна для всех

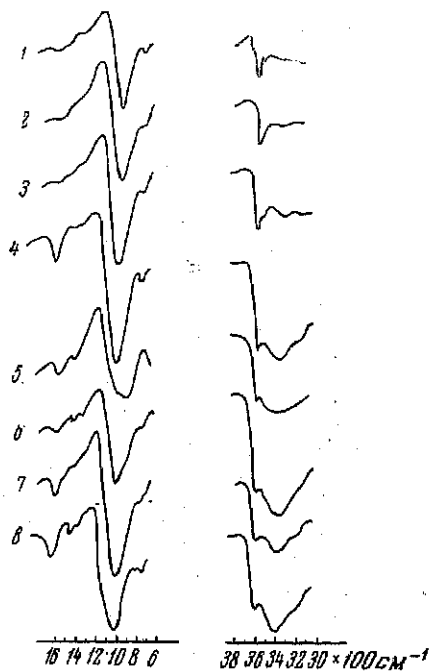


Рис. 3. Инфракрасные спектры хризоколл:

- 1 — Семеновское месторождение; 2 — Меднорудянский; 3 — Богословский округ;
- 4 — Джекказган; 5 — Румыния; 6 — Коктас-Джартас (феррихризоколла); 7 — Кайракты (алюмоферрихризоколла); 8 — Алтын-Тюбе (алюмохризоколла)

хризоколл. Ее можно сопоставить с одиночной полосой в области 700—650 см^{-1} , которая, по данным А. Н. Лазарева (1960), характеризует колебания диортогрупп Si_2O_7 .

в) В области призмы LiF (3800—3000 см^{-1}) хризоколлы дают две полосы: узкую с максимумом 3625—3635 см^{-1} и более широкую с максимумом 3430—3400 см^{-1} . Первая полоса характеризует валентные колебания гидроксильных групп, входящих в структуру и связанных с атомами меди; высокая частота колебаний указывает на слабые водородные связи. Вторая полоса (3430—3400 см^{-1}) соответствует валентным колебаниям гидроксидов молекулярной воды. В зависимости от ее содержания находится интенсивность этой полосы. Более сильной полосе 3430—3400 см^{-1} соответствует и более интенсивная полоса у 1640 см^{-1} . Различие в содержании воды, как показывают порошкограммы, не связано с различием в степени окристаллизованности хризоколл; очевидно, вода в основном заполняет столь характерные для хризоколл поры.

Полученные нами инфракрасные спектры других водных силикатов меди — диоптаза и шаттукита (планшеита) — существенно отличаются от инфракрасных спектров хризоколл; об этом же говорят данные, опубликованные П. Тартом (Tart, 1962).

Прогревание в течение одного часа при температуре около 300° практически не сказывается на характере инфракрасных спектров хризоколл. После прогревания при температуре 700° в течение одного часа получают продукты, не дающие поглощения в области валентных колебаний гидроксидов (область призмы LiF). Спектры этих продуктов характеризуются полосами поглощения, которые можно приписать свободному аморфному кремнезему и свободной окиси меди; это подтверждает предположение о связи экзотермического пика около 700° с кристаллизацией окиси меди. Данные инфракрасной спектроскопии показывают, что хризоколлы и слоистые силикаты, содержащие гидроксиды, обладают общими или сходными структурными особенностями. Об этом говорит строение основной полосы (1020—1035 см^{-1}) и характер поглощения в валентной области (область призмы LiF). Не связанные кремнезем, окислы алюминия и окислы железа в ИК-спектрах хризоколл не проявляются.

ДАННЫЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

При изучении различных хризоколл с помощью электронного микроскопа устанавливается, что многие из них вполне однородны и состоят из удлинённых (волоконистых) частиц, которые образуют сростки (рис. 4, 5), главным образом в параллельном положении. Длина вытянутых частиц достигает 0,8 $\mu\text{к}$, толщина их — сотые доли микрона. В некоторых хризоколлах отдельные тонкие волоконистые частицы образуют комковидные агрегаты и с трудом различимы. Такие хризоколлы дают наименее четкие дифракционные картины; наиболее типичным представителем их является хризоколл (асперолит) из Меднорудянка. Аллюмоферрихризоколл из месторождения Кайракты (0,97 R_2O) оказалась смесью хризоколлы и листочков слюды; примесь последней имеется и в хризоколле из Коктас-Джартаса (данные микродифракции электронов). В хризоколле из Батыстау устанавливается весьма незначительная примесь слюдоподобного минерала и галлуазита.

