

увеличивается доля лантана по отношению к сумме преобладающих редких земель (Nd, Ce, La), что может отражать более значительную дифференцированность растворов и меньший эрозионный срез.

Автор благодарит сотрудников ИГ Коми НЦ УрО РАН В. Н. Филиппова за выполненные анализы и В. И. Силаева за консультацию и помощь в исследованиях. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета природных ресурсов по Пермской области (Госконтракт 10/01).

#### Список литературы

- Алмазы Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 80 с.  
Кухаренко А. А. О заметке А. Н. Лабунцова «О кристаллах флоренсита» //ЗВМО. 1951. Вып. 3. С. 238.  
Макеев А. Б., Макеев Б. А. Новые данные об алмазах и минералах-спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с.  
Нельзин Л. П. «Железные шляпы» остаточных кор выветривания над проблематичными магматическими породами Западного склона Урала. Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Мат-лы регион. конф. Пермь: Изд. Перм. ун-та, 1997. С. 69—72.  
Лабунцов А. Н. О кристаллах флоренсита. Тр. Минер. музея АН СССР. 1950. Вып. 2. С. 135—136.  
Лукьянова Л. И., Жуков В. В., Кириллов В. А. и др. Субвулканические эксплозивные породы Урала — возможные коренные источники алмазных россыпей. Региональная геология и металлогения //ВСЕГЕИ. 2000. № 12. С. 134—157.  
Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1964. Т. 2. (Минералогия редких элементов). С. 233—236.  
Рыбальченко А. Я., Колобянин В. Я., Лукьянова Л. И. и др. О новом типе коренных источников алмазов на Урале //Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 1. С. 90—93.  
Сомина М. Я., Булах А. Г. Флоренсит из карбонатитов Восточного Саяна и некоторые вопросы химической конституции группы крадаллита //ЗВМО. 1966. Вып. 5. С. 537—550.  
Трушкова Н. Н., Кухаренко А. А. Атлас минералов россыпей. М.: Госгеолтехиздат, 1961. С. 305—307.  
Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 206 с.  
Чайковский И. И. Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишерского Урала. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2001. 324 с.

Поступила в редакцию  
30 мая 2002 г.

УДК 549.646

ЗВМО, № 1, 2003 г.  
Proc. RMS, N 1, 2003

© Д. чл. В. С. КУРАЗЖОВСКАЯ, Е. Ю. БОРОВИКОВА, д. чл. Г. И. ДОРОХОВА,  
д. чл. О. В. КОНОНОВ, С. Ю. СТЕФАНОВИЧ

### ИК-СПЕКТРЫ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ И НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ ВЕЗУВИАНОВ

V. S. KURAZHKOVSKAYA, E. Yu. BOROVIKOVA, G. I. DOROKHOVA, O. V. KONONOV, S. Yu. STEFANOVICH.  
IR SPECTRA OF HIGH-SYMMETRIC AND LOW-SYMMETRIC VESUVIANITES

Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

The IR-spectroscopy method was applied to investigate the most complete collection of vesuvianites. It is known that this mineral is an orto-disilicate with very complicated structure and chemical composition. It is forming in skarns (the high vesuvianite), rhodinites and alkaline syenites (the low vesuvianite). These two varieties aren't distinguishable by the X-ray powder diffraction method. The possibility to determine precisely high vesuvianites (space group —  $P4/mnc$ ) and low vesuvianites (space group —  $P4/n$ ) is shown by their IR spectra in Si—O and OH-stretching region. Influence of isomorphic replacement in structural octahedra over changing of IR spectrum is considered also. Ordering of cations in octahedral sites of structure is typical for low vesuvianites. Spectrum of  $P4/mc$  vesuvianite is described; there was obtained the second-harmonic generation signal for this sample.

Везувиан — породообразующий и аксессуарный минерал, представляющий собой орто-диортосиликат сложного состава и строения с общей схематической

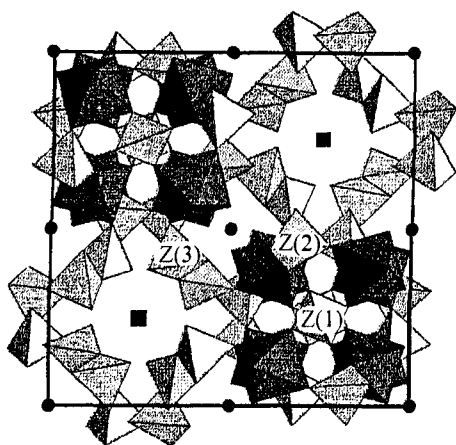


Рис. 1. Проекция структуры везувиана на плоскость (001).

Fig. 1. Projection of the vesuvianite structure down (001).

формулой  $X_{19}Y_{13}Z_{18}O_{68}W_{10}$ , где X — Ca и другие крупные катионы, заполняющие позиции с КЧ 8, Y — катионы, заполняющие октаэдры и пятивершинники: Al, Mg, Fe, Ti, Mn и т. д., Z — Si в тетраэдрах, W — OH- и F (Groat e. a., 1992). Из всех породообразующих минералов его кристаллохимия наименее хорошо изучена. Основу структуры составляют два гранатовых блока (ГБ) гроссулярового состава (рис. 1). При их сочленении происходит образование диортогруппы. В образующемся между

двумя ГБ канале располагаются новые октаэдрические позиции, заполняемые Al. Каналы второго типа проходят вдоль осей четвертого порядка, в них находятся полиэдры двух типов: восьмивершинники Ca и пятивершинники Fe и других катионов. Эти полиэдры заполнены наполовину, так как расстояния между ними, а также между соседними Ca полиэдрами малы, что препятствует их стопроцентному заполнению (Coda e. a., 1970; Rucklidge e. a., 1975; Fitzgerald e. a., 1986). Пространственная группа таких кристаллов  $P4/nnc$ . Однако при упорядочении атомов в каналах могут реализовываться пространственные группы  $P4/n$  и  $P4nc$  (Fitzgerald e. a., 1986, 1987; Allen, Burnham, 1992; Pavese, 1998). Впрочем, до недавнего времени (Armbruster, Gnos, 2000) пространственная группа  $P4nc$  в везувианах не была обнаружена.

Высокосимметричные разупорядоченные везувианы являются продуктом регионального или контактного метаморфизма с метасоматозом или без него. Они образуются при 400—800 °С в скарнах, известково-силикатных роговиках и известковых сланцах. Низкосимметричные упорядоченные везувианы — типичный продукт последней стадии гидротермальных процессов, сопровождающихся метасоматической активностью. Они образуются при температурах ниже 300 °С и встречаются в родингитах и щелочных сиенитах.

