

УДК 537.311.32+548.5

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОХИМИИ ВЕЗУВИАНА ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ КЕДАБЕКСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (АЗЕРБАЙДЖАН)

А.Ф.ШИРИНОВА, Р.Г.АСКЕРОВ, М.И.ЧИРАГОВ

В работе были изучены кристаллическая структура и кристаллохимия везувиана. Был отобран минерал из метасоматитов Кедабекского рудного района Азербайджана. На автодифрактометре APEX-II, CCD уточнены параметры тетрагональной ячейки: $a = 15.5448$ (6); $c = 11.8258$ (4) Å; $V = 2857.60$ Å³; пр. гр. P4/nnc; $d_x = 3.396$ г/см³ и получен весь набор экспериментального материала. Расшифровка структуры проведена по программе SHELX (Sheldrick 1997). Фактор расходимости $R[F^2] > 2\sigma(F^2) = 0.033$, $wR(F^2) = 0.089$. С определением структуры кристаллохимическая формула везувиана уточнена в виде $(Ca_{0.88}Na_{0.12})(Ca_{7.82}Fe^{2+}_{0.18})_8 Ca_{10}Fe^{3+}Al_4(Al_{6.04}Fe^{3+}Mg_{0.92}Ti_{0.04})_8 Si_{18}O_{70}(OH)_8$ ($z = 2$). Химический состав везувиана отражается в его кристаллической структуре, где четко выделяются крупно- и мелкокатионные части структуры. Полиэдры атомов кальция и $/SiO_4/$ - тетраэдры образуют кальций-ортосиликатную часть структуры, с составом ячейки $Ca_{32}(SiO_4)_{16}$. Октаэдры AlO_6 и $(Al,Fe,Mg)O_6$ образуют тримеры, которые, связываясь с (Si_2O_7) – диортогруппой, создают мелкокатионные части диортосиликата с составом ячейки $Al_8(Al,Fe,Mg)_{16}(Si_2O_7)_8(OH)_{16}$. Указанные структурные блоки, связываясь гетерогенной колонкой из полиэдров кальция и (SiO_4) – тетраэдра и также статистически разупорядоченными катионными полиэдрами, формируют структуру везувиана.

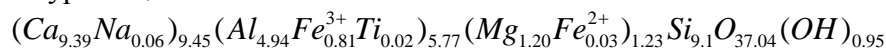
Ключевые слова: везувиан, структура, кристаллохимия

Уточнение кристаллической структуры везувиана. Везувиан встречается в районе Кедабекского серно-медноколчеданного месторождения (Азербайджан), а также участками вдоль контактовой полосы интрузива. Везувиан образовался в результате воздействия Кедабекского интрузива кварцевых диоритов на известняки верхнеюрского возраста. В метасоматитах везувиан обычно крупнозернистый, окрашенный в желтовато-бурый и другие темные цвета. Везувиан встречается в ассоциации с гроссуляром, волластонитом, скаполитом, кальцитом, диопсидом и другими кальциевыми минералами.

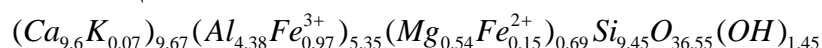
Везувиан из различных регионов земной коры является объектом изучения многих исследователей (1-5, 8, 9, 11), где основное внимание уделяют химическому составу разновидностей минерала и симметрии структур (P4/n, P4nc, P4/nnc). Последняя определяет условия образования минералов. Как отмечено в работе (10), важнейшим фактором, влияющим на упорядочение катионов в структурах разновидностей везувиана, является химизм среды и температура образования.

В данной работе объектом исследования является везувиан из Кедабекских (Азербайджан) метасоматитов («Везувиановая горка») (7), который встречается в зеленом и буром цвете. Из мономинеральной фракции методом флуоресцентного анализа (PHILIPS X-ray fluorescence-1330) определен оксидный состав обеих разновидностей (в скобках представлен оксидный состав зеленого цвета) (вес %): SiO₂ - 36.94(38.61); Al₂O₃ - 17.26(16.30); TiO₂ - 0.94; Fe₂O₃ - 4.31(4.20); FeO - 0.13(0.69); MnO - 0.03; MgO - 3.37(1.67); CaO - 36.25(37.30); Na₂O - 0.30; K₂O - 0.03(0.17); H₂O - 0.6(0.9); ∑100.16(99.84) и установлены эмпирические формулы в следующем виде:

для бурого цвета



для зеленого цвета



При сопоставлении химических составов этих разновидностей видно, что количества атомов почти одинаковые, только у бурого цвета содержание натрия и титана незначительно выше.

Для уточнения структуры методом рентгено - структурного анализа были отобраны монокристаллы зеленого цвета (из коллекции доц. Г.А.Велиева) размером 0.10×0.10×0.10 мм³. На автодифрактометре АРЕХ-II, CCD уточнены параметры тетрагональной ячейки: $a = 15.5426$ (6); $c = 11.8236$ (4) Å; $V = 2856.26$ Å³; $z = 2$, пр. гр. P4/nnc; $d_x = 3.297$ г/см³. На том же дифрактометре измерены интенсивности 28512 отражений (излучение MoK_α - 0.71073; $\mu = 2.56$ мм⁻¹; $F(000) = 2856$; $T = 296$ К; графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ сканирование, область сбора данных по θ : 3.1–29.3°; (hkl) : $-18 \leq h \leq +18$; $-18 \leq k \leq +18$; $-14 \leq l \leq +14$. Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирически.

