

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА**

**Геологический факультет
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии**

Мирошкина Анастасия Евгеньевна

Курсовая работа

**«Расшифровка и уточнение кристаллической структуры эгирина
из Сашена-Хилл, Индия»**

«Determination and refinement of the crystal structure of aegerine from Sushina Hill, India»

Заведующий кафедрой:

академик, д.х.н.

В.С. Урусов

Научные руководители:

гл. н. с., д.г.-м.н.

Р.К. Расцветаева

н. с., к.г.-м.н.

С.М. Аксенов

Рецензент:

ст. н. с., к.г.-м.н.

Н.А. Ямнова

Москва 2013

Оглавление

Введение	3
Общие сведения о пироксенах	4
Кристаллическая структура пироксена	5
Моноклинные пироксены	7
Экспериментальная часть	8
Обсуждение результатов	11
Выводы	11
Список литературы	12

Введение

Курсовая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию минерала эгирина $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, из массива Сашена-Хилл, Индия, предоставленного для исследования проф. Р. Митчеллом.

Основной задачей работы был поиск модели и ее уточнение с использованием комплекса кристаллографических программ AREN.

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН под руководством главного научного сотрудника, доктора геолого-минералогических наук Р.К. Расцветаевой и научного сотрудника, кандидата геолого-минералогических наук С.М. Аксенова.

Общие сведения о пироксенах

Название пироксенов (pyroxenes) дано Р.Ж. Гаюи зеленым кристаллам, встречающимся в лавах и, очевидно, считавшимся им чужеродным, и происходит от греческих «пир» - огонь и «ксенос» – чуждый [1].

Пироксены являются характерными (а часто и главными) минералами разнообразных горных пород Земли, Луны и метеоритов. По распространению на Земле они следуют за кварцем и полевым шпатом и заметно преобладают среди темноцветных минералов. Пироксены широко представлены в породах верхней мантии, в эффузивных, интрузивных и метаморфических комплексах, изредка встречаются в гидротермальных образованиях; известны единичные указания на находки аутигенного пироксена. Пироксены образуются в широком диапазоне температуры - примерно до 1500° и давления – от 1 до 45 кбар. При нагревании большинство моноклинных пироксенов плавится при температуре более 850°. Некоторые из них (пижонит, сподумен и клиноэнстатит-клиноферросилит) имеют полиморфные различия.

Общая формула пироксенов может быть записана в виде $XY[Z_2O_6]$, где X – Mg, Fe²⁺, Ca, Mn²⁺, Na, Li (редко Zn, K), Y – Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Al, Fe³⁺, Ti⁴⁺ (редко Ti³⁺, Zn, V), Z – Si, Al (редко Fe³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺) [2].

Все известные пироксены по химизму принято делить на:

1. относящиеся к системе MgSiO₃-FeSiO₃-CaSiO₃
2. относящиеся к системе NaAl[Si₂O₆]-NaFe[Si₂O₆]-CaMg[Si₂O₆].

Пироксены состава (Mg,Fe)₂[Si₂O₆] известны в виде ромбо- и клинопироксенов. Они встречаются в породах близкого состава и их генетическая связь позволяет объединить их в одну группу. Остальные пироксены, кристаллизующиеся в моноклинной сингонии, по особенностям состава и генезиса объединяются в три группы.

Общепринятой классификации пироксенов нет. Это объясняется тем, что большинство минералов группы, благодаря широко проявленному изоморфизму, связано друг с другом постепенными переходами. Изоморфные замещения в пироксенах осуществляются в различных структурных позициях, причем в одну и ту же позицию могут входить разные элементы, а в разные позиции – одинаковые. Химический состав пироксенов может изменяться в пределах отдельных зерен, которые бывают зональными, секторальными, представляющими структуры распада, состоящие из нескольких пироксенов. В целом он типохимичен и определяется составом минералообразующей среды и физико-химическими параметрами генезиса.

