

**УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
КЛИНОПИРОКСЕНА С ФОРМУЛОЙ $Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$**

А.Ф.ШИРИНОВА, М.И.ЧИРАГОВ, С.Е.ДЖАФАРОВ, М.Р.ГАСАНЛЫ
Бакинский Государственный Университет
afashf@rambler.ru

Методом РСА уточнена кристаллическая структура клинопироксена. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2987 отражений измерены на автоматическом дифрактометре АРЕХ-II, CCD. Сингония моноклинная: $a=9.7405(9)$, $b=8.9084(8)$, $c=5.2605(5)$ Å, $\beta=106.205(1)^\circ$, $V=438.33(7)$ Å³, пр. гр. C2/c, $z=4$. Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном и в анизотропном приближении. Окончательный фактор расходимости $R_1=0.027$ для 687 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$, $\omega R_2(F^2)=0.072$. Химический состав пироксена уточнен в виде $Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si_2O_6$. В структуре клинопироксена октаэдрические колонки с тетраэдрическими цепочками Si_2O_6 образуют смешанный каркас, в пустотах которого в шестичленных каналах располагаются атомы кальция. В тетраэдре расстояние $(Si - O)_{cp}=1.638$ Å, в (Mg,Fe) октаэдре $|(Mg,Fe) - O|_{cp}=2.077$ Å, в восьмивершиннике $(Ca - O)_{cp}=2.5296$ Å.

Исследования кристаллохимии и структурного типоморфизма минералов магматического комплекса являются важными для установления предела изоморфной сместимости металлических катионов и изучения кристаллоструктурных изменений, связанных с условиями кристаллизации магмы. Одни из основных компонентов магматических пород – это минералы из семейства пироксенов. Основной целью данной работы является уточнение кристаллической структуры пироксена установить природу изоморфного замещения и форм распределения катионов в различных кристаллографических позициях.

Систематические кристаллохимические исследования магматического комплекса различных регионов Азербайджана позволяют выявить связь их химического состава с генезисом и уточнить поведение пироксенов в процессе кристаллизации магмы. Таким образом, уточнение структуры пироксенов различного химического состава и генезиса, установление предела изоморфной сместимости, изучение кристаллоструктурных изменений, связанных с физико-химическими условиями образования, являются ценными для многих исследователей-минералогов, геохимиков, петрологов и физико-химиков.

Пироксены являются одними из первых кристаллоструктурно изученных минералов из семейства силикатов /1,3/. Во всех расшифрованных структурах пироксенов четко выделяются катионные позиции M1 и M2, где в M1 позициях располагаются только мелкие, а в M2 позициях мелкие или крупные катионы. Образование стабильных структурных единиц связано с катионами, расположенными в M1 позиции и тетраэдрическими радикалами.

Для уточнения структуры пироксена методом РСА был отобран монокристалл с оксидным составом (CaO, MgO, FeO, SiO₂) и размером 0.10×0.10×0.10 мм³ (из коллекции академика А.Д. Исмаилзаде). Уточнены параметры элементарной ячейки и измерены интенсивности 2987 отражений на автоматическом дифрактометре АРЕХ-II, CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω/2θ сканирование, область сбора данных по θ:3.2-28.5°, -14 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 12, -7 ≤ l ≤ 7). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирически. Параметры элементарной ячейки уточнены на том же дифрактометре: a=9.7405(9), b=8.9084(8), c=5.2605(5) Å, β=106.205(1)°, V=438.33(7)Å³, T=296(2)К, d_{выч.}=3.377 г/см³; F(000)=443.2; μ=2.68 мм⁻¹, пр. гр. C2/c, z=4.

Структура определена прямыми методами, координаты атомов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном и далее в анизотропном приближении (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Координаты атомов (x10⁴) и эквивалентные тепловые параметры (x10³) в структуре клинопироксена с формулой Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆

Атомы	Кратность позиции	x	y	z	U _{изотр.}	Заселенность (<1)
(Mg,Fe)	4e	0	0940(2)	2500	17(1)	0.80Mg+0.20Fe
Ca	4e	0	-2981(2)	2500	21(1)	
Si	8f	2879(2)	-0927(2)	2320(2)	14(1)	
O(1)	8f	3513(2)	-0189(2)	-0029(3)	18(1)	
O(2)	8f	1159(2)	-0874(2)	1421(4)	16(1)	
O(3)	8f	3629(2)	-2504(2)	3234(3)	20(1)	

Таблица 2

Анизотропные температурные параметры (x10³) в структуре клинопироксена с формулой Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆

