

© Д. чл. В. С. КУРАЖКОВСКАЯ, Е. Ю. БОРОВИКОВА

**ОН ГРУППЫ В ВЕЗУВИАНАХ ИЗ СКАРНОВ И РОДИНГИТОВ
(ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ)**V. S. KURAZHKOVSKAYA, Ye. Yu. BOROVIKOVA. OH GROUPS IN VESUVIANITES FROM SKARNS
AND RODINGITES (INFRARED SPECTROSCOPY RESEARCH)*Московский государственный университет,
119992, ГСП-2, Москва, Воробьевы горы, ГЗ МГУ, А-403 (alena@geol.msu.ru)*

Vibrations of OH groups in structures of the low- (rodingites) and high-symmetrical (skarns) vesuvianites were studied by the IR-spectroscopy method. It is shown, that IR-spectra of high and low vesuvianites in the OH-stretching region have some characteristic features associated with its space groups. There were compared bands of OH groups vibrations and the occupation of neighboring octahedral sites with different cations: AlMg, AlAl, AlFe³⁺ and AlTi. Thus, the ordering of cations has been revealed in nonequivalent Y(3) octahedral sites of the low vesuvianite structure.

Везувиан — порообразующий минерал со схематической формулой $X_{19}Y_{13}Z_{18}O_{68}W_{10}$, где X — в основном Ca, Y — Al и другие не крупные катионы, T — вакансии или B, Z — Si, W — OH⁻ и F (Groat e. a., 1992). Он кристаллизуется в двух пространственных группах: $P4/nnc$ и $P4/n$. Высокосимметричный везувиан характерен для скарнов с температурами образования 400—800 °С и называется высоким, низкосимметричный — для родингитов (пород, образующихся ниже 300 °С) и называется низким. Понижение симметрии связано с упорядочением всего 4 атомов из общего числа 256 в элементарной ячейке. Это предопределяет невозможность разделения везувианов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (Allen e. a., 1992). Однако такое разделение может быть проведено по их ИК — спектрам поглощения в области Si—O и Si—O—Si колебаний (Куражковская и др., 2003).

Y катионы занимают в структуре три кристаллографические позиции. В каналах, идущих параллельно оси с кристалла, располагаются пятивершинники Y(1), заполняемые Fe и другими переходными элементами (Onkawa, 1992). Небольших размеров октаэдр Y(2) заполняются исключительно атомами Al (Fitzgerald, 1986). В октаэдр Y(3) входят Al, Mg, Fe, Ti (Groat, 1992). Из 13 Y катионов один занимает позицию Y(1), 4 — Y(2), 8 — Y(3). В структуре существуют тримеры октаэдров, делящие общие ребра: Y(3), Y(2), Y(3). В общих вершинах двух октаэдров тримера в трансположении относительно центрального октаэдра Y(2) находятся две OH группы, одна из которых может быть замещена фтором или атомом кислорода O(11) (рис. 1, а) (Groat e. a., 1995). Гидроксил может также занимать позицию O(10) в каналах на оси четвертого порядка. Здесь он окружен одним катионом в Y(1) позиции и четырьмя атомами Ca, образующими вокруг него тетрагональную пирамиду (рис. 1, б). В работе Л. Грота (Groat e. a., 1995), выполненной на монокристаллических пластинах везувиана, вырезанных параллельно и перпендикулярно оси с кристалла, было выделено 8 колебаний гидроксила в позиции OH в области 3670—3380 см⁻¹ и 4 полосы колебаний гидроксила в позиции O(10) в области 3210—3050 см⁻¹. Ранее нами (Куражковская и др., 2003) было проведено отнесение полос OH колебаний в везувианах согласно этой работе. Однако более углубленное изучение данной области спектров везувианов показало, что интерпретация, предложенная Л. Гротом, не может считаться верной.

В настоящей работе рассматриваются ИК-спектры высоких и низких везувианов в области колебаний OH групп. Спектры записывались на спектрофотометре Sperecord-75 IR. Образцы готовились в виде таблеток с KBr в пропорции 1 мг образца на 300 мг KBr. Анализы химического состава проведены на электронном микронаноскопе Camebax Microbeam (ИМГРЭ). Результаты анализов даны в таблице.