ИТОГИ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ХРИЗОКОЛЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Как показано рентгеновское исследование (Чухров и др. 1960), многие хризоколлы дают крайне диффузные рентгенограммы без резких и четких рефлексов. Общим для всех образцов является присут-



Рис. 4. Частицы хризоколлы — электронномикроскопическая фотография

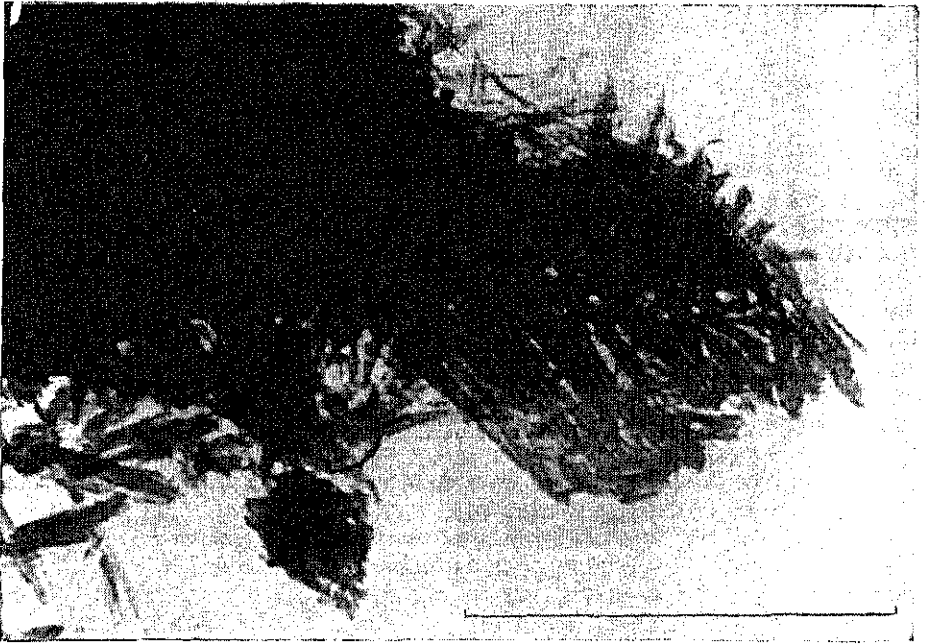


Рис. 5. Агрегат частиц хризоколлы — электронномикроскопическая фотография

ствие отражений с $d \sim 2,8$ и $1,47$ Å, которые преимущественно выделяются на рентгенограммах.

Более ценные результаты получены при изучении хризоколл методом электронографии. Особенно отчетливо кристаллическое строение выражено в хризоколле с горы Высокой на Урале, которая дает электронограммы игольчатой текстуры II рода, вырожденные в электронограммы игольчатой текстуры I рода (рис. 6). В текстурах II рода на-

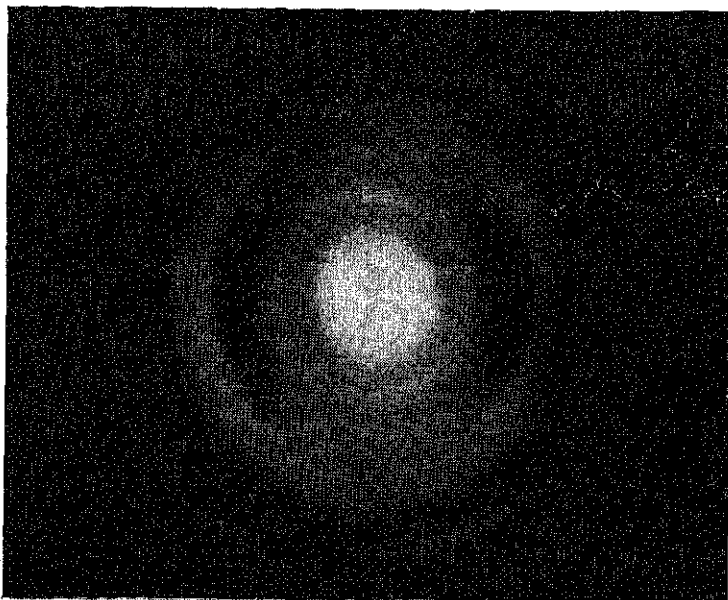


Рис. 6. Электронограмма косой текстуры хризоколлы

правления удлинения кристаллитов параллельны одной плоскости (в данном случае — пленке препарата); кристаллиты беспорядочно повернуты вокруг направления удлинения и вокруг нормали к плоскости пленки. Вырождение электронограмм характерно для игольчатых, волокнистых или трубчатых частиц; оно заключается в том, что при наклоне игольчатой текстуры II рода на некоторый угол φ в дифракции преимущественно участвуют частицы, параллельные оси поворота. Их совокупность образует текстуру I рода.