Таблица 1

Координаты базисных атомов ($\times 10^{-4}$) и изотропные температурные поправки ($\times 10^{-3}$) в структуре везувиана

Атомы	X	Y	Z	U _{eq}	Заселенность *1
Ca ₁	1/4	3/4	1/4	014(1)	1
(Ca,Na) ₂	-1/4	3/4	1509	016(1)	0.44 Ca+0.06 Na
(Ca,Fe) ₃	0446 (1)	6894 (1)	3795 (1)	017 (1)	0.99 Ca + 0.02 Fe
Ca ₄	-1017 (1)	6824 (1)	6104 (1)	018 (1)	1
Fe	-1/4	3/4	4673 (1)	015 (1)	0.5 Fe

Al	0	1/2	1/2	007 (1)	1
(Al,Fe,Mg,Ti)	1129 (1)	6213 (1)	6256 (1)	015 (1)	0.76 Al+0.12 Fe+ 0.11 Mg +0.01 Ti
Si ₁	1/4	3/4	0	014 (1)	1
Si ₂	-1507 (1)	5838 (1)	3645 (1)	011 (1)	1
Si ₃	0412 (1)	8194 (1)	6288 (1)	014(1)	1
O ₁	-0605 (1)	5911 (1)	4328 (1)	013 (1)	1
O ₂	-1451 (1)	6451 (1)	2500	021 (1)	1
O ₃	-0555(1)	8280(1)	6791(1)	014(1)	1
O ₄	-2274(1)	6218(1)	4407(1)	016(1)	1
O ₅	0475(1)	7225(1)	5761(1)	017(1)	1
O ₆	0616(1)	8938(1)	5304(1)	105(1)	1
O ₇	0044(1)	5615(1)	6353(1)	015(1)	1
O ₈	1175(1)	8404(1)	7209(1)	017(1)	1
O ₉	-1709(1)	4864(1)	3222(1)	016(1)	1
O ₁₀	2200(1)	6728(1)	5854(1)	019(1)	1
O ₁₁	-1/4	3/4	6328(1)	020(1)	1

Таблица 2

**Анизотропные температурные параметры ($\times 10^{-3}$)
в структуре везувиана**

Атомы	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U12
Ca ₁	18(1)	13(1)	0	0	0	15(1)
(Ca,Na) ₂	17(1)	21(1)	0	0	0	18(1)
(Ca,Fe) ₃	15(1)	15(1)	01(1)	01(1)	01(1)	16(1)
Ca ₄	21(1)	40(1)	-09(1)	08(1)	-03(1)	27(1)
Fe	14(1)	17(1)	0	0	0	15(1)
Al	10(1)	08(1)	-01(1)	02(1)	03(1)	09(1)
(Al,Fe,Mg,Ti)	13(1)	13(1)	-01(1)	03(1)	01(1)	12(1)
Si ₁	14(1)	13(1)	0	0	0	14(1)
Si ₂	21(1)	13(1)	01(1)	01(1)	-01(1)	15(1)
Si ₃	13(1)	14(1)	-01(1)	-01(1)	01(1)	14(1)
O ₁	16(1)	19(1)	01(1)	03(1)	-01(1)	16(1)
O ₂	21(1)	13(1)	02(1)	02(1)	03(1)	19(1)
O ₃	21(1)	22(1)	-01(1)	01(1)	02(1)	13(1)
O ₄	35(1)	19(1)	03(1)	03(1)	04(1)	24(1)
O ₅	15(1)	14(1)	-01(1)	01(1)	-01(1)	15(1)
O ₆	17(1)	16(1)	01(1)	01(1)	01(1)	16(1)
O ₇	21(1)	15(1)	-03(1)	01(1)	11(1)	17(1)
O ₈	17(1)	15(1)	-01(1)	03(1)	01(1)	16(1)
O ₉	23(1)	16(1)	-02(1)	01(1)	-07(1)	19(1)
O ₁₀	14(1)	13(1)	-02(1)	01(1)	-01(1)	15(1)
O ₁₁	21(1)	34(1)	0	0	0	26(1)

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

Таблица 3

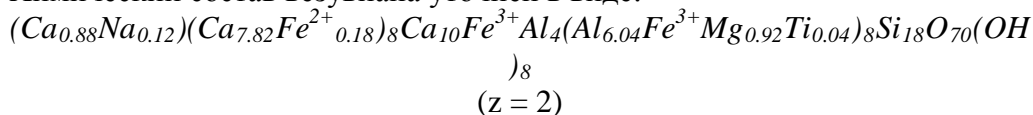
**Межатомные расстояния (в Å) и значения валентных углов (°) в
структуре везувиана**

