

УДК 549.612.2:548.75/.734.3

Катерина Ільченко¹, Олена Гречановська¹, Євген Науменко²,
Сергій Старик³

¹Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення імені М. П. Семененка
НАН України,

просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142,
K_Ilchenko@hotmail.com

²Національний науково-природничий музей НАН України,
вул. Богдана Хмельницького, 15, Київ, Україна, 01601,
Kyivmineralogist@gmail.com

³Інститут надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, 04074,
s.starik@ukr.net

ДЕЯКІ КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛУЖНОГО ТУРМАЛІНУ ЗА ДАНИМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА РЕНТГЕНІВСЬКОГО АНАЛІЗУ

Методами інфрачервоної спектроскопії та рентгенівського аналізу досліджено колекцію лужного турмаліну з різних родовищ світу, пов'язаних, головню, з рідкіснометалевими пегматитами. Виявлено спектроскопічні та структурні особливості мінералів ряду шерл-дравіт та ельбаїту. В ІЧ-спектрах дравіту, шерлу й ельбаїту зафіксовано закономірне зміщення смуг поглинання валентних коливань ОН₃ та ОН₁ у низькочастотний бік та їхнє розщеплення внаслідок ізоморфних заміщень Mg²⁺ → Me²⁺ → Al³⁺, Mn²⁺, Li⁺ у Y-октаедрах та Al³⁺ → Mg²⁺, Me²⁺ → Li⁺ – у Z-октаедрах. Інтерпретацію смуг поглинання та причини їхньої варіабельності підтверджено закономірними змінами параметрів елементарної комірки (особливо параметра *a*), розміру Y- та Z-октаєдрів та їхнього співвідношення, що зумовлює виділення окремих полів для ельбаїту і мінералів ряду шерл-дравіт. Комплексне дослідження турмаліну дало змогу уточнити його діагностику й оцінити структурні характеристики та співвідношення ізоморфних елементів.

Ключові слова: лужний турмалін, дравіт, шерл, ельбаїт, ізоморфізм, ІЧ-спектроскопія, рентгенівський аналіз.

Мінерали надгрупи турмаліну, яка об'єднує кільцеві боросилікати дуже складної структури, мають загальну формулу $XY_3Z_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3V_3W$. У лужному турмаліні позицію *X* займають, головню, іони Na⁺, октаєдричну позицію *Z* – іони Al³⁺. У структурі дравіту, шерлу й ельбаїту більші Y-октаєдри звичайно заселені йонами Mg²⁺, Fe²⁺ та (Li⁺ + Al³⁺), відповідно, а позиції *V* і *W* – трьома та однією ОН-групами, відповідно. Іон Na⁺ та ОН₁ (*W*), координовані трьома катіонами *Y*, розташовані в центрі гексагонального кільця (Si₆O₁₈), кожна з трьох ОН₃-груп (*V*), координована одним катіоном *Y* та дво-

ма Z , – на периферії таких кілець [4, 6]. Зазначимо, що Y -октаедри мають міцніші Y - O -зв'язки, порівняно з Z - O . Тому в разі ізоморфних заміщень Z -октаедри стискаються сильніше, ніж Y -октаедри. За фактор-груповими обчисленнями для валентних коливань ν_{OH} групи $OH1$ (симетрія атома $O1 - C_{3v}$) та групи $OH2$ (симетрія атома $O3 - C_s$) [5] треба очікувати три активні в інфрачервоному (ІЧ) спектрі смуги поглинання: одну для групи $OH1$ та дві – для $OH3$.

Досліджено взірці шерлу з України й Казахстану, дравіту – з Танзанії та Бразилії, ельбаїту – з Росії, Афганістану й Бірми. Вивчений турмалін пов'язаний, головню, з рідкіснометалевими пегматитами.

ІЧ-спектри в діапазоні $3\ 100\text{--}4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ таблеток з KBr (2 мг взірця/150 мг KBr) та поляризований спектр ($E//c$) пластинки з кристала дравіту завтовшки 30 мк, вирізані паралельно до гексагональної осі c кристала, одержано на ІЧ Фур'є-спектрометрі Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific).

Рентгенівський дифракційний аналіз турмаліну виконано на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М, мідне випромінювання ($\text{Cu}_{K\alpha} = 0,154178\ \text{nm}$), інтервал кутів – $4\text{--}65^\circ\ 2\theta$, крок сканування – $0,05\ \text{град/сек}$. Параметри елементарної комірки (ПЕК) турмаліну обчислювали за методом найменших квадратів з використанням програми X-RAY. Розмір октаедричних позицій Y та Z і структурну впорядкованість взірців турмаліну обчислювали з використанням таких залежностей: $dZ = 0,323c - 0,0392$; $dY = 0,752a - 0,6098 - 2dZ$ [2]; $S = k(1 - dZ/dY)$, де $k = 8,772$ для шерлу, $11,236$ – дравіту, $17,857$ – ельбаїту; dZ і dY – розмір октаедрів; S – структурна впорядкованість турмаліну [1].

