

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Непримерова София Дмитриевна

**Структурно-кристаллохимические особенности моноклинных пироксенов
верхних слоёв мантии**

Выпускная квалификационная работа бакалавра

«К ЗАЩИТЕ»

Научный руководитель:
к.г.-м.н., доцент Т.Ф. Семенова

_____ 2016 года
«__» _____

Заведующий кафедрой:
д.г.-м.н., проф. С.В. Кривовичев

_____ 2016 год
«__» _____

Санкт Петербург

2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Верхняя мантия	5
1.1. Разделение мантии на основе геофизических данных.....	5
1.2. Минералогический состав верхней мантии.....	5
Глава 2. Геолого-минералогические особенности пироксенов	7
2.1. Пироксены.....	7
2.1.1. Общие свойства.....	7
2.1.2. Структура.....	7
2.1.3. Классификация.....	8
2.1.4. Морфология.....	8
2.1.5. Изоморфизм.....	9
2.2. Специфика моноклинных пироксенов.....	9
2.2.1. Диопсид.....	11
Глава 3. Особенности химического состава	13
3.1. Химический состав.....	13
3.2. ИК спектроскопия.....	18
Глава 4. Уточнение кристаллических структур водонасыщенных диопсидов	21
4.1. Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры.....	21
4.2. Геометрия полиэдров и обсуждение.....	25
4.3. Ориентировка гидроксильной группы.....	29
Глава 5. Терморентгеновское исследование	35
5.1. Метод терморентгенографии.....	35
5.2. Высокотемпературная кристаллохимия.....	38
Заключение	46
Литература	48

Введение

Вода играет важную роль при различных глубинных процессах. Присутствие её в составе мантийных минералов существенно влияет на их химические и физические свойства. Анализы номинально безводных минералов, таких как оливин, гранат, пироксен, из мантийных ксенолитов показывают, что они содержат воду в виде гидроксильных точечных дефектов. Большое количество исследований наличия воды в минералах, в структуру которых изначально она не должна входить, (Bell and Rossman, 1992; Ingrin & Skogby, 2000) демонстрируют, что они могли бы быть главным резервуаром воды в мантии Земли (таблица 1).

Таблица 1. Данные о содержании воды в безводных породообразующих минералах (Гавриленко, 2008)

Минералы	Содержание воды (ppm)	Ссылка
Оливин	1-140	Bell & Rossman, 1992
	0-140	Ingrin & Skogby, 2000
	49-392	Koch-Muller et al., 2006
	50	Mosenfelder et al., 2006
	0-479	Matsyuk & Langer, 2004
	45-262	Bell et al., 2004
Ортопироксен	50-460	Bell & Rossman, 1992
	60-650	Ingrin and Skogby, 2000
	215-263	Bell et al., 2004
Клинопироксен	150-1080	Bell & Rossman, 1992
	250-1840	Smyth et al., 1991
	100-1300	Ingrin & Skogby, 2000
	195-620	Bell et al., 2004
	450-1650	Katayama et al., 2006
Гранат	4-200	Bell & Rossman, 1992
	200	Ingrin & Skogby, 2000
	15-74	Bell et al., 2004
	2-163	Matsyuk et al., 1998
	50-150	Katayama et al., 2006

В данной работе обобщены литературные данные и проведено исследование моноклинных пироксенов, а именно – диопсидов, из перидотитов и пироксенитов верхней мантии.

Основной целью данной работы являлось установление особенностей состава и структуры моноклинных пироксенов из пород верхней мантии.

В задачи исследования входило:

- определение химического состава;
- уточнение структур диопсидов из различных пород верхней мантии и рассмотрение их структурно-кристаллохимических особенностей;
- определение форм вхождения воды в стехиометрически безводные минералы мантии (на примере моноклинных пироксенов);
- изучение фазовых превращений и термических деформаций структуры диопсида.

Работа была проведена на кафедре кристаллографии с использованием оборудования Ресурсного центра: «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Работа состоит из пяти глав, введения, заключения, списка использованной литературы, фактический материал иллюстрирован 12 таблицами и 18 рисунками.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института геологии и геохронологии докембрия РАН Л.П. Никитиной и М.С. Бабушкиной за предоставление образцов и данных по ИК спектроскопии; сотрудникам ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» А.А. Золотареву и М. Г. Кржижановской за съемку образцов на рентгеновских дифрактометрах и помощь в расшифровке структуры. Особую благодарность выражаю научному руководителю Т. Ф. Семеновой за помощь на всех этапах работы.