Кристаллическая структура пироксена

Кристаллохимическую формулу пироксенов можно записать в виде $M_2M_1[Si_2O_6]$. Характерной особенностью всех пироксенов являются бесконечные двухзвенные кремнекислородные цепочки $[Si_2O_6]^{4-}$, вытянутые вдоль оси c в плоскости (100) , и параллельные им цепочки $M1$ -октаэдров (рис. 1). Величина периода c во всех пироксенах соответствует величине звена кремнекислородной цепочки $[Si_2O_6]$ и равна $\approx 5,17 - 5,28 \text{ \AA}$. Различие параметров элементарной ячейки в значительной мере определяется природой катионов и их количественным соотношением в формуле пироксенов. Позицию $M1$ занимают преимущественно катионы меньших размеров, координация которых очень близка к правильной октаэдрической. Они образуют зигзагообразные цепочки реберносвязанных октаэдров. Соседние цепочки $M1$ -октаэдров соединяются друг с другом с помощью кремнекислородных лент и $M2$ -катионов, которые имеют восьмерную координацию (рис. 2). Атомы кислорода, координирующие $M1$, принадлежат всегда только одному SiO_4 -тетраэдру кремнекислородной цепочки (немостиковые), а кислороды, координирующие $M2$, частично принадлежат двум смежным SiO_4 -тетраэдрам (мостиковым).

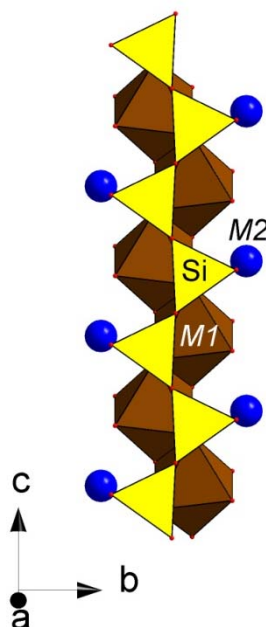


Рис. 1.

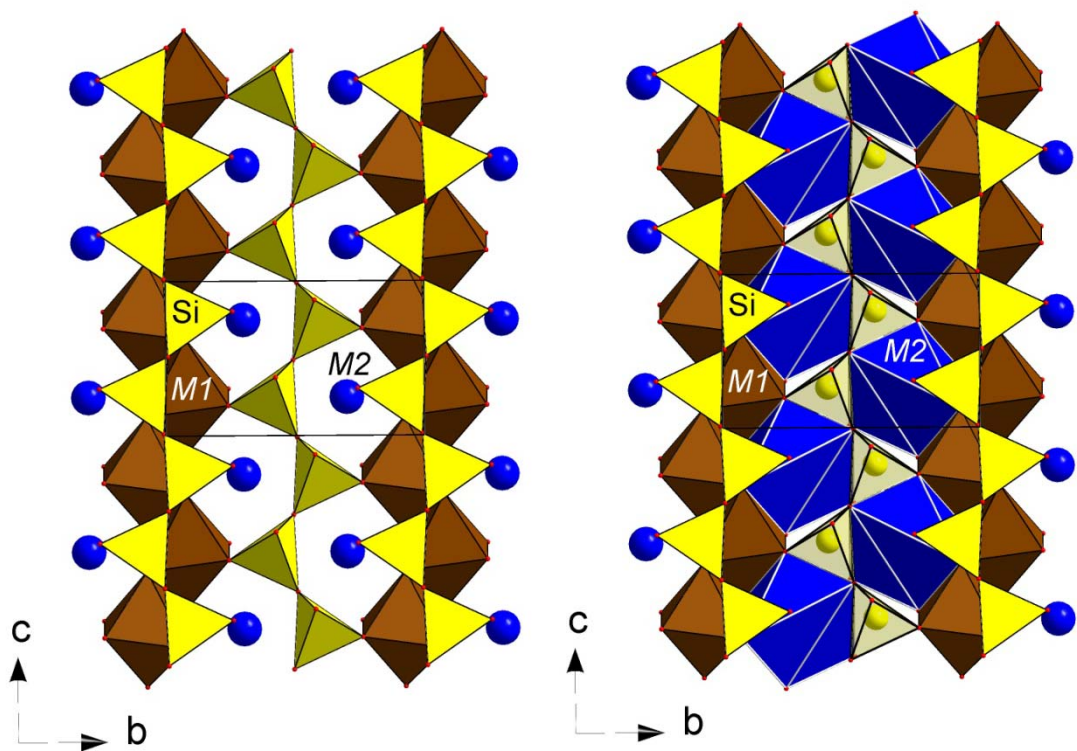


Рис. 2.