На діаграмах залежності c/a від ПЕК a та dZ/dY від S показано поля ельбаїту і шерлу-дравіту (рис. 1). Параметр a ельбаїту значно нижчий, ніж для ряду шерл-дравіт, що зумовлено відмінностями в розмірі октаедричних катіонів у позиції Y . Заміщення Y -катіонів Fe^{2+} ($r = 0,076\ \text{nm}$) і, частково, Fe^{3+} ($r = 0,062\ \text{nm}$) іонами Mg^{2+} ($r = 0,07\ \text{nm}$) у ряді шерл-дравіт і йонами Li^+ ($r = 0,07\ \text{nm}$) та Al^{3+} ($r = 0,052\ \text{nm}$) у структурі ельбаїту є причиною зменшення параметра a в ельбаїті щодо взірців у ряді шерл-дравіт. Параметр a виявився більш чутливим до зміни складу турмаліну, ніж c , що пов'язано з особливостями його структури. Ізоморфні заміщення Al^{3+} на Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} та Mg^{2+} в октаедричній позиції Z зумовлюють збільшення об'єму V елементарної комірки. Зміна розміру Y -октаедрів від $0,200$ в Al -ельбаїті до $0,207\ \text{nm}$ у шерлі завдяки ізоморфним заміщенням добре корелює зі стисканням-розтягуванням Z -октаедрів.

Варіабельність складу катіонів в обох октаедричних позиціях позначається і на характеристиках, і на кількості смуг поглинання ν_{OH} в ІЧ-спектрах турмаліну. Найсильнішою в спектрах дравіту, де в позиції Y переважає Mg^{2+} (рис. 2, a), є смуга $3\ 570\text{--}3\ 560\ \text{cm}^{-1}\ \nu_{OH3}$, відповідно, у координації ${}^Y\text{Mg}^Z\text{Al}^Z\text{Al}$ або ${}^Y\text{Mg}^Z\text{Al}^Z(\text{AlMg})$. У спектрі червоного дравіту з низьким вмістом Fe (з Енгусеро Самбу [8]) вона розширена завдяки слабшій погано розділеній смузі $\sim 3\ 519\ \text{cm}^{-1}\ \nu_{OH3}$ $OH3$ у координації ${}^Y(\text{Fe}, \text{Mg})^Z\text{Al}^Z\text{Al}$ [7]. Подібна конфігурація спектра дравіту з Афганістану також може свідчити про наявність Fe або Cr у позиції Y [3]. Слабкі смуги в діапазоні $3\ 640\text{--}3\ 765\ \text{cm}^{-1}$ відповідають коливанням ν_{OH1} $OH1$: $\sim 3\ 640\ \text{cm}^{-1}$, найінтенсивніша з них – у кластерах ${}^X\text{Na}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}^Y\text{Me}^{2+}$ - $OH1$, слабша $3\ 670\ \text{cm}^{-1}$ – у кластерах ${}^X\text{Na}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}$ - $OH1$, найслабші смуги $3\ 737$ та $3\ 769\ \text{cm}^{-1}$ – в аналогічних фрагментах структури, розташованих біля вакантних позицій X - Na (див. рис. 2, a).

Поступове збагачення йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , які заміщують Mg^{2+} у позиціях Y і частково Al^{3+} у позиціях Z [6] у ряді дравіт-шерл, зумовлює подальше зміщення смуг ν_{OH} в їхніх спектрах у низькочастотний бік за збереження загальної конфігурації кривої поглинан-

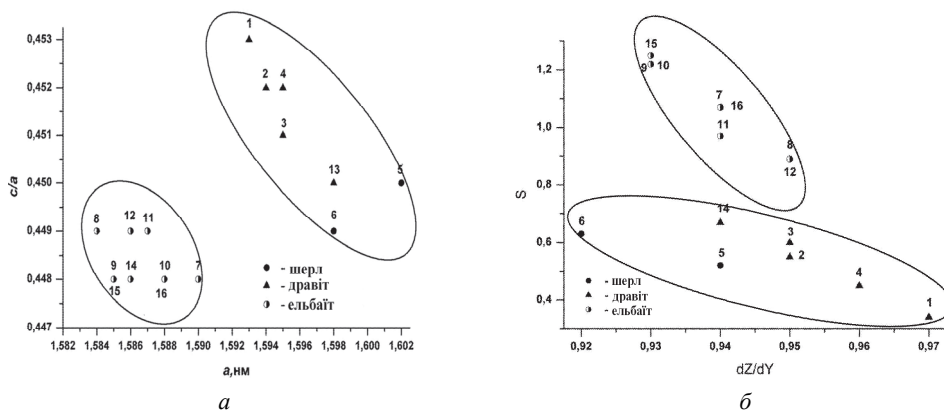


Рис. 1. Діаграми залежності між параметром a та співвідношенням c/a (а) та впорядкованості S турмаліну від значення dZ/dY (б).

