

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОПСИДА (Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆ ИЗ ГАЗАХСКОГО ПРОГИБА (АЗЕРБАЙДЖАН)

© 2012 г. А. Ф. Ширинова, М. И. Чирагов, С. Э. Джафаров, М. Р. Гасанлы

Бакинский государственный университет, Азербайджан

E-mail: afashf@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.11.2010 г.

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) уточнена кристаллическая структура клинопироксена. Параметры ячейки $a = 9.732$ (7), $b = 8.896$ (6), $c = 5.280$ (4) Å, $\beta = 106.160$ (11)°, $V = 439.1$ (5) Å³, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении ($R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$, $wR(F^2) = 0.072$). По результатам РСА определена кристаллохимическая формула (Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆. В структуре колонки (Mg, Fe)-октаэдров, двусторонне связываясь с Si₂O₆-цепочкой, создают структурную единицу с составом [(Mg,Fe)₂(Si₂O₆)₂]⁴⁻. Из последней формируется гетерогенный каркас, характерный для структур всех пироксенов, с составом [(Mg,Fe)₂(Si₂O₆)₂]²⁻, в котором соотношения [(Mg,Fe) + Si] : O = 3 : 6 (1 : 2). В пустотах каркаса располагаются атомы (Ca, Fe).

Известно, что одними из первых силикатов, изученных методом рентгеноструктурного анализа (РСА), являются минералы из семейства пироксенов [1, 2]. Детальное кристаллохимическое исследование их структур показало, что в семействах этих минералов разнотипные металлические катионы в широком диапазоне изоморфно замещают друг друга [3–6]. Цель настоящей работы – изучение изоморфного смешения и форм распределения катионов в трахиандезито-базальтовой формации Газакского прогиба (Азербайджан). Для этого уточнена кристаллическая структура пироксена, оксидный состав которого определен химическим анализом (мас. %): SiO₂ – 53.14; TiO₂ – 0.18; Al₂O₃ – 0.26; FeO – 11.8; MnO – 0.06; MgO – 14.22; CaO – 20.61; Na₂O – 0.21; K₂O – 0.01 и установлена эмпирическая формула минерала в виде (K_{0.001}Na_{0.015}Ca_{0.826}Mg_{0.797}Fe_{0.367}Ti_{0.05}Mn_{0.02})_{2.06}(Si_{1.986}Al_{0.011})_{1.997}O₆.

Для изучения структуры клинопироксена методом РСА были отобраны монокристаллы пироксена (из коллекции А.Д. Исмаил-заде). В табл. 1 представлены кристаллографические характеристики, экспериментальные данные и результаты исследования структуры клинопироксена. Все установленные данные или параметры показывают, что экспериментальные материалы получены на высоком уровне и структура определена с большой точностью. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном приближении. Уточненные координаты базисных атомов приведены в табл. 2, анизотропные температурные поправки представлены в табл. 3. По результатам РСА определена кристаллохимическая

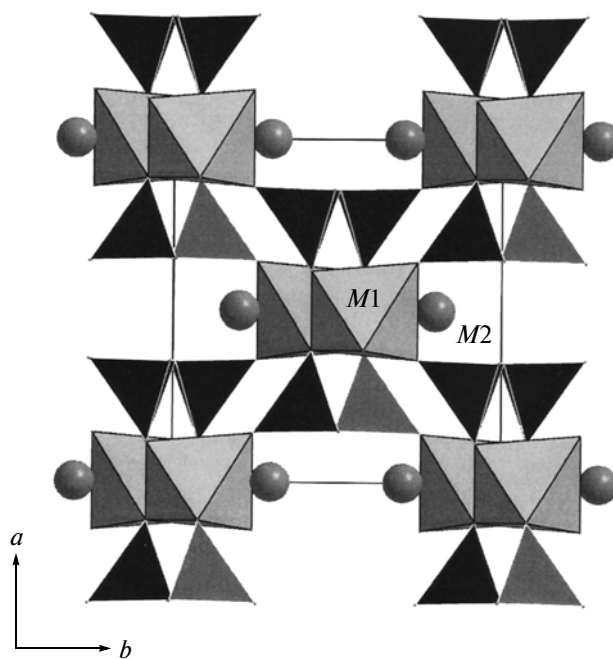
формула минерала: (Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆. Принимая во внимание кристаллохимические особенности катионов и учитывая изменения фактора расходимости, в ходе уточнения структуры установлено, что в позиции *M1* атом магния, а в позиции *M2* атом кальция статистически в одинаковом количестве замещены атомами железа.