связь	d	связь	d
Si(1) - тетраэдре Si(1)-O(10)	1.637(3)×4	Fe– пятивершиннике Fe - O(11)	1.959(2)
Si(2) - тетраэдре Si(2) - O(4)	1.607(4)	- O(4)	2.048(4)×4
- O(1)	1.622(3)	(Fe - O) _{ср}	2.019
- O(9)	1.626(4)	Ca(1) –	
- O(2)	1.657(2)	восьмивершиннике	
(Si(2)-O) _{ср}	1.628	Ca(1) - O(10)	2.333(3)×4
Si(3) - тетраэдре	1.622(3)	- O(8)	2.516(3)×4
- O(3)	1.633(2)	((Ca(1)-O) _{ср}	2.414
- O(5)	1.644(3)	(Ca,Na)(2)-	
- O(8)	1.670(2)	восьмивершиннике	
- O(6)	1.642	(Ca,Na(2) - O(4)	2.296(2)×4
(Si(3)-O) _{ср}		- O(2)	2.656(2)×4
Al - октаэдре	1.866(3) × 2	((Ca,Na(2)-O) _{ср}	2.441
Al - O(7)	1.877(3) × 2	(Ca,Fe)(3) –	
- O(1)	1.943(3) × 2	семивершиннике	
- O(6)	1.895	(Ca,Fe)(3) -O(9)	2.325(4)
(Al-O) _{ср}		- O(1)	2.323(3)
(Al,Fe,Mg,Ti) – октаэдре		- O(5)	2.382(2)
(Al,Fe,Mg,Ti) - O(8)	1.910(3)	- O(8)	2.420(3)
- O(10)	1.913(3)	- O(6)	2.447(3)
- O(7)	1.924(4)	- O(9 ¹)	2.451(3)
- O(5)	1.958(4)	- O(10)	2.477(3)
- O(9)	2.004(4)	((Ca,Fe)(3)-O) _{ср}	2.403
- O(6)	2.069(3)	Ca(4) –	
((Al,Fe,Mg,Ti)- O) _{ср}	1.962	восьмивершиннике	
		Ca(4) - O(3)	2.395(3)
		- O(5)	2.436(3)
		- O(4)	2.471(3)
		- O(3 ¹)	2.512(4)
		- O(7)	2.506(4)
		- O(11)	2.547(2)
		- O(3 ^{II})	2.593(3)
		- O(1)	2.616(3)
		(Ca(4)-O) _{ср}	2.511
углы	ω	углы	ω
O(10)#5-Si(1)-O(10)#11		O(7)#14-Al-O(1)#14	89.72(15)×2
O(10)#3-Si(1)-O(10)#5	103.73(22)×2	O(7)#15-Al-O(1)#14	90.30(15)×2
(O-Si(1)-O) _{ср}	112.42(12)×4	O(7)#14-Al-O(6)#14	82.86(14)×2
	109.52	O(7)#15-Al-O(6)#16	97.14(14)×2
O(4)-Si(2)-O(1)		O(1)#14-Al-O(6)#16	88.56(14)×2
O(4)-Si(2)-O(9)	109.71(19)	O(1)#15-Al-O(6)#16	91.44(16)×2

O(4)-Si(2)-O(2)	111.75(20)	(O-Al-O) _{cp}	90.00
O(1)-Si(2)-O(9)	106.66(21)		
O(1)-Si(2)-O(2)	112.64(18)	O(8)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(10)	93.46(15)
O(9)-Si(2)-O(2)	108.71(15)	O(8)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(7)	97.52(15)
(O-Si(2)-O) _{cp}	107.09(15) 109.43	O(8)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(5)	93.22(15)
O(3)-Si(3)-O(5)		O(8)-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(9)#20	87.08(15)
O(3)-Si(3)-O(6)	105.72(19)	O(10)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(5)	92.32(15)
O(3)-Si(3)-O(8)	114.15(19)	O(10)-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(9)#20	91.67(15)
O(5)-Si(3)-O(8)	112.00(18)	O(10)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(6)#1	90.36(14)
O(5)-Si(3)-O(6)	113.12(18)	O(7)-(Al, Fe, Mg, Ti)- O(5)	87.50(15)
O(8)-Si(3)-O(6)	111.20(17)	O(7)-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(9)#20	88.48(15)
(O-Si(3)-O) _{cp}	100.82(16) 109.50	O(7)-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(6)#1	78.19(14)
		O(5)-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(9)#20	9398(14)
		O(9)#20-(Al, Fe, Mg, Ti)-O(6)#1	85.43(14)
		(O-(Al, Fe, Mg, Ti)-O) _{cp}	89.93
		O(11)-Fe-O(4)	81.15(15)×4
		O(4)-Fe-O(4)#7	98.85(15)×4
		(O - Fe-O) _{cp}	89.55

Примечание. Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов: #1 $-y+1, x+1/2, -z+1$ #2 $y-1/2, x+1/2, z-1/2$ #3 $-y+1, -x+1, z-1/2$ #4 $y-1/2, -x+1, -z+1$ #5 $-x+1/2, y, -z+1/2$ #6 $-x-1/2, y, -z+1/2$ #7 $-y+1/2, x+1, z$ #8 $-x-1/2, -y+3/2, z$ #9 $y-1, -x+1/2, z$ #10 $-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$ #11 $x, -y+3/2, -z+1/2$ #12 $x, -y+3/2, -z+3/2$ #13 $y-1/2, -x+1, -z$ #14 $x, -y+1/2, -z+1/2$ #15 $-x, y-1/2, z-1/2$ #16 $-y+1, -x, z-1/2$ #17 $y-1, x, -z+1/2$ #18 $-y+1/2, x, z-1$ #19 $y-1/2, -x, -z+1$ #20 $-x, -y+1, -z+1$ #21 $y-1/2, x+1/2, z+1/2$ #22 $y, -x+1/2, z+1$ #23 $y, x+1, -z+1/2$