В электронограмме хризоколлы с горы Высокой, помимо сравнительно острого рефлекса с $d=1,47$, содержатся значительно более диффузные дуговые полосы, иногда замыкающиеся в полные кольца. В своем большинстве они образуют совокупность, характерную для отражений hk слоистых силикатов; при этом рефлекс с $d=1,47$ Å отвечает индексам 06 . Из соотношения длин дуговых полос в зависимости от индексов hk следует, что направление удлинения частиц совпадает с осью b , в связи с чем полосы должны иметь тем большую круговую протяженность, чем меньше отношение k/h . При $k=0$ (рефлексы $h0l$, $00l$) полосы должны превращаться в полные окружности. На нормали к нулевой линии наблюдается дуговой рефлекс при $d=2,85$ Å, который может быть рефлексом $h0l$ и, в частности, базальным отражением $00l$. Его отклонение от полной окружности, которая теоретически отвечает идеальной игольчатой текстуре II рода, связано с преимущественным участием в дифракции частиц, направление удлинения которых перпендикулярно пучку электронов, что придает электронограмме косой текстуры черты электронограммы прямой текстуры. Если препарат перпендикулярен

пучку ($\varphi=0$), четкость рефлексов максимальна. При этом можно также наблюдать диффузное кольцо при $d \approx 3,4$ Å. В менее отчетливой форме отмеченные особенности электронограммы хризоколлы с горы Высокой можно найти и в электронограммах других хризоколл.

В электронограммах ряда образцов присутствуют слабые, недоступные детальному рассмотрению эллипсы или только их следы. Такие электронограммы нельзя однозначно приписать слоистым силикатам, но можно полагать, что базис ab хризоколл подобен базису ab слоистых силикатов. Около 10 образцов дали лишь картины диффузного рассеяния без каких-либо дифракционных рефлексов.

Отмеченное в порошковых рентгенограммах хризоколл (Чухров и др., 1960) отражение с $d \sim 1,47$ Å в электронограммах от текстур проявляется как рефлекс, находящийся на нулевой линии, которая проходит через малые оси эллипсов. Этот рефлекс не входит в последовательность эллипсов, относящуюся к примесям слюд (гидрослюд), которые в небольшом количестве встречаются в некоторых хризоколлах.

При изучении хризоколл проявились достоинства и преимущественные возможности метода микродифракции электронов для уточнения структурных особенностей плохо окристаллизованных веществ; дифракционная картина получается от выбранных в результате тщательных поисков участков, где сконцентрированы наиболее совершенные по структуре частицы, образующие так называемую игольчатую текстуру I рода, поскольку их оси b параллельны. Как следствие этого дифракционные рефлексы в картине микродифракции имеют максимально возможную для этих объектов четкость и минимальную протяженность, определяющие их узлы обратной решетки дополнительно не «размазываются» по кольцам или сферам обратного пространства, как в случае текстур II рода или истинных поликристаллов.

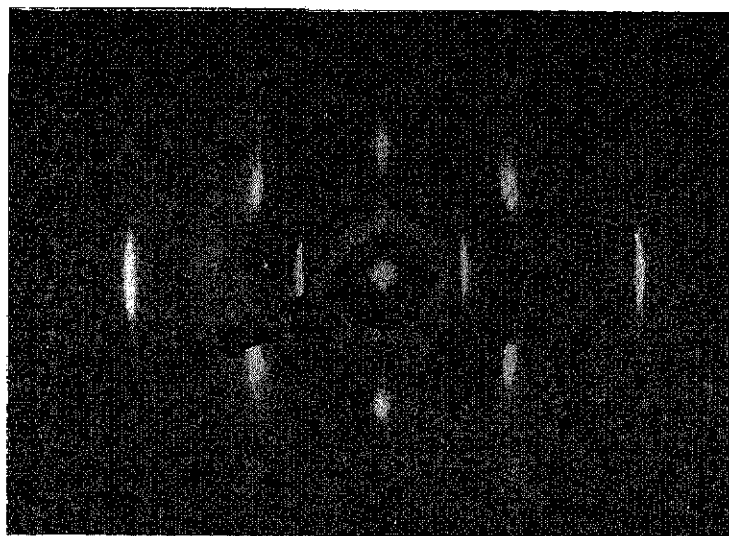


Рис. 7. Картина микродифракции электронов хризоколлы

Как картина прямой текстуры электронограмма пучка волокон хризоколлы с горы Высокой (рис. 7) имеет несомненные признаки сходства с электронограммами кристаллитов галлуазитов и хризотилов. Дифракционное поле имеет наибольшую протяженность в направлении оси текстуры — оси b и очень малую — в поперечном направлении. Это указывает на то, что кристаллическая структура характеризуется наибольшим дальним порядком в направлении оси b , тогда как в других направ-

лениях она обладает лишь некоторым ближним порядком; очевидно, как следствие этого, кристаллы удлинены в направлении оси b и имеют чрезвычайно малые размеры в направлениях осей a и c .