Две пироксеновые цепочки соединяются вершинами с *M1*-октаэдрами, образуя трехрядные модули, расположенные в шахматном порядке. Через концевые вершины *Si*-тетраэдров блоки соединяются друг с другом в каркас (рис. 3).

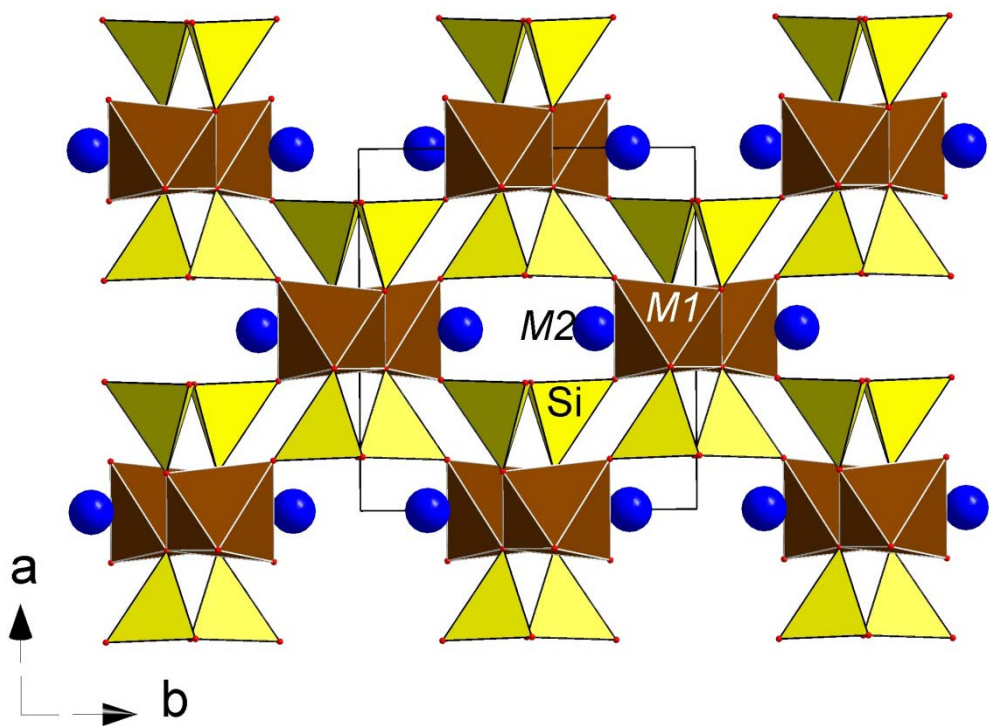


Рис. 3.

Структуру пироксенов можно представить также в виде послойно скомбинированных цепочек мотива $A_2 X_3$ из октаэдров и параллельно тянущихся, не связанных друг с другом цепочек из SiO_4 – тетраэдров $[Si_2O_6]_{\infty}$. В каждом слое, параллельном (100), цепочки $[Si_2O_6]_{\infty}$ чередуются в направлении оси b таким образом, что в одной цепочке все тетраэдры вершинами направлены вверх, а в соседних – вниз. Такой способ чередования противоположно направленных цепочек $[Si_2O_6]$ вдоль оси b в пироксенах охватывает все положения плотнейшей упаковки, что делает ее роль в структуре пироксенов особенно заметной. Кубический закон плотнейшей упаковки определяет почти постоянное для всех моноклинных пироксенов значение угла $\beta=109^\circ$, так как тупой угол между упакованными гранями октаэдра имеет именно это значение. Период b равен толщине цепочки октаэдров $M1$ вместе с прилегающими к ним полиэдрами $M2$ и расстоянию между ними, что составляет величину от 8,7 до 9,08 Å.

