

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНОГО ВЕЗУВИАНА ИЗ ПАКИСТАНА И НИЗКОСИММЕТРИЧНОГО ИЗ ВАЛЛЕ-Д'АОСТА

С.М. Аксенов^{1,2}, Р.К. Расцветева¹, Е.С. Зарубина¹, Н.В. Чуканов³

¹ Институт кристаллографии РАН, Москва

² Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: aks.crys@gmail.com

FEATURES OF CATION ORDERING IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF HIGH SYMMETRY VESUVIANITE FROM PAKISTAN AND LOW SYMMETRY FROM VALLE-D'AOSTA

S.M. Aksenov^{1,2}, R.K. Rastsvetaeva¹, E.S. Zarubina¹, N.V. Chukanov³

¹ Institute of Crystallography of RAS, Moscow

² Institute of geochemistry and analytical chemistry of RAS, Moscow

³ Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka

E-mail: aks.crys@gmail.com

Методом рентгеноструктурного анализа изучены образцы двух везувианов - из пород Пакистана с повышенным содержанием Ti, Fe и F и Валле-д'Аоста, обогащенного магнием. Параметры тетрагональных ячеек: $a = 15.5326(2)$, $c = 11.8040(2)$ Å, пр. гр. $P4/nnc$ и $a = 15.545(2)$, $c = 11.819(1)$ Å, пр. гр. $P4/n$ соответственно. Структуры решены прямыми методами и уточнены: до $R = 3.12$ % с использованием $11247 I > 2\sigma(I)$ ($T=120$ К), и до $R = 4.18$ % по $2889 |F| > 4\sigma(F)$. Идеализированные формулы ($Z=2$): $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Fe,Ti,Mg})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH,O,F})_{10}$ для «Ti-везувиана» и $\text{Ca}_{19}[\text{Fe,Mg}][\text{Al}_4][\text{Al,Mg}]_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH,O})_{10}$ для «Mg-везувиана». Структура «Ti-везувиана» разупорядочена, в то время как «Mg-везувиана» упорядочена и содержит вместо одной тетрагональной пирамиды с составом $(\text{Fe}_{0.44}^{2+}\text{Fe}_{0.34}^{3+}\text{Mg}_{0.22})$ – две $(\text{Fe}_{0.33}\text{Mg}_{0.17})$ и $(\text{Fe}_{0.42}\text{Mg}_{0.08})$, а вместо двух октаэдров $(\text{Al}_{3.59}\text{Mg}_{0.41})$ и $(\text{Al}_{4.03}\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{1.37}^{3+}\text{Fe}_{0.40}^{2+})$ – четыре (Al_2) , (Al_2) , $(\text{Al}_{2.81}\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.08})$ и $(\text{Al}_{2.58}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.02})$.

Two vesuvianite samples - Ti, Fe and F-rich vesuvianite from Pakistan and Mg-rich vesuvianite from Valle-d'Aosta – have been studied via X-ray structure analysis method. Tetragonal unit-cells' parameters are: $a = 15.5326(2)$ Å, $c = 11.8040(2)$ Å, space group $P4/nnc$ and $a = 15.545(2)$, $c = 11.819(1)$ Å, space group $P4/n$ respectively. The structures were solved by direct methods and refined to final $R = 3.12$ % for $11247 I > 2\sigma(I)$ ($T=120$ K) and to $R = 4.18$ % for $2889 |F| > 4\sigma(F)$. Idealized formulae ($Z=2$) are: $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Fe,Ti,Mg})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH,O,F})_{10}$ for «Ti-vesuvianite» and $\text{Ca}_{19}[\text{Fe,Mg}][\text{Al}_4][\text{Al,Mg}]_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH,O})_{10}$ for «Mg-vesuvianite». The structure of «Ti-vesuvianite» is disordered, while «Mg-vesuvianite» structure is ordered and instead of one tetragonal pyramid $[\text{Fe}_{0.44}^{2+}\text{Fe}_{0.34}^{3+}\text{Mg}_{0.22}]$ it contains two with $[\text{Fe}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}]$ and $[\text{Fe}_{0.42}\text{Mg}_{0.08}]$ compositions. Also instead of two octahedra $[\text{Al}_{3.59}\text{Mg}_{0.41}]$ and $[\text{Al}_{4.03}\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{1.37}^{3+}\text{Fe}_{0.40}^{2+}]$ it contains four: $[\text{Al}_2]$, $[\text{Al}_2]$, $[\text{Al}_{2.81}\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.08}]$ and $[\text{Al}_{2.58}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}]$.