Расстояния между рефлексами $0k0$ вдоль оси текстуры определяют период $b=8,85$ Å.

Параллельно оси $b(b^*)$ в электронограмме четко выделяется, помимо ряда рефлексов $0k0$, еще два ряда с $h=\pm 1$. Расположение максимумов интенсивностей рефлексов 110, 130, 150 в общем удовлетворяет периоду $a=b/3$. При этом рефлексы экваториальной линии можно интерпретировать только как базальные (00 l). На прямых, проходящих через рефлексы 060 и 130 перпендикулярно оси вращения, видны дополнительные более слабые отражения, не укладывающиеся на первый взгляд в единую сетку hk с рефлексами $0k0$ и $1k0$. На экваториальной линии электронограммы, помимо рефлекса при $d=2,85$ Å, видны еще два рефлекса при $d=3,35$ и $\sim 6,0$ Å (последний с большим трудом и некоторой неопределенностью ощущается в области диффузного фона вблизи центрального пучка). Так как совокупность наблюдаемых отражений hk подчиняется условию $h+k=2n$, отвечающему центрированному базису ab элементарной ячейки, а рефлексы на экваториальной линии лежат вне сетки hk и ближе к центру, чем рефлекс 20, то они могут относиться лишь к повторяемости вдоль оси c и должны рассматриваться как базальные отражения 00 l . Принимая во внимание диффузность этих отражений и трудность точного измерения расстояний вблизи центра электронограмм, можно было бы допустить, что рефлекс при $d=2,85$ Å является вторым порядком отражения при $d=6,0$ Å. С этим согласуются положения рефлексов на прямых, проходящих перпендикулярно оси вращения через рефлексы 060 и 130: они индцировались бы соответственно как 062 и 132. В соответствии с этим хризосола могла бы характеризоваться ячейкой с $a=5,13$, $b=8,85$ и $c=5,7$ Å. Однако такой интерпретации картины мешает наблюдаемый на экваториальной линии рефлекс при $d=3,35$ Å.

Наблюдаемые на экваториальной линии отражения формально можно было бы отнести к единой целочисленной серии с $d_{00l} = \frac{d_{00l}}{l}$ при $d_{00l} \approx 28$ Å и соответственно $l=5, 8, 10$. Период $c \sim 28$ Å известен для хлоритовых структур; он определяется парой хлоритовых пакетов, каждый из которых имеет толщину ~ 14 Å; такой период ($c \sim 28$ Å) обычно зависит от смещений слоев в направлении осей a, b и поэтому не может выражаться рефлексами, 00 l , которые характеризуют повторяемость структуры в проекции на нормаль к пакетам ($d=14$ Å) и поэтому могут иметь индексы 00 l с $l=2n$. Для появления рефлексов 00 l с $l=2n+1$ требовалось бы, чтобы последовательные слои различались по структуре и химическому составу. Но и в этом случае можно ожидать, что интенсивности рефлексов при $l=2n+1$ меньше, чем при $l=2n$. Тем более неправдоподобна для периода $c=28$ Å наблюдаемая последовательность трех рефлексов, в которой отсутствуют ближние и тем более четные порядки 00 l . Независимо от этого периодичность в 28 Å в направлении оси c совершенно исключается отмеченным фактом очень низкой степени упорядоченности структуры вдоль оси c , наличием только ближнего порядка, который не может распространяться на периоды 28 Å; эти периоды могут реализоваться лишь в весьма совершенных структурах.

Можно было бы допустить, что отражение при $d \sim 6$ Å обусловлено смешаннослойным сочетанием периодов в 10 и 7 Å как промежуточное отражение между рефлексами при $d'_{001}=7,0$ Å и $d''_{002}=5,0$ Å. Против этого варианта говорит отсутствие проявления отражения первого порядка при $d'_{001}=10$ Å; правда, этим фактом нельзя руководствоваться

с полной уверенностью, так как теория дифракции для систем из беспорядочно чередующихся трехэтажных и двухэтажных слоев (толщиной соответственно в 10 и 7 Å) пока еще в достаточной степени не разработана, а в области значений с $d \sim 10$ Å в электронограмме наблюдается полоса диффузного рассеяния. С кристаллохимических позиций тесное сочетание в одной структуре двухэтажных и трехэтажных слоев представляется крайне неправдоподобным, так как эти слои требуют резко отличных условий образования и существования. Тем не менее этот вариант, возможно, заслуживает более детального рассмотрения в будущем.