Глава 1. Верхняя мантия

1.1. Разделение мантии на основе геофизических данных

Мантия – наибольшая по объему и весу твёрдая оболочка Земли, простирающаяся от подошвы коры на минимальной глубине 6-7 км под осевыми зонами срединно-океанских хребтов до границы Гутенберга на глубине 2891 км. Вертикальная расслоенность мантии определяется изменением минералогии и структуры силикатов, входящих в её состав (Аглонов, 2001).

По сейсмическим данным различают верхнюю и нижнюю мантии. Их разделяет так называемый слой Голицына (660-670 км). Верхней границей мантии служит граница Мохоровичича (50-80 км для океанов, 200-300 км для континентов), она отделяет кору от мантии. Ниже начинается «зона пониженных скоростей» - верхняя астеносфера. Её подошвой является граница, проходящая на глубине 400 км - раздел Леман. Она контролируется той глубиной, ниже которой в мантии не может присутствовать свободная вода (Аглонов, 2001).

1.2. Минералогический состав верхней мантии

В составе мантии преобладает небольшое количество элементов: Si, Mg, Fe, Al, Ca и O. В соответствии с химическим и минералогическим составом выделяют: пиролитовую, пиклогитовую и эклогитовую петрологические модели пород верхней мантии. Наиболее традиционна пиролитовая модель мантии. Она была предложена А.Э. Рингвудом в 1962 г. Он предположил, что первичное мантийное вещество было представлено пиролитом - условной пироксеново-оливиновой породой, состоящей из трёх частей перидотита и одной части гавайских базальтов (Гаврилов, 2005). Перидотиты - это породы, состоящие из обогащенного магнием оливина и клино- и ортопироксенов. Образцы мантийных перидотитов могут быть отобраны только из ксенолитов (инородных включений породы), из щелочных базальтов и кимберлитовых пород.

Вода в мантии может присутствовать в нескольких различных состояниях (Гавриленко, 2008):

1. Вода в свободном жидком состоянии находится в зонах субдукции, и жидкие включения способны транспортировать воду на глубину в мантию (Reasock, 1990; Schmidt & Poli, 1998). Водные фазы могут являться очень важным переносчиком воды, но только обычно вне холодных или водонасыщенных областях мантии (Rüpke et al., 2004).

2. Наибольшая часть воды, вероятно, встречается в виде гидроксильных точечных дефектов в номинально безводных фазах (Bell & Rossman, 1992; Smyth et al. 1991).

Вся информация о присутствии воды в мантии получена как из полевых наблюдений (или прямых методов), так и из экспериментальных данных.