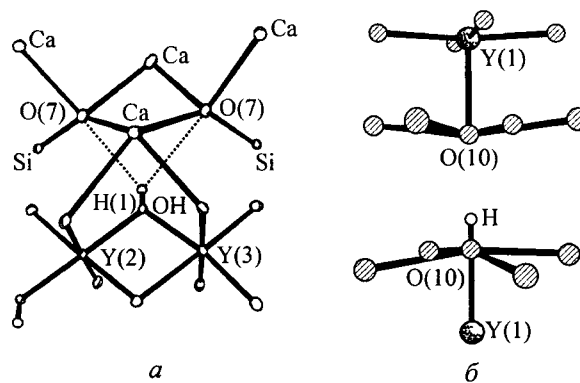


Рис. 1. Расположение OH групп в структуре везувиана: *a* — в позиции OH, *б* — в позиции O(10) (Groat e. a., 1995).

Fig. 1. Location of OH-groups in the vesuvianite structure: *a* — in the OH position, *б* — in the O(10) position (Groat e. a., 1995).

В интерпретации полос OH колебаний Л. Грот и соавторы (Groat e. a., 1995) исходили из того, что в спектре гипотетического конечного члена изоморфного ряда, в котором все октаэдрические позиции заняты атомами одного элемента, должно быть по одной полосе валентных OH колебаний в каждой области. Это утверждение было сделано по аналогии со спектрами амфиболов с составом бруситоподобного фрагмента Mg_3OH (Hawthorn, 1981). Расщепление полос авторы вызывают с локальным окружением OH групп в присутствии или отсутствии F^- . При этом авторы не разделяют везувианты на высокие и низкие.

O—H вектор в структуре амфибола направлен вдоль оси *a*, что реализуется в спектре конечного члена ряда в виде единственной сильной и узкой полосы валентного колебания OH (Strens 1974). В структуре везувиана вектор связи O—H составляет $\sim 30^\circ$ с осью *c*. Фактор-групповой анализ, проведенный на основе работ Я. Рискина (Riskin, 1974) и В. Фармера (Farmer, 1974), приводит к двум полосам валентных колебаний гидроксила, совпадающих с трансляциями *Tz* и *Txy*: A_{2u} , E_u в спектрах высокосимметричных везувианов с фактор-группой D_{4h} (пр. гр. $P4/nnc$) и A_u , E_u в спектрах низкосимметричных везувианов с фактор-группой C_{4h} (пр. гр. $P4/n$). Гидроксил в позиции O(10) обладает позиционной симметрией C_4 , его O—H вектор направлен вдоль оси *c*, и для него характерно одно валентное колебание *A*. В структурах кристаллов с фактор-группами D_{4h} и C_{4h} оно преобразуется в единственное колебание A_{2u} или A_u соответственно.

На рис. 2 и 3 приведены ИК-спектры высоких и низких везувианов в области колебаний OH групп. Разделение образцов везувиана проведено по их ИК-спектрам в области Si—O и Si—O—Si колебаний (Куражковская и др., 2003).

В соответствии с проведенным фактор-групповым анализом в спектрах высоких везувианов наблюдаются две полосы колебаний гидроксила в позиции OH: довольно интенсивная полоса 3560 см^{-1} и менее интенсивная $\sim 3460\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). На высокочастотном склоне первой полосы в спектрах ряда высокоглиноземистых образцов (4, 5) имеется плечо 3590 см^{-1} (рис. 2, обр. 4). При уменьшении глиноземистости образца и повышении содержания Mg (обр. 6) вместо этого плеча появляется слабая полоса 3630 см^{-1} , сохраняющаяся в последующих спектрах (см. таблицу, обр. 6—10; рис. 2, обр. 6, 10). Обр. 9 и 10 содержат бор. Входит в тетраэдрические позиции структуры $[(O_7)_2(O_{11})_2]$, вытесняя атомы H из двух соседних позиций OH (Groat e. a., 1994). Это приводит к понижению интенсивности полос (рис. 2, обр. 10). Низкочастотная полоса в ряду постепенно уменьшается в интенсивности и расширяется. В спектре последнего образца (11), низкоглиноземистого, практически безмагниевого и безборного, содержащего очень высокое количество Fe, доминирует полоса 3560 см^{-1} .

