



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. Ломоносова
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа

Грачевой Александры Владимировны

**Расшифровка и уточнение кристаллической структуры
высокотитанового везувиана при комнатной температуре и 120 К.**

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:

доц., д.х.н.

Е.Л. Белоконева

Москва
2015 г.

Оглавление

Введение	3
Общие сведения о группе везувиана	4
Структурный тип везувиана	5
Экспериментальная часть	6
Обсуждение результатов	9
Выводы	12
Список литературы	13

Введение

Курсовая работа посвящена монокристалльному рентгеноструктурному исследованию высокотемпературного везувиана из глубинных метасоматических пород альпийского типа, найденного в горах Пакистана и любезно предоставленного нам для исследований д.ф.-м.н. Н.В. Чукановым (ИПХФ РАН)

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

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института 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 группе везувиане.

Своё название минерал получил в 1795 году по месту первоначальной находки, вблизи вулкана Везувия. Автором названия считается геолог А. Вернер. Также у него есть второе название «идокраз», которое происходит от греческих слов «форма» и «смешанный», так как форма его кристаллов напоминает форму других минералов.

Везувиан – гидротермальный минерал, типичный для скарнов, где он находится в ассоциации с гранатами (гроссуляром или андрадитом), диопсидом, эпидотом, кальцитом, скаполитом и др. Также он встречается в массивах щелочных пород, подвергшихся кальциевому метасоматозу. (Булах, 2008). Минералы группы везувианы образуются при температуре 400 – 800°C в скарновом процессе, а при температуре меньше 300°C на последних стадиях гидротермальных процессов вкуче с метасоматической активностью.

Согласно А.А. Годовикову (Годовиков, 1974) химическая формула везувиана следующая ($Z = 2$): $^{(8)}\text{Ca}_{19}^{(6)}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_8^{(6)}\text{Al}_4^{(5)}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{OH},\text{F})_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4$. Среди минералов группы везувиана выделяют: титанвезувиан (до 4.7 массовых % TiO_2), хромвезувиан (до 2.3 мас. % Cr_2O_3), бериллистый везувиан (до 4 мас. % BeO), редкоземельный везувиан (до 4.3-16.7 мас. % *REE*) и марганцевезувиан (до 4.5 мас. % MnO). В составе везувианов виде изоморфных примесей отмечаются В, Na и К.

Кристаллы везувиана тетрагональной сингонии, хорошо образованные, со столбчато-призматическим габитусом, квадратного сечения и часто со сложной скульптурой на гранях. Не редко встречаются в виде сплошных мелкозернистых масс, а также радиально-лучистых или параллельно-шестоватых агрегатов (рис.1).

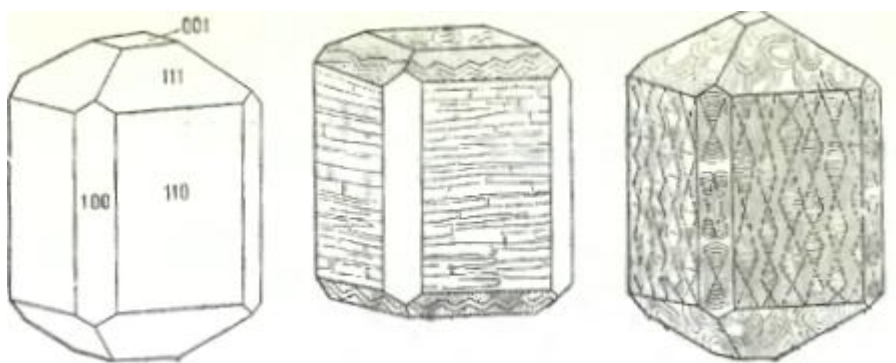


Рис. 1. Характерный внешний вид кристаллов везувиана.

Цвет минерала желто-зеленый, от бутылочно-зеленый до зеленовато-коричневого, от бурого (титанвезувиан) до черного (редкоземельный везувиан), изумрудно-зеленый (хромвезувиан). Встречаются и другие окраски в зависимости от примесей. Иногда окраска зональная или пятнистая. Блеск стеклянный (до смолистого). Спайности

практически нет, излом неровный, раковистый. Твердость: 5-6.5. Удельный вес: 3.35-4.5, хрупкий.