В каждом канале, идущем вдоль оси четвертого порядка, имеются две позиции с КЧ 5 и две расположенные между ними позиции с КЧ 8. Т. е. понижение симметрии связано с упорядочением всего 4 из 256 атомов в элементарной ячейке. Это предопределяет трудности, связанные с разделением везувианов по группам симметрии методами РСА. Попытки выполнить эту задачу методами порошковой рентгеновской дифрактометрии окончились неудачей даже с использованием синхротронных источников излучения (Allen, Burnham, 1992). Полносимметричные разупорядоченные везувианы и упорядоченные разновидности с пространственной группой  $P4nc$  характеризуются одинаковой дифракционной картиной (Armbruster, Gnos, 2000). Их определяют по наличию пьезоэлектрического эффекта, который возможен только в ацентричной пространственной группе, и по генерации второй оптической гармоники, которую используют как тест для выбора пространственной группы.

Нами изучена большая коллекция везувианов, предоставленная Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана, методом порошковой ИК-спектроскопии в области колебаний  $SiO_4$  тетраэдров (1200—400  $cm^{-1}$ ) и колебаний групп OH (3800—3200  $cm^{-1}$ ). Спектры записывались на спектрофотометре Specord-75 IR. Образцы готовились методом тонкодисперсных пленок на подложке КВг. Их происхождение указано в табл. 1, а, б. Анализы химического состава проведены на электронном микронзонде Cameca SX-50. Результаты анализов, пересчитанные на 18 атомов Si,

даны в табл. 1, *а, б*. Отсутствие бора прослеживалось по ИК-спектрам в области колебаний сложных ионов  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$   $1300\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ .

Поскольку спектральная картина везувианов имеет близкое подобие со спектрами гроссуляров, что обусловлено близостью их строения и состава, целесообразно рассмотреть взаимосвязь кристаллографических позиций в структурах этих минералов (табл. 2). Номенклатура позиций везувиана соответствует описанной (Groat, Hawthorne, 1992). Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в структуре граната имеют весьма высокую позиционную симметрию  $S_4(4)$ . В структуре везувиана часть тетраэдров, расположенных в пределах ГБ, сохраняет свою высокую позиционную симметрию —  $Z(1)$  (рис. 1). Большая часть тетраэдров, перешедших из структуры граната, но находящихся на периферии ГБ  $Z(2)$  и  $Z(3)$ , теряют эту высокую симметрию (атомы Si в них находятся в общем положении). Восьмивершинники Ca, переходящие из структуры граната, разделяются в структуре везувиана на три позиции X с КЧ 8. В каналах, идущих вдоль осей 4, образуются новые позиции X(4) с КЧ 8. Последовательность катионных позиций в этих каналах: Y(1), X(4), X(4), Y(1), где Y(1) — новые полиэдры с КЧ 5, занятые более мелкими катионами. Благодаря коротким Y(1)—X(4) и X(4)—X(4) расстояниям занятые позиции всегда сопровождаются вакансиями, например, Y(1)□X(4)□ или □X(4)□Y(1). Каналы, образующиеся между двумя ГБ, заполнены новыми октаэдрами Y(2). Наконец, октаэдры Al,  $\text{Fe}^{3+}$  из структуры граната полностью переходят в ГБ везувиана — Y(3).

Значительное влияние на колебания  $\text{SiO}_4$  тетраэдров оказывают связанные с ними через общие вершины катионные полиэдры. Характер заполнения X(4) и Y(1) позиций будет оказывать основное влияние на изменение спектральной картины при переходе от высокого везувиана к низкому. На изменение спектра в пределах одной пространственной группы, безусловно, основное влияние будет оказывать изоморфизм в Y(3) октаэдрах.

Проблемы, связанные со строением везувианов, дополняются сложным химическим составом, широким кругом изоморфных замещений в них. Из 13 Y катионов в химической формуле везувианов один заполняет пятивершинник Y(1), четыре — октаэдры Y(2) и восемь — октаэдры Y(3). Главным элементом пятивершинника Y(1) является Fe (Groat e. a., 1992), его же предпочитают другие переходные металлы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (Onkawa e. a., 1992). В большинстве исследованных нами образцов содержание Fe вместе с небольшими количествами Mn, Cu, Zn недостаточное, чтобы практически полностью заполнить Y(1) позицию. В октаэдры Y(2) входят только атомы Al (Fitzgerald e. a., 1986). Остающийся Al, большая часть Mg и не вошедшие в Y(1) Fe и Ti заполняют октаэдры Y(3).

ИК-спектры высоких и низких везувианов имеют свои характерные особенности и при близости спектральной картины четко отличаются друг от друга (рис. 2, *а, б*). Их номера соответствуют номерам в табл. 1. Значения частот колебаний Si—O и Si—O—Si даны в табл. 3, *а, б*.

Полосы в области  $1025\text{—}890\text{ см}^{-1}$  отнесены к асимметричным валентным колебаниям связей Si—O ( $\nu_3$ ) и Si—O—Si. Причем наиболее высокочастотная полоса  $1025\text{ см}^{-1}$ , согласно данным А. Н. Лазарева (1968), относится к колебаниям  $\nu_{as}$  связи Si—O—Si. Плечо  $880\text{—}870\text{ см}^{-1}$ , наблюдающееся в спектрах большинства образцов, соответствует валентным симметричным колебаниям  $\nu_1$  Si—O. Полосы в области  $640\text{—}530\text{ см}^{-1}$ , в соответствии с отнесением полос в спектрах гранатов, приписаны асимметричным деформационным колебаниям  $\nu_4$  связи Si—O. Полоса в районе  $500\text{—}480\text{ см}^{-1}$ , также в соответствии со спектрами гранатов, относится к колебаниям катионов в октаэдрических позициях структуры. Две полосы  $480, 450\text{ см}^{-1}$  отвечают симметричным деформационным колебаниям  $\nu_2$  связи Si—O кремнекислородного тетраэдра. Малоинтенсивная полоса  $805\text{ см}^{-1}$  отражает валентные симметричные колебания  $\nu_s$  связи Si—O—Si. Следует сказать, что значение частоты этой полосы чрезвычайно велико для таких колебаний и ранее в диортосиликатах не отмечалось (Лазарев, 1968). Однако угол SiOSi в структуре везувиана аномально низкий —  $110^\circ$ . Таким образом, аномально малому углу между двумя тетраэдрами

Таблица 1, а

Химический состав высоких везувианов  
Chemical compositions of high vesuvianites