Структура определена прямыми методами, координаты атомов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном, и далее в анизотропном приближении (табл.1 и 2). Окончательный фактор расходимости $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$, $wR(F^2) = 0.089$. При уточнении структуры было использовано 1156 независимых ненулевых отражений. Химический состав везувиана уточнен в виде:



Принимая во внимание кристаллографические позиции катионов и учитывая изменения фактора расходимости в ходе уточнения структуры установлено, что в центре симметрии, в восьмикратных позициях расположенные атомы алюминия не подвергаются изоморфному замещению. Атомы алюминия, расположенные в общих положениях, изоморфно замещаются атомами железа, магния и титана, атомы кальция, расположенные на оси четвертого порядка, изоморфно замещаются атомами натрия и атомом Ca_3 , расположенный в общем положении, в незначительном количестве замещается атомами железа.

В структуре везувиана значения валентных усилий хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний (табл.3). В гетерогенной колонке (рис.3) в (SiO_4) - тетраэдре расстояния $Si - O$ эквивалентные - 1.637 \AA , в тетраэдре значения валентных углов двух типов: $103.73^\circ \times 2$ и $112.42^\circ \times 4$, со средним значением $(O_{10} - Si - O_{10} \#5) = 109.52^\circ$. Меньшее значение валентного угла соответствует углу, образованному ребром Ca - полиэдра и SiO_4 тетраэдра. В Ca_1 - восьмивершиннике расстояния $Ca_1 - O$ двух типов: с кислородами (SiO_4) тетраэдра расстояние $Ca_1 - O_{10} = 2.333 \text{ \AA} \times 4$, с мостиковыми кислородами расстояние $Ca_1 - O_8 = 2.516 \text{ \AA} \times 4$, среднее значение $(Ca_1 - O)_{cp} = 2.414 \text{ \AA}$. В колонке все расстояния $Ca_1 - Si$ равны 2.956 \AA .

В структурном минале (рис 1а) с составом Ca_2SiO_4 , в (SiO_4) - тетраэдре три расстояния $Si_3 - O$ в пределах $1.622 - 1.644 \text{ \AA}$, одно расстояние $Si_3 - O_6 = 1.667 \text{ \AA}$, среднее значение $(Si_3 - O)_{cp} = 1.642 \text{ \AA}$. (SiO_4) тетраэдры деформированные и это отражается в значениях валентных углов, где $(O - Si_3 - O)$ изменяется в пределах $100.82^\circ - 114.15^\circ$, среднее значение $(O - Si_3 - O)_{cp} = 109.50^\circ$. Уменьшенный угол $O_8 - Si_3 - O_6 = 100.82^\circ$, соответствует связующему углу с $(Ca, Fe)_3$ полиэдром. В $(Ca, Fe)_3$ - семивершиннике расстояние $(Ca, Fe)_3 - O$ в пределах $2.325 - 2.477$, средние значения $((Ca, Fe)_3 - O)_{cp} = 2.403 \text{ \AA}$, Ca_4 восьмивершиннике расстояние $Ca_4 - O$ в пределах $2.395 - 2.616 \text{ \AA}$, среднее значение $(Ca_4 - O)_{cp} = 2.511 \text{ \AA}$. Уменьшенные значения валентных углов, равные $O_3 - Si_3 - O_5 = 105.72^\circ$, соответствуют с Ca_4 - полиэдром связанным углам. Следует отметить, что в структурном минале расстояние $(Ca, Fe)_3 - Si_3 = 3.1269 \text{ \AA}$ и $Ca_4 - Si_3 = 3.0869 \text{ \AA}$.

В структурном минерале (рис. 2а) в октаэдрическом тримере атом алюминия, расположенный в центральном октаэдре, координирован четырьмя кислородами и двумя гидроксильными группами, где расстояния $Al - O = 1.877$ и 1.943 \AA , расстояния $Al - OH = 1.866 \text{ \AA}$, значения валентных углов $O - Al - O$ в пределах $82.86^\circ - 97.14^\circ$, со средним значением 90° . В тримере атомы алюминия в боковых октаэдрах изоморфно замещаются атомами Mg , Fe^{3+} и Ti^{4+} , где межатомные расстояния $[(Al, Mg, Fe, Ti) - O]$ двух типов – в первом четыре расстояния в пределах $1.910 - 1.958 \text{ \AA}$, а во втором два расстояния $2.004 - 2.069 \text{ \AA}$, со средним значением, равным $[(Al, Mg, Fe, Ti) - O]_{cp} = 1.963 \text{ \AA}$. Как видно из табл. 3, значения валентных углов в пределах $78.19 - 97.52$, в деформированном октаэдре среднее значение $[O - (Al, Mg, Fe, Ti) - O]_{cp} = 89.93^\circ$. В диортогруппе (Si_2O_7) , соединенной с октаэдрическими тримерами, в тетраэдре эквивалентные расстояния $Si_2 - O$ в пределах $1.607 - 1.657 \text{ \AA}$, среднее значение $(Si_2 - O)_{cp} = 1.628 \text{ \AA}$. Более удлиненное расстояние $Si_2 - O$ соответствует мостиковому кислороду. Значения валентных углов $O - Si_2 - O$ в пределах $106.66^\circ - 112.65^\circ$, со средним значением 109.43° . В диортогруппе Si_2O_7 угол $Si(2) - O(2) - Si(2)\#10 = 136,80$.