Редкие прозрачные разновидности везувиана используют в ювелирных изделиях. (Годовиков, 1974)

Структурный тип везувиана.

Везувиан - орто-диортосиликат сложного состава с общей формулой ($Z = 2$): $X_{19}Y_{13}Z_{18}T_{0.5}O_{68}W_{10}$, где X - Ca и другие крупные катионы, заполняющие позиции с координационными числами от 8 до 9, Y - катионы, заполняющие октаэдры и пятивершинники: Al, Mg, Fe, Ti и т.д., Z - Si в тетраэдрах, T - B в треугольниках и тетраэдрах, W - одно- или двухвалентные анионы O^{2-} , F, Cl, OH (Groat et al., 1992).

Структура везувиана является производной от структуры граната (рис. 2). Основу структуры везувиана составляют два гранатовых блока (ГБ) - объемные стержни, вырезки из структуры граната гроссулярового состава. При сочленении гранатовых блоков происходит образование диортогрупп и каналов двух типов. В каналах первого типа образуются новые, по сравнению с гранатом, октаэдрические позиции Y_2 .

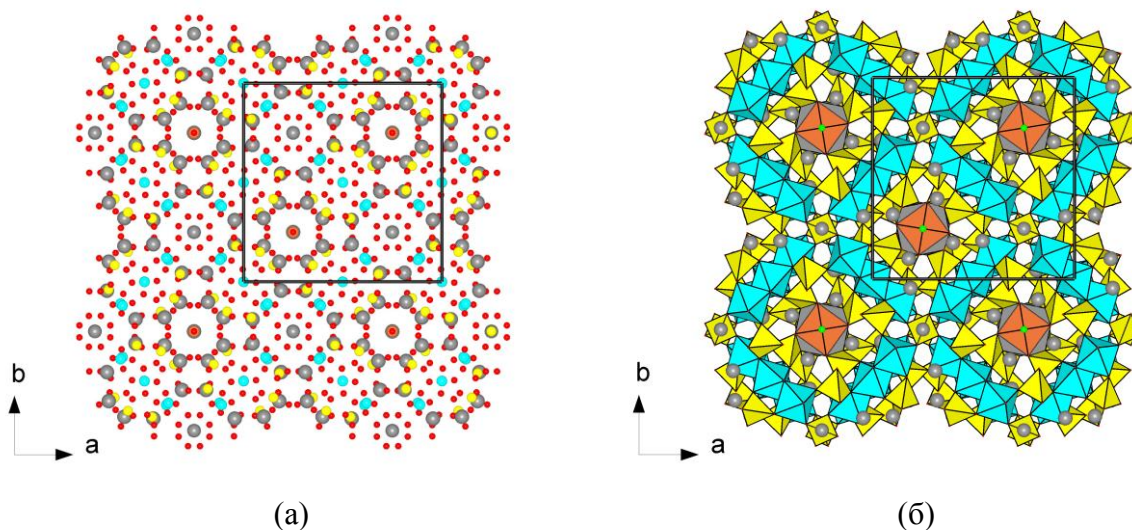


Рис. 2. Общий вид структуры титанового везувиана в изображении шариками (а) и полиэдрами (б).

На оси четвертого порядка в каналах структуры везувиана располагаются ряды частично заполненных полиэдров: пятивершинников Y_1 и квадратных антипризм X_4 . Эти полиэдры заполнены наполовину, так как расстояния между ними малы, что препятствует их полному заполнению. В случае упорядоченной структуры эти позиции будут

полностью заселены в рамках пониженной симметрии в соответствии с пространственными группами $P4/n$ или $P4nc$ (Armburster et al., 2000_a). Степень упорядочения структуры зависит от размеров однородно упорядоченных доменов. Кристалл, состоящий из крупных упорядоченных доменов, описывается одной из двух пространственных групп ($P4/n$ или $P4nc$), а кристалл, содержащий равное количество различно упорядоченных доменов размера близкого к минимальному, характеризуется усредненной пространственной группой $P4/nnc$. Пространственная группа $P4/nnc$ также может быть результатом катион - вакантного разупорядочения как внутри отдельно взятого ряда, так и различного расположения относительно друг друга упорядоченных рядов катионов и вакансий в каналах структуры.