№ п.п.	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Fe	Mn	Na	Месторождение
1	18.000	18.376	12.008	0.018	0.731	0.098	0.128	0.367	Норвегия, Telemarken
2	18.000	18.361	10.270	0.364	1.090	1.718	0.008	0.131	Чехия, Haslov
3	18.000	18.365	10.210	0.000	0.000	2.962	0.103	0.359	Месторождение Тыр- ныауз, шахта 12
4	18.000	18.219	10.149	0.513	0.907	1.836	0.045	0.283	Финляндия, Фругард
5	18.000	18.366	9.920	0.462	2.234	1.017	0.000	0.000	Северная Моравия, Вапенна
6	18.000	18.293	9.789	0.285	1.506	1.714	0.119	0.235	Месторождение Тыр- ныауз
7	18.000	18.217	9.782	0.159	1.688	1.822	0.073	0.260	Месторождение Тыр- ныауз
8	18.000	18.655	9.774	0.100	2.226	1.245	0.000	0.000	Финляндия, Фругард
9	18.000	18.500	9.747	0.855	1.068	1.620	0.000	0.211	Богемия, Haslov
10	18.000	18.137	9.583	0.386	2.156	1.433	0.134	0.172	Хакассия
11	18.000	18.321	9.401	0.244	1.890	1.684	0.225	0.235	Ю. Норвегия, Hamg- fjell
12	18.000	18.352	9.253	0.682	0.833	2.480	0.104	0.285	Финляндия, о. Кими- то, Norg-Lundvik
13	18.000	18.689	9.043	0.217	2.076	1.733	0.241	0.000	Швеция, Upland
14	18.000	18.374	8.937	0.165	2.374	1.728	0.194	0.227	Норвегия, Christian- sand
15	18.000	18.372	9.120	0.000	2.641	1.722	0.146	0.000	Финляндия, Люпикко
16	18.000	18.368	8.579	0.000	2.857	1.919	0.093	0.167	То же
17	18.000	18.018	9.056	0.290	3.290	1.112	0.000	0.185	Минусинский район, рудник «Юлия»
18	18.000	18.748	8.647	0.283	2.999	1.322	0.000	0.000	Италия, Pitigliano
19	18.000	18.567	7.022	0.019	3.013	3.036	0.168	0.168	Якутия, Верхоянье, Титовское
20	18.000	17.370	8.064	1.289	0.663	3.489	0.184	0.892	Тува, нагорье Санги- лен, Дахуунурский массив

Примечание. 1 — К 0.012, Zn 0.018, Cu 0.244, Cr 0.019; 2 — Zn 0.057; 4 — Zn 0.029, Cr 0.019; 6 — Zn 0.057; 12 — Cu 0.011; 16 — Zn 0.018; 17 — Zn 0.049; 20 — Cr 0.048.

диортогруппы в структуре везувиана соответствует аномально высокое значение частоты симметричных валентных колебаний связи Si—O—Si.

В структуре везувиана есть три разных типа кремнекислородных тетраэдров (табл. 2). Часть тетраэдров, так же как в структуре граната, сохраняет высокую симметрию  $S_4$  — Z(1), другие теряют ее. Позиционная симметрия тетраэдров Z(2) и Z(3) —  $C_1$ . Тетраэдры с позиционной симметрией  $S_4$  характеризуются следующими типами колебаний:  $\nu_1$ : A,  $\nu_2$ : A+B,  $\nu_3, \nu_4$ : B+E, колебание E — вырожденное.

При переходе к пространственной группе  $P4/nnc$  ( $D_{4h}$ ) в отличие от спектра граната с пространственной группой  $Ia3d$  ( $O_h$ ) число полос не увеличивается:  $\nu_1$ :  $B_{2u}$ ,  $\nu_2$ :  $A_{2u} + B_{2u}$ ,  $\nu_3, \nu_4$ :  $A_{2u} + E_u$ .

В тетраэдрах с позиционной симметрией  $C_1$  происходит полное снятие вырождения колебаний:  $\nu_1$ : A,  $\nu_2$ : 2A,  $\nu_3, \nu_4$ : 3A. В пространственной группе  $D_{4h}$  число полос колебаний этих тетраэдров должно утроиться:  $3A_{2u} + 3B_{2u} + 3E_u$ . На все эти колебания должны накладываться синфазные и антифазные колебания двух тетраэдров диортогруппы.

В действительности спектральная картина высоких везувианов в областях  $\nu_3$  и  $\nu_4$  колебаний довольно простая и представляет собой дублет полос, низкочастотная часть которого расщепляется на два максимума (рис. 2, а; табл. 3, а). В области  $\nu_3$

Химический состав низких везувианов  
Chemical compositions of low vesuvianites

№ п.п.	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Fe	Mn	Na	Месторождение
21	18.000	18.211	10.903	0.036	2.016	0.575	0.000	0.213	Италия, о. Эльба
22	18.000	17.934	10.350	0.028	2.867	0.635	0.000	0.174	Венгрия, Охавицзо
23	18.000	18.037	10.238	0.149	2.422	0.895	0.037	0.187	Тироль, Monzoni
24	18.000	17.781	10.088	0.170	2.712	1.245	0.000	0.000	Казахстан, Гульдаш
25	18.000	18.346	9.871	0.029	2.680	0.792	0.000	0.281	Тироль, Fassathal, Monzoni
26	18.000	18.418	9.677	0.094	1.978	1.415	0.065	0.354	Италия, Пьемонт, Ala
27	18.000	18.071	9.524	0.961	1.608	1.536	0.045	0.254	То же
28	18.000	18.223	9.520	0.153	1.851	1.562	0.411	0.273	Италия, Пьемонт, Mussa
29	18.000	18.107	9.238	0.825	1.802	1.581	0.090	0.356	Италия, Пьемонт, Ala
30	18.000	18.846	8.312	0.901	1.944	1.997	0.000	0.000	Тироль, Zillerthal
31	18.000	18.420	8.101	1.124	2.192	1.753	0.058	0.256	Финляндия, Гельсинфорфе, Standwick
32	18.000	18.299	7.938	0.948	2.025	2.306	0.075	0.325	Тироль, Pfitchthal, Wildkreuzjoch
33	18.000	18.273	9.468	0.074	2.400	1.343	0.128	0.256	Узбекистан, Карагандинский р-н, Ак-Чегыл

Примечание. 21 — Zn 0.046; 22 — K 0.057; 23 — Zn 0.028, Cr 0.008; 28 — Cr 0.008; 31 — Zn 0.029, Cu 0.048, Cr 0.019; 32 — Zn 0.065, Cr 0.019; 33 — K 0.012; 20 — Cr 0.046.

