

5. Camacho A., James K.W. Lee, Bastiaan J., Hensen & Jeen Braun. Short-lived orogenic cycles and the eclogitization of cold crust by spasmodic hot fluids. *Nature*, 2005. Vol. 435. P. 1191-1196.
6. Cohen AS., O'Nions RK., Siegenthaler R., Griffin WL. Chronology of the pressure-temperature history recorded by a granulite terrain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1988. Vol. 98. P. 303-311.
7. Krogh Ravna E. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg geothermometer: an updated calibration. *Journal of metamorphic Geology*, 2000. Vol. 18. P. 211–219.

ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАРБОНАТАХ СО СТРУКТУРАМИ КАЛЬЦИТА И АРАГОНИТА

Добрецова Елена Анатольевна

Геологический ф-т МГУ, Москва

Методом инфракрасной спектроскопии и электронно-зондового анализа исследована серия природных карбонатов со структурными типами (СТ) кальцита и арагонита. ИК-спектры поглощения образцов были сняты на инфракрасном Фурье спектрометре ФСП-1201 методом тонкодисперсных пленок на подложке КВг в диапазоне частот $1800-400 \text{ см}^{-1}$. Анализы химического состава проведены на электронном микрозонде Cameca SX-50.

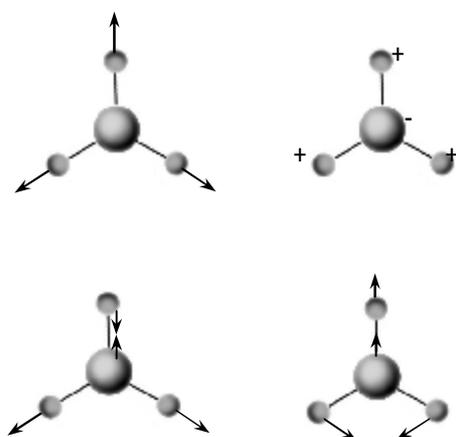


Рис. 1 Формы нормальных колебаний плоских атомных группировок TO_3

Нормальные колебания четырехатомной молекулы (TO_3) в форме правильного треугольника с симметрией D_{3h} ($\bar{6}2m$) представлены на рис. 1 [1]. ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и асимметричному валентным, а ν_2 и ν_4 – симметричному и асимметричному деформационным колебаниям. Колебание ν_1 описывается типом симметрии A_1' . Это колебание симметрично относительно оси 3, горизонтальных осей 2 и горизонтальной плоскости m . Колебанию ν_2 отвечает тип симметрии A_2'' . Это колебание асимметрично относительно осей 2 и горизонтальной плоскости m . Два колебания ν_3 и ν_4 – дважды вырожденные. Так как они симметричны относительно горизонтальной плоскости m , то это колебания E' . В таблице 1, составленной с использованием данных [2], представлен переход от симметрии правильного треугольного иона

симметрии D_{3h} к группам симметрии иона CO_3 в кристаллах кальцита, доломита и арагонита.

Таблица 1.

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп D_{3h} , D_3 , C_3 и C_s .

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1' (н.а.)*	A_2''	E'	E'
D_3	A_1 (н.а.)	A_2	E	E
C_3	A	A	E	E
C_s	A'	A''	$A'+A'$	$A'+A'$

*Примечание: н.а. – колебание, не активное в ИК спектре

Пространственная группа кальцита $R\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d} , группа позиционной симметрии иона CO_3 – D_3 (32). Из таблицы видно, что никаких изменений правил отбора при этом переходе не происходит. Полносимметричное колебание A_1' или A_1 не активно в ИК-спектре.