Экспериментальная часть

В рамках курсовой работы была расшифрована и уточнена структура везувиана глубинных метасоматических пород альпийского типа, найденного в горах Пакистана. Основной особенностью химического состава минерала является повышенное содержание титана.

Работа проводилась с использованием двух экспериментов, снятых при комнатной температуре и при 120К. Экспериментальный набор интенсивностей был получен в полной сфере обратного пространства, на дифрактометре SMART APEX II, с двухкоординатным CCD- детектором (рис. 3). Характеристики кристалла и эксперимента приведены в табл. 1.

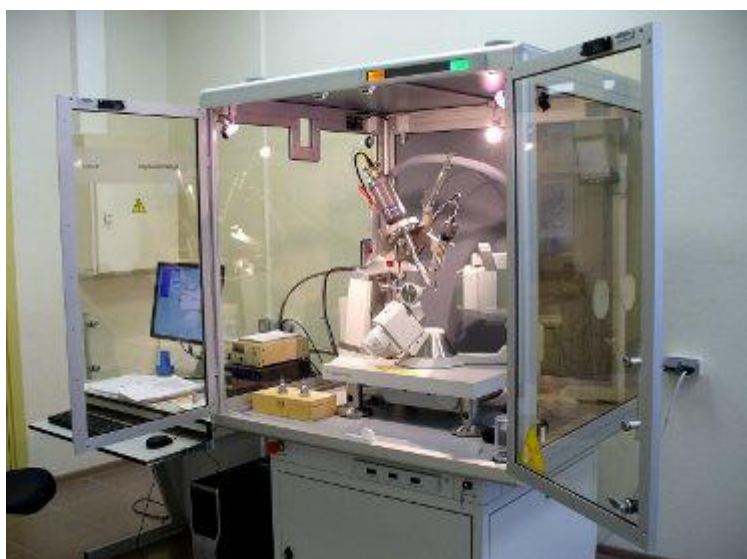


Рис. 3. Дифрактометр SMART APEX II.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, условия монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры Тi-везувиана.

	$T = 120 \text{ K}$	$T = 295 \text{ K}$
Идеализированная формула	$\text{Ca}_{19}[\text{CaTi}(\text{F},\text{O})_2][\text{Al}_4][\text{Al},\text{Fe}]_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{F},\text{OH},\text{O})_{10}$	
$a, c, \text{Å}$	15.5326(2); 11.8040(2)	15.5640(2); 11.8322(2)
$V, \text{Å}^3$	2847.85	2866.15
Симметрия, пр. гр., Z	Тетрагональная, $P4/nnc$, 2	
$M; D_x, \text{г/см}^3; \mu, \text{см}^{-1}$	5942.62; 3.464; 31.91	5942.62; 3.464; 31.91
Размеры кристалла, мм	0.20x0.20x0.23	0.20x0.20x0.23
Дифрактометр	SMART APEX II, CCD-детектор	
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073	
Тип сканирования	ω	
Пределы h, k, l	$0 < h < 36; 0 < k < 38; 0 < l < 29$	$0 < h < 18; 0 < k < 25; 0 < l < 19$
$\sin \theta / \lambda$	< 1.25	< 0.834
Число отражений: измеренных / независимых с $ F > 4\sigma(F)$; $R_{\text{уср}}, \%$	525414 / 1649; 3.9	63998 / 2617 3.4
Метод уточнения	МНК по F	
$R, \%$	2.0	3.5
Программы	AREN	

Ход расшифровки будет показан на эксперименте, снятом при комнатной температуре, т.к. он аналогичен эксперименту при $T = 120 \text{ K}$.

Катионный фрагмент структуры получен прямыми методами с заданием числа нормированных структурных амплитуд $E(400)$ и числа тройных фазовых соотношений (2000). В результате было сгенерировано 263 E_{hkl} и составлено 9000 тройных произведений. К лучшему по R -фактору E -синтезу (28%) была применена автоматическая процедура последовательных приближений с постепенным увеличением числа выбираемых пиков от 10 до 22. 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. После 10 итераций была получена полная модель, состоящая из 21 атома.

