

© А.Ф.Ширинова, С.Э.Джафаров, М.Р.Гасанлы, М.И.Чирагов, 2011

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ОРТОПИРОКСЕНА ИЗ ГИПЕРБАЗИТОВ ОФИОЛИТОВОГО ПОЯСА МАЛОГО КAVKAZA

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

*Бакинский Государственный Университет
AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23
afashf@rambler.ru*

Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура исследуемого ортопироксена. Уточнены кристаллоструктурные параметры: $a=8.7934(4)$, $b=5.1884(3)$, $c=18.2320(9)\text{Å}$; $V=831.81(7)\text{Å}^3$; $T=296(2)\text{K}$; $d_{\text{выч.}}=3.308\text{ г/см}^3$; $Z=8$; $F(000)=822$; $\mu=1.74\text{мм}^{-1}$; простр. гр. Pbcа, интенсивности 9971 отражений измерены на дифрактометре APEX-11. $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.028$, $\omega R(F^2)=0.075$ для 1233 независимых ненулевых отражений. Химический состав уточнен в виде $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})MgSi_2O_6$. В структуре колонки MgO_6 - октаэдров с Si_2O_6 цепочкой создают структурную единицу с составом $|Mg_2(Si_2O_6)_2|^{4-}$. Из последнего формируется гетерогенный каркас с составом $|MgSi_2O_6|^{2-}$. В пустотах каркаса располагаются $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})$ -атомы, которые с мостиковыми кислородами вокруг себя создают искаженный октаэдр. В Si-тетраэдрах и Mg,(Mg,Fe)-октаэдрах значения валентных углов и длин связей соответствуют идеальному тетраэдрическому 109.41° и октаэдрическому 89.97° значениям. Углы между мостиковыми кислородами $O_6 - O'_6 - O''_6$ и $O_5 - O'_5 - O''_5$ в цепочках Si_1 - тетраэдров равны 138.9° и 160.7° соответственно.

Усовершенствование методов изучения строения кристаллов позволяет в широком масштабе уточнить структуры породообразующих минералов. На раннем этапе рентгеноструктурного анализа основным объектом исследования структур кристаллов были цветные минералы с мелкими металлическими катионами, в том числе клино- и ортопироксены (Morimoto et al., 1988; Morimoto, 1989). До сих пор установлено около 80 разновидностей пироксенов. Эти минералы всегда были в центре внимания многих исследователей – минералогов, геохимиков, петрологов, кристаллохимиков и физико-химиков. В структурах пироксенов металлические катионы различного размера и заряда в широком диапазоне создают изоморфное замещение (Yang, Chose, 1995; Nestola et al., 2006). Целью настоящей работы является уточнение структуры исследуемого ортопироксена, выявление изоморфной смесимости и скрытых закономерностей между составом, структурой и условиями кристаллизации магмы.

Для рентгеноструктурного анализа были отобраны монокристаллы ортопироксена из ги-

пербазитов офиолитового комплекса Кяльбаджарского района Азербайджанской Республики (из коллекции акад. А.Д.Исмаиладзе) размером $0.10 \times 0.10 \times 0.10\text{мм}^3$. Уточнены кристаллоструктурные параметры: $a = 8.7934(4)$, $b = 5.1884(3)$, $c = 18.2320(9)\text{Å}$; $V = 831.81(7)\text{Å}^3$; $d_{\text{выч.}} = 3.304\text{ г/см}^3$; $Z = 8$; $F(000) = 822$; $\mu = 1.74\text{мм}^{-1}$; простр. группа Pbcа и измерены интенсивности 9971 отражений на автоматическом дифрактометре APEX-11, CCD (MoK_α - излучение, графитовый монохроматор; ω/θ сканирование, область сбора данных по θ : $2.2 - 28.4^\circ$; интервал индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$; $-7 \leq k \leq 7$; $-26 \leq b \leq 25$). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирически.

