

УДК 548.3:549.642.13

МИНЕРАЛОГИЯ

А. А. БРОВКИН, Ю. М. НОВОСЕЛОВ, В. И. КИЦУЛ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ГИПЕРСТЕНА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 IX 1974)

К настоящему времени в ромбических пироксенах методами рентгено-структурного анализа и гамма-резонансной спектроскопии подробно изучено распределение катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} по октаэдрическим позициям M_1 и M_2 (¹⁻⁸). Вопрос же о распределении Al по кристаллографическим позициям структуры ортопироксенов оставался до последнего времени неизученным * вследствие того, что современные методы рентгеноструктурного анализа позволяют зафиксировать замещение кремния и магния алюминием лишь при высоких содержаниях последнего, а высокоглиноземистые ортопироксены в природе встречаются довольно редко (⁹). Сравнительно недавно (⁸) на основании кристаллохимических соображений и предварительных данных о межатомных расстояниях было предсказано вхождение Al в тетраэдрическую позицию SiB.

С целью изучения распределения атомов алюминия среди четырех возможных положений в ячейке (двух тетраэдрических — SiA, SiB и двух октаэдрических M_1 , M_2) нами уточнялась структура высокоглиноземистого гиперстена, который был выделен из обр. № 393/8, взятого в береговом обнажении р. Сутам на южном крае Алданского щита. Образец представляет собой типичный гнейс, в состав которого входят: гиперстен, биотит, кордирит, силлиманит, плагиоклаз, калиевый полевой шпат и кварц. Химический состав гиперстена (вес. %): SiO_2 52,18; TiO_2 сл.; Al_2O_3 9,05; Fe_2O_3 1,55; FeO 8,22; MnO 0,15; MgO 27,91; CaO 0,27; Na_2O 0,15; K_2O 0,15; H_2O^+ 58; H_2O^- не обн.; P_2O_5 0,05. Сумма 100,26 (аналитик З. Ф. Паринаова). Его кристаллохимическая формула: $(\text{K}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Ca}_{0,01})_{0,03}(\text{Mg}_{1,46}\text{Fe}_{0,24}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,04}^{3+}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,20})_{1,95}(\text{Si}_{1,83}\text{Al}_{0,17})_{2,00}\text{O}_6$.

Исследуемый кристалл имел изометричную форму со средним диаметром 0,2 мм. Размеры элементарной ячейки, определенные монокристалльным методом на дифрактометре ДРОН-1, излучение Mo K_α (Å): $a=18,22 \pm 0,005$; $b=8,765 \pm 0,003$; $c=5,188 \pm 0,001$; пространственная группа $Pbca$.

Для уточнения структуры был получен трехмерный экспериментальный материал, включавший 720 не эквивалентных ненулевой интенсивности рефлексов, обнаруженных на рентгеногонометрических развертках типа $hk0 - hk4$ (эквинаклонный метод Вейсенберга, излучение Mo K_α). Интенсивности измерены по маркам почернения. При переходе к структурным амплитудам учитывался LP -фактор; поглощение и экстинкция не учитывались.

Уточнение параметров структуры проводилось м.п.к. по программе Л. А. Мурадян (¹⁰) в общем комплексе программ «Кристалл» (¹¹). В качестве атомных функций рассеивания Mg, Si, O, Fe использовались данные работы (¹²) для нейтральных атомов. При этом значение атомной функции рассеивания для Al в октаэдрической и тетраэдрической позициях приравнивалось к значениям функции для атомов Mg и Si соответственно.

* Когда настоящая работа была уже завершена, в печати появилась статья (¹⁶), в которой уточнена кристаллическая структура Al-гиперстена.

Таблица 1

Координаты и индивидуальные изотропные температурные факторы атомов в структуре Al-гиперстена

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j^*
SiA	0,2711 (1)	0,3418 (3)	0,0447 (6)	0,21 (3)
SiB	0,4731 (1)	0,3367 (3)	0,8059 (6)	0,38 (3)
M ₁	0,3760 (2)	0,6534 (3)	0,8613 (7)	0,43 (4)
M ₂	0,3800 (1)	0,4818 (2)	0,3542 (6)	0,44 (4)
O1A	0,1825 (3)	0,2382 (7)	0,0324 (17)	0,57 (10)
O2A	0,3106 (3)	0,7047 (7)	0,0416 (17)	0,52 (10)
O3A	0,3027 (3)	0,2261 (7)	0,8234 (17)	0,63 (10)
O1B	0,5636 (3)	0,3365 (8)	0,8085 (17)	0,58 (19)
O2B	0,4326 (4)	0,4858 (8)	0,6908 (18)	0,82 (11)
O3B	0,4466 (4)	0,1908 (7)	0,6128 (17)	0,60 (11)

* B_j соответствует последнему циклу полноматричного уточнения позиционных и изотропных параметров.