Дравіт: 1–3 – Танзанія (1 – Мвайанга, 2 – Ланданнаї, 3 – Енгусеро Самбу); 4 – Афганістан; шерл: 5 – Айртау, Казахстан; 6 – Шевченкове, Західне Приазов'я, Україна; ельбаїт: 7 – Fe-ельбаїт, Афганістан; 8 – Mn-ельбаїт, Каліфорнія, США; 9, 11 – хребет Малхан, Бурятія, Росія; 10 – Афганістан; 12 – Лорена, Бразилія; 13 – Кетчель, Бірма; 14 – Н'Чонго, Танзанія; 15 – Ліповка, Середній Урал, Росія; 16 – Папрок, Афганістан.

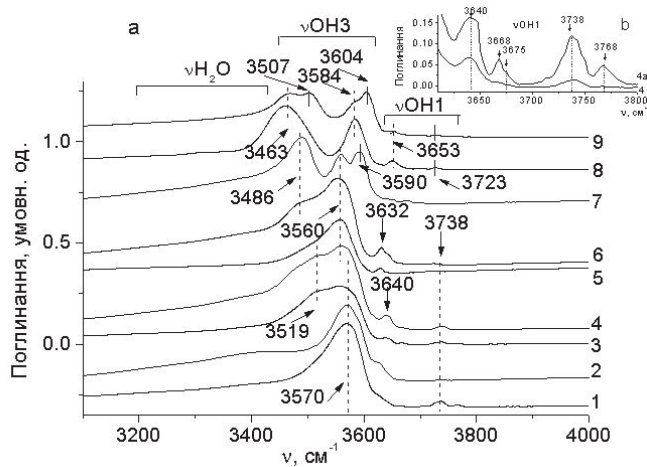


Рис. 2. ІЧ-спектри дравіту (1–4), шерлу (5, 6) та ельбаїту (7–9) у діапазоні 3 100–3 400 cm^{-1} валентних коливань ν_{OH} груп OH і води (а – таблетки з KBr) і 3 610–3 800 cm^{-1} – груп OH1 (б: 4 – таблетка з KBr, 4а – кристал завтовшки 30 мк, поляризація E//c).

Опис взірців див. на рис. 1.

ня завдяки появі кластерів $^Y(\text{Fe})^Z(\text{Al}, \text{Fe})^Z\text{Al}-\text{OH}_3$ та $^X\text{Na}^Y\text{Fe}^Y\text{Fe}^Y\text{Me}^{2+}-\text{OH}_1$ (див. рис. 2, а) [5]. Наявність Li, Al та Fe або Mn у позиціях Y у структурі ельбаїту [6] спричиняє ускладнення їхніх спектрів, порівняно зі спектрами дравіту й шерлу. У спектрі молочно-рожевого ельбаїту з Бурятії (див. рис. 2, а) зафіксовано два дублети, які, імовірно, відповідають коливанням ν_{OH_3} OH₃-груп у координаціях $^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z(\text{Al}, \text{Li})$ та $^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Li}$ [4], у спектрах взірців рожевого ельбаїту з Каліфорнії (див. рис. 2, а) та Росії (Ліповка, Се-

редній Урал; хребет Малхан, Бурятія, Росія), подібних між собою, зафіксовано дві нерозділені смуги з відповідними плечима [4]. У спектрі блакитного Fe-ельбаїту (Мауї, Афганістан) є смуги 3 486, 3 560 та 3 590 cm^{-1} , які відповідають коливанням ОН3-груп, оточених іонами ${}^Y\text{Al}^Y\text{Al}^Y\text{Al}$, ${}^Y\text{Al}^Y\text{Al}^Y\text{Fe}$ та ${}^Y\text{Al}^Y\text{Al}^Y\text{Li}$, відповідно (див. рис. 2, а). Смуги ν_{OH1} у вивчених взірцях ельбаїту пов'язані з ОН1 у координаціях ${}^Y\text{Al}^Y\text{Al}^Y\text{Li}$ (5 654 cm^{-1}) і, менше, – ${}^Y\text{Al}^Y\text{Me}^{2+Y}\text{Li}$ (3 580 cm^{-1}) [4, 5]. Більшість взірців також містить структурно зв'язану воду (див. рис. 2).