Моноклинные пироксены (клинопироксены) объединяют минералы переменного состава. Среди них различаются: магнезиально-железистые, кальциевые, натриево-кальциевые, натриевые и литиевые. Вдоль оси b в моноклинных пироксенах цепочки $[Si_2O_6]$ повернуты своими вершинами попеременно то в одну, то в другую сторону. Каждая кремнекислородная цепочка в такой идеальной модели имеет угол $O-O_m-O$, равный 120° (O_m – мостиковый кислород, общий для двух тетраэдров). Ромбические пироксены (ортопироксены) отличаются от моноклинных конфигурацией цепочек $[Si_2O_6]$ и их взаимным расположением.

Моноклинные пироксены

Моноклинные пироксены обычно наблюдаются в виде зерен неправильной формы и их агрегатов. Встречаются сферолиты, радиально-лучистые и параллельно-шестоватые сростки. Известны кокардовые и венчиковые образования, нарастающие на выделениях пироксенов и других темноцветных минералов. Хорошо ограненные кристаллы и их друзы редки. Моноклинные пироксены часто содержат мелкие включения сопутствующих минералов. Наблюдались также включения стекла в пироксенах из эффузивных пород Земли, метеоритов и Луны [2].

Для моноклинных пироксенов характерно большое разнообразие кристаллографических форм, из них обычны около 40. Облик кристаллам придают 2-5 характерных форм. Кристаллы с хорошо развитыми гранями редки. Кристаллы обычно

призматические (от короткопризматических до игольчатых), редко уплощенные по (100) или по (010).

Экспериментальная часть

В рамках курсовой работы изучена кристаллическая структура эгирина из нефелин-сиенитовых гнейсов массива Сайшена-Хилл (Индия), где он находится в ассоциации с калиевым фельдшпатоидом, альбитом, эвдиалитом и нефелином (рис. 4) [3].



Рис. 4.

Монокристалльный дифракционный эксперимент проведен в полной сфере обратного пространства ($\sin\theta/\lambda=1.354$) с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором (рис. 5).

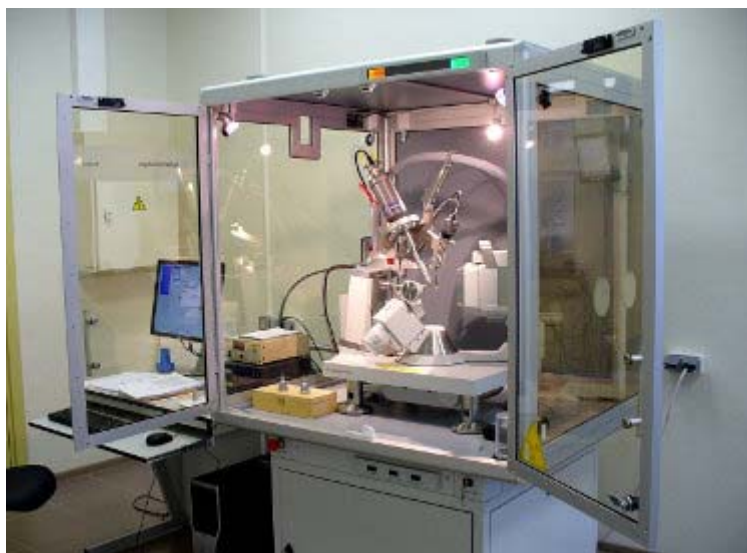


Рис. 5.

Параметры моноклинной ячейки эгирина: $a = 9.635(1)$, $b = 8.781(1)$, $c = 5.283(1)$ Å, $\beta = 107.214(1)^\circ$, $Z = 4$, пр.гр. $C2/c$. Пространственную группу $C2/c$ нарушают лишь несколько слабых отражений типа $0k0$, $k=2n+1$, которые не были приняты во внимание. После усреднения эквивалентных отражений в массиве экспериментальных данных содержалось $595F > 3\sigma F$. Все расчеты были выполнены с использованием комплекса программ AREN [4]. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Сингония, пр.гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 4
a , Å	9.635(1)
b , Å	8.781(1)
c , Å	5.283(1)
β , град	107.214(1)
V , Å ³	426.926(11)
Излучение	MoK α
θ_{\max} , град	73.82
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction, CCD-детектор
R -фактор усреднения эквивалентных отражений	1.4%
Общее число отражений	17537
Пределы h, k, l	$-26 < h < 25$,