колебаний это расщепление составляет всего  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, а, 4) или проявляется в уширении полосы  $920 \text{ см}^{-1}$ . В области  $\nu_4$  колебаний оно проявляется в появлении плеча  $610 \text{ см}^{-1}$  на склоне низкочастотной полосы  $\nu_4$  колебаний  $585 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, определяющими спектральную картину везувиана являются колебания тетраэдров Z(1) с позиционной симметрией  $S_4$  (по две полосы  $\nu_3$  и  $\nu_4$  колебаний B и E). Расщепление полос валентных асимметричных колебаний по сравнению со спектром граната резко возрастает и составляет около  $70 \text{ см}^{-1}$ . Это связано и с понижением пространственной группы минерала, и с влиянием колебаний тетраэдров Z(2) и Z(3), которые весьма сильно искажены по сравнению с высокосиммет-

Таблица 2

Взаимосвязь кристаллографических позиций в структурах граната и везувиана  
Interrelation of crystallographic positions in garnets and vesuvianites structures

Гранат, пространственная группа $Ia3d$			Везувиан, пространственная группа $P4/nnc$			
позиция	символ Уайкова	симм. позиции	позиция	символ Уайкова	симм. позиции	заполнение позиции
Si	24d	$S_4(4)$	Z(1)	4d	$S_4(4)$	Si
			Z(2)	16k	$C_1(1)$	Si
			Z(3)	16k	$C_1(1)$	Si
Ca	24c	$D_2(222)$	X(1)	4c	$D_2(222)$	Ca
			X(2)	16k	$C_1(1)$	Ca
			X(3)	16k	$C_1(1)$	Ca
—	—	—	X(4)	4e	$C_4(4)$	Ca
—	—	—	Y(1)	4e	$C_4(4)$	Fe и др.
—	—	—	Y(2)	8f	$C_1(\bar{1})$	Al
Al	16a	$C_3(3)$	Y(3)	16k	$C_1(1)$	Al и др.

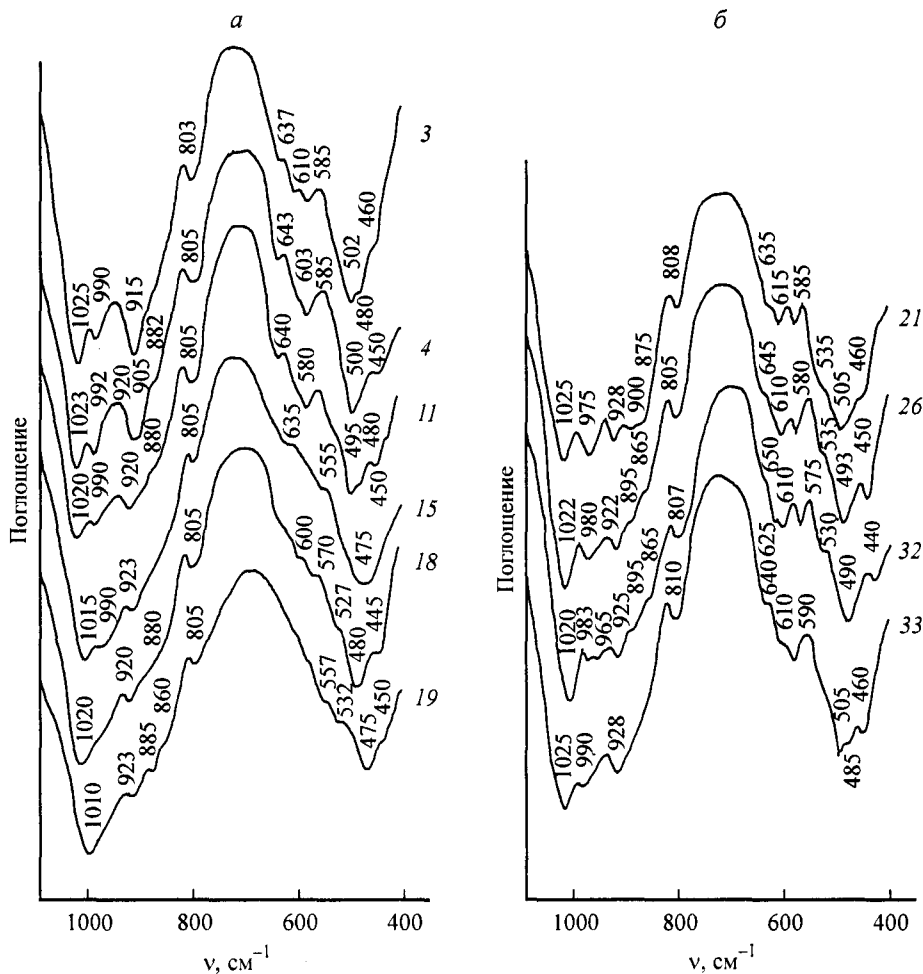


Рис. 2. ИК-спектры везувианов: *a* — высоких, *б* — низких.

Fig. 2. IR spectra of vesuvianites: *a* — high, *б* — low.

ричными тетраэдрами. Вырожденные колебания *E* [низкочастотные полосы дублетов  $920\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $585\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ )] начинают расщепляться на два невырожденных колебания тетраэдров с симметрией  $C_1$ .

В спектрах низких везувианов высокочастотная полоса  $\nu_3$  колебаний смещается на  $10\text{—}15\text{ см}^{-1}$  к более низким частотам по сравнению со спектрами высоких везувианов (рис. 2, *б*; табл. 3, *б*). Она либо расширена, либо состоит из двух близко расположенных максимумов  $980, 970\text{ см}^{-1}$ . В низкоглиноземистых образцах расщепление этой полосы достигает  $15\text{—}20\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, *б*; табл. 3, *б*, № 31, 32). Расщепление низкочастотной полосы  $\nu_3$  колебаний в районе  $920\text{ см}^{-1}$  составляет в спектрах низких везувианов  $\sim 30\text{ см}^{-1}$ . Например, в спектре обр. 32 в этом регионе наблюдаются две полосы  $925$  и  $895\text{ см}^{-1}$ . В результате этих расщеплений и сдвига средних наиболее интенсивных полос друг к другу разница в их положении понижается по сравнению с высокими везувианами приблизительно на  $20\text{ см}^{-1}$  и составляет  $\sim 50\text{ см}^{-1}$ . По величине  $\Delta\nu_3$  спектры высоких и низких везувианов отчетливо различаются. В области деформационных  $\nu_4$  колебаний высокочастотная полоса  $640\text{ см}^{-1}$  превращается в плечо и, напротив, малозаметная в высоких везувианах средняя полоса триплетта возрастает по интенсивности и немного смещается к высоким частотам. Дублет полос равной интенсивности  $615, 585\text{ см}^{-1}$  является отлич-

чительной чертой спектров низких везувианов. В ИК-спектре последнего образца наблюдаются расщепление полосы  $615\text{ см}^{-1}$  и появление вместо одной двух полос  $625$  и  $610\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, б, 32). Во всех спектрах в этой области присутствует также малоинтенсивная полоса  $530\text{ см}^{-1}$ .