В структурах пироксенов положения октаэдрических и тетраэдрических катионов позволяют выделить два энантиоморфных родоначальных структурных минала [7]. В результате их полимеризации *M1*-октаэдры объединяются в колонки, простирающиеся вдоль оси *c*, а [SiO₄]-тетраэдры – в цепочки пироксенового типа. Октаэдрические колонки, двусторонне связываясь с тетраэдрической цепочкой, формируют структурные единицы состава [(Mg,Fe)₂(Si₂O₆)₂]⁴⁻, которые характерны для структур ромбических и моноклинных пироксенов. Из двух структурных единиц образуется гетерогенный каркас клинопироксена: [M₂Si₄O₁₂]⁴⁻ или 2[MSi₂O₆]⁴⁻. Химический состав смешанного каркаса соответствует составу классического тетраэдрического каркаса, где (*M1* + Si) : O = 3 : 6 или 1 : 2. В структуре изученного клинопироксена (рисунок) в пустотах каркаса расположенные в позиции *M2* атомы (Ca,Fe) координированы восемью мостиковыми атомами кислорода. В результате образуется восьмивершинник – искаженная двухшапочная тригональная призма.

Как видно из табл. 3, атомы смешанного каркаса, находящиеся в тетраэдрических и октаэдрических позициях, имеют более стабильные анизотропные температурные параметры. Увеличение значений температурных множителей для атомов (Ca, Fe) связано с неравномерностью межатом-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры диопсида $(Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$

<i>M</i>	452.06
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9.732(7), 8.896(6), 5.280(4)
β , град	106.160(11)°
<i>V</i> , Å ³	439.1(5)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.419
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	3.07
F(000)	448
<i>T</i> , К	296
Размер образца, мм	0.10 × 0.10 × 0.10
Дифрактометр	Bruker APEX-II, CCD
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Учет поглощения, <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	Полуэмпирический, по эквивалентам, 0.749, 0.749
θ_{max} , град	28.5
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, −7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N₁</i>), <i>R_{int}</i> /с <i>I</i> > 2σ(<i>N₂</i>)	2370/546, 0.017/542
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Число параметров	49
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.030P)^2 + 2.6P]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недоверности:	
Окончательный <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0274, <i>wR</i> ₂ = 0.0724
<i>R</i> -фактор (по всем данным)	<i>R</i> ₁ = 0.0275, <i>wR</i> ₂ = 0.0724
<i>S</i>	1.04
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	0.37/−0.53
Программа	SHELXS97



Кристаллическая структура диопсида: смешанный каркас из цепочек Si-тетраэдров и (Mg, Fe)-октаэдров; атомы (Ca, Fe) расположены в каналах каркаса.

ных расстояний или их статистической разупорядоченностью.

В структуре клинопироксена (табл. 4), в $[SiO_4]$ -тетраэдре расстояние от атома кремния до атома мостикового кислорода O(1) удлинено (1.669 и 1.688 Å), а до атомов O(2) и O(3), связанных с металлическими катионами, укорочено (1.600 и 1.616 Å) по сравнению с $(Si-O)_{cp} = 1.643$ Å, т.е. Si-тетраэдр искажен. В (Mg, Fe)-октаэдре расстояния (Mg, Fe)–O изменяются незначительно (от 2.055 до 2.090 Å), $[(Mg, Fe)-O]_{cp} = 2.069$ Å. Средние значения валентных углов в тетраэдре (O–Si–O)_{cp} и в октаэдре [O–(Mg, Fe)–O]_{cp} соответствуют идеальному тетраэдрическому 109.33° и октаэдрическому 90.07° (табл. 4). В $[SiO_4]$ -тетраэдре и $[(Mg, Fe)O_6]$ -октаэдре средние расстояния

Таблица 2. Координаты атомов ($\times 10^{-4}$) и эквивалентные тепловые параметры ($\times 10^{-3}$) в структуре диопсида $(Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$

Атомы	Кратность позиции	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{эkv}</i>	Заселенность (<1)
(Mg, Fe)	4 <i>e</i>	0	0835(8)	2500	13(2)	0.80Mg + 0.20Fe
(Ca, Fe)	4 <i>e</i>	0	−3068(2)	2500	23(2)	0.80Ca + 0.20Fe
Si	8 <i>f</i>	2877(2)	−0930(2)	2301(2)	17(2)	
O(1)	8 <i>f</i>	3512(2)	−0190(2)	−0050(3)	20(2)	
O(2)	8 <i>f</i>	1149(2)	−0875(2)	1406(4)	20(2)	
O(3)	8 <i>f</i>	3621(2)	−2519(2)	3214(3)	23(2)	