Уточнение координат полученной модели привело к $R = 23\%$, дальнейшее уточнение изотропных параметров атомных смещений снизило R -фактор до 9.5%. Дальнейшее уточнение структуры происходило с использованием смешанных кривых атомного рассеяния для позиций $X3, Y2, Y3$.

В результате уточнения модели в анизотропном приближении атомных смещений получен $R = 3.3 \%$ с использованием 2617 $|F| > 4\sigma(F)$. Все расчеты выполнены по

комплексу программ AREN (Андрианов, 1987). Окончательные координаты приведены в табл. 2, а характеристика полиэдров и их состав – в табл. 3. Для эксперимента при низкой температуре координаты даны - в табл. 4, а характеристика полиэдров и их состав – в табл. 5.

Таблица 2. Координаты атомов, кратность позиций (Q) и эквивалентные параметры атомных смещений ($B_{\text{ЭКВ}}$) Тi-везувиана (комнатная температура)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
X(1)	0.75	0.25	0.25	4	0.12(3)
X(2)	0.9552(1)	0.1893(1)	0.8794(1)	16	0.42(2)
X(3)	0.3989(1)	0.1797(1)	0.3871(1)	16	0.72(2)
X(4)	0.25	0.25	0.8561(2)	4	0.52(7)
Y(1)	0.25	0.25	0.5453(2)	4	1.08(5)
Y(2)	0	0	0	8	0.65(2)
Y(3)	0.8794(1)	0.1107(1)	0.6282(1)	16	0.42(1)
Z(1)	0.75	0.25	0	4	0.23(4)
Z(2)	0.6807(1)	0.039291	0.6283(1)	16	0.23(4)
Z(3)	0.3495(1)	0.0834(1)	0.6357(1)	16	0.26(2)
O(1)	0.7782(1)	0.0484(1)	0.5754(1)	16	0.30(2)
O(2)	0.8845(1)	0.1595(1)	0.2793(2)	16	0.49(5)
O(3)	0.3811(1)	0.2282(1)	0.9414(1)	16	0.39(5)
O(4)	0.9392(1)	0.1068(1)	0.4700(1)	16	0.45(5)
O(5)	0.5145(1)	0.1703(1)	0.8208(2)	16	0.58(7)
O(6)	0.8278(1)	0.2200(1)	0.5846(1)	16	0.45(5)
O(7)	0.0574(1)	0.1750(1)	0.3226(1)	16	0.43(5)
O(8)	0.0908(1)	0.0603(1)	0.5674(1)	16	0.59(5)
O(9)	0.1451(1)	0.1451(1)	0.75	8	1.07(1)
O(10)	0.25	0.25	0.1337(4)	4	0.36(5)
O(11)	0.9959(1)	0.0628(1)	0.1350(1)	16	0.59(5)

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров для Тi-везувиана (комнатная температура)

Позиция	Состав, Z=2	КЧ	Расстояние катион анион, Å		
			Мин.	Макс.	Сред.
X(1)	2Ca	8	2.348(1)	2.546(2)	2.447
X(2)	8Ca	8	2.328(1)	2.946(1)	2.637
X(3)	7.2Ca+0.8Na	9	2.351(1)	2.988(1)	2.669
X(4)	1Ca	8	2.301(2)	2.627(2)	2.464
Y(1)	1Ti	5	2.074(1)	2.118(6)	2.096
Y(2)	3.4Al+0.6Fe ³⁺	6	1.874(1)	1.945(1)	1.909
Y(3)	4.2Al+1.2Ti+1.5Fe ³⁺ +0.45Fe ²⁺ +0.65Mg	6	1.889(2)	2.091(1)	1.990
Z(1)	2Si	4	1.639(1)	1.639(1)	1.639
Z(2)	8Si	4	1.613(1)	1.670(1)	1.642
Z(3)	8Si	4	1.612(1)	1.661(1)	1.637