	-23 < k < 23, -13 < l < 13
Тип сканирования	ω -сканирование
Метод уточнения	МНК по F
Число уточняемых параметров	53
Фактор недостоверности	4.97
Программы	AREN [4], DIFABS [6]

Катионный фрагмент структуры получен прямыми методами с заданием числа нормированных структурных амплитуд $E(400)$ и числа тройных фазовых соотношений (2000). В результате было сгенерировано $177E_{hkl}$ и составлено 6000 тройных произведений. К лучшему по R -фактору E -синтезу (вариант с $R=16\%$) была применена автоматическая процедура последовательных приближений с постепенным увеличением числа выбираемых пиков от 5 до 10. Процедура состояла в поэтапном построении синтезов Фурье, локализации наибольших по величине пиков на каждом этапе, расстановке атомов, исходя из состава искомой структуры, кратностей позиций и значений электронной плотности в этих позициях [5]. Через несколько итераций R -фактор снизился с 37% до 14.39%, и была получена полная модель структуры из 6 позиций.

Уточнение координат полученной модели привело к $R=11.05\%$, дальнейшее уточнение изотропных тепловых параметров снизило R -фактор до 8.05%, а в анизотропном приближении – 6.68%. С учетом поправки на поглощение по программе DIFABS [6] итоговый R -фактор составил 4.97% в анизотропном приближении. Окончательные координаты атомов приведены в табл. 2, а характеристики координационных полиэдров – в табл. 3.

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные тепловые параметры ($B_{\text{экв}}$) и кратность позиции (Q)

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	Q
Na	0.5	0.1002(1)	0.25	0.96(2)	4
Fe	0.2899(1)	0.4100(1)	0.2333(1)	0.54(3)	8
Si	0	0.1992(1)	0.25	0.82(4)	4
O1	0.3520(2)	0.4910(2)	0.0090(4)	0.80(5)	8
O2	0.3587(2)	0.2439(2)	0.3016(4)	0.84(5)	8
O3	0.1136(2)	0.4212(2)	0.1363(4)	0.77(5)	8

Таблица 3. Характеристика полиэдров

Na-O3	2.397(2)	Fe-O2	1.934(2)
O3	2.397(2)	O2	1.934(2)
O2	2.409(2)	O3	2.018(2)
O2	2.409(2)	O3	2.018(2)
O1	2.433(2)	O3	2.102(2)
O1	2.433(2)	O3	2.102(2)
O1	2.801(2)	среднее	2.018
O1	2.801(2)		
среднее	2.510		
Si-O2	1.597(2)		
O3	1.625(2)		
O1	1.639(2)		
O1	1.649(2)		
среднее	1.628		

Обсуждение результатов

Изученный в работе эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ по составу и строению аналогичен другим представителям группы. В структуре минерала в SiO_4 – тетраэдре расстояние от атома кремния до атома мостикового кислорода O1 удлинено (1.639 и 1.649 Å), а до атомов O2 и O3, связанных с металлическими катионами, укорочено (1.597 и 1.625 Å) по сравнению со средним значением $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.628$ Å, т.е. Si-тетраэдр искажен. FeO_6 -октаэдр также сильно искажен, а расстояния Fe-O меняются от 1.934 до 2.102 Å. Разброс значений межатомных расстояний наблюдаются и в Na-восьмивершинниках, расположенных в каналах структуры (табл. 3).

Выводы

Освоен комплекс кристаллографических программ AREN, и с его помощью расшифрована и уточнена кристаллическая структура эгирина из нефелиновых сиенитов щелочного массива Сашена-Хилл, Индия.

Список литературы

1. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра. 1983. 647 с.
2. Чухров В.Ф. ред. Минералы. 1981. Т. 3, Вып. 2. М.: Наука. 614с.
3. Mitchell R.H., Chakrabarty A. // Lithos. 2012. V. 152. P. 218-226.
4. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 3. С. 592-597.
5. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228-231.
6. Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 192-197.