

И. В. ГИНЗБУРГ

**ДИАГНОСТИКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПИРОКСЕНОВ
С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ
И ПОЛОЖЕНИЕ В НИХ ТИТАНА**

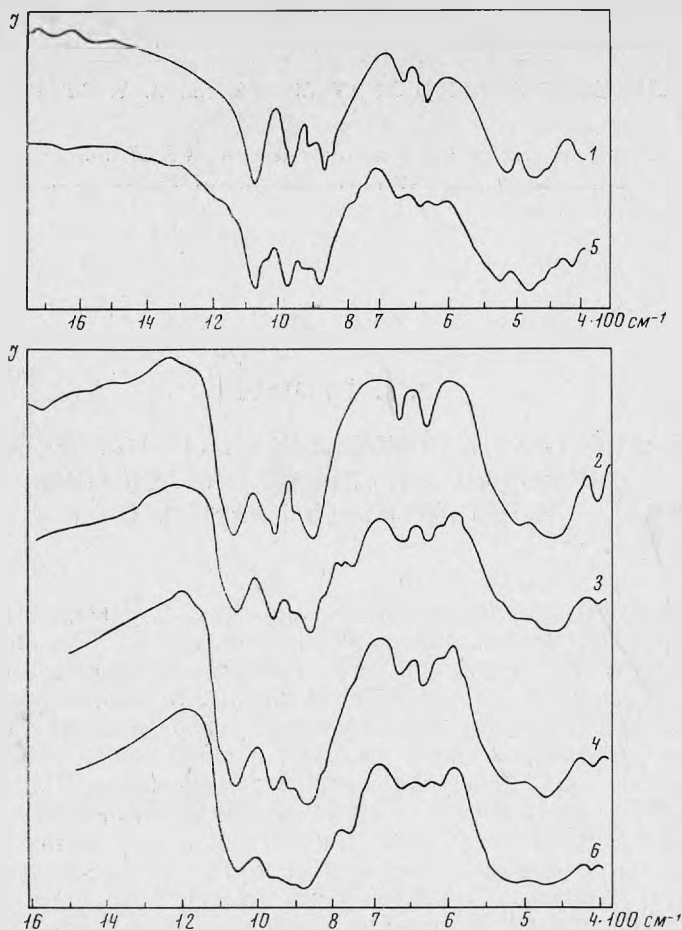
Возможность определения алюмосиликатных пироксенов по конфигурации кривых ИК-спектра поглощения наметилась в 1961 г. при изучении амфиболов (Гинзбург, Юхневич, 1962), силикатные представители которых оказались отличными от алюмосиликатных. Эта возможность осталась нереализованной, несмотря на выявленные вскоре различия ИК-спектров алюмосиликатного пироксена — фассаита и силикатного пироксена — диопсида (Моенке, 1962). В опубликованных затем сводках (Плюснина, 1967; Лазарев, 1968) обсуждены ИК-спектры лишь силикатных пироксенов и опущены их различия у алюмосиликатных и силикатных амфиболов.

ИК-спектры четырех пироксенов СССР сняты Е. В. Власовой на UR-10 (в суспензии). Полученные кривые сопоставлены с кривыми двух пироксенов из Австрии, снятыми ранее на таком же спектрометре. Наши пироксены имеют соответствующие им химические анализы, по которым вычислены формулы. Состав иностранных пироксенов дан по анализам их аналогов из той же местности. Необходимые сведения о пироксенах приведены в таблице, где они расположены по увеличению количества Al в тетраэдрах. На рисунке последовательность иная из-за разного масштаба записи.

Содержание алюминия и титана в тетраэдрах изученных пироксенов
(в коэффициентах формул)

№ образца	Пироксен	Состав тетраэдров						Местонахождение
		без титана			с титаном			
		Si	Al	Ti	Si	Al	Ti	
1	Диопсид	2,00	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00	Циллерталь
2	»	1,97	0,03	0,00	1,97	0,03	0,00	Средняя Азия
3	Фассаит бурый	1,71	0,29	0,00	1,71	0,20	0,09	Восточный Саян
4	» зеленый	1,69	0,31	0,00	1,69	0,306	0,004	Якутия
5	» »	1,62	0,38	0,00	1,62	0,37	0,01	Фассаталь
6	» бурый	1,56	0,44	0,00	1,56	0,36	0,08	Якутия

Примечание. Значения ионных радиусов из разных источников (в Å): Si 0,39—0,42; Al 0,51—0,57; Ti⁴⁺ 0,64—0,68; Ti³⁺ 0,76—0,83; Mg 0,66—0,78; Fe³⁺ 0,64—0,67; Fe²⁺ 0,74—0,83.



ИК-спектры поглощения силикатных пироксенов — диопсидов (1,2) и алюмосиликатных пироксенов — фассаитов (3—6) (1 и 5 по Moenke, 1962)

Сравнение ИК-спектров фассаитов и диопсидов [без учета титана]. Наиболее характерны для пироксенов как цепочечных силикатов, по А. Н. Лазареву (1968), симметричные валентные колебания вдоль связи Si—O—Si, соединяющей тетраэдры в цепочку. Это полосы 635 и 670 $см^{-1}$. У диопсидов, лишенных или бедных Al, они узкие, с хорошим разрешением. У фассаитов (пределы содержания Al в тетраэдрах которых 0,25—0,50) с увеличением количества Al эти полосы уширяются и становятся менее интенсивными. Особенно уширены и наименее интенсивны они у фассаита, в котором количество Al наибольшее. На краю области симметричных валентных колебаний у фассаитов имеется плечо 620 $см^{-1}$ — слабое у обр. 3, четкое и смещенное (615 $см^{-1}$) — у обр. 4 и 5 и переходящее в полосу 610 $см^{-1}$ — у обр. 6. Смещение плеча в сторону меньших значений, повышение интенсивности и превращение в полосу происходит в фассаитах по мере увеличения количества алюминия в тетраэдрах.