Таблица 4. Координаты атомов, кратность позиций (Q) и эквивалентные параметры атомных смещений ($B_{\text{ЭКВ}}$) Тi-везувиана (Т=120 К)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
X(1)	0.75	0.25	0.25	4	0.8(5)
X(2)	0.9551(1)	0.1892(1)	0.8794(1)	16	0.29(3)
X(3)	0.3988(1)	0.1798(1)	0.3869(1)	16	0.57(4)
X(4)	0.25	0.25	0.8564(2)	4(0.5)	0.43(9)
Y(1)	0.25	0.25	0.5459(3)	4(0.5)	1.08(8)
Y(2)	0	0	0	8	0.59(3)
Y(3)	0.8796(1)	0.1107(1)	0.6282(1)	16	0.36(2)
Z(1)	0.75	0.25	0	4	0.27(3)
Z(2)	0.6807(1)	0.0391(1)	0.6283(1)	16	0.22(3)
Z(3)	0.3495(1)	0.0835(1)	0.6355(1)	16	0.29(3)
O(1)	0.7781(1)	0.0484(1)	0.5753(2)	16	0.35(7)
O(2)	0.8847(1)	0.1595(1)	0.2793(2)	16	0.40(1)
O(3)	0.3812(1)	0.2286(1)	0.9414(1)	16	0.65(1)
O(4)	0.9390(1)	0.1067(1)	0.4703(1)	16	0.33(1)
O(5)	0.5143(1)	0.1702(1)	0.8205(2)	16	0.52(1)
O(6)	0.8279(1)	0.2199(1)	0.5845(2)	16	0.40(1)
O(7)	0.0573(1)	0.1750(1)	0.3225(2)	16	0.45(1)
O(8)	0.0911(1)	0.0605(1)	0.5672(1)	16	0.35(1)
O(9)	0.1453(1)	0.1453(1)	0.75	8	0.49(1)
O(10)	0.25	0.25	0.1334(6)	4	0.97(2)
O(11)	0.9957(1)	0.0626(1)	0.1354(2)	16	0.42(1)

Таблица 5. Характеристики координационных полиэдров для Тi-везувиана(Т=120 К)

Позиция	Состав. $Z = 2$	КЧ	Расстояние катион анион, Å		
			Мин.	Макс.	Сред.
X(1)	2Ca	8	2.344(2)	2.544(2)	2.444
X(2)	8Ca	8	2.324(2)	2.937(2)	2.630
X(3)	7.2Ca+0.8Na	9	2.347(2)	2.987(2)	2.667
X(4)	1Ca	8	2.296(2)	2.621(2)	2.458
Y(1)	1Ti	5	2.071(2)	2.116(8)	2.093
Y(2)	3.4Al+0.6Fe ³⁺	6	1.871(2)	1.940(2)	1.905
Y(3)	4.2Al+1.2Ti+1.5Fe ³⁺ +0.45Fe ²⁺ +0.65Mg	6	1.883(2)	2.079(2)	1.981
Z(1)	2Si	4	1.636(2)	1.636(2)	1.636
Z(2)	8Si	4	1.607(2)	1.671(2)	1.639
Z(3)	8Si	4	1.609(2)	1.658(1)	1.633

Обсуждение результатов

Особенностью структуры высокотитанового везувиана, как и других минералов этой группы, является присутствие двух типов тетраэдрических анионов - изолированных $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые объединяют полиэдры структуры в каркасную постройку. Позиции Z(1) и Z(2) занимают атомы кремния в изолированных тетраэдрах, а Z(3)-тетраэдры образуют диортогруппу.

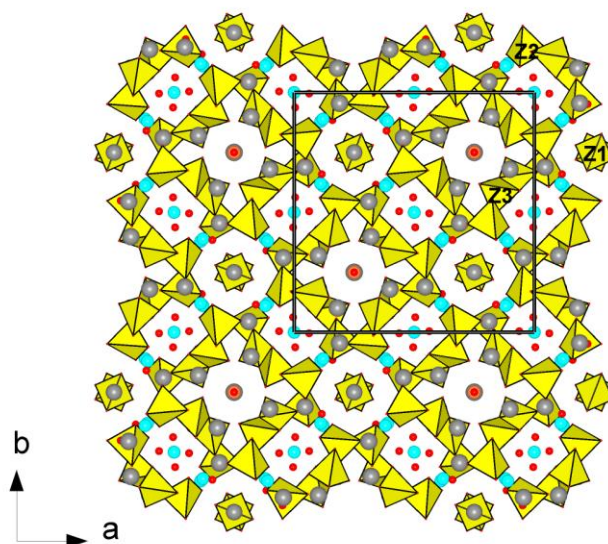


Рис.4 Расположение кремнекислородных тетраэдров в структуре.