Структура ортопироксена определена прямыми методами, координаты атомов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном (табл.1) и далее в анизотропном приближении (табл.2). При уточнении структуры были использованы 1259 независимых ненулевых отражений.

Окончательные факторы расходимости $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$, $\omega R(F^2) = 0.075$ для 1233 отражений. В результате определения структуры уточнен химический состав минерала: $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})MgSi_2O_6$, т.е. в позиции $M2$ атом магния изоморфно замещается атомом железа.

В структуре пироксенов из MgO_6 -октаэдров и $|SiO_4|$ -тетраэдров формируется два энантиоморфных родоначальных структурных минала (Чирагов, 2002) (рис.1а) с составом $|Mg(SiO_4)_2|^{6-}$. В результате их полимеризации MgO_6 -октаэдры превращаются в колонку, а $|SiO_4|$ -тетраэдры – в пироксеновую цепочку $|Si_2O_6|$, из которых образуется структурная единица – октаэдрическая колонка, с двух сторон связанная тетраэдрической цепочкой, при этом состав принимает вид $|Mg_2(Si_2O_6)_2|^{4-}$ (рис.1б). Последняя характерна для структур орто- и клинопироксенов. Из двух структурных единиц формируются структуры клинопироксенов, а из четырех – структуры ортопироксенов, в результате образуется гетерогенный каркас с составом $4|Mg_2(Si_2O_6)_2|^{4-}$ или $4|2Mg(Si_2O_6)|^{2-}$. Последний соответствует составу классического тетраэдрического каркаса, где соотношения $(Mg + Si) : O = 3 : 6$ или $1 : 2$. В пустотах смешанного каркаса располагаются атомы $M2 - (Mg_{0.80}Fe_{0.20})$ и координируются шестью мостиковыми кислородами гетерогенного каркаса (рис.2). На основе координат атомов (табл. 1) вычисленные значения межатомных расстояний и валентных углов представлены в табл. 2. В структуре атомы кремния располагаются в двух различных кристаллографических позициях. В Si_1 -тетраэдре наблюдаются два межатомных расстояний $Si_1 - O$, равных 1.600 и 1.633 Å, два расстояний $Si_1 - O$ с мостиковыми кислородами Si_2O_6 -цепочек – 1.679 и 1.681 Å, среднее значение – $(Si_1 - O)_{cp} = 1.648$ Å. Значения валентных углов, образованных мостиковыми кислородами

тетраэдрической цепочки $O - Si_1 - O$, находятся в пределах $104.88^{\circ} - 111.14^{\circ}$, шестой угол между свободными кислородами и кремнием больше и равен 117.25° , среднее значение $(O - Si_1 - O)_{cp} = 109.47^{\circ}$. Подобная закономерность наблюдается в значениях длин связей и валентных углов в Si_2 -тетраэдре, где два межатомных расстояний $Si_2 - O$ соответствуют 1.592 и 1.616 Å, а два расстояний – 1.643 и 1.661 Å, среднее значение – $(Si_2 - O)_{cp} = 1.628$ Å. При рассмотрении валентных углов можно заметить, что один угол больше и равен 117.47° , а остальные углы $O - Si_2 - O$ – в пределах $105.58 - 113^{\circ}$, среднее значение – $(O - Si_2 - O)_{cp} = 109.35^{\circ}$. По значениям межатомных расстояний и валентных углов атом Mg, расположенный в $M1$ позиции, отличается от (Mg,Fe) атомов, расположенных в $M2$ позиции. Последний полиэдр более деформированный. В MgO_6 -октаэдре длины связей $Mg - O$ находятся в пределах $2.003 - 2.153$ Å, среднее значение равно 2.065 Å, а значения валентных углов $O - Mg - O$ – в пределах $81.59 - 96.77^{\circ}$ при среднем значении $(O - Mg - O)_{cp} = 89.97^{\circ}$.

