

УДК 548.0:535

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ПРИРОДА ОКРАСКИ ЛИТИЕВЫХ АМФИБОЛОВ

С.И. Коноваленко¹, А.И. Бахтин², А.Г. Николаев²

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, 634050, Россия*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

Аннотация

Изучены оптические спектры поглощения двух литиевых амфиболов группы педрисита из редкометальных пегматитов Сангиленской редкометальной провинции юго-восточной части Тывы. Один из них – предельно магнизиальный фторо-натриевый педрисит желто-зеленого цвета – взят из пород вмещающих пегматиты, другой – фиолетово-синий фторо-натриевый ферро-педрисит – отобран из самих пегматитов. Показано, что окраску желто-зеленого минерала порождают полосы поглощения ионов Cr^{3+} в октаэдрической координации. Полосы поглощения ионов Cr^{3+} в спектре фторо-натриевого педрисита формирует окно пропускания света в желто-зеленой области, поэтому окраска этого образца является желто-зеленой. Окраска фиолетово-синего педрисита определяется интенсивными широкими полосами поглощения переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ – 550, 680 нм. Очень интенсивные полосы поглощения 550 и 680 нм формирует окно пропускания в фиолетово-синий области спектра, поэтому окраска ферро-педрисита является фиолетово-синяя.

Ключевые слова: оптические спектры, фторо-натриевый педрисит, фторо-натриевый ферро-педрисит, природа окраски

Введение

В 1965 г. И.В. Гинзбургом на Тастыгском литиевом месторождении Тывы был обнаружен и описан новый минерал клинохолмквистит из группы литиевых амфиболов. Однако недавние исследования голотипного образца, хранящегося в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва), итальянскими учеными показали, что это не клинохолмквистит, а смесь двух отдельных амфиболов – тремолита и нового конечного члена амфиболового ряда – фторо-натриевого педрисита [1]. Позднее на другом литиевом месторождении Тывы – Сутлуг – ими же была обнаружена железистая разновидность фторо-натриевый ферро-педрисит [2]. Нами изучены два образца педрисита: предельно магнизиальный фторо-натриевый желто-зеленого цвета из карбонатных пород, вмещающих рудные тела на Тастыге, и фиолетово-синие игольчатые кристаллы вновь открытого нами в 2014 г. ферро-педрисита из рудных тел Сутлугского месторождения. Настоящие исследования проводились на микроспектрофотометре МСФУ (Ломо, Россия) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–800 нм.

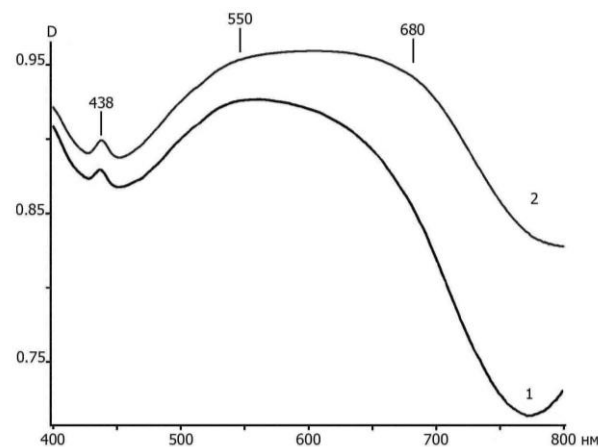


Рис. 1. Спектр поглощения фиолетово-синего педрисита в поляризованном свете: 1 – $E \parallel C$; 2 – $E \perp C$

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры поглощения фиолетово-синего образца педрисита приводятся на рис. 1. Спектр характеризуется очень интенсивным поглощением в области 500–700 нм, которое превосходит по интенсивности поглощение при 400 нм. Кроме того, в спектрах имеется слабая узкая полоса поглощения 438 нм. Спектры, записанные с разной поляризацией света $E \parallel C$ и $E \perp C$ (где C – удлинение игольчатых кристаллов педрисита, которое, как известно, в амфиболах совпадает с осью C элементарной ячейки минерала), показывают, что интенсивное поглощение педрисита состоит из двух широких перекрывающихся полос поглощения 550 и 680 нм (рис. 1).