Атомы Ca и Na занимают позиции внутри восьмигранников $X(1)$, $X(2)$, $X(4)$ и девятигранника $X(3)$. Атомы металла находятся в октаэдрах $Y(2)$ и $Y(3)$, которые объединяются по ребрам в линейки из трех полиэдров (тримеров). В $Y(2)$ -октаэдре, наименьшем по размеру, находятся преимущественно атомы алюминия, в то время как смешанная позиция в $Y(3)$ -октаэдре занята атомами Fe, Ti и Mg при доминировании алюминия (рис.5).

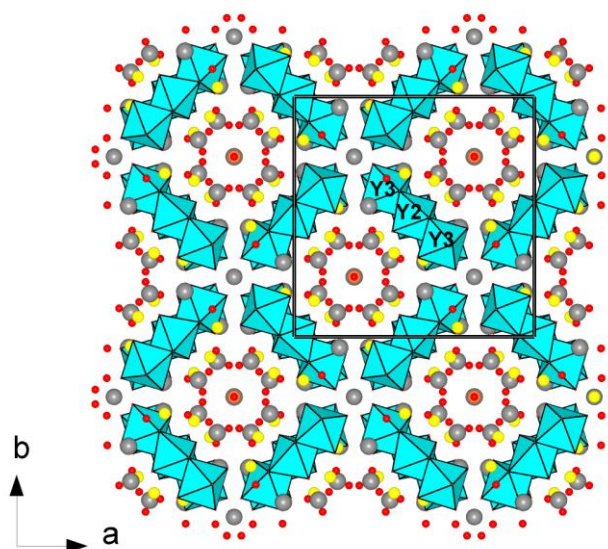


Рис. 5 Распределение тримеров из октаэдров в структуре.

Позиции на оси 4 – $X(4)$ и $Y(1)$, находятся друг от друга на расстоянии $1.165(3) \text{ \AA}$ (комнатная температура) и $1.153(6) \text{ \AA}$ ($T = 120\text{K}$). Позиция $Y(1)$ внутри пятигранника занята атомами Ti, а квадратная антипризма $X(4)$ заселена атомами Ca, которые находятся на сближенном расстоянии 2.51 \AA друг от друга. Поэтому заселенности позиций как Ti,

так и Ca составляют 50% и они реализуются в ячейке статистически. Основание пятивершинника образовано атомами O(3) на расстоянии 2.074 Å до позиции Ti (комнатная температура), и 2.071 Å (температура $T = 120\text{K}$). В вершине полиэдра находится атом O10 на расстоянии 2.116 Å и 2.118 Å соответственно. Позиция внутри пятивершинника в изученных ранее везувианах обычно заселена Fe, Mn, Cu, Mg (*Okhawa et al.*, 1992), в манганвезувиане эта позиция занята Mn^{3+} (*Armbruster et al.*, 2002). В данной структуре она заселена атомами титана (рис.6).

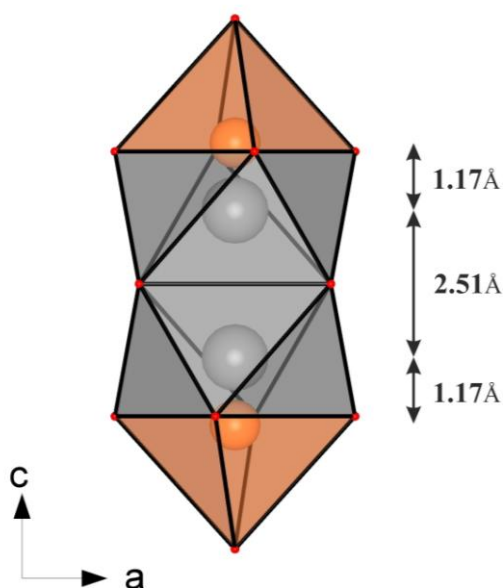


Рис.6 Фрагмент структуры на оси четвертого порядка: два титановых пятивершинника и две кальциевые антипризмы.