В искаженном $(Mg, Fe)O_6$ -октаэдре четыре межатомных расстояний $(Mg, Fe) - O$ находятся в пределах $2.007 - 2.114$ Å, а два других соответствуют 2.301 и 2.400 Å, среднее значение $[(Mg, Fe) - O]_{cp} = 2.156$ Å. Значения валентных углов изменяются в больших пределах, т.е. $< O - (Mg, Fe) - O = 69.8^{\circ} - 111.1^{\circ}$, среднее значение $[O - (Mg, Fe) - O]_{cp} = 89.96^{\circ}$. Средние валентные углы в тетраэдрах $(O - Si - O)_{cp}$ и в октаэдрах $(O - Mg - O)_{cp}$ и $[O - (Mg, Fe) - O]_{cp}$ соответствуют идеальному тетраэдрическому 109.41° и октаэдрическому 89.97° значениям соответственно (табл. 2). В Si_1 - и Si_2 -тетраэдрах и Mg - и (Mg, Fe) -октаэдрах среднее расстояние $(O - O)_{cp}$ равно 2.689 и 2.635 Å, 2.917 и 3.035 Å соответственно. В пироксеновой цепочке угол $Si_1 - O_6 - Si_1'$ равен 127.49° , а угол

$Si_2 - O_5 - Si'_2 = 133^\circ$, соответствующий угол в клинопироксене $Si_1 - O_6 - Si'_1$ составляет 136.3° (Ширинова и др., 2010). Углы между мостиковыми кислородами $O_6 - O'_6 - O''_6$ и $O_5 - O'_5 - O''_5$ в цепочках Si_1 -тетраэдров равны 138.9° и 160.7° . Углы между мостиковыми и свободными кислородами следующие: $O_3 - O_6 - O'_3 = 134.6^\circ$, $O_1 - O_6 - O'_3 = 131.3^\circ$ и

$O_4 - O_5 - O'_4 = 166.7^\circ$, $O_2 - O_5 - O_4 = 117.6^\circ$ (рис. 3). В клинопироксенах (Ширинова и др., 2010) соответствующие углы между мостиковыми кислородами $O_1 - O'_1 - O''_1$ тетраэдрической цепочки равны 165.4° , а углы между мостиковыми и свободными кислородами $O_3 - O_1 - O'_3$ и $O_3 - O_1 - O_2$ тетраэдров – 161.6° и 115.7° соответственно.

Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^{-4}$), эквивалентные тепловые параметры $U(eq)$ ($\times 10^{-3}$) и анизотропные температурные параметры (U) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) в структуре ортопироксена с формулой $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})MgSi_2O_6$

Атомы	x	y	z	$U(eq)$, Å	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	3372(1)	1982(1)	5266(1)	17(1)	18(1)	17(1)	17(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Si(2)	6583(1)	474(1)	2714(1)	17(1)	18(1)	16(1)	17(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Mg(1)	3461(1)	-352(1)	3759(1)	15(1)	16(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
(Mg,Fe)	5153(14)	3570(20)	3777(6)	22(2)	23(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
O(1)	3382(1)	1961(2)	4370(1)	20(1)	22(1)	20(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
O(2)	6609(1)	347(2)	1828(1)	20(1)	22(1)	20(1)	17(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
O(3)	4849(2)	3090(2)	5669(1)	22(1)	23(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
O(4)	4966(2)	421(2)	3106(1)	20(1)	19(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
O(5)	7751(2)	-741(2)	3027(1)	20(1)	23(1)	18(1)	20(1)	1(1)	1(1)	3(1)
O(6)	3052(2)	-069(2)	5531(1)	21(1)	22(1)	21(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-4(1)

Примечание. Расчет температурных параметров проводится по формуле: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$.