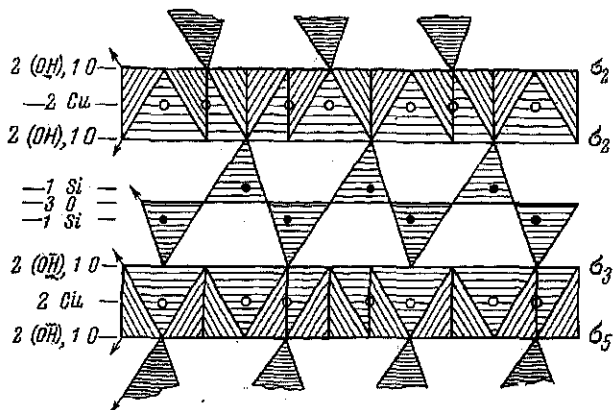


Рис. 8. Идеализированная схема структуры хризотоллы

Вид перпендикулярно оси a ; в периферийных местах, отмеченных стрелками, могут фиксироваться протоны (H^+) и оксиген

Таким образом, вследствие изложенных соображений рефлексy при $d=2,85$ и $3,35$ Å весьма трудно отнести к единой рациональной или иррациональной серии базальных отражений $00l$. Поэтому следовало проверить возможность индцирования рефлекса при $d=2,85$ Å как 200 , а рефлекса при $3,35$ Å как одного из базальных рефлексов $00l$. Это означало бы одновременно, что период $a=5,7$ Å, и согласуется с представлениями об искаженно-октаэдрической координации Si (Zemann, 1961). Чтобы удовлетворить такому периоду a , положения рефлексов 110 и 130 надо отсчитывать не в максимумах интенсивностей, а в крайних точках этих рефлексов, ближних к оси вращения, таким же образом, как и положения лучевых рефлексов в электронограммах удлинённых частиц хризотилов (у последних, правда, максимумы совпадают с указанными крайними положениями). Рефлексy, которые выше были отмечены как 062 и 132 , оказываются слившимися парами рефлексов, соответственно 260 и $06l$, 130 и $13l$.

Исходя из отмеченных особенностей дифракционной картины и химического состава, можно попытаться представить себе модель структуры хризотоллы, попутно уточнить индексы l и таким образом полностью проиндцировать электронограмму.

В качестве одного из возможных вариантов удовлетворяющих на блюдаемым экспериментальным данным, может служить модель, в которой октаэдрические сетки соединены тетраэдрическими сетками из попеременно сочленённых в разные стороны тетраэдров (рис. 8, 9). Подобные сетки, сочленяясь друг с другом, образуют каркасы тридимита и кристобалита. В качестве составного элемента они были предложены К. Х. Эдельманом и И. Х. Фавейе (Edelman, Favejee, 1940) для слоев монтмориллонита и галлуазита. В рассматриваемом случае они также формируют трехмерный каркас, но числа тетраэдров, обращенных в

одну и в другую сторону, в принципе не обязательно должны относиться как 1 : 1, а тетраэдры, обращенные в разные стороны, не обязательно должны быть смежными. При этом можно себе представить разнообразные структуры от строго трехмерных (отношение 1 : 1) до слоистых каолинито- или хлоритоподобных (отношение 0 : 1). В каолинитоподобных структурах каждая сетка октаэдров сочетается с сеткой тетраэдров, в хлоритоподобных структурах одна октаэдрическая сетка сочетается

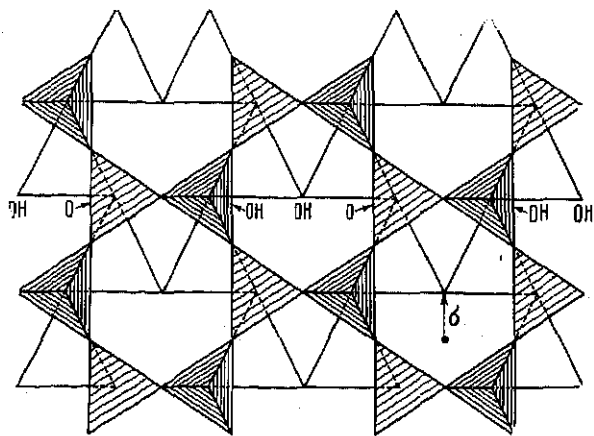


Рис. 9. Схема примыкания тетраэдрической сетки к вершинам оснований октаэдрической сетки

с двумя тетраэдрическими, а следующая октаэдрическая не сочетается ни с одной тетраэдрической. Обращенные в одну сторону тетраэдры могут сегрегироваться в группы, в частности в ленты, как в сепиолите — палыгорските, с тем лишь отличием, что ленты тетраэдров сочетаются не с лентами, а со слоями октаэдров, и частицы удлинены не по оси *a*, а по оси *b*. По нормали к сеткам порядок чередования атомов характеризуется последовательностью, приведенной в табл. 2, где также указаны относительные количества атомов (ионов), расстояния от нулевой плоскости и координаты *z*.