В восьмивершиннике межатомные расстояния $(Ca, Na)_2 - O$ двух типов - $2.296 \text{ \AA} \times 4$ и $2.656 \text{ \AA} \times 4$, со средним значением $(Ca, Na)_2 - O)_{cp} = 2.441 \text{ \AA}$. В тетрагональной пирамиде одно расстояние $Fe - O_{11} = 1.959 \text{ \AA}$, а четыре расстояния $Fe - O$ с мостиковыми кислородами 2.048 \AA , со средним значением $[Fe - O]_{cp} = 2.019 \text{ \AA}$. Значения валентных углов $[O - Fe - O]$ в пределах $81.15 - 98.85$, среднее значение 89.55 .

Средние значения валентных углов в тетраэдрах $(O - Si - O)_{cp}$ и в октаэдрах $(O - Al - O)_{cp}$ и $[O - (Al, Fe, Mg, Ti) - O]_{cp}$ соответствуют идеальному тетраэдрическому углу, равному 109.48° и октаэдрическому углу, равному 89.97° (табл.2). В (SiO_4) тетраэдре, в AlO_6 и $(Al, Fe, Mg, Ti)O_6$ октаэдрах средние расстояния $(O - O)_{cp} = 2.687$ и 2.932 \AA , соответственно.

Неоднородность межатомных расстояний в (SiO_4) тетраэдре и полиэдре металлических катионов связана с распределением формального баланса валентности на анионах. Для атома кислорода $O(6)$ и гидроксильной группы $OH(7)$ наблюдается избыток, а для кислорода $O(11)$ де-

фицит валентных усилий, которые компенсируются удлинением или уменьшением межатомных расстояний.

Кристаллохимия везувиана. Кристаллическая структура и физико-химические особенности везувиана из различных регионов изучены в широком диапазоне (1-5,8,9). В результате установлено, что везувиан отличается по замещению разнотипных металлических катионов и по симметрии структуры. Выявлено, что для низкотемпературного ($< 300^{\circ}C$) везувиана характерны пространственные группы $P4/n$ и $P4nc$, а для высокотемпературного ($400 - 800^{\circ}C$) $P4/nnc$ (10).

Во всех классических и современных работах (11,12), структуру везувиана сопоставляют со структурой граната - гроссуляра. Но в обоих структурах единственное подобие наблюдается в гетерогенной колонке, сформированной из родоначальных структурных миалов - ребрами связанных (SiO_4) тетраэдров и полиэдров кальция, с периодом идентичности 11.8 (или 5.9 Å). Последний соответствует параметру c везувиана и параметру кубической ячейки гранатов (у гроссуляра $a = 11.87$ Å). В зависимости от размера крупного катиона значение периода идентичности колонок увеличивается или уменьшается.

В работе (6) доказано, что выше описанный структурный миал характерен для структур сложных оксидов с (TO_4) тетраэдрами и крупными металлическими катионами, где их координационное число ≥ 7 .

Представленное описание не указывает на структурное подобие этих минералов. В настоящей работе методом сравнительной кристаллохимии выявлены структурные элементы, которые дают полное представление о структуре везувиана.

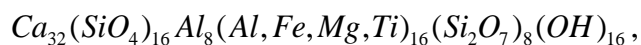
В структуре везувиана четко выделяются родоначальные структурные единицы двух типов:

В первом типе родоначальный структурный миал, состоящий из трех координационных полиэдров – восьмивершинника, семивершинника атомов кальция и (SiO_4) тетраэдра, (рис.1а) с составом $Ca_2(SiO_4)$, полимеризуясь, образует структурную единицу (рис.1б) с составом $4Ca_2SiO_4 \rightarrow Ca_8(SiO_4)_4$. Из двух структурных единиц формируется структурный блок толщиной ~ 5.95 Å, между блоками наименьшее расстояние $Ca - Ca' = 3.41$ Å. Блок составом $Ca_{16}(SiO_4)_8$, связываясь центром симметрии, создает Са-ортосиликатную часть структуры везувиана. Химический состав ячейки $2Ca_{16}(SiO_4)_8 \rightarrow Ca_{32}(SiO_4)_{16}$. Во втором типе оригинальный структурный миал образуется вокруг мелких металлических катионов, где ребрами связанные MO_6 октаэдры образуют тример, в котором центральный октаэдр атома алюминия располагается в центре