Глава 2. Геолого-минералогические особенности пироксенов

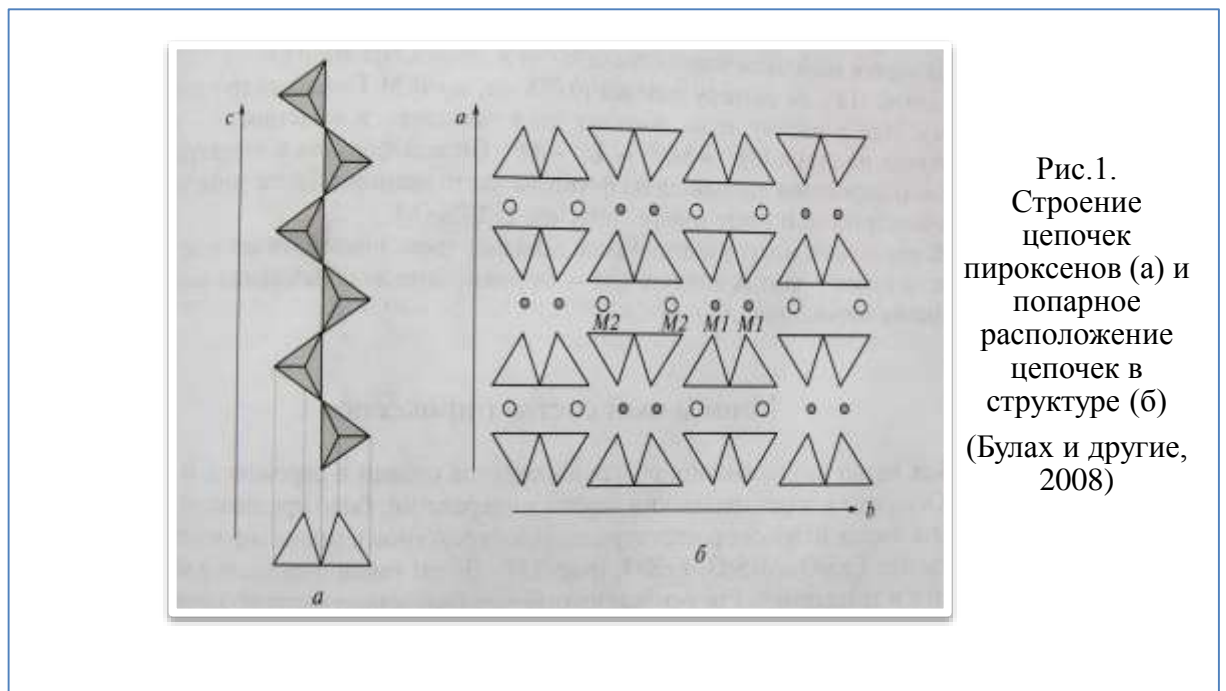
2.1. Пироксены

2.1.1. Общие свойства

Пироксены относятся к цепочечным силикатам и являются породообразующим минералом. Название им дал учёный - Гаюи, который решил, что зеленоватые кристаллы в лавах – это посторонние включения, и назвал и от греческих слов «pyros» – «огонь» и «xenos» – «ложный» (<http://wiki.web.ru>), такое название и закрепилось за этим минералом. Все пироксены разделяют на две больших группы – моноклинные или клинопироксены и ромбические или ортопироксены.

2.1.2. Структура

В структуре пироксенов имеются бесконечные цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Булах и другие, 2008). Кремнекислородные тетраэдры ориентированы параллельно друг другу вдоль вытянутости кристаллов и группируются попарно (рис. 1). Они объединяются в цепочки, соединяясь за счет кислорода. Бесконечные группировки тетраэдров в пироксенах повторяются через два.



Общая формула пироксенов $\text{XY}[\text{Z}_2\text{O}_6]$, структурная формула $\text{M}_2\text{M}_1[\text{T}_2\text{O}_6]$ (Справочник «Минералы», 1981). Позиция X представлена следующими катионами: Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , а позиция Y - Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Z – Si^{4+} , Al^{3+} (очень редко - Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+}). В одну и ту же позицию могут входить разные элементы, а в разные позиции – одинаковые. Разнообразие изоморфных замещений определяет

физические свойства минералов. Катионы $M_1(Y)$ имеют октаэдрическую координацию. На позиции $M_2(X)$ они могут иметь также октаэдрическую, если на эту позицию встает катион с небольшим ионным радиусом, такие как Mg или Fe^{2+} . В этом случае ленты M_1 и M_2 -октаэдров оказываются не связанными между собой. Если же на M_2 входит Ca, Na или Mg, то есть крупные катионы, их координационное число вырастает до 7 (пижонит) или 8 (все моноклинные пироксены с пространственной группой $C2/c$). В этом случае цепочки могут быть немного сдвинутыми, изгибаться под разным углом. Наибольшие искажения испытывают расстояния $M1 - O$. Именно этот фактор определяет сингонию пироксенов.

2.1.3. Классификация

Общепринятой классификации пироксенов нет. Существует разделение по преобладающему катиону в позиции M_2 . Выделяют магнезиально-железистые, кальциевые, натриевые и литиевые пироксены (Булах и др., 2008).

1. *Магнезиально-железистые* представлены как ромбическими пироксенами – энстатит ($Mg_2[Si_2O_6]$) и ферросилит ($Fe_2[Si_2O_6]$), так и моноклинными – клиноэнстатит и клиноферрасилит.

2. *Натриевые* представлены эгирином ($NaFe^{3+}[Si_2O_6]$), жадеитом ($NaAl[Si_2O_6]$). Также к ним относится космохлор ($NaCr[Si_2O_6]$) – это метеоритное вещество.

3. *Кальциевые* распространены широко. Представлены изоморфным рядом диопсид ($CaMg[Si_2O_6]$) – геденбергит ($CaFe^{2+}[Si_2O_6]$). Более редко встречается $CaMn[Si_2O_6]$ -йохансенит.