Химические составы везувианов
Chemical compositions of vesuvianites

Обра- зец	Si	Ca	Na	Al	Mg	Fe	Ti	Mn	F	Месторождение
1	18.000	18.860	0.133	11.325	1.180	0.123	0.001	0.229	3.570	Норвегия, Теллемаркен
2	18.000	18.636	0.364	9.998	0.000	2.901	0.000	0.101	0.000	М-ние Тырнауз
3	18.000	18.741	0.123	9.558	1.020	1.940	0.630	0.036	3.499	Богемия, Газлов
4	18.000	19.195	0.082	9.431	0.883	2.200	0.428	0.091	2.747	Северная Моравия, Вапенна
5	18.000	18.966	0.113	9.239	1.011	1.995	0.590	0.048	3.543	Финляндия, Фругард
6	18.000	19.063	0.051	9.177	1.318	1.773	0.459	0.133	2.951	М-ние Тырнауз
7	18.000	18.711	0.039	9.109	0.974	2.593	0.457	0.102	3.824	Финляндия, о. Кимито, Норр-Лундвик
8	18.000	19.156	0.074	9.077	1.633	1.733	0.242	0.057	3.924	М-ние Тырнауз
9	18.000	19.151	0.025	8.740	1.988	1.511	0.452	0.117	1.751	Хакассия, с. Бородино
10	18.000	18.625	0.034	7.867	3.418	1.542	0.461	0.024	1.199	Якутия, хр. Тахтаяхтах, р. Селенях
11	18.000	19.173	0.003	6.743	0.042	5.789	0.101	0.135	0.150	Таджикистан, Курусай
12	18.000	18.780	0.220	10.476	1.937	0.553	0.035	0.000	0.000	Италия, о. Эльба
13	18.000	19.183	0.029	9.835	2.486	0.642	0.209	0.014	0.234	Тироль, Монзони
14	18.000	18.942	0.056	9.510	2.771	0.673	0.010	0.011	0.074	Тироль, Монзони
15	18.000	18.968	0.058	9.117	2.014	1.623	0.184	0.055	0.036	Италия, Пьемонт, Ала
16	18.000	18.978	0.016	9.044	2.041	1.675	0.154	0.058	0.036	Италия, Пьемонт, Мусса
17	18.000	18.633	0.367	8.872	1.730	1.518	0.793	0.087	0.000	Италия, Пьемонт, Ала
18	18.000	19.054	0.167	8.417	1.534	1.584	1.149	0.063	0.034	Италия, Пьемонт, Ала
19	18.000	19.189	0.006	7.883	2.081	2.165	0.595	0.057	0.221	Тироль, Pfitzthaler, Wildkreuzjoch
20	18.000	19.076	0.016	7.550	2.258	1.662	1.367	0.054	0.265	Финляндия, Гельсинфорс, Стэндвик
21	18.000	18.984	0.013	6.749	2.442	2.048	1.730	0.021	0.000	Средний Урал, Ахматовская копь

Примечание. 1 — Cu 0.135; 3 — Cr 0.016; 5 — Cu 0.022; 9 — Cu 0.013, В 0.661; 10 — В 2.156; 13 — Cu 0.017; 16 — Cr 0.014, Cu 0.014; 18 — Cu 0.013; 20 — Cu 0.01; 21 — Cu 0.012;
2 — Обр. 1 — 11 высокотемпературные (пр. гр. P4/nnc), обр. 12—21 — низкотемпературные (пр. гр. P4/n).

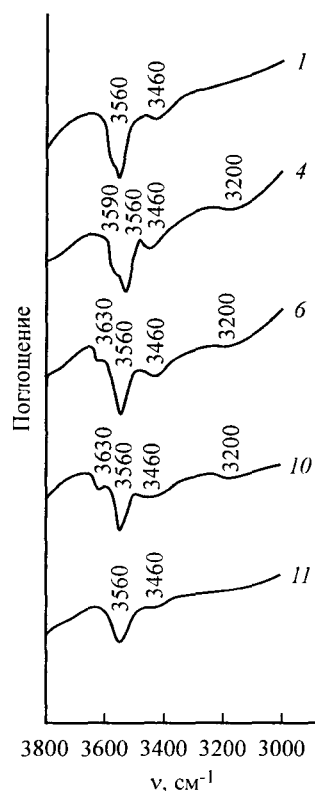


Рис. 2. ИК-спектры высокосимметричных везувианов в области колебаний ОН групп.

Fig. 2. IR spectra of the high symmetrical vesuvianites in the OH-stretching region.

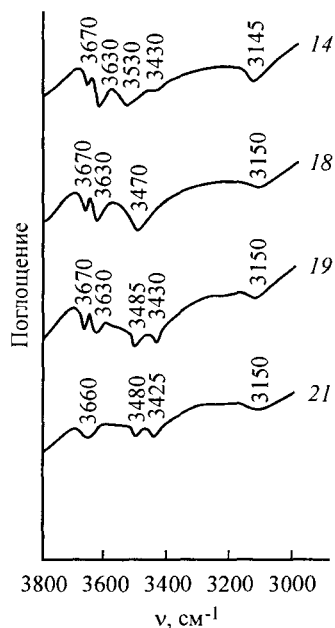


Рис. 3. ИК-спектры низкосимметричных везувианов в области колебаний ОН групп.

