

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЕЗУВИАНОВ ПРИ ИЗОМОРФИЗМЕ

В.С.Куражковская, Г.И.Дорохова, Т.Б.Зыкова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

Вестник ОГТГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/term6

Везувиан – орто-диортосиликат сложного состава с общей схематической формулой $X_{-19}Y_{13}Z_{18}O_{68}W_{10}$, где X – Ca и другие катионы, заполняющие позиции с КЧ = 8, Y – катионы, заполняющие октаэдры и пятивершинники: Al, Fe, Mg, Ti и т.п., Z – Si в тетраэдрах, W – одновалентные и двухвалентные анионы. Структуры везувианов изучены в зависимости от характера упорядочения катионов в различных позициях в рамках трех пространственных групп: $P4/nnc$ (D_{4h}) и двух ее подгрупп $P4nc$ (C_{4v}) и $P4/n$ (C_{4h}). Ранее описано [1,2], что основу структуры составляют два “гранатовых блока” (ГБ) – объемные стержни, вырезки из структуры граната гроссулярового состава. При сочленении ГБ происходит образование диортогрупп $[Si_2O_7]$. Катионный состав ГБ $\{Ca_{18}Al_8Si_{18}\}$ – практически постоянен. В пустотах образовавшегося мощного каркаса располагаются катионы “везувианового наполнения” (ВН). Изоморфные замещения ха-

рактерны именно для позиций ВН (табл. 1). Гипотетическая позиция R предложена для везувианов с избыточным количеством катионов (> 19).

В работе методом ИК-спектроскопии изучены структурные особенности везувианов различных составов с избытком катионов. По катионным составам позиций ВН (табл. 2) и характеру ИК-спектров (рис. 1, табл. 3) везувианы можно разделить на две группы: 1) алюмо-железистые, безмагнезиальные или с небольшим содержанием Mg и Ni, и 2) магнезиальные. В первой группе содержание Al превалирует над Fe. Вторая группа также подразделяется на: алюмо-магнезиальные с небольшим содержанием Fe, алюмо-железисто-магнезиальные, и железисто-магнезиальные с невысоким содержанием Al. Параметры элементарных ячеек меняются незначительно и лежат в пределах: $a_0 = 15.554 - 5.578$, $c_0 = 11.796 - 11.805$.

Таблица 1

КЧ	Обозначение катионных позиций							
	Гранатовый блок (ГБ)				Везувиановое наполнение (ВН)			
8	(Ca1) ₂	(Ca2) ₈	(Ca3) ₈		(Ca4) ₁			
6				(Al1) ₈		(Al2) ₄		(R?) _{2 и >}
5							(Al3) ₁	

Таблица 2

№ обр.	Заполнение позиций “везувианового наполнения”			
	(Ca4) ₁	(Al2) ₄	(Al3) ₁	(R?) _{2 и >}
1	Ca ₁	Al _{2.93} Fe _{1.07}	Ca _{0.66} Na _{0.38}	Fe _{2.1} Mn _{0.11}
2	Ca ₁	Al _{3.72} Fe _{0.24} Ti _{0.04}	Ca _{0.58} Na _{0.23} Mg _{0.14} Zn _{0.05}	Fe _{0.38} Mg _{2.03}
3	Ca ₁	Al _{2.16} Fe _{0.93} Ti _{0.91}	Ca _{0.92} Na _{0.39?}	Fe _{0.91} Mg _{1.88} Mn _{0.1}
4	Ca ₁	Al _{1.16} Fe _{2.05} Mg _{0.84}	Ca _{0.61} Na _{0.18} Mn _{0.1} Zn _{0.02}	Mg _{2.12}

Таблица 3

№ обр.	Частоты колебаний (см ⁻¹)							Δv_3
	ν_{as} Si-O-Si	ν_3 Si-O	ν_1 Si-O	ν_s Si-O-Si	ν_4 Si-O	ν Me ^{VI} -O	ν_2 Si-O	
1	1020	980,900		800	635,575	475	440	80
2	1020	970,920	890	800	605,575	485	435	50
3	1020	975,915	860	800	595,570	470	430	60
4	1020	980,920		800	595,570	470	435	60

В ИК-спектре первого безмагнезиального образца расщепление полос валентных ν_3 колебаний составляет 80 см⁻¹, значения частот ν_4 колебаний выше, чем в последующих спектрах. Последний факт свидетельствует о том, что Fe в подобных образцах находится в основном в трехвалентной форме: размер Fe³⁺ меньше Mg и Fe²⁺, а