симметрии, а боковые эквивалентные $(Al, Fe, Mg, Ti)O_6$ - октаэдры располагаются в общих положениях. Октаэдрические тримеры связываются с расположенными в трансположениях (SiO_4) тетраэдрами вершинами и создают родоначальный структурный минал, с составом $Al_2(Al, Fe, Mg, Ti)_2(SiO_4)_2(OH)_2$ (рис.2а). Из подобных структурных миналов вдоль параметра c формируется структурная единица, в которой октаэдрические тримеры остаются изолированными, а (SiO_4) тетраэдры превращаются в диортогруппы (Si_2O_7) и имеют состав $Al_2(Al, Fe, Mg, Ti)_4(Si_2O_7)_2(OH)_4$ (рис.2б). Из четырех структурных единиц образуются мелкие металлические катионные части структуры везувиана (рис.2в), с химическим составом: $Al_8(Al, Fe, Mg, Ti)_{16}(Si_2O_7)_8(OH)_{16}$.

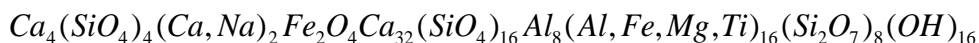
На оси четвертого порядка в одних четырехкратных позициях расположены два атома кальция, в других подобных позициях два атома Fe, которые статистически разупорядочены. Там же в четырехкратных позициях располагаются четыре атома кислорода. Атомы Fe, координируясь четырьмя мостиковыми и одним свободным кислородом, вокруг себя создают пятивершинник – тетрагональную пирамиду. Мостиковые кислороды вокруг атомов кальция создают два, гранями связанных, восьмивершинника – закрученные кубы, где один атом кальция статистически распределен. На зеркальной оси четвертого порядка расположенные (SiO_4) - тетраэдры и CaO_8 - восьмивершинники, связываясь ребрами, образуют структурные миналы, с составом $(CaSiO_4)^{2-}$. В результате их полимеризации формируется гетерогенная колонка с составом $(Ca_2(SiO_4)_2)^{4-}$, у которой период идентичности соответствует параметру c (рис.3). В ячейке вдоль каждой зеркальной оси четвертого порядка располагается описанная колонка, следовательно, ее состав в ячейке $(Ca_4(SiO_4)_4)^{8-}$.

В структуре везувиана две структурные единицы – из крупных и мелких металлических катионов и (SiO_4) тетраэдров и диортогруппы Si_2O_7 , соответственно, кристаллизуются в одном структурном типе, в результате образуется смешанная структура везувиана, с химическим составом ячейки:



где соотношения: $Ca : SiO_4 = 16 : 8(2 : 1)$, $Al_8(Al, Fe, Mg, Ti)_{16} : (Si_2O_7)_8 = 12 : 4(3 : 1)$

Разнотипные структурные единицы цементируются гетерогенными колонками, с составом ячейки $2Ca_2(SiO_4)_2$ и статически разупорядоченными катионными полиэдрами, с составом ячейки $2(Ca, Na)FeO_2$. Учитывая последнее, кристаллохимическую формулу ячейки можно представить в виде:



В составе везувиана в различных кристаллографических позициях наблюдается изоморфное замещение следующего типа: $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Mn^{3+}$; $Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$; $Ti^{4+} + O^{2-} \rightarrow Al^{3+} + OH$; $Al^{3+} + Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Si^{4+}$; $2Ca^{2+} \rightarrow Na^+ + TR$; $Fe^{3+} + O^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + OH$; $Ca^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Na^+ + Si^{4+}$; $Ti^{4+} + O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + OH$.

С учетом выявленных закономерностей, изучено поведение крупных и мелких металлических катионов с кремнекислородными радикалами SiO_4 и Si_2O_7 . Для этого анализируются структуры из семейства эпидота или ему подобных минералов. В структурах этих минералов четко выделяются родоначальные структурные миналы двух типов: с составом Ca_2SiO_4 (типа 1) и составом $Al(Al, Fe, Mg)_2(Si_2O_7)OH$ (типа 2), которые отражаются в их кристаллохимических формулах.

Во всех этих минералах соотношения металлических катионов и анионных групп, установленные в структуре везувиана, сохраняют стабильность - $K : TO_4 = 2 : 1$, а $M : Si_2O_7 = 3 : 1$, где К – крупные, а М – мелкие металлические катионы. Например, в структуре эпидота – $Ca_4(SiO_4)_2 \cdot Al_6(Si_2O_7)_2(OH)_4K : SiO_4 = 2 : 1$ (4:2) и $M : Si_2O_7 = 3 : 1$ (6:2). В цоизите $Ca_8(SiO_4)_4 \cdot Al_{12}(Si_2O_7)_4O_4(OH)_4, K : SiO_4 = 2 : 1$ (8:4), $M : Si_2O_7 = 3 : 1$ (12:4). В ломбардите $(Fe, Mg, Mn)(Al, Fe)_2(Si_2O_7)O(OH)$, $K : SiO_4 = 2 : 1$, $M : Si_2O_7 = 3 : 1$. В пумпеллите $Ca_4(SiO_4)_2 \cdot (Al, Fe)_6(Si_2O_7)_2O_2(OH)_8NH_2OK : SiO_4 = 2 : 1$ (4:2); $M : Si_2O_7 = 3 : 1$ (6:2).