Последовательность атомов отвечает формуле $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, в которой для баланса не хватает двух единиц положительного заряда. Частично они компенсируются алюминием, вхождение которого в структуру хризоколл нужно считать бесспорным. Кроме того, возможно, что носителем недостающих зарядов являются протоны, общие для нескольких гидроксильных групп или представленные в ионах оксония.

Таблица 2

Атомы	Расстояния от нулевой плоскости, А	Координаты <i>z</i>	Атомы	Расстояния от нулевой плоскости, А	Координаты <i>z</i>
1, O, 2(OH)	-1,26	-0,19	3 O	3,35	0,50
2Cu	0	0	1 Si	3,84	0,57
1, O, 2(OH)	1,26	0,19	1, O, 2(OH)	5,44	0,81
1Si	2,86	0,43	2 Cu	6,70	1,00

Приведенные в табл. 2 расстояния подсчитаны из предположения, что атомы Си располагаются внутри тетрагональной дипирамиды, так что атомы O в вершинах квадрата находятся на меньшем расстоянии от Си, чем два остальных атома O. Так как основание треугольной грани дипирамиды (искаженного октаэдра) $l = b/3$, а высота $h = a/2$, то нетрудно подсчитать, что четыре расстояния Си—O составляют 2,08, а два — 2,44 Å. Это находится в допустимых пределах для расстояний Си—O в

других соединениях. В соответствии с периодом повторяемости $c=6,7 \text{ \AA}$ такой модели для упомянутых выше рефлексов $l=2$. В итоге хризоколла характеризуется ячейкой $a=5,7$, $b=8,85$, $c=6,7 \text{ \AA}$, в соответствии с которой расположение рефлексов в зависимости от их возможных индексов hkl характеризуется схемой рис. 10.

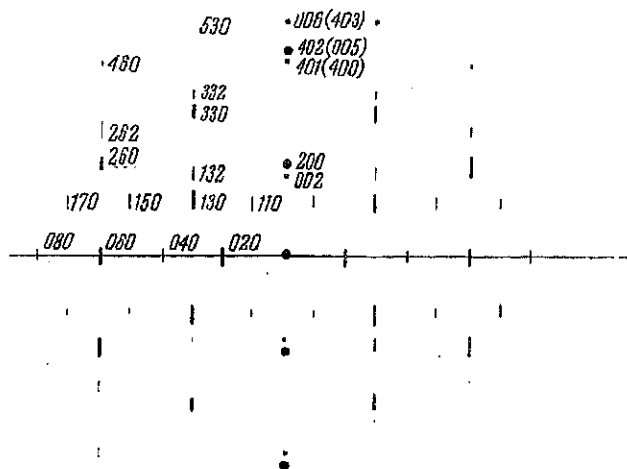


Рис. 10. Схема расположения рефлексов в зависимости от их индексов в электронограмме хризоколлы

В табл. 3 приведены значения F_{00l}^2 , характеризующие интенсивности рефлексов $00l$, подсчитанные для данной модели.

В полном согласии с экспериментом они указывают на то, что рефлекс 002 должен весьма существенно выделяться по своей интенсивности среди других рефлексов $00l$. Кроме того, следует учитывать, что в условиях крайне низкого совершенства структуры и нарушений прежде всего дальнего порядка, рефлексы $00l$ с большим l не должны наблюдаться, даже если F_{00l}^2 велико.

Представленная модель характеризуется отношением $\text{Cu}:\text{Si}=1:1$, согласуется с большим содержанием H_2O и может быть сильно подвержена нарушениям упорядоченности из-за нестрогого соблюдения баланса валентностей в местах примыкания Si-тетраэдров к Cu-октаэдрам (рис. 8). Вследствие вытянутости октаэдров по оси a структура не может иметь большую протяженность в этом направлении, что согласуется с ограниченным дифракционным полем и малыми значениями h . Разумеется, как и в случае слоистых силикатов, каждая тетраэдрическая сетка может сочленяться с каждой октаэдрической сеткой тремя различными способами, отличающимися смещениями, кратными $b/3$. Нарушения, связанные с вариацией указанных смещений, несомненно имеются в структуре хризоколлы, на что указывает отсутствие отдельных рефлексов hkl с $k \neq 3n$ и $l \neq 0$. Изменения координат атомов Si на