Орто-диорто силикаты группы везувиана характеризуются общей формулой $X_{18}(X'Y)Y_{12}T_{0-5}(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_{1-2}W_9$, где $^{[8-9]}X$ and $^{[8]}X'$ заселены преимущественно Ca; $^{[6]}Y$ занят

октаэдрическими катионами и, главным образом, Al; $^{15}Y' = \text{Mg, Al, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$; $^{3-4}T = \text{V, Al, Fe, } ; W = \text{OH, F, O}$. Эти минералы являются важными компонентами различных метаморфических пород, связанных с известняками или скарнами. Везувианы и их синтетические аналоги представляют практический интерес из-за их специфических химических и физических свойств, в том числе достаточно высокой химической и термической стабильности. Благодаря высокой поверхностной активности эти соединения способны накапливать микроэлементы из жидкостей, в частности, их синтетические аналоги могут служить материалами для иммобилизации опасных отходов, включая токсичные и радиоактивные металлы [1].

В группу везувиана входят, кроме собственно везувиана [2], минералы виллуит [3], фторвезувиан [4], манганвезувиан [5], циприн [6] и магнизовезувиан [7]. Структуры минералов группы везувиана топологически идентичны и содержат два типа тетраэдрических анионов - изолированных $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые объединяют крупные Ca-полиэдры, октаэдры и тетрагональные пирамиды *M*-катионов в каркасную постройку (рис. 1). Атомы металла находятся в октаэдрах *Y2* и *Y3*, которые объединяются по ребрам в линейки из трех полиэдров (тримеры). В *Y2*-октаэдре, наименьшем по размеру, находятся преимущественно атомы алюминия, в то время как смешанная позиция в *Y3*-октаэдре занята атомами металла при доминировании алюминия. Индивидуальность минералов группы определяется составом и распределением *M*-катионов.

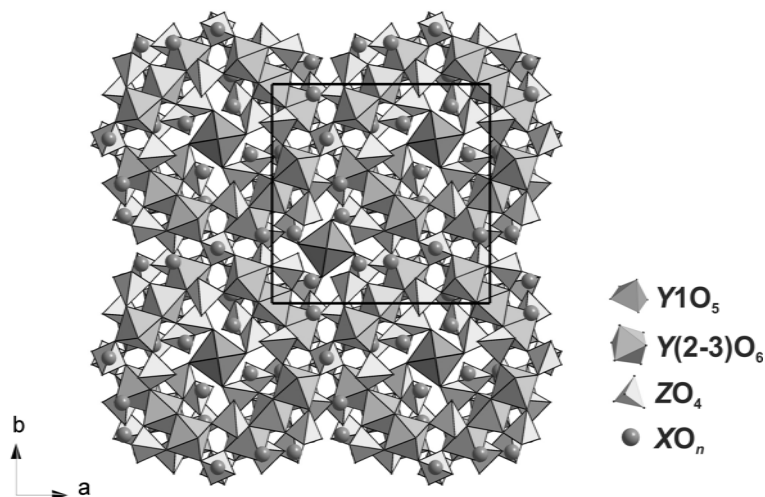


Рис. 1 - Общий вид кристаллической структуры везувиана

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа нами изучены два потенциально новых везувиана. Образец из глубинных метасоматических пород альпийского типа, найденный в горах северного Пакистана, обогащен Ti (5.85 wt% TiO_2), Fe и F, а образец из гидротермальных пород Валле-д'Аоста - Mg.

Химический состав определялся с помощью электронного микрозондового анализа с использованием цифрового сканирующего микроскопа Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Эмпирическая формула «Ti-везувиана» и «Mg-везувиана» ($Z=2$): $(\text{Ca}_{18.11}\text{Na}_{0.885})(\text{Al}_{7.99}\text{Ti}_{2.21}\text{Fe}^{3+}_{1.765}\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}^{2+}_{0.79})\text{Si}_{17.62}\text{O}_{69.92}(\text{OH})_{7.37}\text{F}_{1.33}$ и $\text{Ca}_{19.0}(\text{Al}_{9.3}\text{Mg}_{1.9}\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.1})\text{Si}_{18}(\text{O,OH})_{78}$ соответственно.