Таблица 2

Межатомные расстояния в Al-гиперстене* и в энстатите (Å)

А-тетраэдр	Al-гиперстен	Энстатит	В-тетраэдр	Al-гиперстен	Энстатит
SiA — O2A	1,601	1,598	SiB — O2B	1,616	1,596
SiA — O1A	1,617	1,614	SiB — O1B	1,653	1,619
SiA — O3A	1,638	1,635	SiB — O3B'	1,682	1,687
SiA — O3A'	1,667	1,673	SiB — O3B	1,696	1,687
Среднее	1,631	1,630	Среднее	1,662	1,641
M ₁ -октаэдр	Al-гиперстен	Энстатит	M ₂ -октаэдр	Al-гиперстен	Энстатит
M ₁ — O2A'	1,999		M ₂ — O2B	1,994	1,984
M ₂ — O2B	2,003	2,051	M ₂ — O2A	2,067	2,035
M ₁ — O1A'	2,016	2,028	M ₂ — O1B	2,075	2,081
M ₁ — O1B	2,039	2,054	M ₂ — O1A	2,156	2,102
M ₁ — O1A	2,135	2,136	M ₂ — O3B	2,310	2,453
M ₁ — O1B	2,238	2,150	M ₂ — O3A	2,311	2,292
Среднее	2,055	2,070	Среднее	2,152	2,158

* Ошибка в определении расстояний Si — O, M₁ — O и M₂ — O в среднем составляет $\pm 0,007$ Å.

На всех этапах уточнения параметров вес каждого рефлекса был равен единице. Исходные координаты атомов были взяты из работы (4). Для каждого из атомов в положении M₁ и M₂ была принята одинаковая рассеивающая способность, соответствующая статистическому распределению Mg и Fe. Три цикла уточнения позиционных и изотропных тепловых параметров всех атомов снизили фактор недоверности $R = [\sum (F_o - KF_s)] / [\sum kF_s]$ от 0,25 до 0,082. Далее по массиву $F_o(hkl)$ со значениями $\sin \theta / \lambda$ от 0 до 0,30 проводились циклы уточнения кратности атомов в позициях M₁ и M₂. Использование для определения кратности атомов массива $F_o(hkl)$, так «обрезанного» по $\sin \theta / \lambda$, как показано в работе (13), сводит до минимума корреляцию между тепловым фактором атома и его кратностью (рассеивающей способностью). Несколько циклов полноматричного

уточнения параметров по всем структурным амплитудам при новых кратностях снизили R до 0,072. Следующие циклы раздельного уточнения кратностей в M_1 - и M_2 -позициях и параметров структуры не приводили к снижению R . Одновременное уточнение параметров всех атомов в анизотропном приближении снизило R до 0,068. Заключительные координаты и изотропные тепловые факторы атомов приведены в табл. 1, где в скобках указаны стандартные отклонения в масштабе последней значащей цифры. Окончательная кратность заполнения «статистическим атомом» составила: позиция M_1 $7,02 \pm 0,19$, позиция M_2 $8,99 \pm 0,21$. Выделяя из «статистического атома» долю атомов железа, получаем, что содержание Fe равно: в позиции M_1 0,02, а в позиции M_2 0,29.

Рассеивающая способность Al мало отличается от таковой близких по атомному номеру Mg и Si. Поэтому концентрацию атомов Al в октаэдрических и тетраэдрических позициях мы оценивали не из уточнения кратностей, а из влияния содержания Al на межкатомные расстояния катион — анион в этих позициях. Вследствие малой железистости исследуемого Al-гиперстена (16%) можно не учитывать ее влияние на длину связи Si—O. Увеличение средней длины связи Si—O в позиции SiB Al-гиперстена на 0,02 Å (табл. 2) относительно энстатита ⁽³⁾ отвечает, согласно данным ⁽¹⁴⁾, концентрации в этой позиции 13% атомов Al.

Учитывая кристаллохимическую формулу и совпадение длин связей в позиции SiA-гиперстена и энстатита, можно считать, что основная часть тетраэдрического Al в нашем Al-гиперстене входит в позицию SiB.

