ВХОЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДЫ В СТРУКТУРУ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВЕЗУВИАНА

Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Базай А.В.

ФИЦ КНЦ РАН

В скарноидах Ковдорского флогопитового комплекса отмечено широкое разнообразие минералов группы везувиана (МГВ) [1-3]. Наиболее интересными с точки зрения кристаллохимии являются выделения позднего гидратированного *REE*-содержащего МГВ, который в виде оранжевых корок с 15-20 мас. % REE_2O_3 нарастает на более ранние темного-коричневые призматические агрегаты негидратированного везувиана (рис. 1). Химический состав таких корок приведён в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав РЗЕ-содержащего МГВ из Ковдорского массива.

Образец	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	26.96	30.62	34.12	28.95	32.10	34.23	33.31
TiO ₂	5.60	0.75	1.06	1.86	0.93	0.49	0.30
Al ₂ O ₃	4.19	5.82	9.64	7.25	9.02	10.46	9.32
Fe ₂ O ₃	5.30**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.78**	8.58	7.20	7.01	6.95	6.82	6.59
MnO	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.08	0.08
MgO	4.42	4.69	4.14	4.30	4.11	4.25	4.47
CaO	18.39	23.54	30.21	24.59	29.05	31.42	29.07
Na ₂ O	0.29	0.64	0.40	0.50	0.16	0.30	0.41
SO ₃	0.13	0.11	0.05	0.08	0.12	0.12	0.19
SrO	0.40	0.47	0.52	0.41	0.44	0.54	0.37
La ₂ O ₃	2.97	3.65	1.62	3.82	2.41	1.97	2.35
Ce ₂ O ₃	10.04	7.06	2.47	5.28	3.15	2.72	3.51
Pr ₂ O ₃	1.52	0.91	0.32	0.76	0.23	0.28	0.32
Nd ₂ O ₃	3.23	1.28	0.45	1.27	0.63	0.30	0.40
Sm ₂ O ₃	0.35	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	0.24	0.12	0.06	0.13	0.00	0.00	0.00
PbO	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	2.86	1.95	0.52	1.58	0.79	0.27	0.41
H ₂ O*	6.11**	3.91	4.34	4.63	4.50	4.74	4.22
F	0.31	0.27	0.28	0.24	0.29	0.27	0.28
Cl	0.08	0.12	0.15	0.12	0.12	0.10	0.11
O≡F	0.13	0.11	0.12	0.10	0.12	0.11	0.12
O≡Cl	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03
Сумма	94.79	95.61	98.30	93.51	97.56	100.47	96.83

*Соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ определено, исходя из данных Мёссбауэровской спектроскопии

**Содержание H₂O измерено методом термогравиметрии.

Исследование данного материала методом термогравиметрии (рис. 2) показало аномальную для МГВ 2-этапную потерю массы в 6.11 %. Первый этап потери массы (-1.87 мас. %) в интервале температур 300-600 °С, вероятно, соответствует потере (H₄O₄)⁺ групп [8]. Второй этап потери массы сопровождается эндотермическим пиком при температуре 1018 °С (-4.24 мас. %) и отвечает потере OH⁻-групп, связанных с позициями кислорода O10 и O11 [9], и неструктурированной воды, связанной с вакансиями в позициях X3. Общая потеря массы соответствует 24.83 OH⁻ в расчете на формулу, тогда как в «обычном» везувиане содержится лишь 9 OH⁻ групп [5].

Изучение этого образца методом инфракрасной спектроскопии подтвердило высокую степень его гидратированности (рис. 3). В спектре минерала, помимо валентных колебаний O–H свя-

Рис. 1. Фотография (А) и BSE-изображение (Б) зонального РЗЕ-содержащего (4) и РЗЕ-доминантного в позиции ХЗ МГВ (5) в кальцитовой матрице (1) с включениями андрадита (2), глаголевита (3) и гидроксилапатита (6).

зей (пики при 3620, 3430 и 3200 cm^{-1}), наблюдается пик при 1630 cm^{-1} , характерный для деформационных колебаний Н–О–Н связей в молекулах воды. Следует также отметить сложность спектра в области как валентных, так и деформационных колебаний Si–О связей, вероятно, обусловленную тем, что часть кремния в тетраэдрах замещена алюминием.

Структура REE-содержащего МГВ была уточнена в пространственной группе $P4/nnc$ до фактора сходимости $R_1 = 0.035$ для 1527 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$. В процессе проверки массива данных был обнаружен лишь 1 рефлекс с низкой интенсивностью, нарушающий правила погасания для данной пространственной группы $P4/nnc$. При уточнении структуры с фиксировано-полными заселенностями позиций Z-группы катионов фактор сходимости увеличился до $R_1 = 0.05$, но значительно возросли факторы тепловых колебаний Z1 и Z2 позиций. Значение фактора рассеяния для Z1 позиции составило 8.40 e^- , что, вкупе с существенно увеличенной длиной $\langle \text{Z1-O} \rangle$ связи 1.718 Å, соответствует 40% вакантности этой позиции. Существующие вакансии, согласно данным химического анализа, заняты H_4O_4 -кластерами по схеме $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow [\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$. Следует отметить, что изоморфизм такого типа распространён в МГВ с низкотемпературным генезисом

Рис. 2. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас.%) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) для корки редкоземельного МГВ.