Антисимметричные валентные колебания, дающие полосы в области 860—1080 $см^{-1}$, также различны: у диопсидов они узкие и четкие, а у фассаитов — как бы размытые. Кроме того, полоса 1080 $см^{-1}$ диопсидов сдвинута у фассаитов в более низкочастотную область: до 1070 $см^{-1}$ (обр. 3—5) и 1065 $см^{-1}$ (обр. 6), т. е. тем дальше, чем больше в них алюминия в тетраэдрах.

Полосы деформационных колебаний в интервале $450\text{--}520\text{ см}^{-1}$ мало-выразительны, но и они по сравнению с диопсидами уширены у фассаитов, особенно у самого алюминиевого из них.

Подобные различия спектральных проявлений силиката — диопсида и алюмосиликата — фассаита вполне согласуются с теорией колебательных спектров поглощения. Поскольку алюминиевые тетраэдры несколько отличаются от кремневых, частоты их колебаний отличаются, но близки. ИК-спектр диопсида отражает собственные колебания Si—O-тетраэдров, а у фассаита ИК-спектр суммарный: он складывается из собственных колебаний кремневых и алюминиевых тетраэдров, из которых первые главные, а вторые дополнительные. Вот почему итоговые полосы их совместного спектра диффузны (уширены, как бы размазаны). Сдвиг полос в более низкочастотную область может выражать ослабление связи вдоль цепочки при замещении части Si на Al.

Рассмотренные особенности ИК-спектров фассаитов желательнее использовать для их точной диагностики наряду со спектральным анализом на алюминий (средние линии у фассаитов), прежде всего в тех случаях, когда не удается сделать химический анализ. Оптические константы не всегда однозначно определяют фассаит, а по порошковым рентгенограммам он неотличим от диопсидов — геденбергитов, большинства авгитов, эгирииндиопсидов и эгириин-геденбергитов, с которыми (или вместо которых) фассаит находится в горных породах.

Похожие особенности ИК-спектров позволяют четко отличать алюмосиликатные амфиболы от силикатных (например, роговые обманки от оптически сходных актинолитов, жедриты от антофиллитов).

Данные ИК-спектра о титане в фассаитах. Положение и валентность титана в пироксенах (как и в амфиболах) точно неизвестны. Допускают нахождение Ti^{3+} в октаэдрах или Ti^{4+} в тетраэдрах. К пироксенам, наиболее богатым титаном, относится фассаит. О вхождении Ti^{3+} в октаэдры судят по искусственным силикатным пироксенам, сильно плеохроирующим в красных тонах (Цветков, 1951), и по светопоглощению природного фассаита с розово-фиолетовым плеохроизмом по *Ng* и *Nm*, спектральные кривые которых аналогичны кривой перла с Ti^{3+} (Чесноков, 1959). О замещении кремния пироксенов титаном еще в 1862 г. писал Н. Кокшаров в знаменитой «Минералогии России». В. С. Соболев (1949) считает вполне возможным изоморфизм Si^{4+} — Ti^{4+} в тетраэдрах, чему способствует их одинаковая валентность, несмотря на различие ионных радиусов (см. прим. к таблице.)

На ИК-спектрах в высокочастотном интервале симметричных валентных колебаний (см. рисунок и таблицу) у титансодержащих фассаитов (обр. 3,5,6) обнаружена полоса 762 см^{-1} , отсутствующая у диопсидов и фассаитов без титана или с малой его примесью (обр. 4). По аналогии с ортосиликатом Va_2TiO_4 , у которого характерная полоса Ti^{4+} — O-тетраэдров приходится на 745 см^{-1} (Лазарев, 1968), полоса 762 см^{-1} титансодержащих пироксенов может быть приписана собственным колебаниям их Ti^{4+} — O-тетраэдров. Интенсивность ее повышается с возрастанием в фассаите Ti^{4+} (от обр. 5 к обр. 6 и 3), причем изменение в содержании, равное 0,01, фиксируется ИК-спектром (обр. 6 и 3). Эта полоса едва ли связана с Al, так как количество его повышается в другом порядке (от обр. 3 к обр. 5 и 6). Предполагается, что вхождение Ti^{4+} (хотя его меньше, чем Al, но ионный радиус больше) несколько усложняет весь спектр валентных колебаний, образованный колебаниями преобладающих Si—O-тетраэдров и подчиненных им Al—O-тетраэдров.

Таким образом, отнесение полосы 762 см^{-1} к собственным колебаниям Ti^{4+} — O-тетраэдров является первым экспериментальным подтверждением нахождения Ti^{4+} в тетраэдрах пироксенов. Более определенного вывода о вхождении Ti^{4+} в их тетраэдры пока сделать нельзя. Такой же путь приемлем для суждения о Ti^{4+} в амфиболах.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург И. В., Юхневич Г. В.* О ионе гидроксония в амфиболах. — *Геохимия*, 1962, № 1.
- Лазарев А. Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Изд-во «Наука», 1968.
- Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Цветков А. М.* Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. — *Труды ГИН АН СССР, серия петрограф.*, 1951, вып. 138, № 41.
- Чесноков Б. В.* Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных титаном. — *Докл. АН СССР*, 1959, 129, № 3.
- Мюенке Н.* *Mineralspektren*. Berlin, 1962.