Разница ИК-спектров высоких и низких везувианов связана с их структурными различиями. При исчезновении в элементарной ячейке структуры вертикальных плоскостей скользящего отражения и понижении пространственной группы до  $P4/n$  из каждой кристаллографической позиции образуются две новые, например Z(1a) и Z(1b), Z(2a) и Z(2b) и т. д. Длины связей Si—O в этих позициях неодинаковы (Fitzgerald, 1986). Таким образом, структурные изменения везувиана, связанные с упорядочением всего 4 атомов [2 X(4) и 2 Y(1)] в элементарной ячейке, отчетливо проявляются в изменении спектральной картины.

Наибольшее влияние на положение полос в спектрах высоких везувианов оказывает заполнение октаэдров Y(3). При понижении содержания в них Al происходит постепенное понижение интенсивности  $\nu_3$  колебаний (рис. 2, а). Когда количество Al в Y(3) позициях достигает 5 (табл. 1, № 13—17), полоса  $990\text{ см}^{-1}$  превращается в плечо на склоне полосы  $\nu_{as}$  Si—O—Si колебаний  $\sim 1020\text{ см}^{-1}$ , происходит понижение интенсивности полосы  $920\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, а, 15). Полосы деформационных  $\nu_4$  колебаний Si—O также превращаются в плечи на фоне полосы колебаний катионов в октаэдрах. При дальнейшем снижении количества Al высокочастотная полоса  $\nu_3$  колебаний  $990\text{ см}^{-1}$  исчезает (рис. 2, а; табл. 3, а, № 18). Исчезает и высокочастотная полоса  $\nu_4$  колебаний  $640\text{ см}^{-1}$ , а два низкочастотных плеча смещаются к низким частотам  $600$ ,  $570\text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем спектральная картина существенно не меняется вплоть до составов Y(3) октаэдров, в которых находятся всего 3 атома Al (табл. 1, 3, а; рис. 2, а, 19). Полоса колебаний октаэдрических катионов смещается от  $500$ — $495\text{ см}^{-1}$  в глиноземистых образцах до  $480$ — $475\text{ см}^{-1}$  в образцах с содержанием Al в Y(3) меньше 5. Это связано с уменьшением валентности и увеличением массы и размеров катионов, замещающих Al. При смещении полосы колебаний октаэдрических катионов к  $490\text{ см}^{-1}$  и ниже на ее фоне проявляется еще одно плечо деформационных колебаний  $530\text{ см}^{-1}$ . Аналогичная картина наблюдается и в спектрах гранатов ряда гроссуляр—андрадит. Изменение спектров отражает усиление разупорядоченности катионов разных размеров (Al, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) в октаэдрах Y(3), влияющее на колебания SiO<sub>4</sub> тетраэдров.

ИК-спектры низких везувианов в отличие от спектров высоких разновидностей мало изменяются при изменении состава Y(3) октаэдров (рис. 2, б). При переходе от образцов с высоким содержанием Al ( $\sim 7$ , табл. 1, б, № 21) к низкоглиноземистым образцам (Al  $\sim 4$ , № 30—32) уменьшается интенсивность сначала низкочастотных полос  $\nu_3$  колебаний  $930$ ,  $900\text{ см}^{-1}$ , а при содержании Al в Y(3)  $\sim 5.5$  (№ 26—28) и интенсивность высокочастотной полосы  $\sim 980\text{ см}^{-1}$ . В последних спектрах ряда низких везувианов полосы  $\nu_{as}$  колебаний связи Si—O—Si  $1020\text{ см}^{-1}$  значительно интенсивнее остальных полос в этой области. Однако даже при больших количествах более крупных, чем Al, катионов в Y(3) октаэдрах никакой диффузности, размытости спектра, подобно спектрам высоких везувианов, не наблюдается. Сохраняется четкое разделение полос валентных Si—O колебаний, в деформационной области вообще никаких изменений не происходит. Упорядоченность атомов в каналах структуры сказывается, таким образом, в сохранении постоянной спектральной картины низких везувианов. Следует отметить, что при понижении содержания Al к концу ряда его дефицит в отличие от высоких везувианов в значительной степени восполняется Ti (табл. 1, б, № 29—32). Для соблюдения баланса валентности Fe, по-видимому, представлено двухвалентной формой. Исходя из четкой картины спектров этих образцов, можно предположить, что в них имеет место упорядочение атомов Al и более крупных катионов во вновь образовавшихся в структуре позициях Y(3a) и Y(b).

В структуре везувиана есть две позиции, которые могут быть заняты гидроксильном: OH и O(10). Позиция O(10) находится на оси 4 в каналах и окружена одним

Таблица 3, а

Положение полос в ИК-спектрах высоких везувианов в области Si—O и Si—O—Si колебаний  
 Band positions in the IR-spectra of high vesuvianites in the Si—O and Si—O—Si vibrations region

№ п.п.	$\nu_{as}$ Si—O—Si		$\nu_3$ Si—O			$\nu_1$ Si—O	$\nu_s$ Si—O—Si	$\nu_4$ Si—O				$\nu_{II}$ Me—O	$\nu_2$ Si—O		$\Delta\nu_3$
1	1028	992	925	—	—	—	805	643	615 пл	585	—	500	470	—	67
2	1023	990	925	910	885 пл	—	805	645	610 пл	590	—	495	485	455	65
3	1025	990	—	915	—	—	803	637	610 пл	585	—	502	480	460	75
4	1023	992	920	905	882 пл	—	805	643	610 пл	585	—	500	—	450	72
5	1022	993	925	910	880 пл	—	805	645	605 пл	585	—	495	480	455	68
6	1023	990	925	915	880 пл	—	805	642	605 пл	585	—	500	480	455	65
7	1025	988	920	910	877 пл	—	805	640	605 пл	585	—	500	480	455	68
8	1025	993	920	910	880 пл	—	805	642	605 пл	585	—	500	480	455	73
9	1025	995	920	905	880 пл	—	805	640	—	585	—	495	480	445	75
10	1023	990	922	—	880 пл	—	805	640	605 пл	585	—	495	—	450	68
11	1020	990	920	—	880 пл	—	805	640	—	580	—	495	480	450	70
12	1025	992	920	910	880 пл	—	805	640	—	585	—	495	—	450	72
13	1022	990	920	910	880 пл	—	805	637	602 пл	580	530 пл	490	480	448	70
14	1020	990	920	—	883 пл	—	805	640	605 пл	580	535 пл	490	480	455	70
15	1015	990 пл	923	—	—	—	805	635	—	—	555 пл	475	—	—	67
16	1020	990 пл	923	—	—	—	805	640	600 пл	580	—	490	475	450	67
17	1020	—	920	—	—	—	805	—	600 пл	580	—	485	480	455	—
18	1020	—	920	—	880 пл	—	805	—	600 пл	570	527 пл	480	470	445	—
19	1010	—	923	—	885	860 пл	805	—	—	560 пл	532 пл	475	—	450	—
20	1015	—	915 пл	—	—	—	805	—	600 пл	—	527 пл	480	—	—	—

Примечание. пл — плечо.