Атомы	U11	U22	U33	U23	U13	U12
(Mg,Fe)	17(1)	17(1)	16(1)	0	5(1)	0
Ca	20(1)	27(1)	16(1)	0	2(1)	0
Si	14(1)	14(1)	14(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(1)	16(1)	21(1)	17(1)	3(1)	4(1)	0(1)
O(2)	14(1)	18(1)	17(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
O(3)	22(1)	18(1)	22(1)	2(1)	8(1)	3(1)

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

Окончательный фактор расходимости R₁(F²>2σ(F²))=0.027, ωR₂(F²)=0.074. При уточнении структуры были использованы 687 независимых ненулевых отражений. С определением структуры химический состав клинопироксена уточнен в виде: Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})Si₂O₆. В позициях M1 статистически распределяются Mg_{0.8} и Fe_{0.2}.

По кристаллохимическим особенностям в структуре пироксена выде-

ляются два энантиоморфных родоначальных структурных минала (рис. 1 а) $/2,4/$ с составом $[(Mg,Fe)(H_2O)_4(Si_2O_2(OH)_6)_2]^{2-}$. В результате полимеризации миналов $(Mg,Fe)O_6$ октаэдры превращаются в колонки, а $[SiO_4]$ тетраэдры – в пироксеновую цепочку – Si_2O_6 . Вдоль параметра c расположенные октаэдрические колонки, двусторонне связываясь тетраэдрической цепочкой, создают структурную единицу с составом $[(Mg,Fe)_2(H_2O)_4(Si_2O_6)_2]^{4-}$, последняя характерна для структур орто- и клинопироксенов. Из двух структурных единиц формируется единый гетерогенный каркас составом $[(Mg,Fe)_2(Si_2O_6)_2]^{4-}$ (рис. 2а). Химический состав смешанного каркаса соответствует составу классического тетраэдрического каркаса, где $[(Mg,Fe)+Si] : O = 6:12$ или $1:2$. Химизм формирования последнего можно представить в виде: $2[(Mg,Fe)(H_2O)_4(Si_2O_2(OH)_6)_2]$ (родоначальные миналы) $\rightarrow [(Mg,Fe)_2(OH)_2(Si_2O_4(OH)_2)_2]^{2-}$ (структурная единица) $\rightarrow 4[(Mg,Fe)(Si_2O_6)]$ (гетерогенный каркас).

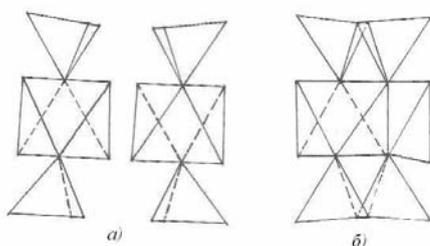
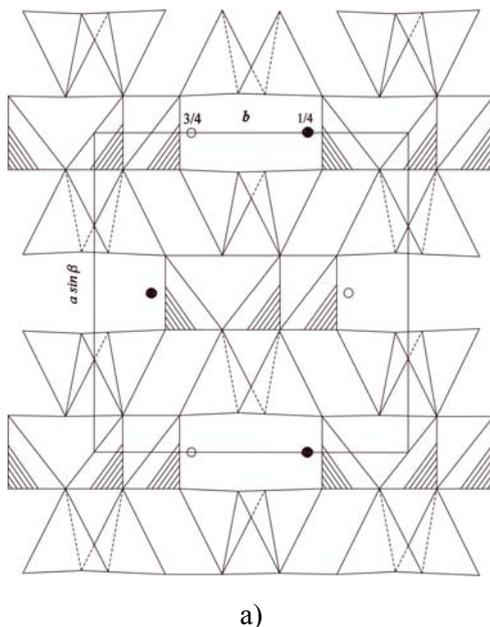


Рис. 1. Структурные элементы пироксенов: родоначальные структурные миналы (а), структурная единица, характерная для всех пироксенов (б)



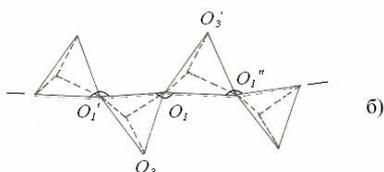


Рис. 2. Кристаллическая структура клинопироксена с формулой $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_6$ (а). Пироксеновая цепочка составом Si_2O_6 (б).

В структуре в пустотах шестичленного смешанного кольца, т.е. в M2-позициях располагаются атомы кальция. Последний координируется восемью мостиковыми кислородами, которые вокруг атомов кальция создают восьмивершинник – двухшапочную тригональную призму.

Как видно из табл. 2, более стабильные анизотропные температурные множители имеют атомы смешанного каркаса – тетраэдрические и октаэдрические атомы. Увеличение значения температурных множителей для атомов кальция связано с неравномерностью межатомных расстояний или их статистической разупорядоченностью.