сдвиг полос Si - O - колебаний к низким частотам происходит при вхождении в связанные с ним по вершинам и ребрам полиэдры более крупных катионов. Алюмо-магнезиальный везувиан (2) представлен в основной области спектра триплетом равной интенсивности полос, одна из которых 1020 см⁻¹ относится к колебаниям ν_{as}

связи Si - O - Si диортогруппы. Расщепление ν_3 колебаний понижается до 50 см^{-1} . Деформационные ν_4 колебания смещаются к низким частотам на 30 см^{-1} . Резкое понижение расщепления полос ν_3 колебаний при переходе к магнезиальным образцам аналогично процессу, происходящему в гранатах при вхождении в восьмивершинник более крупных катионов. При этом происходит уменьшение искажения тетраэдров с позиционной симметрией S_4 . Видимо и в везувиане уменьшение расщепления полос вызвано замещением $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}$. При увеличении содержания Fe и Ti в Al2-позиции (3) интенсивность ν_3 колебаний понижается, а расщепление полос немного увеличивается: до 60 см^{-1} . Происходит небольшое (на 10 см^{-1}) смещение деформационных полос к низким частотам, за счет увеличения размеров катионов в Al2 октаэдрах. Эти октаэдры связаны общей вершиной с тетраэдрами диортогруппы. При увеличении размеров катионов в них разница колебаний однофазных и антифазных тетраэдров диортогруппы возрастает. За счет этого увеличивается и расщепление полос. Спектр последнего железисто-магнезиального образца в области валентных колебаний представлен интенсивной полосой ν_{as} Si - O - Si - колебаний, на фоне которой наблюдается плечо 980 см^{-1} и малоинтенсивная полоса 910 см^{-1} . Он подобен ИК-спектру вилуита – борсодержащего везувиана, в состав которого в

основном входят двухвалентные Mg и Fe. По-видимому, железисто-магнезиальные образцы также содержат преимущественно Mg и Fe^{2+} .

Итак, в результате ИК-спектроскопического изучения везувианов установлены тонкие структурные изменения, связанные с искажениями SiO_4 -тетраэдров, при изоморфных замещениях в катионных позициях ВН. Обнаружено несколько разновидностей ИК-спектров в зависимости от состава везувианов. Выявлены изменения спектральной картины при переходе от везувианов, содержащих в основном трехвалентные катионы (Al, Fe^{3+}), к везувианам с преобладанием двухвалентных катионов (Mg, Fe^{2+}). В табл. 3 приведено вероятное заполнение этих позиций в исследованных везувианах.

1. Дорохова Г.И., Кононов О.В., Зыкова Т.Б., Силаев М.В. Генетическое и структурное родство граната и везувиана. Тезисы Междунар. конференции "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов", Казань, 1997.
2. Кононов О.В., Дорохова Г.И., Силаев М.В. Принципы систематики минералов семейства везувиана. Тезисы Междунар. Симпозиума по истории минералогии и минералогических музеев, геммологии, кристаллохимии и классификации минералов, С-Пб, 1998.

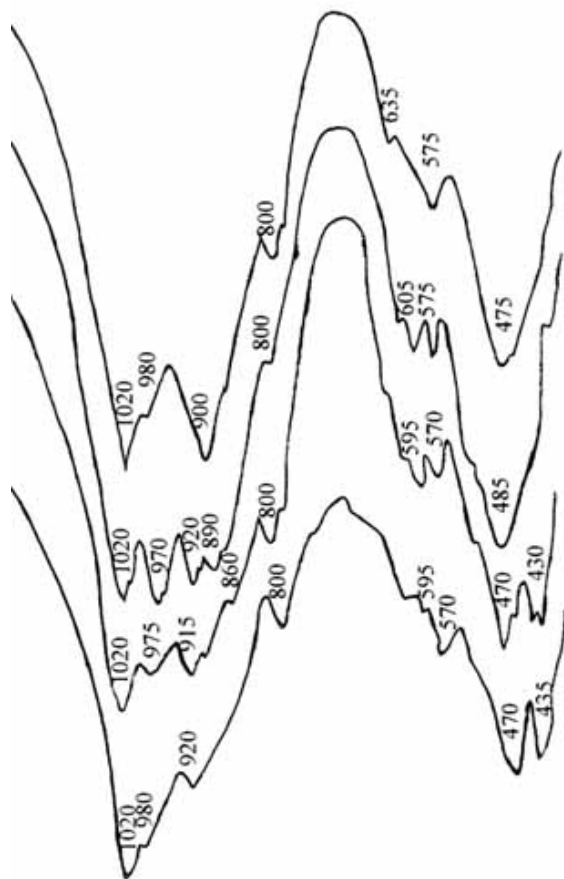


Рис. 1. ИК-спектры везувианов