Наслідком відмінностей у розмірі октаедричних позицій dY (0,200–0,207 нм), dZ (0,191–0,194 нм), упорядкованості S та ПЕК взірців турмаліну є розділення на діаграмах відповідних фігуративних точок для ельбаїту і ряду шерл–дравіт на окремі поля (див. рис. 1) Структура ельбаїту більш упорядкована ($S = 0,90\text{--}1,25$), ніж турмаліну ряду шерл–дравіт ($S = 0,30\text{--}0,65$). Значення S підтверджують належність шерлу Шевченківського родовища (Західне Приазов'я) та всіх взірців ельбаїту до рідкіснометалевих гранітних пегматитів [1].

Комплексне вивчення лужного турмаліну методами ІЧ-спектроскопії та рентгенівського аналізу дає змогу уточнити його діагностику, оцінити низку структурних особливостей і співвідношення певних ізоморфних елементів, які можуть бути петрогенетичними індикаторами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Афонина Г. Г.* Упорядоченность турмалина и распределение катионов по позициям Y и Z его структуры (по данным порошковых рентгенограмм) / Г. Г. Афонина, В. М. Макагон // *Минерал. журн.* – 1990. – Т. 12, № 5. – С. 19–24.
2. *Горская М. Г.* Моделирование структуры турмалинов по параметрам элементарной ячейки // М. Г. Горская, О. В. Франк-Каменецкая, В. А. Франк-Каменецкий // *Методы дифракционных исследований кристаллического материала.* – Новосибирск : Наука, 1989. – С. 119–130.
3. *Bosi F.* Atomic arrangements around the O3 site in Al- and Cr-rich oxy-tourmalines: a combined EMP, SREF, FTIR and Raman study / F. Bosi, H. Skogbe, P. Lazor // *Phys. Chem. Minerals.* – 2015. – Vol. 42, Is. 6. – P. 441–453.
4. *Gonzalez-Careño T.* Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines / T. Gonzalez-Careño, M. Fernández, J. Sanz // *Phys. Chem. Mineral.* – 1988. – Vol. 15. – P. 452–460.
5. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite–schorl series // *Cristiane Castañeda, Ester Figueiredo Oliveira, Newton Gomes, and Antônio Carlos Pedrosa Soares* // *Amer. Mineral.* – 2000. – Vol. 85. – P. 1503–1507.
6. Nomenclature of the tourmaline-super group minerals / Darrell J. Henry, Milan Novak, Frank C. Hawthorne et al. // *Amer. Mineral.* – 2009. – Vol. 96. – P. 895–913.
7. Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines / C. Fantini, M. C. Tavares, K. Krambrock et al. // *Phys. Chem. Minerals.* – 2014. – Vol. 41, Is. 4. – P. 247–254.
8. Spectroscopy of red dravite from northern Tanzania / Michail N. Taran, M. Darby Dyar, Ievgen V. Naumenko, Olexij A. Vyshnevsky // *Phys. Chem. Minerals.* – 2015. – Vol. 42, Is. 7. – P. 559–568.

*Стаття: надійшла до редакції 23.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018*

**Kateryna Ilchenko¹, Olena Hrechanovska¹, Yevhen Naumenko²,
Serhii Staryk³**

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of NAS of Ukraine,*

*34, Acad. Palladin Av., Kyiv, Ukraine, 03680,
K_Ilchenko@hotmail.com*

²*National Museum of Natural History,
15, Bohdana Khmelnytskoho St., Kyiv, Ukraine, 01601,
Kyivmineralogist@gmail.com*

³*V. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine,
15, Avtozavodska St., Kyiv, Ukraine, 04074,
s.starik@ukr.net*

**SOME CRYSTALLOCHEMICAL PECULIARITIES
OF ALKALINE TOURMALINE BY INFRARED SPECTROSCOPY
AND X-RAY ANALYSIS DATA**

Collection of alkaline tourmaline samples from different deposits of the world, associated mainly with rare-metal pegmatites, has been investigated by means of infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. The spectroscopic and structural features of the minerals of schorl–dravite series and elbaite are revealed.

Dravite, schorl and elbaite IR-spectra had shown the regular shift to the low-frequency side and splitting of some OH3 and OH1 IR stretching bands in course of isomorphic $Mg^{2+} \rightarrow Me^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, Mn^{2+} , Li^{+} substitutions in Y-octahedra and $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Me^{2+} \rightarrow Li^{+}$ – in Z-octahedra. The interpretation of spectral characteristics variability was confirmed by difference of elbaite and schorl–dravite series X-ray parameters, corresponding structural Y- and Z-octahedra sizes and their relationship that had shown the existence of two different fields for them on corresponding diagrams. Element cell parameter “a” is more sensitive to the tourmaline composition changes.

The comprehensive tourmaline investigation allows to clarify its diagnostic and to estimate some structural features and isomorphous elements ratio.

Key words: alkaline tourmaline, dravite, schorl, elbaite, isomorphism, IR-spectroscopy, X-ray diffractometry.