Из таблицы 3 видно, что в структуре клинопироксена по межатомным расстояниям четко выделяется гетерогенный каркас, где расстояния Si – O в тетраэдре находятся в пределах 1.594(2)-1.684(2) Å, $(\text{Si} - \text{O})_{\text{cp}} = 1.638$ Å, а в (Mg,Fe) октаэдре (Mg,Fe) – O в пределах 2.033(2)-2.140(2) Å, $|(\text{Mg,Fe}) - \text{O}|_{\text{cp}} = 2.077$ Å. В тетраэдре среднее значение валентных углов $(\text{O} - \text{Si} - \text{O})_{\text{cp}}$, а в октаэдре $|\text{O} - (\text{Mg,Fe}) - \text{O}|_{\text{cp}}$ соответствуют идеальному тетраэдрическому 109.32° и октаэдрическому 90.04°. В SiO_4 тетраэдре и (Mg,Fe) O_6 октаэдре $(\text{O} - \text{O})_{\text{cp}} = 2.669$ Å и 2.934 Å, соответственно. В Si_2O_6 цепочке углы Si – O – Si = 136.3° углы между мостиковыми кислородами $\text{O}_1 - \text{O}_1' - \text{O}_1'' = 165.4^\circ$, а углы между свободными и мостиковыми кислородами $\text{O}_3 - \text{O}_1 - \text{O}_3' = 161.6^\circ$ (рис. 2б).

Атомы кальция, расположенные в шестичленных каналах смешанного каркаса жестко связаны с четырьмя мостиковыми кислородами, где межатомные расстояния Ca – O равны 2.3093×2 и 2.3403×2 Å, четыре расстояния Ca – O более удлиненные – 2.5813×2 и 2.7383×2 Å. Последнее межатомное расстояние соответствует расстоянию Ca – O с мостиковыми кислородами соседних структурных единиц (табл. 3).

Восьмивершинники - двухшапочные тригональные призмы атомов кальция в шестичленных смешанных каналах каркаса создают зигзагообразные колонки с периодом $c = 5,26 \overset{0}{\text{Å}}$. В структуре Na - цеолита /5/ в подобных шестичленных каналах тетраэдрического каркаса располагаются атомы натрия, где такие же зигзагообразные колонки создают полиэдры натрия с периодом $c = 5,23 \overset{0}{\text{Å}}$.

**Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре
клинопироксена с формулой $Ca(Mg_{0,8}Fe_{0,2})Si_2O_6$**

Примечание. Преобразования симметрии, определение эквивалентных координат ато-

Связь	d	Связь	d
Si - O ₃	1.5938(16)	Ca - O(3)#6	2.3095(16)×2
-O(2)	1.6099(15)	- O(2)	2.3401(15)×2
-O(1)	1.6633(15)	- O(1)#8	2.5813(16)×2
-O(1)#4	1.6836(15)	- O(1)#10	2.7377(15)×2
(Si-O) _{ср}	1.6376	[Ca - O] _{ср}	2.5296
(Mg,Fe)- O(2)#3	2.0575(16)×2		
- O(2)#5	2.1400(16)×2		
- O(3)#1	2.0330(14)×2		
[(Mg,Fe)- O] _{ср}	2.0768		
Угол	ω	Угол	ω
O(3)-Si-O(2)	117.78(8)	O(3)#1-(Mg,Fe)-O(3)#2	94.3(9)
O(3)-Si-O(1)	109.80(8)	O(3)#1-(Mg,Fe)-O(2)	92.1(4)
O(2)-Si-O(1)	109.99(8)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(2)#3	90.3(4)×2
O(3)-Si-O(1)#4	103.86(8)	O(2)#2-(Mg,Fe)-O(2)#4	92.1(4)
O(2)-Si-O(1)#4	109.69(8)	O(3)#2-(Mg,Fe)-O(2)#5	92.37(9)×2
O(1)-Si-O(1)#4	104.80(5)	O(2)#3-(Mg,Fe)-O(2)#5	83.9(4)×2
(O-Si-O) _{ср}	109.32	O(2)#4-(Mg,Fe)-O(2)	93.5(5)×2
Si - O - Si	136.30	O(2)#5-(Mg,Fe)-O(2)	81.6(7)
O(1)-O(1)'-O(1)''		[O-(Mg,Fe)-O] _{ср}	90.02
O(3)-O(1)-O(3)'	165.4		
	161.6		

мов: #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 $x+1/2, y-1/2, z$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буланов В.А., Сизых А.И. Кристаллохимизм породообразующих минералов. Иркут. Ун-т. 2005, 220 с.
2. Tsvetkov E.G. Model concept on the role of structure-forming cations in selfassembling of molten crystallization media with ionic-covalent interactions // J. Crystal Growth. 2005, v. 275, iss. 1-2, p.53-59.
3. Morimoto N. Nomenclature of Pyroxenes. Canadian Mineralogist, 1989, 27, 143-156.
4. Чирагов М. И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку, 2002, 360 с.
5. Рагимов К.Г., Чирагов М.И., Мустафаев Н.М., Мамедов Х.С. // Докл. АН СССР. 1978, т. 242, 839 с.