Экспериментальный набор интенсивностей получен на дифрактометре SMART APEX2 при $T=120$ K и комнатной температуре соответственно. Параметры тетрагональных ячеек $a = 15.5326(2)$ Å, $c = 11.8040(2)$ Å, пр. гр. $P4/nnc$ и $a = 15.545(2)$, $c = 11.819(1)$ Å, пр. гр. $P4/n$ соответственно. Структуры решены прямыми методами и уточнены: до $R = 3.12$ % с использованием $11247 I > 2\sigma(I)$ ($T=120$ K) для «Ti-везувиана» и до $R = 4.18$ % по $2889 |F| > 4\sigma(F)$ для «Mg-везувиана». При уточнении структур использовались смешанные кривые атомного рассеяния для позиций сложного состава.

Изученные везувианы характеризуются разными пространственными группами. В дифракционном наборе для минерала из Валле-д'Аоста группе $P4/nnc$ не соответствовало 110 отражений (3,6% от общего количества отражений) с интенсивностью $>4-5\sigma(F)$ типа: среди $h k 0$ $h+k \neq 2n$, $h 0 l$ $h+l \neq 2n$, $h h l$ $l \neq 2n$, что связано с упорядоченностью его структуры и, главным образом, распределением сложного катионного состава в позициях *Y1* и *Y3*. Сравнение «Ti-

везувиана» и «Mg-везувиана» показывает, что в структуре второго минерала содержится вместо одной Y1-тетрагональной пирамиды состава $^{[5]}[\text{Fe}_{0.44}^{2+}\text{Fe}_{0.34}^{3+}\text{Mg}_{0.22}]$ – две $^{[5]}[\text{Fe}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}]$ и $^{[5]}[\text{Fe}_{0.42}\text{Mg}_{0.08}]$, а вместо двух Y2- и Y3-октаэдров $^{[6]}[\text{Al}_{3.59}\text{Mg}_{0.41}]$ и $^{[6]}[\text{Al}_{4.03}\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{1.37}^{3+}\text{Fe}_{0.40}^{2+}]$ – четыре $^{[6]}[\text{Al}_2]$, $^{[6]}[\text{Al}_2]$, $^{[6]}[\text{Al}_{2.81}\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.08}]$ и $^{[6]}[\text{Al}_{2.58}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}]$. В структуре «Ti-везувиана» из Пакистана при распределении трех- и двухвалентного железа по Y1- и Y3-позициям учитывались данные мессбауэровской спектроскопии.

Идеализированные формулы имеют вид: $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Fe},\text{Ti},\text{Mg})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{O},\text{F})_{10}$ для «Ti-везувиана» и $\text{Ca}_{19}[\text{Fe},\text{Mg}][\text{Al}_4][\text{Al},\text{Mg}]_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{O})_{10}$ для «Mg-везувиана».

Структурной особенностью везувианов (упорядоченных и неупорядоченных) являются ряды заполненных на 50% полиэдров: двух квадратных пирамид Y1 и двух квадратных антипризм X4. Эти полиэдры, чередуясь, расположены на оси 4 и реализуются статистически, т.к. центральные катионы в них находятся на коротких расстояниях друг от друга. В структуре «Mg-везувиана» из Валле-д'Аоста Y1A - X4A=1.402(5), Y1B - X4B=1.392(4) и X4A - X4B=2.367(5) Å. При анализе разностного синтеза Фурье в структуре «Ti-везувиана» нами обнаружено дополнительное расщепление позиции Y1 на две подпозиции Y1a и Y1b с расстоянием между ними 0,381 Å (рис.2). Позиция Y1a в пятивершиннике занята Fe^{2+} с примесью Mg, а Y1b содержит Fe^{3+} и Fe^{2+} . Разделение двухвалентного и трехвалентного железа между подпозициями Y1 подтверждается мессбауэровской спектроскопией.