Спектры поглощения педрисита (рис. 1) очень похожи на спектры поглощения щелочного амфибола арфведсонита, изученного нами в работе [3]. Из хромофорных элементов в педрисите, как и в арфведсоните, доминирует железо [1, 4], которое присутствует в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , причем в ряду образцов арфведсонитов и во всех насыщенных литием амфиболах Fe^{3+} преобладает над Fe^{2+} . О наличии ионов Fe^{3+} в педрисите свидетельствует четкая, хотя и слабая полоса поглощения 438 нм спин-запрещенного электронного перехода ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(G)$ в ионах Fe^{3+}_{VI} (рис. 1). В спектрах арфведсонита она располагалась при 435 нм. Очень интенсивное поглощение в области 500–700 нм (рис. 1) как и в спектрах арфведсонитов [3], следует связывать с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Об этом свидетельствуют очень большая ширина этой полосы и ее аномальная интенсивность. В работе [1] все железо в педрисите выражено в виде ионов Fe^{2+} и размещено по позициям M1 ($Fe^{2+}_{0.31}$) и M3 ($Fe^{2+}_{0.21}$), а размещение ионов Fe^{3+}_{VI} не показано, хотя трехвалентный алюминий помещен в позицию M2 ($Al^{3+}_{1.98}$). По данным рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований ионы Fe^{3+}_{VI} в щелочных амфиболах занимают главным образом позицию M2, а ионы Fe^{2+} – позиции M1 и M3 [5, 6]. Поэтому можно считать, что и в педрисите ионы Fe^{3+}_{VI} находятся в позиции M2.

Приуроченность ионов Fe^{3+} к М2-позициям, а ионов Fe^{2+} к позициям М1 и М3 предопределяет развитие в педрисите лишь двух типов обменно-связанных пар переноса заряда $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$ и $\text{Fe}^{2+}(\text{M3}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$. Ось взаимодействия $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ пар первого типа лежит в плоскости bc структуры кристалла, составляя с осью C угол порядка 30° , поэтому эти пары $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$ будут, преимущественно, поглощать свет в поляризации $E \parallel C$. Пары второго типа $\text{Fe}^{2+}(\text{M3}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$ должны преимущественно поглощать свет в поляризации $E \perp C$ (то есть $E \perp C$), так как ось взаимодействия $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ этих пар параллельна оси b структуры кристалла. По-видимому, наложением друг на друга полос поглощения этих двух типов пар объясняется очень большая ширина и неэлементарное строение полосы поглощения 500–700 нм в спектре педрисита. В структуре этой полосы в поляризации $E \parallel C$ четко фиксируется максимум при 550 нм, а в поляризации $E \perp C$ проявляется и второй максимум при 680 нм. Такая поляризация свидетельствует о том, что коротковолновая компонента 550 нм обусловлена поглощением в парах $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$, а длинноволновая компонента 680 нм – поглощением пар $\text{Fe}^{2+}(\text{M3}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{M2})$. В спектрах (рис. 1) видно, что компонента 550 нм несколько интенсивнее компоненты 680 нм. Это свидетельствует о том, что ионы Fe^{2+} в педрисите преимущественно заселяют позиции М1, что хорошо согласуется с результатами работы [1], в которой заселенность этих позиций ионами Fe^{2+} оценивается величинами М1 ($\text{Fe}^{2+}_{0,31}$) и М3 ($\text{Fe}^{2+}_{0,21}$).

Относительно слабое ультрафиолетовое поглощение и гораздо более сильное поглощение полос переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, охватывающее зеленую, желтую, оранжевую и красную область спектра (рис. 1), порождают формирование в спектре поглощения педрисита окна пропускания света в фиолетово-синей области спектра, что и обуславливает фиолетово-синюю окраску открытого нами на Сутлуге ферро-педрисита.