Подобная полуоктаэдрическая координация титана распространена в ряде минералов, например в минералах группы лампрофиллита (Расцветаева, Аксенов, 2011; Rastsvetaeva et. al., 2015).

Атомы кислорода совместно с атомами фтора занимают позицию O(11). Локальный баланс валентных усилий на этом анионе составляет 1.34 в.е. (для OH-группы) и 1.0 в.е. (в случае F или OH) (*Brown, Altermatt*, 1985).

Основные особенности структуры и химического состава «Ti-везувиана» отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 2$): $(\text{Ca}_{17.2}\text{Na}_{0.8}) [\text{Ca}^{\text{VIII}}\text{Ti}^{\text{V}}] [\text{Al}_{3.4}\text{Fe}^{3+}_{0.6}]^{\text{VI}} [\text{Al}_{4.2}(\text{Fe}^{3+}_{1.5}\text{Fe}^{2+}_{0.45})\text{Ti}_{1.2}\text{Mg}_{0.65}]^{\text{VI}} [\text{SiO}_4]_{10} [\text{Si}_2\text{O}_7]_4 (\text{F}, \text{O})_2 (\text{OH}, \text{O})_8$. Идеализированная формула «Ti-везувиана» может быть записана в следующем виде ($Z = 2$): $\text{Ca}_{19}[\text{CaTi}(\text{F}, \text{O})_2][\text{Al}_4][\text{Al}, \text{Fe}]_8[\text{SiO}_4]_{10} [\text{Si}_2\text{O}_7]_4 (\text{F}, \text{OH}, \text{O})_{10}$.

Выводы

Таким образом расшифрована и уточнена структура везувиана, с повышенным содержанием Ti. Использование двух экспериментов при комнатной температуре и T=120 K подтвердило правильность найденного распределения катионов по позициям структуры. Установлено, что ключевая позиция в пятивершиннике исследованного везувиана занята атомами Ti, что делает этот минерал потенциально новым.

Освоен комплекс кристаллографических программ AREN, и с его помощью расшифрована и уточнена кристаллическая структура высокотитанистого везувиана.

Список литературы

- Андреанов В.И. AREN-85 – развитие системы кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228-231.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарёв А.А. Общая минералогия. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Академия», 2008, 416 с.
- Годовиков А.А. Минералогия. – М.; «Недра», 1975, 520 с.
- Расцветаяева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными TOT- и HOH-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. // Кристаллография. 2011. Т.56. №6. С. 975-1000.
- Armburster T., Gnos E., Dixon R., et al. Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn³⁺-silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa // Miner. Magazine 2002. V. 66(1). P. 137-150.
- Armburster T., Gnos E. P4/n and P4nc long - range ordering in low - temperature vesuvianites. // Am. Mineral. 2000a. Vol. 85. NN 3 - 4. P. 563 - 569.
- Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. // Acta Cryst. B/ 1985. V. 41. P. 244-247.
- Giuseppetti G., Mazzi F. The Crystal Structure of a Vesuvianite with P4/n Symmetry // Tschermarks Min. Petr. Mitt. 1983 Vol. 31. P. 277-288.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. Excess Y-group cations in the crystal structure of vesuvianite // Can. Mineral. 1994 Vol. 32. P. 497-504.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. The role of fluorine in vesuvianite: a crystal-structure study // Can. Mineral. 1992 Vol. 30. P. 1065-1075.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Lager G.A., et al. X-Ray and neutron crystal-structure refinements of a boron-bearing vesuvianite. // Can. Mineral. 1996 Vol. 34. P. 1059-1070.
- Ohkawa M., Yoshiasa A., Takeno S. Crystal chemistry of vesuvianite: Site preferences of square-pyramidal coordinated sites // Am. Mineral. 1992. V. 77. P.945-953.
- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals. // Eur. J. Mineral. 2015. (in press).
- Rucklidge J.C., Kocman V., Whitlow S.H., Gabe E.J. The crystal structures of three Canadian vesuvianites // Can. Mineral. 1975 Vol. 13. P. 15-21.
- Walker N., Stuart D. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 158.