Fig. 3. IR spectra of the low symmetrical vesuvianites in the OH-stretching region.

Появление плеча 3590 см^{-1} и слабой высокочастотной полосы 3630 см^{-1} не вполне ясно. Возможно, оно связано с обособлением колебаний ОН, связанных с заполнением $Y(3)$ позиций Mg. Но может быть и другая причина. Дело в том, что везувианы имеют доменную структуру (Allen *et al.*, 1992). Самым мелким доменом является элементарная ячейка. В элементарной ячейке атомы всегда расположены упорядоченно. В высоком везувиане домены — элементарные ячейки — разупорядочены друг относительно друга. В низком везувиане происходит увеличение размеров упорядоченных доменов. Как будет показано ниже, полоса 3630 см^{-1} является наиболее интенсивной в спектре упорядоченного низкого везувиана. Таким образом появление подобной полосы, возможно, связано с началом роста размеров упорядоченных доменов в структуре высокосимметричного везувиана.

Две основные полосы в спектрах везувианов Л. Гротом и соавторами (Goat *et al.*, 1995) приписывались влиянию F^- . Полоса 3560 см^{-1} была отнесена к колебаниям $MgAlOH$ в присутствии F^- . Однако, как видно в таблице (обр. 2, 11) и на рис. 2 (11), они проявляются и в бесфторных образцах, не содержащих Mg. Как правило, образцы везувианов из скарнов характеризуются более высоким содержанием F, чем из родингитов. А так как Л. Гротом изучались в основном скарновые образцы, это и ввело авторов в заблуждение по поводу роли F. Присутствие F, по-видимому, приводит к перераспределению интенсивностей двух основных полос спектров высоких везувианов, снятых на монокристаллических пластинках. В спектрах порошковых образцов этого влияния не прослеживается.

В низкосимметричных везувианах (пр. гр. $P4/n$) при исчезновении вертикальных плоскостей образуются две неэквивалентные позиции ОН с разными длинами связей. В спектре следует ожидать дублирования полос колебаний гидроксидов, находящихся в разных позициях. В свою очередь, каждое колебание согласно правилам отбора расщепляется на два A_u и E_u . В спектрах высокоглиноземистых низких везувианов (см. таблицу, обр. 12—17; рис. 3, обр. 14) обнаруживаются две области поглощения. Высокочастотная область представляет собой дублет узких полос 3670 и 3630 см^{-1} . Вторая полоса более интенсивна. В низкочастотной области наблюдаются более широкая полоса 3530 см^{-1} и малоинтенсивная широко растянутая полоса с максимумом $\sim 3430 \text{ см}^{-1}$. При понижении содержания Al и возрастании количества Ti (см. таблицу, обр. 18) происходит смещение максимума основной низкочастотной полосы: 3530 \rightarrow 3470 см^{-1} (рис. 3, обр. 18), а при возрастании содержания Fe низкочастотная область спектра расщепляется на два четких максимума: 3485 и 3430 см^{-1} (рис. 3, обр. 19). В этом же образце увеличивается количество Mg (см. таблицу), что сопровождается повышением интенсивности полосы 3670 см^{-1} . В высокоглиноземистом и высокомагнезиальном обр. № 21 (см. таблицу) в высокочастотной области обнаруживается широкая полоса 3660 см^{-1} , в низкочастотной — те же две узкие полосы 3485 и 3430 см^{-1} . Спектральная картина низких везувианов существенно отличается от спектров высокосимметричных образцов. Изменения в спектре легко объяснимы с учетом разделения позиции ОН на две неэквивалентные и образования дублета полос, отвечающих колебаниям гидроксидов в каждой позиции согласно правилам отбора. Интенсивность полос ниже, чем в спектрах высоких везувианов, поскольку их число больше.