Спектр поглощения желто-зеленого образца показан на рис. 2. Видно, что спектр характеризуется интенсивным ультрафиолетовым поглощением, длинноволновое крыло которого протягивается через всю видимую область спектра. На этом крыле четко проявляются широкие полосы поглощения 420, 480, 515, 580, 620, 660 нм и узкая ступенька при 685 нм. По данным микрозондового анализа в желто-зеленом педрисите содержится (масс.%): $\text{SiO}_2 - 63.56$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13.80$; $\text{FeO} - 0.78$; $\text{MgO} - 12.19$; $\text{CaO} - 0.36$; $\text{NaO} - 3.12$; $\text{F} - 3.21$, а спектроскопия обнаруживает наличие элементов-примесей (в г/г): $\text{Ti} - 6476$; $\text{Mn} - 421$; $\text{V} - 285$; $\text{Cr} - 610$. Полученные данные показывают, что желто-зеленый фторо-натриевый педрисит Тастыга является практически безжелезистым. Этим объясняется тот факт, что в видимой области в спектре поглощения данного образца отсутствует полоса 438 нм ионов Fe^{3+} и полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 550 и 680 нм, которые были доминирующими в спектрах фиолетово-синего ферро-педрисита Сутлуга. Поэтому интерпретация спектра поглощения желто-зеленого фторо-натриевого педрисита Тастыга была произведена на основе содержащихся в нем примесей элементов-хромофоров. Из них полосы поглощения 420, 580, 620, 660, 685 нм можно связать с ионами Cr^{3+} в октаэдрической координации, присутствие которого в образце в количестве 0.061 % подтверждается и аналитически. По своему характеру и положению в спектре они очень близки

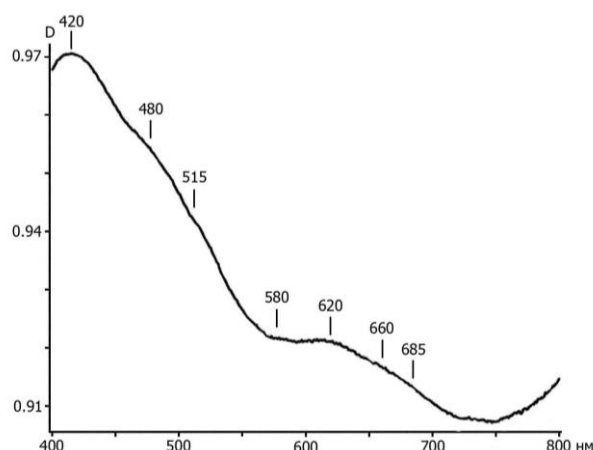


Рис. 2. Спектр поглощения желто-зеленого педрисита

к полосам поглощения 438, 629, 649, 660, 689 нм ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$ в спектре хром-тремолита, изученного нами в работе [7]. Полоса 420 нм отвечает переходу ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$, а полосы 580, 620, 660 нм обусловлены переходом с уровня основного состояния иона $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}} {}^4\text{A}_2(\text{F})$ на уровень ${}^4\text{T}_2(\text{F})$, расщепленный низкосимметричными компонентами кристаллического поля на три подуровня. Усредненная энергия этих компонентов отвечает 10Dq и позволяет найти величину параметра силы кристаллического поля Dq в позиции ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$. Она оказалась равной $\text{Dq}(\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}) = 1617 \text{ см}^{-1}$ и несколько превышает величину $\text{Dq}(\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}) = 1566 \text{ см}^{-1}$, найденную в работе [7]. Небольшое возрастание величины Dq , полученное в настоящей работе, свидетельствует о том, что в предельно магниальном фторо-натриевом педрисите ионы Cr^{3+} располагаются в наименьших по размеру октаэдрах М3, в которых расстояние М–О составляет 0.2066 нм, в то время как в октаэдрах М1 и М2 оно равно 0.2075 и 0.2081 нм соответственно [1]. С этим согласуется и небольшое смещение полосы поглощения 420 нм ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$ в сравнении с ее положением 438 нм в спектре хром-тремолита, исследованного в [7].