Среднее расстояние Mg^{2+} , Fe^{2+} —O в позиции M_2 с учетом содержания 25% Fe^{2+} (вычтено 4% Fe^{2+}) должно быть около 2,170 Å ^(3, 5) против 2,152 Å в действительности. Если принять в пироксенах аддитивное изменение расстояний от 2,070 Å для Mg—O в энстатите до 1,928 Å для Al—O в жадеите ⁽¹⁵⁾, то расстояниям в Al-гиперстене (табл. 2) будет отвечать содержание Al в количестве 10 и 13% в позициях M_1 и M_2 соответственно. Окончательное заполнение октаэдрических позиций таково: M_1 0,88 Mg^{2+} , 0,10 Al, 0,02 Fe^{2+} ; M_2 0,58 Mg^{2+} , 0,25 Fe^{2+} , 0,13 Al, 0,04 Fe^{3+} .

Следует отметить, что при оценке содержаний Si и Al в позициях M_1 и M_2 мы не накладывали ограничений известного валового состава исследуемого Al-гиперстена, и некоторые расхождения в содержании этих катионов, полученные по данным химического анализа и рентгеноструктурных исследований, очевидно, отражают ошибки обоих этих методов. Кроме того, при указанном подходе существует неопределенность в оценке содержания Al в позиции M_2 . Во-первых, нет уверенных данных для оценки среднего расстояния M_2 —O при содержании 25% Fe^{2+} в позиции M_2 ; во-вторых, величина M_2 —O в Al-гиперстене уменьшается по сравнению с таковой в энстатите в основном за счет сильного сдвига кислорода O3B в сторону M_2 .

Уже отмечалось ⁽⁸⁾, что тетраэдр из кислорода вокруг SiA имеет общее ребро с октаэдром из кислорода вокруг M_2 , и это является (по аналогии с жедритом) мешающим фактором для вхождения Al в позицию SiA. К этому следует добавить, что больший размер тетраэдрической пустоты (см. табл. 2) и меньшее расстояние между катионами в цепочке из SiB-тетраэдров (3,009 Å против 3,056 Å) по сравнению с таковыми в цепочке из SiA-тетраэдров способствует вхождению в первую цепочку большего по размеру и меньшего по заряду Al на место Si. Уменьшение среднего заряда катиона в цепочке из SiB-тетраэдров вызывает существенный сдвиг (на 0,15 Å) мостикового кислорода O3B в сторону катиона M_2 .

Работы последних лет позволяют оценить влияние давления ⁽⁶⁾ температуры разогрева и скорости охлаждения ⁽⁵⁾ кристаллов пироксенов ряда энстатит — ферросилит на их кристаллическую структуру и фактор упорядоченности Fe^{2+} и Mg. Можно надеяться, что дальнейшее исследование кристаллической структуры Al-ортопироксенов даст новый источник информации о термодинамических параметрах их образования.

Авторы благодарят А. М. Зедгенизова за предоставление образца для исследований.

Институт геологии
Якутского филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР
Якутск

Поступило
4 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Ghobe, Zs. Kristallogr., v. 122, 81 (1965). ² C. W. Burnham, Carnegie Inst. Wash., Year Book, v. 65, 285 (1966). ³ N. Morimoto, K. Koto, Zs. Kristallogr., B. 129, 65 (1969). ⁴ J. V. Smith, Mineral. Soc. Am. Spec. Pap., v. 2, 3 (1969). ⁵ J. R. Smith, Am. Mineral., v. 58, 636 (1973). ⁶ C. W. Burnham, Y. Ohachi et al., Am. Mineral., v. 56, 850 (1971). ⁷ R. W. Dundon, S. S. Hafner, Science, v. 174, 581 (1971). ⁸ H. Takeda, J. Geophys. Res., v. 77, 5798 (1972). ⁹ И. Л. Добрецов, Ю. Н. Кочкин и др., Пороодо-образующие пироксены, М., «Наука», 1971, стр. 454. ¹⁰ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 13, 75 (1973). ¹¹ А. В. Товбус, Б. М. Щедрин, Кристаллография, т. 15, 1127 (1970). ¹² D. T. Gromer, J. T. Waber, Acta crystallogr., v. 18, 104 (1965). ¹³ А. Л. Косой, В. А. Франк-Каменецкий, Кристаллография, т. 18, 4, 737 (1973). ¹⁴ P. H. Ribbe, G. V. Gibbs, Am. Mineral., v. 54, 85 (1969). ¹⁵ C. T. Prewitt, C. W. Burnham, Am. Mineral., v. 51, 956 (1966). ¹⁶ А. Л. Косой, Л. А. Малкова, В. А. Франк-Каменецкий, Кристаллография, т. 19, 2, 282 (1974).