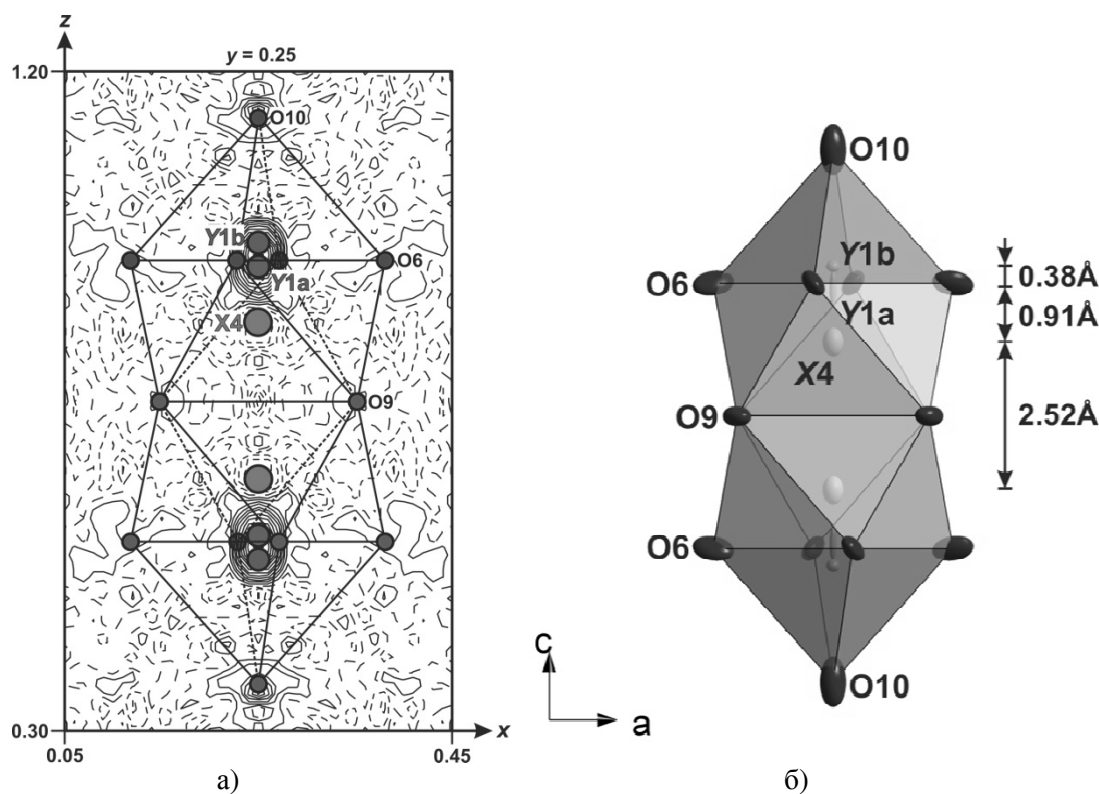


Рис. 2 - Фрагмент структуры «Ti-везувиана» - кластер из двух 5-вершинников и двух Ca-восьмивершинников а) распределение катионов на карте электронной плотности, б) то же в полиэдрическом изображении

Везувиан – гидротермальный минерал, типичный для скарнов, где он находится в ассоциации с гранатами (гроссуляром или андрадитом), диопсидом, эпидотом, кальцитом, скаполитом и др. Минералы группы везувианы образуются при температуре 400 – 800°C в скарновом процессе, а при температуре меньше 300°C – на последних стадиях гидротермальных процессов. Таким образом, высокая или пониженная симметрия минералов группы везувиана связывается с температурными условиями их образования. Более высокосимметричный и разупорядоченный (пр. гр. $P4/nnc$) «Ti-везувиан» является высокотемпературным, в то время как низкосимметричный и упорядоченный (пр. гр. $P4/n$) «Mg-везувиан» – типичный продукт последних стадий гидротермальных процессов [8-10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-17-30019).

Список использованной литературы:

1. *Tang, X.Y., Wang, S.Y., Yang, Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 275. P. 198-205.
2. *Giuseppetti, G., Mazzi, F.* // Tschermarks Min. Petr. Mitt. 1983. V. 31. P. 277-288.
3. *Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit T.S., Grice, J.D.* // Can. Mineral.. 1998. V. 36. P. 1301-1304.
4. *Britvin, S. N., Antonov, A. A., Krivovichev, S. V. et al.* // Can. Mineral. 2013. V. 41. P. 1371-1380.
5. *Armbruster, T., Gnos, E., Dixon, R. et al.* // Mineral. Mag. 2002. V. 66. P. 137-150.
6. *Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y. et al.* // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 1229–1236.
7. *Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y. et al.* // Magnesiovesuvianite, IMA 2015-104. CNMNC Newsletter No. 30, April 2016, Mineral. Mag. 2016. P. 80.
8. *Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J.* Rock-Forming Minerals: Orthosilicates, Volume 1A. Geological Society of London. 1982. 932 pp.
9. *Meinert, L.D., Dipple, G.M., Nocolescu, S.* World Skarn Deposits. In: Economic Geology 100th Anniversary Volume. 2002. 299-336.
10. *Rice, J.M.* // Am. J. Sci. 1983. V. 283-A. P. 121-150.