Таблица 3. Анизотропные температурные параметры ($\times 10^{-3}$) в структуре диопсида $(Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$

Атомы	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
(Mg, Fe)	18(1)	3(3)	17(1)	0	4(1)	0
(Ca, Fe)	27(1)	17(1)	23(1)	0	4(1)	0
Si	16(1)	16(1)	17(1)	0(1)	4(1)	0(1)
O(1)	19(1)	21(1)	21(1)	3(1)	4(1)	0(1)
O(2)	18(1)	21(1)	21(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
O(3)	24(1)	20(1)	24(1)	2(1)	7(1)	2(1)

Примечание. Расчет температурных параметров проводился по $-2\pi^{-2} [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$.

Таблица 4. Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре диопсида $(Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$

Связь	d	Связь	d
Si–O(3)	1.600(2)	(Ca, Fe)–O(3) ^{#6}	$2.346(2) \times 2$
–O(2)	1.616(2)	–O(2)	$2.398(3) \times 2$
–O(1)	1.669(2)	–O(1) ^{#8}	$2.527(3) \times 2$
–O(1) ^{#4}	1.688(2)	–O(1) ^{#10}	$2.686(2) \times 2$
(Si–O) _{cp}	1.643(2)	[(Ca, Fe)–O] _{cp}	2.489
(Mg, Fe)–O(2) ^{#3}	$2.055(2) \times 2$		
–O(2) ^{#5}	$2.064(2) \times 2$		
–O(3) ^{#1}	$2.090(2) \times 2$		
[(Mg, Fe)–O] _{cp}	2.069		
Угол	ω	Угол	ω
O(2) ^{#3} –(Mg, Fe)–O(2) ^{#5}	$96.19(17) \times 2$	O(3)–Si–O(2)	117.51(10)
O(2) ^{#4} –(Mg, Fe)–O(2) ^{#5}	$85.28(15) \times 2$	O(3)–Si–O(1)	110.02(10)
O(2) ^{#5} –(Mg, Fe)–O(2)	85.0(3)	O(2)–Si–O(1)	109.98(10)
O(2) ^{#3} –(Mg, Fe)–O(3) ^{#1}	$90.24(16) \times 2$	O(3)–Si–O(1) ^{#4}	103.92(11)
O(2) ^{#4} –(Mg, Fe)–O(3) ^{#1}	$88.37(15) \times 2$	O(2)–Si–O(1) ^{#4}	109.63(10)
O(2)–(Mg, Fe)–O(3) ^{#1}	$92.35(9) \times 2$	O(1)–Si–O(1) ^{#4}	104.91(8)(6)
O(3) ^{#1} –(Mg, Fe)–O(3) ^{#2}	91.0(3)	(O–Si–O) _{cp}	109.33
[O–(Mg, Fe)–O] _{cp}	90.07	Si–O ₁ –Si	136.33
		O(1)–O(1)'–O(1)''	165.4
		O(3)–O(1)–O(3)'	161.6

Примечание. Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов: #1 $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; #2 $x - 1/2, y + 1/2, z$; #3 $-x, -y, -z$; #4 $x, -y, z + 1/2$; #5 $-x, y, -z + 1/2$; #6 $-x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; #7 $x - 1/2, -y - 1/2, z - 1/2$; #8 $x - 1/2, y - 1/2, z$; #9 $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$; #10 $-x + 1/2, -y - 1/2, -z$; #11 $x - 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$; #12 $x, -y, z - 1/2$; #13 $x + 1/2, y + 1/2, z$; #14 $x + 1/2, y - 1/2, z$.

(O–O)_{cp} = 2.678 и 2.927 Å соответственно. Неоднородность значений межатомных расстояний наблюдается в (Ca, Fe)-восьмиграннике. Атомы (Ca, Fe), расположенные в каналах с шестиугольным сечением каркаса, жестко связаны с мостиковыми атомами кислорода O(2) и O(3) (межатомные расстояния (Ca, Fe)–O = 2.346 и 2.398 Å, соответственно), четыре расстояния (Ca, Fe)–O(1) более удлиненные (2.527×2 и 2.686×2 Å), среднее расстояние [(Ca, Fe)–O]_{cp} = 2.489 Å. Неоднородность межатомных расстоя-

ний в Si-тетраэдре и (Ca, Fe)-полиэдре связана с распределением формального баланса валентности на анионах. Для атома кислорода O(1) наблюдается избыток, а для O(2) и O(3) – дефицит валентных усилий, которые компенсируются удлинением или уменьшением межатомных расстояний.