Таблица 3

Интенсивности рефлексов и значения F_{00l}^2 хризоколл

$00l$	F^2	$00l$	F^2
001	4	004	14
002	40	005	12
003	2	006	3

$y = \pm 1/3$ могут быть в рассматриваемом случае результатом не только поступательного сдвига всей тетраэдрической сетки как целого на величины $\pm b/3$, но и изменения обращенности тетраэдров по ту или другую сторону от плоскости их сочлененных оснований. Так, если на схеме рис. 9 в каждой паре тетраэдров, идущих вдоль рядов, параллельных оси b , левый тетраэдр обращен вниз, а правый вверх, то в какой-либо другой сетке левый тетраэдр может оказаться обращенным вверх, а правый вниз. Кроме того, в предложенной модели структуры хризоколл октаэдрические сетки могут иметь две взаимопротивоположные ориентировки. Если бы октаэдрические сетки имели одну и ту же ориентировку (например, как на рис. 9), смещение начала координат на период повторяемости составляло бы 2σ , где σ — проекция на ось a сдвига центра шестиугольника из атомов Si от центра пустого октаэдра. Если бы октаэдры были правильными, а их основания — равносторонними треугольниками, то $\sigma = 1/3a$, $2\sigma = 2/3a$ или $-1/3a$. Из-за вытянутости Si-октаэдра равноудаленная от его вершин точка смещена в проекции на плоскость ab на величину σ $0,3a$, так что на период повторяемости начало смещается на $a - 2\sigma = -0,4a$. При указанной выше величине ортогонального периода $c_0 = 6,7$ и $a = 5,7$ Å этому соответствует угол $\beta \sim 109^\circ$.

Если бы, напротив, октаэдрические сетки имели противоположные ориентировки и эти ориентировки регулярно бы чередовались, то тогда смещение начала (в центре пустого октаэдра) на период повторяемости равнялось бы нулю, так как, если смещение тетраэдрической сетки относительно октаэдрической σ , то смещение следующей октаэдрической сетки относительно тетраэдрической равняется $-\sigma$ ($\sigma - \sigma = 0$). В действительности, противоположные ориентировки чередуются не регулярно, а статистически, по закону случая, так что лишь в среднем решетка характеризуется ортогональным псевдопериодом $c = 6,7$ Å. Вариации указанных особенностей в какой-то мере отражены на схеме рис. 8. Описанная модель также хорошо согласуется с основными чертами ИК-спектров хризоколл. Проявление особенностей трехэтажных слоев 2:1 отвечает тому, что в предлагаемой модели тетраэдры примыкают с двух сторон к октаэдрической сетке. Существенно подтверждение связей Si—O—Cu, Cu(Al)—(OH). Особенно примечательно проявление диортогрупп Si₂O₇, так как смежные (противоположно обращенные) тетраэдры имеют (в отличие от непротивоположно обращенных) именно такую конфигурацию и взаимную ориентировку.

Проявление черт триоктаэдричности, очевидно, свидетельствует о том, что корундовый мотив расположения октаэдров (чередование двух заселенных и одного пустого) строго не соблюдается и нарушается расположением подряд трех заселенных октаэдров и подряд нескольких пустых октаэдров.

Таким образом, предложенная модель представляется вполне правдоподобной. В то же время имеющиеся дифракционные данные весьма скудны и не могут пока ее окончательно обосновать. Более того, иногда вблизи центрального пучка наблюдаются дополнительные максимумы, возможно выражающие особенности отдельных хризоколл, но тем не менее требующие своего объяснения.

Своеобразное окружение атомов меди в виде искаженных октаэдров препятствует соблюдению в структуре хризоколл дальнего порядка (очевидно, в меньшей степени это касается направления оси b) и кристаллизации протяженных и изометрических частиц.

Теоретический состав безалюминиевой хризоколлы, свободной от изоморфных примесей двухвалентных и трехвалентных элементов и содержащей различные количества алюминия, приведен в табл. 4.

Содержание H₂O⁺ в хризоколлах в расчете на абсолютно сухое вещество (т. е. за вычетом H₂O⁻) может быть как выше, так и ниже теоретического содержания воды в виде гидроксидов. Причиной пони-

женных содержаний H_2O^+ может быть примесь слюды типа мусковита, в которой содержание H_2O^+ значительно ниже, чем в хризоколле теоретического состава. Это подтверждается, например, данными о хризоколлах из месторождений Кайракты и Коктас-Джартас, содержащих примесь слюды: содержание H_2O^+ в них ниже теоретического (см. табл. 1). В хризоколлах из Меднорудянского (асперолит) и Зыряновского месторождений, для которых характерны несколько повышенные содержания

Таблица 4
Теоретический состав хризоколлы

Компонент	Формула		
	$\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	$\text{Cu}_{1,75}\text{Al}_{0,25}\text{H}_{1,75}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	$\text{Cu}_{1,6}\text{Al}_{0,8}\text{H}_{1,6}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
CuO	40,06	35,90	31,54
Al_2O_3	—	3,29	6,73
SiO_2	46,35	47,47	48,65
H_2O^*	9,06	9,26	9,41
H_2O^{**}	4,53	4,08	3,67
Сумма	100,00	100,00	100,00

* OH в пересчете на H_2O ; ** H в пересчете на H_2O .

