

ДЕМАНТОИД (ПОЛДНЕВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, УРАЛ): ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПОЛЯРИЗОВАННАЯ РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Вагапов А.Ш.¹, Щапова Ю.В.^{1,2}, Замятин Д.А.^{1,2}, Карасева Е.С.², Кисин А.Ю.²

¹Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, Alexander1705q@icloud.com

²Институт Геологии и Геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru

Андрадитовый гранат, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, является порообразующим минералом, обычно встречающимся в метасоматических породах, таких как скарны и родингиты. Ювелирная разновидность андрадита зелёного или желто-зелёного цвета называется демантоидом и является наиболее дорогостоящей среди минералов группы граната. Демантоид характеризуется пониженной твердостью (6.5 по шкале Мооса), алмазным блеском и высокой дисперсией. Кристаллическая структура андрадита представлена чередованием тетраэдров SiO_4 и октаэдров FeO_6 и Ca с восьмикратной координацией [Hofmeister, Chopelas, 1991].

Полдневское месторождение демантоида расположено в Полевском районе Свердловской области и является одним из наиболее известных в мире. Демантоид встречен в минерализованных зонах в серпентинизированных дунитах или диаллагитах. Демантоиды из диаллагитов иногда имеют плохо оформленные грани. Демантоиды этого месторождения имеют следующие типоморфные особенности: округлая форма зерен и почти полное отсутствие граней кристалла, окраска демантоидов зональная. Центральная часть зерна окрашена в бурый цвет, а внешняя часть в желто-зеленый. Для диагностики происхождения демантоидов ювелирного качества перспективно привлечение неразрушающего метода рамановской спектроскопии. Установление зависимостей состав-свойство андрадитовых гранатов актуально также с позиций кристаллохимии и спектроскопии минералов.

Исследованы образцы демантоида из диаллагитов Полдневского месторождения, отобранные из обнажения на правом берегу руч. Хризолитка. Химический состав определен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, оснащённом пятью волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов 20 нА.

Рамановские спектры сняты на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, при возбуждении He-Ne лазером с длиной волны 633 нм. Измерения выполнены в 180-градусной геометрии с поверхностной естественного роста ориентированных кристаллов с анализом поляризации рассеянного излучения. Ориентация поверхности соответствовала кристаллографическим плоскостям (111) (для этого измерения проводили с вершины кристалла) и (100) (для этого измерения проводили с боковой грани кристалла).

Химический состав образцов (табл. 1) в целом близок к составу андрадитовых гранатов [Hofmeister, Chopelas, 1991; Štubňa, 2019]. Центральная часть зерна, окрашенная желто-коричневым цветом, содержит повышенное количество TiO_2 до 1.22-4.95 мас.%, что по составу отвечает мелониту (титанистая разновидность андрадита). Внешняя зона зерна характеризуется более низким содержанием TiO_2 ниже 0.9 мас.% и более высоким содержанием Cr_2O_3 до 2.13 мас.% и Al_2O_3 до 0.84 мас.%, что по составу соответствует демантоиду. Кроме того, содержание MgO линейно коррелирует с TiO_2 и достигает значения 0.82 мас.% в центре зерен. Изменения цвета от центра к краю, должно быть, ассоциированы с вариацией содержания примесей. Усредненная формула для центральной части $(\text{Ca}_{3.01}\text{Mg}_{0.06})_{\Sigma=3.08}(\text{Fe}_{1.79}\text{Ti}_{0.17}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=2.00}\text{Si}_{2.92}\text{O}_{12}$ и краевой $(\text{Ca}_{2.99}\text{Mg}_{0.02})_{\Sigma=3.00}(\text{Fe}_{1.92}\text{Ti}_{0.01}\text{Cr}_{0.04}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=2.00}\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}$.

В рамановских спектрах (рис.) образцов зарегистрировано большинство из 25 предсказанных теоретико-групповым анализом активных рамановских мод $3A_{1g}$, $8E_g$ и $14T_{2g}$ [Hofmeister, Chopelas, 1991; Kolesov, Geiger, 1998]. В спектрах выделены группы мод (табл. 2): (i) 814-994 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям тетраэдров SiO_4 ; (ii) 382-574 cm^{-1} – к деформационным колебаниям SiO_4 ; (iii) 311-369 cm^{-1} – к вращательным колебаниям SiO_4 ; (iv) 174, 235-295 – к трансляционным колеба-

Таблица 1. Усредненный химический состав (мас.%) образца демантоида в центральной части зерен (18 точек определения) и краевой (46 точек), Cameca SX100

| | SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Cr_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | Total |
|-------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------|------|-------|-------|
| Центр | 34.02 | 2.60 | 0.15 | 0.41 | 27.81 | 0.05 | 0.50 | 32.75 | 98.28 |
| Край | 35.27 | 0.20 | 0.21 | 0.63 | 30.16 | 0.03 | 0.13 | 32.89 | 99.52 |