Наличие полос поглощения ионов Cr^{3+} в спектре исследованного нами тагтыгского педрисита порождает в видимой области спектра широкое окно пропускания, которое охватывает зеленую, желтую, оранжевую и красную области спектра (рис. 2). Вследствие наибольшей чувствительности человеческого глаза к зеленым длинам волн в сравнении с желтым, оранжевым и красным лучами окраска исследованного нами минерала воспринимается как зеленая или желтовато-зеленая.

Полосы поглощения 480, 515 нм в спектре предельно магниального фторо-натриевого педрисита (рис. 2) по характеру и положению в спектре могут быть связаны с ионами Mn^{3+} в октаэдрах и отнесены к электронному переходу ${}^5\text{E}(\text{D}) \rightarrow {}^5\text{T}_2(\text{D})$.

Уровень ${}^5\text{T}_2(\text{D})$ низкосимметричными компонентами кристаллического поля обычно расщепляется на два подуровня, и поэтому в спектрах проявляется две полосы поглощения этого перехода. Наличие марганца в образце в количестве 0.042% подтверждается и аналитическими методами, а щелочная среда

образования данного педрисита способствует окислению Mn^{2+} до Mn^{3+} . Величина силы кристаллического поля на ионах Mn^{3+} в нашем образце, найденная из положения полос поглощения 480, 515 нм, составляет $Dq = 2012 \text{ см}^{-1}$. Любопытно, что в гексагоните (марганцовистом тремолите) величина $Dq (Mn^{3+_{VI}})$ составляет 1860 см^{-1} [8], то есть несколько меньше. Повышенное значение $Dq (Mn^{3+_{VI}})$ в изученном педрисите позволяет предполагать, что марганец в минерале (как и рассмотренный выше хром) заселяет наименьшие по размеру октаэдры МЗ в структуре минерала совместно с алюминием, а не октаэдры М2, как это предполагается в [1]. Это косвенно подтверждается и сходством положения полос поглощения ионов $Mn^{3+_{VI}}$ в спектрах турмалинов 485, 520 нм, в структуре которых Mn^{3+} заселяет Al-октаэдры [8].

Выводы

Впервые были записаны и интерпретированы с позиции кристаллического поля электронные оптические спектры поглощения двух образцов педрисита с разной окраской. Спектры однозначно свидетельствуют о том, что желто-зеленая окраска одного из образцов обусловлена ионами Cr^{3+} , а фиолетово-синяя окраска другого, обогащенного железом образца определяется интенсивными широкими полосами поглощения переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ между соседствующими разновалентными ионами железа в октаэдрических позициях структуры минерала.

Литература

1. *Oberti R., Cámara F., Ottolini L.* Clinoholmquistite discredited: The new amphibole end-member fluoro-sodic-pedrizite // *Am. Mineral.* – 2005. – V. 90, No 4. – P. 732–736. – doi: 10.2138/am.2005.1763.
2. *Oberti R., Boiocchi M., Ball N.A., Hawthorne F.C.* Fluoro-sodic-ferropedrizite, $NaLi_2(Fe^{2+}_2Al_2Li)Si_8O_{22}F_2$, a new mineral of the amphibole group from the Sutlug River, Tuva Republic, Russia: Description and crystal structure // *Mineral. Mag.* – 2009. – V. 73, No 3. – P. 487–494. – doi: 10.1180/minmag.2009.073.3.487.
3. *Бахтин А.И.* Спектры поглощения ионов железа в арфведсонитах // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.* – 1978. – № 3. – С. 369–376.
4. *Дир А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 2. – М.: Мир, 1965. – 406 с.
5. *Литвин А.Л.* Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. – Киев: Наукова думка, 1977. – 236 с.
6. *Vancroft G.M., Burns R.G.* Mossbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles // *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* – 1969. – No 2. – P. 137–148.
7. *Бахтин А.И.* Оптические спектры тремолита и актинолита // *Кристаллография.* – 1976. – Т. 21, Вып. 5. – С. 1036–1038.
8. *Бахтин А.И.* Породообразующие силикаты: Оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. – 192 с.