Таблица 3, б

Положение полос в ИК-спектрах низких везувианов в области Si—O и Si—O—Si колебаний  
 Band positions in the IR-spectra of low vesuvianites in the Si—O and Si—O—Si vibrations region

№ п.п.	$\nu_{as}$ Si—O—Si	$\nu_3$ Si—O				$\nu_1$ Si—O	$\nu_s$ Si—O—Si	$\nu_4$ Si—O				$\nu$ Me—O	$\nu_2$ Si—O	$\Delta\nu_3$	
21	1025	975 ш	—	928	900	875 пл	808	635 пл	—	615	585	535 пл	505	460	47
22	1025	980	970	930	900 пл	—	807	645 пл	—	615	585	535 пл	495	455	50
23	1020	980	970	923	900	870 пл	805	—	—	615	583	530 пл	490	450	50
24	1015	975 ш	—	923	885 пл	—	805	640 пл	—	605	575	530 пл	490	445	50
25	1020	973 ш	—	925	885	—	805	—	—	612	580	—	490	435	48
26	1022	980 ш	—	922	895	865 пл	805	645 пл	—	610	580	535 пл	493	450	58
27	1023	980	970	922	890 пл	870 пл	805	645 пл	—	608	580	530 пл	495	450	53
28	1020	977	—	925	895	870 пл	803	645 пл	—	610	580	535 пл	500	440	52
29	1022	987	977	925	900 пл	870 пл	805	640 пл	—	605	580	530 пл	490	448	55
30	1020	985	977	925	900 пл	870 пл	805	—	—	610	570	530 пл	485	440	50
31	1020	985	970	928	900 пл	860 пл	805	650 пл	625 пл	612	572	530 пл	490	440	52
32	1020	983	965	925	895 пл	865 пл	807	650 пл	625 пл	610	575	530 пл	490	440	58
33	1025	990 ш	928	915 пл	—	885 пл	810	640	—	610 пл	590	—	505	485 460	62

Примечание. ш — широкая полоса, пл — плечо.

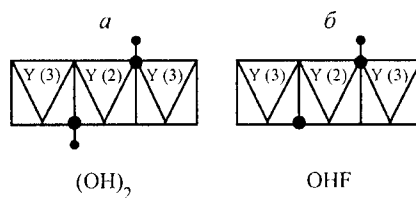


Рис. 3. Идеализированная схема трех делящих общие ребра октаэдров Y(3), Y(2), Y(3).

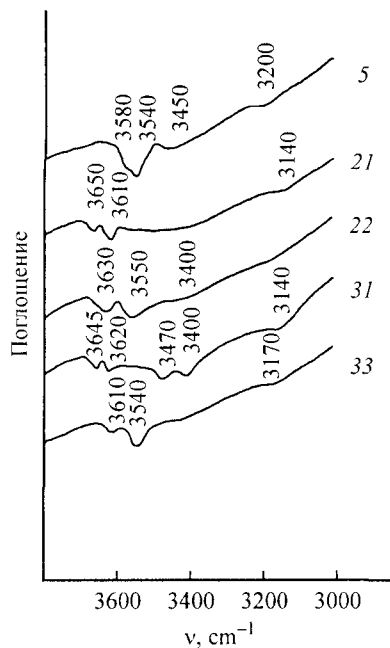
Показаны позиции OH групп: *a* — гидроксил в обеих OH позициях; *b* — гидроксил и F в трансположениях (Groat e. a., 1995).

Fig. 3. Idealized sketch of the OH position and neighboring polyhedra: *a* — the linear Y(3)—Y(2)—Y(3) edge-sharing trimer with one hydroxyl at both OH positions; *b* — Y(3)—Y(2)—Y(3) trimer with one hydroxyl and one fluorine.

катионом в Y(1) позиции и четырьмя катионами в позициях X(3), образующими вокруг нее тетрагональную пирамиду. Позиция водорода расположена асимметрично между двумя атомами O(10). Атом водорода связан либо с верхним, либо с нижним атомом кислорода O(10) (Groat e. a., 1994).

Связь OH направлена вдоль оси 4, т. е. параллельно оси *c* кристалла. Поглощение в ИК-области полностью поляризовано с максимумом интенсивности  $E \parallel c$  (электрический вектор параллелен оси *c* кристалла). В порошковых, неориентированных образцах колебание этой связи либо вообще не должно проявляться, либо проявиться в виде крайне слабой полосы.

Другая позиция гидроксила, обозначенная OH, окружена катионами в позициях Y(2), Y(3) и X(3). Связь O—H направлена под углом  $\sim 30^\circ$  к оси *c*. Инфракрасное поглощение частично поляризовано с  $E \parallel c > E \perp c$ . На рис. 3 представлена идеализированная схема трех октаэдров, делящих общие ребра (Groat e. a., 1995). Октаэдр Y(2) находится посередине между двумя Y(3) октаэдрами. Две OH группы находятся в трансположении относительно центрального октаэдра. Каждая OH группа связана с одним катионом в Y(2) и одним в Y(3) позициях. Один гидроксил может быть замещен F<sup>-</sup>. Л. А. Грот и соавторы (Groat e. a., 1995) на монокристаллических ориентированных пластинках определили 8 полос OH колебаний в этих позициях, соответствующих различным сочетаниям атомов в катионных полиэдрах.



На всех спектрах изученных нами высоких везувианов в области колебаний гидроксила 3800—3000 см<sup>-1</sup> наблюдается довольно интенсивная полоса  $\sim 3540$  см<sup>-1</sup> с плечом на ее фоне 3580 см<sup>-1</sup>, менее интенсивная полоса  $\sim 3450$  см<sup>-1</sup> и совсем слабая  $\sim 3200$  см<sup>-1</sup> (рис. 4, 5). В соответствии с имеющимися данными (Groat e. a., 1995), слабая полоса 3200 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям OH в позиции O(10). При этом ее положение характерно для образцов с повышенным содержанием F и с содержанием в Y(1) позиции Fe. Полоса 3540 см<sup>-1</sup> соответствует нахождению в октаэдрах Y(2) и Y(3) соответственно Al и Mg, полоса 3450 см<sup>-1</sup> — Al и Al. Полоса 3580 см<sup>-1</sup> не была приписана в вышеупомянутой работе какому-либо сочетанию атомов. Значения частот колебаний OH групп характерно для случая, когда один из ионов гидроксила замещен

Рис. 4. ИК-спектры везувианов в области колебаний OH групп.

Fig. 4. IR-spectra of vesuvianites in the OH-stretching region.