Рис. 3. Инфракрасный спектр *REE*-содержащего МГВ.

(200-300 °C). Для позиций Z2 и Z3, где также наблюдается недостаток кремния, рассеивающие факторы этих позиций составили 10.50 и 12.04 e^- , соответственно. Средние величины $\langle Z2-O \rangle$ и $\langle Z3-O \rangle$ связей составили 1.691 и 1.644 Å, что хорошо согласуется с уточнёнными заселённостями этих позиций $Si_{0.75}$ и $Si_{0.86}$, соответственно. Поскольку изоморфизм гидрогранатового типа $SiO_4 \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$ невозможен в силикатных диортогруппах, дефицит кремния в Z3 позиции наиболее удовлетворительно объясняется внедрением Al^{3+} в эту позицию.

Позиции X1 и X2 с координацией 7-8 заняты исключительно атомами Ca, в то время как в наиболее крупную (по полиэдрическому объёму) позицию X3 могут входить такие трёхвалентные катионы, как REE^{3+} и Bi^{3+} . Уточнённая заселённость X3 позиции $Ce_{0.44}Ca_{0.36}\square_{0.20}$ (рис. 4) находится в хорошем согласии с уточнённым фактором рассеяния 32.72 e^- , соответствующей длиной $\langle X3-O \rangle$ связи, равной 2.584 Å, и данными твердотельного ЯМР на ядрах ^{139}La . Редкоземельные элементы также могут частично входить в X4 позицию, уточнённая заселённость которой составила $Ca_{0.74}Ce_{0.26}$. Образование вакансий в позиции X3 связано с внедрением катионов Th^{4+} и REE^{3+} в структуру минерала путём замещений $2Ca^{2+} \leftrightarrow Th^{4+} + \square$; $3Ca^{2+} \leftrightarrow 2REE^{3+} + \square$.

Рис. 4. Локальная координация X3 позиции и окружение позиции Ow.

Магний доминирует в Y1 и Y3 позициях структуры рассматриваемого минерала. Для тетрагонально-пирамидальной позиции Y1 фактор рассеяния составил $6.0 e^-$, что соответствует половинной заселённости этой позиции, $Mg_{0.50}$. Октаэдры Y2 и Y3 имеют значительно увеличенные по сравнению с остальными МГВ средние длины связи $\langle Y2-O \rangle$ и $\langle Y3-O \rangle$, составившие 1.976 и 2.019 Å, соответственно. Уточнённые факторы рассеяния составили 14.66 и 15.78 e^- , что соответствует заселёностям $[(Al, Mg)_{0.82}(Fe, Ti)_{0.18}]_{1.00}$ и $[(Mg, Al)_{0.73}(Fe, Ti)_{0.27}]_{1.00}$ для Y2 и Y3 позиций, соответственно.

Рядом с позицией X3 (расстояние X3-Ow составило 0.35 Å) была локализована позиция молекулярной воды Ow (рис. 4), уточнённая заселённость которой составила $Ow_{0.20}$. Таким образом позиция Ow оказывается заселённой только в том случае, когда позиция X3 вакантна. Присутствие молекулярной воды в структуре редкоземельного МГВ подтверждается данными химического состава (ТГ/ДСК, CHN-анализ) и наличием соответствующего пика в ИК-спектре.

С учетом данных твердотельного ЯМР, а также инфракрасной спектроскопии, общая кристаллохимическая формула рассматриваемого МГВ может быть записана следующим образом, отчётливо указывающего на его соответствие новому минеральному виду:

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 16-17-10173 на оборудовании РЦ рентгенодифракционных методов исследования СПбГУ.

Литература

1. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии. 2002. 325 с.
2. Каверин С.В., Краснова Н.В., Тарасенко Ю.Н. К минералогии апомелилитовых пород Ковдорского массива // Минералогия и Геохимия. Вопросы генезиса эндогенных месторождений. Вып. 7. Л.: Изд. ЛГУ. 1988.
3. Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Структурная эволюция везувияна из скарноидов Ковдорского массива (Кольский полуостров) // Тр. Ферсмановской научной сессии. ГИ КНЦ РАН. 2017. С. 148-150.
4. Серёдкин М.В. Петрология железорудного и флогопитового месторождений Ковдорского массива. Автореф. диссертации. Москва. 2001. 32 с.
5. Allen F.M., Burnham C.W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Can. Mineral. 1992. V. 30. P. 1-18.
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.
7. Gnos E., Armbruster T. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite «rod polytypism», and vesuvianite composition // Amer. Mineral. 2006. V. 91. P. 862-870.
8. Rivas-Mercury, J.M., Pena, P., de Aza, A.H., Turrillas X. Dehydration of $Ca_3Al_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1737-1748.
9. Zabinski W., Wactawska Z., Paluszkiwicz C. Thermal decomposition of vesuvianite. J. Therm. Anal. 1996. V. 46. P. 1437-1447.