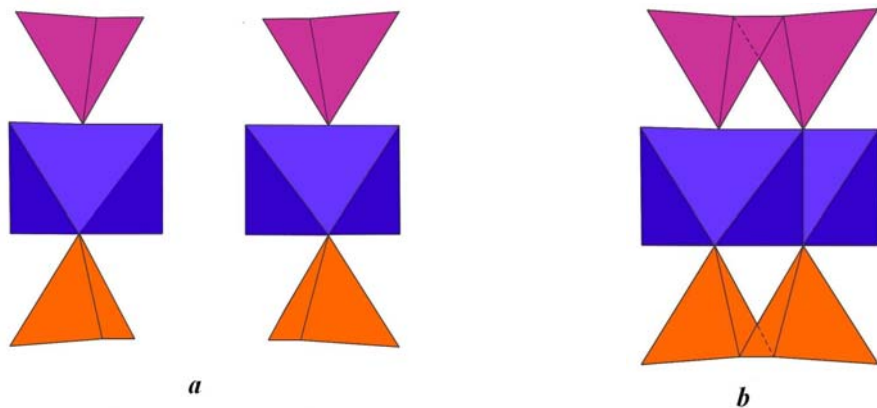


Рис. 1. Основные структурные элементы: *a* – родоначальные структурные миалы, *b* – структурная единица

Таблица 2

Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре ортопироксена с формулой $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})MgSi_2O_6$

Связь	d	Связь	d
Si(1)-O(3)	1.5999(12)	Mg(1) – O(4)	2.0029(11)
-O(1)	1.6322(12)	- O(2)#5	2.0202(12)
-O(6)	1.6791(12)	- O(3)#6	2.0277(12)
-O(6)#1	1.6806(11)	- O(1)	2.0502(12)
(Si ₁ -O) _{ср}	1.6479	- O(2)#7	2.1387(11)
Si(2)-O(4)	1.5923(11)	- O(1)#8	2.1529(11)
-O(2)	1.6156(12)	(Mg(1)- O) _{ср}	2.0654
-O(5)	1.6442(11)	(Mg,Fe) - O(3)#2	2.007(12)
-O(5)#3	1.6607(11)	- O(4)	2.046(12)
(Si ₂ -O) _{ср}	1.6282	- O(1)	2.071(12)
		- O(2)#4	2.114(12)
		- O(5)#3	2.301(12)
		- O(6)#6	2.400(12)
		((Mg,Fe)-O) _{ср}	2.1565
Угол	ω	Угол	ω
O(3) -Si(1)-O(1)	117.25(6)	O(2)#5-Mg(1) -O(2)#7	93.53(4)
O(3) -Si(1)-O(6)	109.99(6)	O(1) -Mg(1) -O(2)#7	84.31(5)
O(1) -Si(1)-O(6)	106.44(6)	O(2)#5-Mg(1) -O(1)#8	84.67(5)
O(3) -Si(1)-O(6)#1	104.84(6)	O(3)#6-Mg(1) -O(1)#8	95.99(5)
O(1) -Si(1)-O(6)#1	107.23(6)	O(1) -Mg(1) -O(1)#8	91.93(4)
O(6) -Si(1)-O(6)#1	111.08(4)	O(2)#7-Mg(1) -O(1)#8	81.59(5)
(O-Si(1)-O) _{ср}	109.47	(O – Mg(1) – O) _{ср}	89.97
O(4) -Si(2)-O(2)	117.47(6)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(1)	94.8(5)
O(4) -Si(2)-O(5)	112.92(6)	O(4)-(Mg,Fe)-O(1)	86.0(5)
O(2) -Si(2)-O(5)	108.06(6)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(2)#4	83.4(4)
O(4) -Si(2)-O(5)#3	100.11(6)	O(4) -(Mg,Fe)-O(2)#4	88.7(5)
O(2) -Si(2)-O(5)#3	111.98(6)	O(1) -(Mg,Fe)-O(2)#4	84.1(5)
O(5) -Si(2)-O(5)#3	105.54(4)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(5)#3	111.1(5)
(O-Si(2)-O) _{ср}	109.35	O(4) -(Mg,Fe)-O(5)#3	69.8(3)
O(4) -Mg(1) -O(2)#5	95.44(5)	O(2)#4-(Mg,Fe)-O(5)#3	107.9(5)
O(4) -Mg(1) -O(3)#6	91.45(5)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(6)#6	101.7(5)
O(4) -Mg(1) -O(1)	87.72(5)	O(4) -(Mg,Fe)-O(6)#6	86.4(4)
O(2)#5-Mg(1) -O(3)#6	85.27(5)	O(1) -(Mg,Fe)-O(6)#6	90.2(4)
O(3)#6-Mg(1) -O(1)	96.77(5)	O(5)#3-(Mg,Fe)-O(6)#6	75.4(4)
O(4) -Mg(1) -O(2)#7	90.96(5)	(O -(Mg,Fe)- O) _{ср}	89.96