F<sup>-</sup>. Изученные ранее методом ИК-спектроскопии в ОН области три образца высоких везувианов имели такое же сочетание полос (Paluskiewich, Zabinski, 1995). По-видимому, для высоких везувианов характерно присутствие F<sup>-</sup>, и подобное сочетание полос в спектре является их характеристическим признаком.

В области ОН колебаний низких везувианов как в позиции О(10), так и в позициях ОН наблюдаются более высокочастотные полосы по сравнению с высокотемпературными разновидностями. Полоса колебаний гидроксила в позиции О(10) смещается от 3200 см<sup>-1</sup> к 3140—3150 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об отсутствии ионов F<sup>-</sup> в этой позиции (Groat, 1995). Для колебаний гидроксила в позиции ОН характерно большее разнообразие частот, чем в спектрах высоких везувианов. В спектре образца с высоким содержанием Al (~7) в октаэдре Y(3) наблюдаются две полосы — 3650 и 3610 см<sup>-1</sup> (рис. 4, 21), отвечающие сочетаниям в соседних Y(2) и Y(3) октаэдрах соответственно катионов Al—Mg и Al—Al в отсутствие ионов F<sup>-</sup> в позиции ОН. При понижении количества Al в Y(3) позиции в спектре наблюдаются полосы 3630 см<sup>-1</sup> (Al—Mg в отсутствие F<sup>-</sup>), 3550 см<sup>-1</sup> (Al—Mg, в присутствии F<sup>-</sup>) (рис. 4, 22). В спектрах образцов с содержанием Al в Y(3) октаэдрах, равном 5.5—4.0 (табл. 1, № 28—32), наблюдается мультиплетность полос ОН-колебаний: 3640 см<sup>-1</sup> (Al—Mg без F<sup>-</sup>), 3620 см<sup>-1</sup> (Al—Al также без F<sup>-</sup>), 3470 см<sup>-1</sup> (Al—Al), 3400 см<sup>-1</sup> (Al—Fe). Последние две полосы характеризуют образцы, содержащие F<sup>-</sup> в ОН позициях. Низкие везувианы отличаются менее высоким содержанием фтора, чем высокие, что согласуется с данными И. Полоскевича (Paluskiewich, 1995). Мультиплетность полос ОН-колебаний подтверждает, что в Y(3a) и Y(3b) позициях существует упорядоченное расположение Al и более крупных катионов, так как каждая полоса отвечает определенным сочетаниям катионов в Y(2) и Y(3) октаэдрах.

В литературе сообщается, что дифракционные картины везувианов с пространственной группой *P4/nnc* и *P4nc* практически не различаются (Armburster, Gnos, 2000). Везувианы с пространственной группой *P4nc* предлагается искать среди низкотемпературных образцов, для которых была определена пространственная группа *P4/nnc*. Среди серии изученных нами образцов был выделен один (табл. 1, б, 3, б, № 33), спектр которого в области Si—O колебаний аналогичен спектрам высоких везувианов (рис. 2, б, 33). Сходство со спектрами низких везувианов (с пространственной группой *P4/n*) заключается в расщеплении низкочастотной полосы  $\nu_3$  колебаний — 928, 915 см<sup>-1</sup>. Деформационная область спектра полностью совпадает с аналогичной областью спектров высоких везувианов. В области же колебаний ОН групп этот образец похож на низкий везувиан: в спектре имеется полоса 3610 см<sup>-1</sup>, характерная для сочетания Al—Mg в соседних октаэдрах в отсутствие ионов F<sup>-</sup> (рис. 4, 33).

Для этого везувиана был проведен тест на ацентричность пространственной группы с использованием метода генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Для сравнения такие же измерения были проведены на обр. 2 (высокий везувиан, пространственная группа *P4/nnc*) и 22 (низкий везувиан, пространственная группа *P4/n*). Измерения выполнены порошковым методом по схеме «на отражение» аналогично использованной в работе С. Ю. Стефановича (Stefanovich, 1994). Интенсивность сигнала ГВГ для порошкообразных препаратов, различающихся степенью дисперсности, представлена в табл. 4 в долях сигнала ГВГ для эталонного препарата  $\alpha$ -кварца.

Таблица 4  
Интенсивность второй гармоники относительно кварцевого эталона для порошковых препаратов везувианов  
Intensity of the second harmonic concerning the quartz standard for powder preparations of vesuvianites

Дисперсность порошка	Номер образцов		
	33	2	22
20—30 мкм	0.08	<0.01	<0.01
80—120 мкм	0.05	<0.01	<0.01
Пространственная группа	<i>P4nc</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/n</i>

Как следует из данных табл. 4, превышающий чувствительность установки ( $\sim 0.01$  ед.  $\text{SiO}_2$ ), сигнал ГВГ был получен только для обр. 33. Наличие для него эффекта ГВГ дает основание полагать, что именно этот везувиан обладает нецентросимметричной пространственной группой  $P4nc$ .

Тот факт, что среди большой серии изученных образцов только один обладает таким необычным спектром, свидетельствует, что помимо трудностей с определением пространственной группы  $P4nc$  в везувианах существуют другие, видимо энергетические, причины, по которым эта пространственная группа реализуется в везувианах крайне редко.

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена родственность кристаллографических полиэдров в структурах граната и везувиана и связанное с этим подобие ИК-спектров.

2. Показано, что один из трех неэквивалентных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в элементарной ячейке  $Z(1)$  с позиционной симметрией  $S_4$  определяет вид ИК-спектра везувианов.

3. Установлены характерные отличительные черты ИК-спектров высоких (пр. гр.  $P4/nnc$ ) и низких (пр. гр.  $P4/n$ ) везувианов в области  $\text{Si—O}$  и  $\text{Si—O—Si}$  колебаний, связанных с особенностями их строения и позволяющие однозначно идентифицировать их по ИК-спектрам.

4. Обнаружено закономерное изменение спектральной картины высоких везувианов при замещениях в  $Y(3)$  октаэдрах структуры Al более крупными катионами.

5. Показана возможность упорядочения катионов в  $Y(3)$  позициях низких везувианов и связанные с этим различия в спектрах высоких низких везувианов с высоким содержанием крупных катионов.

6. Выявлены отличительные особенности ИК-спектров высоких и низких везувианов в области колебаний OH групп, показывающие, что для высоких везувианов характерно более высокое содержание ионов  $\text{F}^-$  по сравнению с низкими, а также подтверждающие упорядочение катионов в  $Y(3)$  позициях структуры низких везувианов.

7. Рассмотрен ИК-спектр и получен сигнал генерации второй гармоники, подтверждающий ацентричность образца с пространственной группой  $P4nc$ .

Авторы выражают благодарность Д. И. Белаковскому, с. н. с. Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана за предоставленную для исследований коллекцию образцов везувианов.