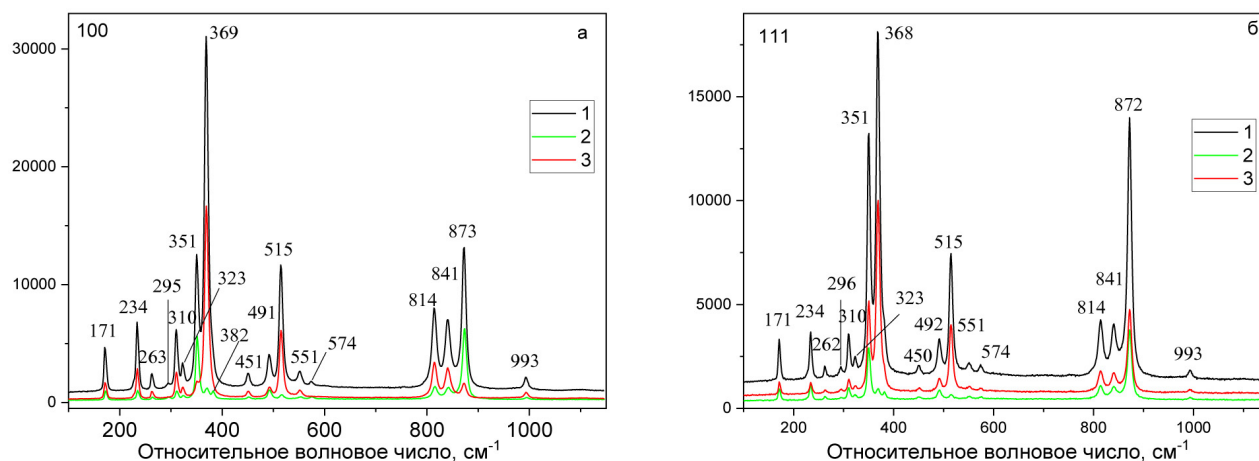


Рис. Рамановские спектры демантоида из диаллагитов, измеренные без анализа поляризации (1), в скрещенных (2) и параллельных (3) направлениях поляризации падающего и рассеянного излучения. Поверхность образцов параллельна кристаллографическим плоскостям: а – (100), б – (111)

ниям кремнекислородной и катионной подрешеток, соответственно [Kolesov, Geiger, 1998]. Рамановские спектры демантоидов из диаллагита имеют характерный вид для спектров андрадита и в целом согласуются с данными цитированных работ. Спектры регистрировались с поверхности кристаллов, поэтому им соответствует химический состав краевой части – демантоида (табл. 1). Небольшие отличия энергии мод решеточных колебаний от значений, полученных для Cr-содержащего демантоида из Dobšiná, Slovakia в [Štubňa, 2019], связаны, вероятно, с различиями примесного состава, в частности, с присутствием значительного содержания Cr, Al или Ti.

Таким образом, в данной работе определен химический состав демантоида из диаллагитов Полдневского месторождения и идентифицированы отличия его поляризованных рамановских спектров от спектров Cr-содержащих демантоидов. Исследования демантоидов методом рамановской спектроскопии могут быть востребованы, наряду с определениями примесного состава, в ювелирной промышленности и таможенном контроле.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Hofmeister A.M., Chopelas A. Vibrational Spectroscopy of End-Member Silicate Garnets // Phys.Chem. Minerals. 1991. V. 17. P. 503–526.
- Kolesov B.A., Geiger C.A. Raman spectra of silicate garnets // Phys.Chem.Minerals. 1998. V. 25. P. 142–151.
- Štubňa J., Bačík P., Fridrichová J., Hanus R., Illášová Ľ., Milovská S., Škoda R., Vaculovic T., Čerňanský S. Gem-Quality Green Cr-Bearing Andradite (var. Demantoid) from Dobšiná, Slovakia // Minerals. 2019. V. 9. No3. P. 164-1–162-12.

Таблица 2. Положение (cm^{-1}) и симметрия (согласно [Kolesov, Geiger, 1998]) рамановских мод в спектре исследуемого образца

| Симметрия | Настоящая работа | [Štubňa et al., 2019] |
|---------------|------------------|-----------------------|
| F_{2g} | 994 | 995 |
| E_g | 872 | 874 |
| F_{2g} | 841 | 843 |
| F_{2g} | 814 | 816 |
| E_g | 574 | 576 |
| F_{2g} | 551 | 552 |
| A_{1g} | 515 | 516 |
| E_g | 491 | 493 |
| F_{2g} | 451 | 452 |
| E_g | 382 | — |
| A_{1g} | 369 | 371 |
| E_g | 351 | 352 |
| ? | — | 343 |
| F_{2g} | 323 | — |
| F_{2g} | 311 | 311 |
| E_g | 295 | 297 |
| F_{2g} | 265 | 265 |
| F_{2g} | 235 | 236 |
| E_g, F_{2g} | 171 | 174 |