Ранее нами из характера спектра высокоглиноземистых низких везувианов в области Si—O и Si—O—Si колебаний было выведено предположение, что отдельные Y катионы упорядочиваются в разных неэквивалентных позициях: Y(3a) и Y(3b), образующихся при исчезновении вертикальных плоскостей в структуре (Куражковская и др., 2003). Узкие полосы 3670 и 3630 см^{-1} , по-видимому, разрешаются от группировок MgAlOH и Al₂OH соответственно, где один из атомов (Al) заполняет Y(2) позицию. Второй атом (Al и Mg) входит в один из неэквивалентных Y(3) октаэдров. Подобное приписывание полос соответствует данным Л. Грота и соавторов (Groat e. a., 1995) в бесфторных образцах. А низкие везувианы содержат небольшие количества F (см. таблицу). Проводимые нами в настоящее время мёссбауэровские исследования показывают, что Fe в Y(3) октаэдрах находится в основном в трехвалентной форме. Расширенная в сторону низких частот полоса 3530 см^{-1} , по-видимому, отвечает колебаниям Al₂OH и AlFe³⁺OH, где Fe и один из атомов Al занимают вторую из неэквивалентных Y(3) позиций. Присутствие Fe³⁺ приводит к ее расширению. Смещение основной полосы к 3470 см^{-1} вызвано увеличением доли Ti в общих колебаниях. Расщепление этой широкой полосы на две связано с упорядочением атомов Ti и Fe³⁺ в Y(3) позиции. Расположение полос в спектре соответствует увеличению электроотрицательности катионов: Mg(1,2), Al(1,5), Ti(1,6), Fe³⁺(1,8). Упорядочивание катионов в двух неэквивалентных Y(3) позициях может идти двумя путями: 1) одну из позиций занимают Mg, Ti и Al, вторую — Al, Fe³⁺; 2) Mg и Al заполняют одну из Y(3) позиций, а оставшийся Al и высоковалентные катионы — другую. Тогда для соблюдения баланса валентности часть гидроксидов должна замещаться O(11). Наблюдавшаяся в спектрах ориентированных монокристаллических пластинок бесфторных везувианов более низкая интенсивность полосы 3530 см^{-1} по сравнению с полосой 3630 см^{-1} , возможно, связана с понижением количества ОН групп в одной из позиций (Groat e. a., 1995).

В области 3200—3000 см^{-1} проявляются колебания ОН групп в позиции O(10) в каналах структуры. В соответствии с правилами отбора ионам ОН в этой позиции отвечает одно валентное колебание в обеих пространственных группах. Низкие значения колебаний гидроксидов свидетельствуют о сильных водородных связях O(10) H ··· O(10). Длина водородной связи в упорядоченных низких везувианах короче, чем в высоких (Paluskiewicz e. a., 1995). Соответствующая полоса проявляется при

более низких частотах: 3155 см^{-1} по сравнению с 3200 см^{-1} в спектрах высоких везувианов. Поскольку в высоких везувианах в этой позиции содержится, как правило, F (Paluskiewich e. a., 1995), интенсивность полосы 3200 см^{-1} в спектрах порошковых неориентированных образцов очень мала или полоса не проявляется вовсе.

ВЫВОДЫ

1. Проведенный фактор-групповой анализ колебаний гидроксильных групп в позициях OH и O(10) структуры везувиана позволил объяснить характер полос в ИК-спектрах везувианов.

2. Показано, что ИК-спектры высоко- и низкосимметричных везувианов в области колебаний OH групп имеют свои характерные особенности, связанные с различиями пространственных групп.

3. В спектрах низких везувианов проведено сопоставление полос колебаний гидроксильных групп и заполнения соседних Y(2) и Y(3) октаэдрических позиций структуры различными катионами: AlMg, AlAl, AlFe³⁺ и AlTi.

4. Выявлено упорядочение атомов различных элементов в неэквивалентных Y(3) октаэдрах структуры низкого везувиана.

Список литературы

- Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю., Дорохова Г. И., Кононов О. В., Стефанович С. Ю. ИК-спектры высокосимметричных и низкосимметричных везувианов // ЗВМО. 2003. № 1. С. 109—120.
- Allen F. M., Burnham C. W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Canad. Miner. 1992. Vol. 30. N 1. P. 1—18.
- Farmer V. C. Site group to factor group correlation tables. In: Infrared spectra of minerals (V. S. Farmer ed.) // Miner. soc. London. 1974. P. 515—524.
- 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.
- 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.
- Hawtorn F. C. Amphibole spectroscopy. In: Amphiboles and other hydrous Pyriboles Mineralogy (D. R. Veblen ed.) // Rev. Miner. 1981. Vol. 9A. P. 103—139.
- 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.
- Paluskiewich Cz., Zabinski W. H-bonding in vesuvianite, a complex ortho-disilicate // Vibrational Spectroscopy. 1995. Vol. 8. P. 315—318.
- Riskin Ya. J. The vibrations of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium. In: Infrared spectra of minerals (V. S. Farmer ed.) // Miner. soc. London, 1974. P. 137—181.
- Sterns R. G. J. The common chain, ribbon, and ring silicates. In: Infrared spectra of minerals (V. S. Farmer ed.) // Miner. soc. London, 1974. P. 305—330.

Поступила в редакцию
16 апреля 2003 г.