## Список литературы

- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 347 с.
- Allen F. M., Burnham C. W. A comprehensive structure — model for vesuvianite: symmetry valuations and crystal growth. // *Canad. Miner.* 1992. Vol. 30. N 1. P. 1—18.
- Armburster T., Gnos E.  $P4/n$  and  $P4nc$  long-range ordering in low-temperature vesuvianites // *Amer. Miner.* 2000. Vol. 85. N 3—4. P. 563—569.
- Coda A., Della Giusta A., Iseetti G., Massi F. On the crystal structure of vesuvianite // *Atti Accad. Sci. Torino.* 1970. Vol. 105. N 1. P. 63—84.
- Fitzgerald S., Leavens P. B., Rheingold A. L., Nelen J. A. Crystal structure of REE-bearing vesuvianite from San Benito Country, California // *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. N 5—6. P. 625—628.
- Fitzgerald S., Rheingold A. L., Leavens P. B. Crystal structure of a Cu-bearing vesuvianite // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. N 9—10. P. 1011—1014.
- Fitzgerald S., Rheingold A. L., Leavens P. B. Crystal structure of a non —  $P4/nnc$  vesuvianite from Asbestoc, Quebec // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. N 11—12. P. 1483—1488.
- Groat L. A., Hawthorne F. C., Erict T. S. The chemistry of vesuvianite // *Canad. Miner.* 1992. Vol. 30. N 1. P. 19—48.
- Groat L. A., Hawthorne F. C., Erict T. S. The incorporation of boron into the vesuvianite structure // *Canad. Miner.* 1994. Vol. 32. N 3. P. 505—523.
- Groat L. A., Hawthorne F. C., Rossman G. R., Erict T. S. The infrared spectroscopy of vesuvianite in the OH region // *Canad. Miner.* 1995. Vol. 33. N 3. P. 609—626.

Onkawa M., Yoshiasa A., Takeno S. Crystal chemistry of vesuvianite: Site preferences of square-pyramidal coordinated sites // *Amer. Miner.* **1992**, Vol. 77, N 9—10, P. 945—953.

Paluskiewicz Cz., Zabinski W. H-bearing in vesuvianite, a complex ortho-disilicate // *Vibrational Spectroscopy*, **1995**, Vol. 8, P. 315—318.

Pavese A., Prencipe M., Tribandino M., Aagaard St. S. X-ray and neutron single-crystal study of *P4/n* vesuvianite // *Canad. Miner.* **1998**, Vol. 36, N 4, P. 1029—1037.

Rucklidge J. C., Kosman V., Whitlow S. H., Garbe E. J. The crystal structure of Canadian vesuvianites // *Canad. Miner.* **1975**, Vol. 13, N 1, P. 15—21.

Stefanovich S. Yu. Second harmonic in reflection in material science of ferroelectrics // *Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94)*, Amsterdam, **1994**, Abstracts, P. 249—250.

Поступила в редакцию  
10 сентября 2001 г.

УДК 549.0(470.55)

ЗВМО, № 1, 2003 г.  
Proc. RMS, N 1, 2003

© В. Г. КОРИНЕВСКИЙ, Е. В. КОРИНЕВСКИЙ

## ДВЕ РАЗНОВИДНОСТИ ФАССАИТА ИЗ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР НА УРАЛЕ

V. G. KORINEVSKY, E. V. KORINEVSKY. TWO VARIETIES OF FASSAITE  
FROM ILMEN MOUNTAINS AT THE URALS

Институт минералогии УрО РАН, 456301, Миасс, Челябинской области;  
e-mail: kor@ilmeny.ac.ru

The new varieties of fassaite-bearing rocks: fassaite gabbro and metagabbro, and fassaite amphibolite, were found in the area of the Ilmeny natural reserve. In particular, the latter one is the new species of metamorphic rock. For the first time, the data are published on composition and properties of dark-green fassaite from blocks of anorthite gabbro with simplectite structure, occurring within serpentinite melange of Ishkulsky massif, so as on dark-brown fassaite from anorthite metagabbro and amphibolites from blocks of metamorphosed serpentinite melange of Savelkul area. Mineral composition of the green fassaite:  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  56.9%,  $\text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  7.1%,  $\text{CaTi}(\text{Al}_2\text{O}_6)$  1.0%,  $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_6)$  13.8%,  $\text{CaFe}^{3+}(\text{AlSiO}_6)$  19.7%, others 1.6%. Their unit cell parameters:  $a = 9.73$ ,  $b = 8.86$ ,  $c = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.85^\circ$ ,  $V = 438.08 \text{ \AA}^3$ ; optical constants:  $+2V = 61\text{--}65^\circ$ ,  $cN_g = 52\text{--}55^\circ$ ,  $n_g = 1.737 \pm 0.003$ ,  $n_p = 1.714 \pm 0.003$ . Mineral composition of the brown fassaite from amphibolites:  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  73.5%,  $\text{CaFe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  10.8%,  $\text{CaTi}(\text{Al}_2\text{O}_6)$  3.9%,  $\text{CaAl}(\text{AlSiO}_6)$  6.9%,  $\text{CaFe}^{3+}(\text{AlSiO}_6)$  4.7%, others 0.2%. Their unit cell parameters:  $a = 9.68$ ,  $b = 8.89$ ,  $c = 5.28$ ,  $\beta = 105.84^\circ$ ,  $V = 431.57 \text{ \AA}^3$ ; optical constants:  $+2V = 55\text{--}58^\circ$ ,  $cN_g = 44^\circ$ ,  $n_g = 1.722 \pm 0.003$ ,  $n_p = 1.696 \pm 0.003$ . All the fassaite samples show, typically, the high grade of aluminum and  $\text{Fe}^{3+}$ . Thus, the green coloring of fassaite is related to predominant  $\text{Fe}^{3+}$  atoms, the brown one is caused by the higher (up to 2%) quantity of  $\text{TiO}_2$ . The term «fassaite» is quite usable by petrologists as an indicator of the mineral-forming process under high pressure and temperature. Its sharp difference from typical diopside composition makes «fassaite» the really useful term to use.

Фассаит — наименее распространенная разновидность кальциевых моноклинных пироксенов (Минералы, 1981). Отличительной особенностью его состава является высокое содержание атомов Ca,  $\text{Fe}^{3+}$  и Al (Дир и др., 1965). Индикаторная роль фассаита как показателя высоких температур и давлений при формировании пород (Добрецов и др., 1971; Крылова и др., 1991; Минералы, 1981) позволяет по-прежнему использовать этот термин в петрографической и минералогической практике (Баженов, 2001; Крылов и др., 1991; Петров, Золотарев, 2000; Булах, Золотарев, 2000). Кажется неудобной замена его громоздким, малоинформативным и неоднозначным словосочетанием «железоалюминиевый диопсид или авгит» (Моримото и др., 1989, с. 82).