Примечание. Преобразования симметрии, определение эквивалентных координат атомов: #1 $-x+1/2, y+1/2, z$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+3/2, y+1/2, z$; #4 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #5 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #6 $-x+1, -y, -z+1$; #7 $x-1/2, y, -z+1/2$; #8 $-x+1/2, y-1/2, z$; #9 $x, y-1, z$; #10 $x, y+1, z$; #11 $x+1/2, y, -z+1/2$; #12 $-x+3/2, y-1/2, z$.

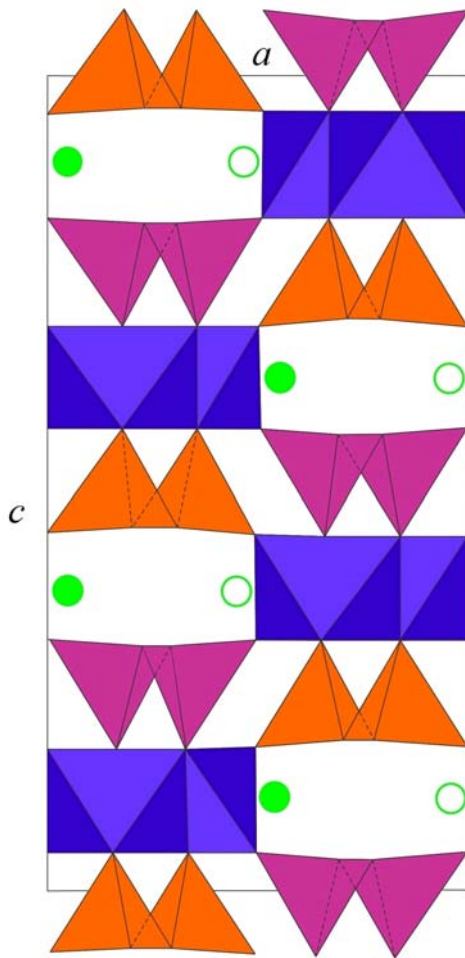


Рис. 2. Кристаллическая структура ортопироксена с формулой $(Mg_{0.80}Fe_{0.20})MgSi_2O_6$

В (Mg, Fe) -октаэдре неоднородность межатомных расстояний отражается также на их изотропных и анизотропных температурных поправках. По сравнению с другими атомами в (Mg, Fe) -замещениях наблюдается повышенная температурная поправка (табл.1,2), которая обуславливается разупорядоченностью атомов в позиции $M2$.

Методом сравнительной кристаллохимии (Чирагов, 2002) установлено, что образование пироксенов в различных симметричных системах не зависит от распределения мелких, крупных щелочных и щелочноземельных катионов в $M1$ и $M2$ позициях. В обеих системах мелкие катионы располагаются в $M1$ позициях, октаэдры которых с пироксеновой цепочкой образуют структурную единицу,

характерную для орто- и клинопироксенов. Следует отметить, что в структурах клинопироксенов полное замещение крупных катионов, расположенных в $M2$ позиции, мелкими металлическими катионами не влияет на симметрию. Сопоставляя параметры элементарной ячейки, можно установить взаимосвязь между параметрами орто- и клинопироксенов:

$$a_{ромб} = b_{мон} = 8.79 - 8.91 \text{ \AA};$$

$$b_{ромб} = c_{мон} = 5.19 - 5.28 \text{ \AA};$$

$$c_{ромб} = 2a_{мон} \sin \beta = 18.2 \text{ \AA}.$$

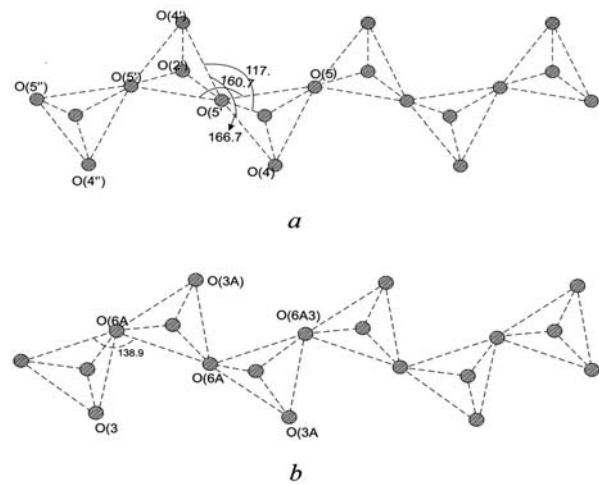


Рис. 3. Кремнекислородные цепочки из Si_1 -тетраэдров (a) и Si_2 -тетраэдров (b)

Как отмечено выше, в структуре ортопироксенов атомы кремния, расположенные в двух различных кристаллографических позициях, формируют тетраэдрические цепочки, у которых углы между мостиковыми кислородами равны 138.9° и 160.7° соответственно. На основе последних данных можно предположить, что изменение симметрии клино- и ортопироксенов связано с деформацией гетерогенного каркаса, а это, возможно, вызвано условиями образования пироксенов.

Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура исследуемого ортопироксена, установлена изоморфная смесимость разнотипных металличе-

ских катионов. В результате структурных расшифровок химический состав минерала описывается формулой $(Mg_{0,80}Fe_{0,20})MgSi_2O_6$. Выявлено, что в $M1$ позиции располагается атом магния, а в $M2$ позиции атом магния изоморфно замещается атомом железа.

По значениям длин связей ($Mg-O$, $Si-O$) и валентных углов ($O-Mg-O$, $Mg-O-Si$, $Si-O-Si$) октаэдры магния и расположенные в транс-положениях $|SiO_4|$ -тетраэдры создают два энантиоморфных родоначальных структурных минала, в результате полимеризации последних образуется структурная единица – октаэдрическая колонка, с двух сторон связанная $|Si_2O_6|$ цепочкой, из которой формируется гетерогенный каркас с составом $|Mg_2(Si_2O_6)_2|$, который характерен для структур пироксенов.

Выявлено, что в структурах клино- и ортопироксенов в позициях $M2$ наблюдается разупорядочение, где переход осуществляется

в результате разрыва двух связей $M2-O$, который сопровождается изменением координационного числа от 8 до 6. Вследствие этого реконструирования происходит разрыв тетраэдрических цепей, и кремнекислородные цепочки слегка деформируются или отличаются по форме.

ЛИТЕРАТУРА

- ЧИРАГОВ, М.И. 2002. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку. 370.
- ШИРИНОВА, А.Ф., ЧИРАГОВ, М.И., ДЖАФАРОВ, С.Э., ГАСАНЛЫ, М.Р. 2010. *Известия БГУ. Сер. естеств. наук*, 4, 95-100.
- MORIMOTO, N. 1989. Nomenclature of Pyroxenes. *Canadian Mineralogist*, 27, 143-156.
- MORIMOTO, N., FABRIES, J., FERGUSON, A. K., GINZBURG, I. V., ROSS, M., SEIFERT, F. A., ZUSSMAN, J., AOKI, K., GOTTARDI, G. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*, 73, 9-10, 1123-1133
- NESTOLA, F., GATTA, G.D., BALLARAN, T.B. 2006. *American Mineralogist*, 91, 809-815.
- YANG, H., CHOSE, S. 1995. *American Mineralogist*, 80, 9-20.

Рецензент: академик НАН Азербайджана А.Д.Исмаил-Заде