Ca(*Mg*_{0.8}*Fe*_{0.2})*Si*₂*O*₆ TƏRKİBLİ KLİNOPIROKSENİN KRİSTAL QURULUŞUNUN DƏQİQLƏŞDİRİLMƏSİ

A.F.ŞİRİNOVA, M.İ.ÇİRAQOV, S.E.CƏFƏROV, M.R.HƏSƏNLİ

XÜLASƏ

Rentgenquruluş təhlili üsulu ilə klinopiroksenin quruluşu dəqiqləşdirilmişdir. APEX-11, CCD difraktometrində qəfəsin parametrləri $a=9.7405$ (9), $b=8.9084$ (8), $c=5.2605$ (5) Å, $\beta=106.205$ (1)°, $V=438.33$ (7) Å³, fəza qrupu $C2/c$, $z=4$ və 2989 difraksiya xətlərinin intensivliyi təyin edilmişdir. Ən aşağı kvadratlar üsulu ilə quruluş dəqiqləşdirilmiş, izotrop və anizotrop düzəlişlər verilmişdir. 657 qeyri-asılı difraksiya xətləri üçün quruluşun dəqiqlik faktoru. $R[F^2 > 25(F^2)] = 0.027$; $wR(F^2) = 0.074$ Mineralın kimyəvi tərkibi dəqiqləşdirilmişdir *Ca*(*Mg*_{0.8}*Fe*_{0.2})*Si*₂*O*₆. Quruluşda (*Mg*, *Fe*) atomlarının oktaedr sütunu iki tərəfdən *Si*₂*O*₆ zənciri ilə birləşərək $[(Mg, Fe)_2(Si_2O_6)_2]^{4-}$ tərkibli quruluş vahidi yaradır. Sonuncuların polimerləşməsi nəticəsində piroksenlər üçün səciyyəvi olan $[(Mg, Fe)_2(Si_2O_6)_2]^{2-}$ tərkibli qarışıq karkas yaranır. Karkas boşluqlarında kalsium atomları yerləşir. Tetraedrdə $(Si - O)_{or} = 1.637$ Å, $(O - Si - O)_{or} = 109.32$ °, oktaedrdə $(Mg, Fe) - O|_{mean} = 2.077$ Å və $[O - (Mg, Fe) - O]_{or} = 90.02$ °, səkkiztəpəli çoxüzlüdə $(Ca - O)_{mean} = 2.5296$ Å

SPECIFICATION OF CRYSTAL STRUCTURE OF CLINOPYROXENE WITH THE FORMULA *Ca*(*Mg*_{0.8}*Fe*_{0.2})*Si*₂*O*₆

A.F.SHIRINOVA, M.I.CHIRAGOV, S.E.JAFAROV, M.R.HASANLI

SUMMARY

The method of RSA specifies the crystal structure of clinopyroxene. The parameters of the unit cell and intensities of 2987 reflections are measured on an APEX-II CCD automated diffractometer. The compound crystallizes in the monoclinic crystal system with the unit cell parameters $a=9.7405$ (9), $b=8.9084$ (8), $c=5.2605$ (5) Å, $\beta=106.205$ (1)°, $V=438.33$ (7) Å³, space group $C2/c$, $z=4$. The structure is determined by direct methods and refined using the full-matrix least-squares procedure in the isotropic and in anisotropic approximation. The final discrepancy factor $R_1=0.027$ for 687 unique reflections with $F^2 > 2\sigma(F^2)$, $\omega R_2(F^2)=0.072$. The pyroxene chemical compound is specified in the form of *Ca*(*Mg*_{0.8}*Fe*_{0.2})*Si*₂*O*₆.

In the structure of the clinopyroxene octahedral columns with tetrahedral chains *Si*₂*O*₆ form the mixed skeleton. In emptiness of a skeleton in six-membered channels are situated calcium atoms. The mean interatomic distances are found to be as follows: $(Si - O)_{mean} = 1.638$ Å in the tetrahedra, $(Mg, Fe) - O|_{mean} = 2.077$ Å in the (Mg, Fe) octahedra and $(Ca - O)_{mean} = 2.5296$ Å in the eight-vertex.