На рис. 2 представлены ИК-спектры минералов со СТ кальцита и арагонита. В спектре магнезита (рис. 2.1) наиболее интенсивная и высокочастотная полоса 1460 см^{-1} соответствует валентному асимметричному колебанию $\nu_3 (E)$. Колебание $\nu_1 (A')$ не активно в ИК-спектре. Полосы 887 и 747 см^{-1} отвечают соответственно симметричному (ν_2) и асимметричному (ν_4) деформационным колебаниям. При увеличении ионного радиуса катионов $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$ происходит закономерный сдвиг полос к меньшим частотам. Особенно это заметно на асимметричном валентном ν_3 и асимметричном деформационном ν_4 колебаниях. Так в магнезите MgCO_3 значения колебаний ν_3 и ν_4 соответственно равны 1460 и 747 см^{-1} , в смитсоните ZnCO_3 – 1443 и 745 см^{-1} , в сидерите FeCO_3 – 1433 и 735 см^{-1} , в родохрозите MnCO_3 – 1424 и 725 см^{-1} , в кальците CaCO_3 – 1418 и 708 см^{-1} . Таким образом по положению полос в ИК-спектрах можно проследить характер изоморфных замещений в этих структурах (Табл. 2).

В структуре доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ происходит послойное упорядочение атомов Ca и Mg и пространственная группа понижается до $R\bar{3}$, фактор-группа C_{3i} , группа позиционной симметрии иона CO_3 – C_3 . В этой группе вырождение колебаний ν_3 и ν_4 сохраняется, но становится активным колебание $\nu_1 (A)$ (Табл.1). Однако в ИК-спектре доломита полоса ν_1 колебаний не проявляется, его спектр подобен спектру минералов со структурой кальцита и отличается лишь некоторыми изменениями частот колебаний (рис.2.6).

Пространственная группа арагонита $Pmcn$, фактор-группа D_{2h} , группа позиционной симметрии иона CO_3 – $C_s (m)$. Как видно из таблицы 1, в группе кальцита число колебаний иона CO_3 не изменяется по сравнению с правильным треугольным ионом в симметрии D_{3h} . В ромбической группе арагонита

становится активным колебание ν_1 , неактивное в группе кальцита. Вырожденное колебание E (ν_3, ν_4) расщепляется на 2 невырожденных A' .

В спектре арагонита (рис. 2.7) наблюдается новая по сравнению со спектрами минералов группы кальцита полоса симметричного валентного колебания ν_1 (A') 1051 см^{-1} и расщепление полосы ν_4 колебания.

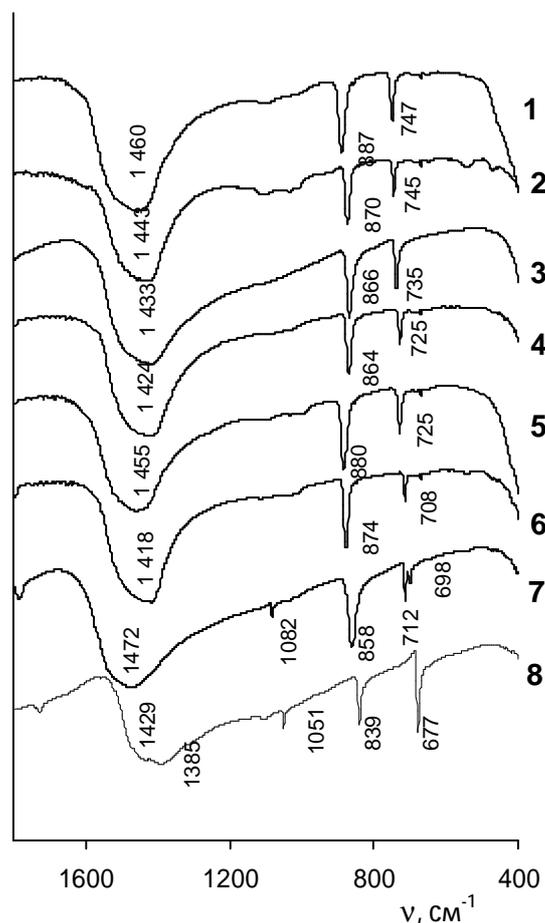


Рис. 2. ИК-спектры минералов:
1. магнезита, 2. смитсонита, 3. сидерита, 4. родохрозита, 5. кальцита, 6. доломита, 7. арагонита, 8. церуссита