Поступила в редакцию
18.12.15

Коноваленко Сергей Иванович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и геохимии

Национальный исследовательский Томский государственный университет
пр. Ленина, д. 36, г. Томск, 634050, Россия
E-mail: *konov@ggf.tsu.ru*

Бахтин Анатолий Иосифович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и литологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *Anatoly.Bakhtin@kpfu.ru*

Николаев Анатолий Германович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и литологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *anatolij-nikolaev@yandex.ru*

ISSN 1815-6169 (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2016, vol. 158, no. 1, pp. 94–100

Optical Spectra and Color Nature of Lithium Amphiboles

S.I. Konovalenko^{a}, A.I. Bakhtin^{b**}, A.G. Nikolaev^{b***}*

^a*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

^b*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

E-mail: * *konov@ggf.tsu.ru*, ** *Anatoly.Bakhtin@kpfu.ru*, *** *anatolij-nikolaev@yandex.ru*

Received December 18, 2015

Abstract

Optical absorption spectra of two lithium amphiboles of the pedrisite group from rare-metal pegmatites of the Sangilen rare-metal province in the southeastern part of Tyva have been studied. One of them – a limit magnesian fluoro-sodium pedrisite of yellow-green color – was taken from the rocks hosting pegmatites, and another one – fluoro-sodium ferro-pedrisite of violet-blue color – was taken from pegmatites as such. It has been demonstrated that the color of the yellow-green mineral is associated with absorption bands of Cr^{3+} ions in the octahedral coordination. Absorption bands of Cr^{3+} ions in the spectrum of fluoro-sodium pedrisite are formed by a transmission window in the yellow-green region of the spectrum. Therefore, the color of this sample is yellow-green. The color of violet-blue pedrisite is defined by intensive absorption bands of charge transfer $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 550, 680 nm. Very strong absorption bands of 550 and 680 nm are formed by a transmission window in the violet-blue region of the spectrum. Thus, the color of ferro-pedrisite is violet-blue.

Keywords: optical spectra, fluoro-sodium pedrisite, fluoro-sodium ferro-pedrisite, color nature

Figure captions

Fig. 1. Absorption spectrum of violet-blue pedrisite in the polarized light: 1 – $E \parallel C$; 2 – $E \perp C$.

Fig. 2. Absorption spectrum of yellow-green pedrisite.

References

1. Oberti R., Cámara F., Ottolini L. Clinoholmquistite discredited: the new amphibole end-member fluoro-sodic-pedrizite. *Am. Mineral.*, 2005, vol. 90, no. 4, pp. 732–736.
2. Oberti R., Boiocchi M., Ball N.A., Hawthorne F.C. Fluoro-sodic-ferropedrizite, $\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_2\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$, a new mineral of the amphibole group from the Sutlug River, Tuva Republic, Russia: description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, 2009, vol. 73, no. 3, pp. 487–494. doi: 10.1180/minmag.2009.073.3.487.
3. Bakhtin A.I. Absorption spectra of iron ions in arfvedsonites. *Zap. Vses. Mineral. O-va.*, 1978, no. 3, pp. 369–376. (In Russian)
4. Deer W. A., Howie R.A., Zussman J. Rock-Forming Minerals. Vol. 2. Moscow, Mir, 1965. 406 p. (in Russian)
5. Litvin A.L. Crystal Chemistry and Structural Typomorphism of Amphiboles. Kiev: Naukova Dumka, 1977. 236 p. (in Russian)
6. Bancroft G.M., Burns R.G. Mossbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* 1969, no. 2, pp. 137–148.
7. Bakhtin A.I. Optical spectra of tremolite and actinolite. *Kristallografiya*, vol. 21, no. 5. pp. 1036–1038. (in Russian)
8. Bakhtin A.I. Rock-Forming Silicates: Optical Spectra, Crystal Chemistry, Coloration Patterns, Typomorphism. Kazan: Izd. Kazan. Univ., 1985. 192 p. (in Russian)

Для цитирования: Коноваленко С.И., Бахтин А.И., Николаев А.Г. Оптические спектры и природа окраски литиевых амфиболов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 1. – С. 94–100.

For citation: Konovalenko S.I., Bakhtin A.I., Nikolaev A.G. Optical spectra and color nature of lithium amphiboles. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 94–100. (In Russian)