В указанных минералах отличие от структуры везувиана в том, что металлические мелкие катионы образуют разнотипные октаэдрические колонки, где в зависимости от размера катионов, параметры изменяются в пределах 5.51 - 6.08 Å, кроме того параметры ячейки a и c изменяются в одинаковом порядке или удваиваются. Изменения параметров в одинаковом порядке показывают, что во всех структурах октаэдры мелких катионов образуют колонки, которые связываясь с диортогруппой Si_2O_7 формируют мелкокасионные части структуры. Родоначальные структурные миналы из крупных катионов и (SiO_4) тетраэдров с составом $CaSiO_4$ и Ca_2SiO_4 создают собственный структурный мотив - формируют крупнокатионные части структуры, следовательно, описанные структурные мотивы, вместе кристаллизуясь, образует единую смешанную структуру, где соотношения $K : SiO_4 = 2 : 1$ и $M : Si_2O_7 = 3 : 1$ сохраняют стабильность.

Выше выявленные кристаллохимические закономерности являются ценными критериями для моделирования и прогнозирования смешанных структур силикатов и гидросиликатов кальция с мелкими металлическими катионами и тетраэдрическими радикалами SiO_4 и Si_2O_7 . Для этого выбираются структурные единицы, обеспечивающие стабильность структуры и химического состава кристаллических веществ, которые успешно

продемонстрированы в структурах везувиана и минералов из семейства эпидота.

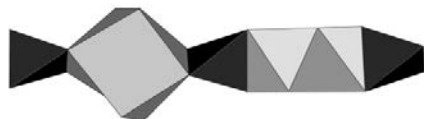


Рис.1. Гетерогенная колонка с составом $[\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_2]^{4-}$.

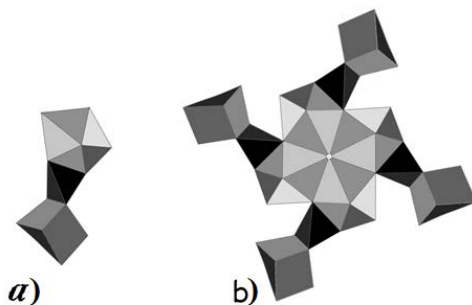


Рис.2. Родоначальный структурный минерал, образованный из двух Ca – полиэдров и SiO_4 тетраэдра (a); структурная единица с составом $\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_4$ (b).

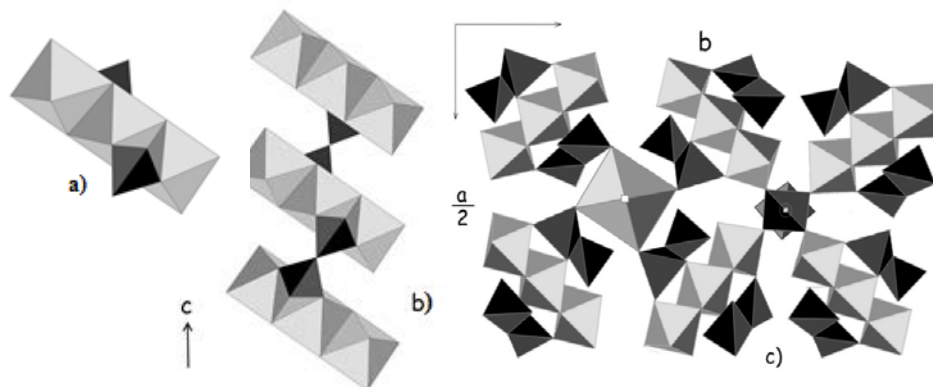


Рис. 3. Родоначальный структурный минерал с составом $\text{Al}(\text{Al,Fe,Mg})_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ (a), структурная единица с составом $\text{Al}_2(\text{Al,Fe,Mg})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$ (b), мелкокатионные металлические части структуры везувиана с химическим составом $\text{Al}_8(\text{Al,Fe,Mg})_{16}(\text{Si}_2\text{O}_7)_8(\text{OH})_{16}$ (c).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lager G.A., Xie Q., Ross F.K. Armbrusber T., et al. (1999). Hydrogen-atom positions in P4/nncvesuvianite. *Can. Mineral.* 37,763-768.
2. Galuskin E., Galuskina I., Dzierzanowski P. Chlorine in Vesuvians. *Mineralogy and Petrology*, 36, №1, 2005, p. 51-61.
3. Groat L.A., Evans R.S. Crystal Chemistry of Bi- and Mn-bearing Vesuvian from Langlan, Sweden. *American Mineralogist*, 97, 2012. p.1627-1634.