расположения двух полос ν_3 колебания они перекрываются и дают одну широкую полосу с максимумом 1472 см^{-1} . Так же, как и в спектрах минералов со структурой кальцита, в ИК-спектрах минералов этой группы происходит понижение частот колебаний при переходе от арагонита к церусситу. Благодаря гораздо большему размеру ионного радиуса Pb ($r=1,19$) по сравнению с Ca ($r=1,01$) в спектре церуссита наблюдается значительный сдвиг полос к меньшим частотам (Табл. 2, рис. 2.8). Если в спектре арагонита полоса колебания ν_3 (1472 см^{-1}) не была расщеплена, то в церуссите это расщепление наблюдается: 1429 и 1385 см^{-1} , как и предсказано анализом колебаний в табл. 1. Вместе с тем, расщепление полосы ν_4 колебания не проявляется.

Таблица 2. Волновые числа полос колебаний в ИК-спектрах минералов со СТ кальцита и арагонита (см^{-1}).

	Формулы минералов							
	MgCO_3	ZnCO_3	FeCO_3	MnCO_3	CaCO_3 Кальцит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	CaCO_3 Арагонит	PbCO_3
ν_3	1460	1443	1433	1424	1418	1455	1472	1429 1385
ν_1	-	-	-	-	-	-	1082	1051
ν_2	887	870	866	864	874	880	858	839
ν_4	747	745	735	725	708	725	712 698	677

Итак, минералам, относящимся к структурным типам кальцита и арагонита и кристаллизующимся в двух разных пространственных группах, отвечают два разных типа спектров, по которым можно изучать полиморфные модификации CaCO_3 . Внутри каждой группы минералов можно рассматривать изоморфные замещения по смещению полос при изменении ионных радиусов катионов.

Литература:

1. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия.. М.:МГУ, 2008, 98 с.
2. Farmer V.C. Infrared spectra of minerals. L.:Mineral. Soc., 1974. 538 p.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСАХ С УЧАСТИЕМ НА-СОДЕРЖАЩЕГО МЭЙДЖОРИТОВОГО ГРАНАТА

Дымшиц Анна Михайловна

Геологический ф-т МГУ, Москва, anett1987@yandex.ru

Натрийсодержащие мэйджоритовые гранаты широко распространены в виде включений в алмазах из кимберлитовых трубок и россыпей большинства алмазоносных провинций мира [12]. Особый интерес исследователей к этим гранатам связан с их способностью сохранять структуру при подъеме с больших глубин, отражая признаки мантийных давлений в особенностях своего состава.

На сегодняшний день большинство находок Na-содержащих мэйджоритовых гранатов относится к эклогитовому типу и, в отличие от перидотитового характеризуются достаточно низкими содержаниями Cr (до 0,1 ф.е.) и Al (1,5–1,9 ф.е.) [9,10], при достаточно высоких, до 3.5 ф.е., содержаниях Si. Показательной оказывается устойчивая примесь Na, значения которой могут достигать 0,16 ф.е. (1,08 мас. % Na_2O) [8]. Обычно, находки Na-содержащих гранатов характеризуются более умеренными содержаниями Si (до 3,25 ф.е.) и Na (0,05–0,08 ф.е.), что в свою очередь, может быть результатом распада твердого раствора граната, с образованием типичной эклогитовой ассоциации [6]. Еще одним доказательством этому служат натрийсодержащие мэйджоритовые гранаты ассоциирующие с калиевыми омфацитами, для которых содержания K_2O могут достигать 1,2-1,5 мас. % [10]. Эти данные указывают на высокую щелочность расплавов, из которых образуются алмазы с такими включениями, что подтверждается находками кристаллов алмаза с сингенетическими флюидными включениями, имеющими широкий диапазон составов – от водно-силикатных до щелочно-карбонатных и хлоридных [7].

Данная работа включает в себя компьютерное моделирование NaGrt ($\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$) (Университет Гёте, Франкфурт-на-Майне), а также изучение фазовых отношений и синтез Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в