В цепочке Si₂O₆ изученной структуры угол Si–O–Si = 136.33°, угол между мостиковыми атомами кислорода O(1)–O(1)'–O(1)'' = 165.4°, а между свободными и мостиковыми атомами кислорода

в тетраэдрах $O(3)-O(1)-O(3)' = 161.6^\circ$. В структурах клинопироксенов, где изоморфное замещение характерно как для $M1$, так и для $M2$ позиций [8–10], значения соответствующих углов $Si-O-Si$ изменяются в пределах $135.9^\circ-136.4^\circ$, углы между мостиковыми атомами кислорода $O(1)-O(1)'-O(1)'' = 164.5^\circ-166.4^\circ$, а между мостиковыми и свободными атомами $O(3)-O(1)'-O(3)'$ оно составляет $161.4^\circ-161.9^\circ$. Последнее показывает, что в структуре диопсида тетраэдрическая цепочка сравнительно выпрямленная, как это характерно для высокотемпературных образований клинопироксенов.

В структуре диопсида восьмивершинники атомов кальция в смешанных каналах с шестиугольным сечением создают зигзагообразные колонки с периодом $c = 5.28 \text{ \AA}$. В структуре Na-цеолита [11] в тетраэдрических каналах полиэдры натрия создают подобные зигзагообразные колонки с параметром $c = 5.23 \text{ \AA}$.

Таким образом, в результате уточнения структуры установлена новая разновидность диопсида с химическим составом $(Ca_{0.8}Fe_{0.2})(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$, где в $M1$ - и $M2$ -позициях атомы магния и кальция в одинаковом количестве изоморфно замещаются атомами железа. Сопоставление структуры минералов из семейства клинопироксенов показывает, что они различаются по степени скрученности кремнекислородных цепочек и по окружению катионов, расположенных в позициях $M2$, которые также влияют на форму $[SiO_4]$ -тетраэдра, так как в координацию $M2$ входят мостиковые атомы кислорода цепочек. Следует отметить увеличение расстояний $Si-O(1) = 1.669, 1.688 \text{ \AA}$ и $M2-O(1) = 2.527, 2.686 \text{ \AA}$. Эти структурные особенности наблюдаются в структурах всех клинопироксенов. Если в их структурах в позиции $M2$ располагаются мелкие катионы, то расстояние $M2-O$ изменяется в пределах $2.15-2.225 \text{ \AA}$, а его координационное число уменьшается до шести. В таком случае с изменением симметрии структуры цепочки становятся неэквивалентными. В одной

цепочке значения валентных углов между мостиковыми атомами $O(1)-O(1)'-O(1)'' = 142^\circ$, а в другой 167° . Это влияет на скрученность $Si-O$ цепочек. Если в позиции $M1$ располагаются мелкие, а в позиции $M2$ крупные катионы, то расстояние $M1-O$ изменяется в пределах $2.077-2.173 \text{ \AA}$, а $M2-O$ в пределах $2.344-2.514 \text{ \AA}$. Значение валентных углов между мостиковыми атомами $O(1)-O(1)'-O(1)''$ варьирует от $164.5^\circ-166.4^\circ$. Наблюдается увеличение координационного числа катионов в позиции $M2$ до восьми, а $Si-O$ -цепочка становится более выпрямленной. Сопоставление структурных параметров новой разновидности диопсида и других клинопироксенов показывает, что изученный минерал — это продукт кристаллизации ранних пироксенов вулканических пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warren B.E., Bregg W.L. // Z. Kristallogr. 1928. В. 69. S. 168.
2. Peacor D. R. // Am. Mineral. 1967. V. 52. P. 31.
3. Morimoto N., Güven N. // Am. Mineral. 1970. V. 55. P. 1195.
4. Ohashi Y., Burnham C.W., Finger L.W. // Am. Mineral. 1975. V. 60. P. 423.
5. Пушаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 161 с.
6. Morimoto N. // Can. Mineral. 1989. V. 27. P. 143.
7. Чупагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку: Чашыюглы, 2002. 360 с.
8. Gordon W.A., Peacor D.R., Brown P.E. et al. // Am. Mineral. 1981. V. 66. P. 127.
9. Raudsepp M., Hawthorne F.C., Turnock A.C. // Can. Mineral. 1990. V. 28. P. 93.
10. Nestola F., Tribaudino M., Ballaran T.B. et al. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1492.
11. Рагимов К.Г., Чупагов М.И., Мустафаев Н.М., Мамедов Х.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. С. 839.