H_2O^+ , примеси слюды нет. Так как содержание H_2O^+ в этих хризоколлах выше теоретического, следует допустить, что вместе с H_2O^+ выделяется часть H_2O^- , возможно содержащаяся в очень мелких закрытых порах. Непрерывный ход кривой обезвоживания в области температур ниже и выше 100° согласуется с этим допущением. Вода в виде протонов и оксония, которые могут компенсировать дефицит положительных зарядов в структуре хризоколлы, вероятно, выделяется ниже 100° .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хризоколла представляет собой самостоятельный минерал, с крайне неупорядоченной структурой. Наблюдаемые весьма скудные дифракционные картины с диффузными рефлексами можно согласовать со структурной моделью, в которой диоктаэдрические сетки октаэдров соединены сетками из тетраэдров, обращенных в разные стороны от плоскости их оснований. Такая модель характеризуется элементарной ячейкой с $a=5,7$, $b=8,85$, $c=6,7$ Å и общей формулой $\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Октаэдрические позиции могут быть заняты не только медью, но и алюминием или железом; недостаток положительных зарядов компенсируется протонами (возможно, оксонием). При допущении замещения меди алюминием формула приобретает вид $(\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x)\text{H}_{2-x}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Согласно представленной модели, хризоколлу можно рассматривать, подобно сепиолиту и палыгорскиту, как псевдослоистый силикат, не носящий, однако, столь четко выраженных черт цепочечной структуры. При полном замещении меди алюминием формула отвечает таковой галлуазита — каолинита; одновременно вероятная трехмерно-каркасная структура переходит в структуру слоистого силиката. Особенности состава некоторых хризоколл (повышенное содержание алюминия и щелочей) объясняется примесью частиц слюды (гидрослюды).

ЛИТЕРАТУРА

- Горбунов Н. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. Изд-во АН СССР, 1952.
Лазарев А. Н. Колебательные спектры силикатов. I. ИК-спектры силикатов с анионами типа (Si_2O_7) . Оптика и спектроскопия, т. 9, вып. 2, 1960.

- Сумин Н. Г., Лашева Н. К. Новые разновидности хризоколы типа плашента в Меднорудянке на Урале. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 3, 1950.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Ласькова А. Д. Термоаналитическое изучение минералов. Автореф. работ сотр. ИГЕМ за 1958—1959 гг. Изд-во АН СССР, 1960.
- Чухров Ф. В., Аносов Ф. Я. О природе хризоколл. Зап. Всес. Минералог. о-ва, ч. 79, № 2, 1950.
- Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. Изд-во АН СССР, 1950.
- Чухров Ф. В., Берхин С. И., Молева В. А. О медистых глинистых минералах. Докл. к собр. Междунар. комисс. по изуч. глин. Изд-во АН СССР, 1950.
- Bassett W. A. Copper vermiculites from Northern Rhodesia. Amer. Mineralogist, vol. 43, No. 11—12, 1958.
- Edelman C. H., Favejee J. Ch. On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Z. Kristallogr., Bd. 102, № 6, 1940.
- Hermann R. Ueber Asperolith, ein neues Mineral. Bull. Soc. nat. Moscou, t. 39, № 1, 1966.
- Kauffman A. J., Dilling E. D. Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used. Econ. Geol., vol. 45, 1950.
- Ming-Shan-Sun. Differential thermal analysis of shattuckite. Amer. Mineralogist, vol. 46, No. 1—2, 1961.
- Ming-Shan-Sun. The nature of chrysocolla from Inspiration mine, Arizona. Amer. Mineralogist, vol. 48, No. 5—6, 1963.
- Saksena B. D. Infra-red absorption studies of some silicate structures. Trans. Faraday Soc., vol. 57, pt 2, 1961.
- Tarte P. Spectres infra-rouges des silicates de cuivre et identification d'une shattuckite de la Rioja. Bol. Acad. nac. scien., t. 43, Nr. 1a, 1962.
- Toussaint J. Etude thermique (A. T. D.) des silicates de cuivre hydratés naturels. Ann. Soc. geol. Belgique, t. 80, Nr. 3—5, 1957.
- Zemann J. Die Kristallchemie des Kupfers. Fortschr. Mineral., Bd 39, H. 1, 1961.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии
и геохимии АН СССР (ИГЕМ),
Москва

Статья поступила в редакцию
7 декабря 1967 г.