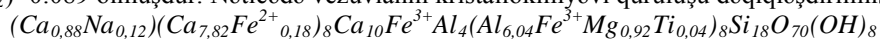
4. Armbruster T. and Gnos E. 2000. P4/n and P4nc long-range ordering in low-temperature vesuvians. *American Mineralogist*, 85, p. 563-569.
5. Allen F.M. and Burnham C.W. *Can. Mineralogist*. 1992, 30, 1-18.
6. Чырагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку: Чашыоглы, 2002, с.360.
7. Махмудов С.А., Бабаев И.А. О термограмме везувиана. *Известия АН Азербайджана, сер. Геол-геогр. Наук, №2*, с.135-138.
8. Rucklinge J.C., Kocman V., Whitlow S.H. Gabe E.J., *Canada Mineral.*, 1975, 12, 15-21.
9. Ohkawa Makio, Yoshiasa Akira, Takeno Setsuo. Crystal chemistry of vesuvian: Site preferences of square-pyramidal coordinated sites. *American Mineralogist*, 77, 1992, p. 945-953.
10. Panikorovskiy T.L., Zolotarev A.A. jr., Krivovichev S.V., Antonov A.A. Crystal chemistry of vesuvianite from the Monetnaya Dacha skarn deposit (Urals, Russia) *RMS Annual Session combined with the Fedorov Session 2012*, p. 443-445.
11. Боровикова Е.Ю. «Кристаллохимия минералов группы везувиана различного происхождения (ИКС, Колебательные спектры, Мессбауер, спектроскопия)», Автореферат к.г.-м.наук, МГУ, 2005.
12. Брегг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967, 389 с.

**GƏDƏBƏY (AZƏRBAYCAN) FİLİZ RAYONU METASOMATİTLƏRİNDƏN
VEZUVİANIN KRİSTAL QURULUŞUNUN VƏ KRİSTALLOKİMYASININ
DƏQİQLƏŞDİRİLMƏSİ**

A.F.ŞİRİNOVA, R.Q.ƏSGƏROV, M.İ.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Rentgenquruluş təhlili üsulu ilə vezuvianın quruluşu və kristallokimyası dəqiqləşdirilmişdir. APEX – II CCD difraktometrində qəfəsin parametrləri $a=15.5448(6)$, $c=11.8258(4)$ Å; $V=2857.60$ Å³; fəza qrupu P4/nnc; $d_x=3.396$ q/sm³ və 28512 difraksiya xətlərinin intensivliyi təyin edilmişdir. 1750 difraksiya xətti əsasında quruluş dəqiqləşdirilmiş və $R(F_2)$ faktor=0.033, $wR(F_2)=0.089$ olmuşdur. Nəticədə vezuvianın kristallokimyəvi quruluşu dəqiqləşdirilmişdir:



($z = 2$).

Vezuvianın mineraloji quruluşunda iri və kiçikölçülü kationlar saxlayan kalsium ortosilikatın və (Al, Fe, Mg, Ti) saxlayan diortosilikatların quruluş elementləri aydın müşahidə olunur. Ayrılan quruluş elementlərinə görə vezuvianın quruluşunun qarışıq quruluşlar ailəsinə mənsub olduğu əsaslandırılır.

Açar sözlər: vezuvian, quruluş, kristallokimya

**ELABORATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE
AND CRYSTALLO CHEMISTRY OF VESUVIAN OUT
OF THE METASOMATITES OF THE GADABAY ORE DISTRICT
(AZERBAIJAN)**

A.F.SHIRINOVA, R.G.ASGAROV, M.I.CHIRAGOV

SUMMARY

The work is the first to disclose the crystallo chemical nature of the mixed structures. To elucidate the structural features of these structures, the crystal structure and crystal chemistry of Vesuvian were studied. For this purpose, the mineral was taken from the Gadabay metasomatite ore district of Azerbaijan. On the Diffractometer APEX-II, CCD refined crystal structure parameters: $a = 15.5448$ (0.0006); $c = 11.8258$ (0.0004) Å; $V = 2857.60$ Å³; $M = 2953.2$; space group $P4/nnc$; $d_x = 3.396$ g/cm³ and obtained the whole set of experimental data. Decipherment of the structure was carried out using the program SHELX (Sheldrick 1997). Divergence factor $R[F^2] > 2\sigma(F^2) = 0.033$, $wR(F^2) = 0.089$. With the determination of the structure, the Vesuvian crystallo chemical formula was defined as $(Ca_{0.88}Na_{0.12})(Ca_{7.82}Fe^{2+}_{0.18})_8Ca_{10}Fe^{3+}Al_4(Al_{6.04}Fe^{3+}Mg_{0.92}Ti_{0.04})_8Si_{18}O_{70}(OH)_8$ ($z = 2$). Chemical composition of Vesuvian reflected in its crystal structure, where clearly distinguished large and small cationic part of the structure. Polyhedral calcium atoms and SiO₄-tetrahedral forms the calcium orthosilicates part of the structure, the composition of the cell $Ca_{32}(SiO_4)_{16}$. Octahedrons AlO₆ and $(Al, Fe, Mg)O_6$ form trimers which contacting (Si₂O₇) - diorthogroup create the small cationic part of the diorthosilicates with the composition of the cell $Al_8(Al, Fe, Mg)_{16}(Si_2O_7)_8(OH)_{16}$. Stated structural blocks formed heterogeneous column of calcium polyhedral, (SiO₄)-tetrahedron, and also the statistically disordered cationic polyhedral form structure vesuvian.

Key words: Vesuvian. Crystal structure. Crystallo chemistry

*Поступила в редакцию: 15.04.2014 г.
Подписано к печати: 11.06.2014 г.*