4. *Литиевые* – это сподумен ($LiAl[Si_2O_6]$), он является рудой на Li.

2.1.4. Морфология

Морфология пироксенов: кристаллы пироксенов вытянуты вдоль цепочек. Имеют призматический габитус. Форма выделения – иголки или призмы. Для кальциевых и магниевых пироксенов характерны зернистые и шестоватые агрегаты. В сечении пироксен похож на прямоугольник со скошенными краями. Спайность – совершенная под углом 87° по пинакоидам (два направления) (рис. 2). Внутри класса пироксены различаются по цвету и месторождению. Твердость 5,5- 6,5 по шкале Мооса, плотность довольно большая – $3 - 3,5 \text{ г/см}^3$

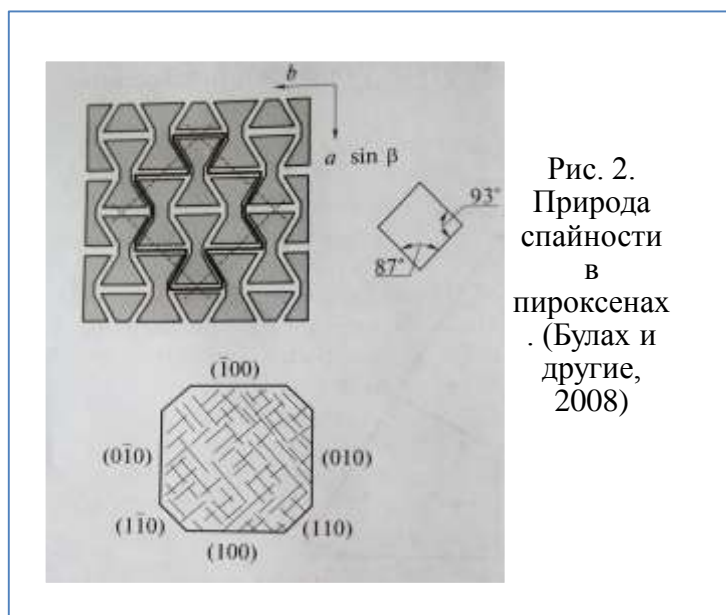


Рис. 2.
Природа
спайности
в
пироксенах
(Булах и
другие,
2008)

2.1.5. Изоморфизм

Пироксены почти всегда содержат изоморфные примеси. Относительно постоянный состав имеет только сподумен, количество примесей в нём обычно небольшое. Схемы изоморфизма по справочнику «Минералогия», 1981.

- Изовалентный изоморфизм в позиции M2:
 $Mg \leftrightarrow Fe^{2+} \leftrightarrow Mn \leftrightarrow Ca \leftrightarrow Zn$ (редко) и $Li \rightarrow Na$
- Изовалентный изоморфизм в позиции M1:
 $Mg \leftrightarrow Fe^{2+} \leftrightarrow Mn \leftrightarrow Zn$ (редко) и $Al \leftrightarrow Fe^{3+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}$,
- Изовалентный изоморфизм в позиции T:
 $Si \rightarrow Ti^{4+}$
- Гетеровалентный изоморфизм.
M2: $R^{2+} \leftrightarrow R^+, 2R^{2+} \rightarrow 2R^+$
M1: $R^{2+} \leftrightarrow R^{3+}, R^{2+} \rightarrow R^{4+}$
T: $R^{4+} \rightarrow R^{3+}, 2R^{4+} \rightarrow 2R^{3+}$

Где R^+ - Li, Na (K); R^{2+} - Ca, Mg, Mn, Fe^{2+} ; R^{3+} - Al, Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} ; R^{4+} - Si (в позиции T), Ti^{4+} (в позиции M1)

2.2. Специфика моноклинных пироксенов

Моноклинные пироксены отличаются от ромбических конфигурацией Si – O цепочек и их взаимного расположения.

Для моноклинных пироксенов характерно большое количество кристаллографических форм (около 40). Облик кристаллам придают лишь 2-5 характерных форм.(Справочник «Минералогия», 1981). Часты двойники по (100).

В зависимости от условий образования и кристаллохимии моноклинные пироксены имеют пространственные группы – $C2/c$ (рис. 3), $P2_1/c$ и $P2/n$.

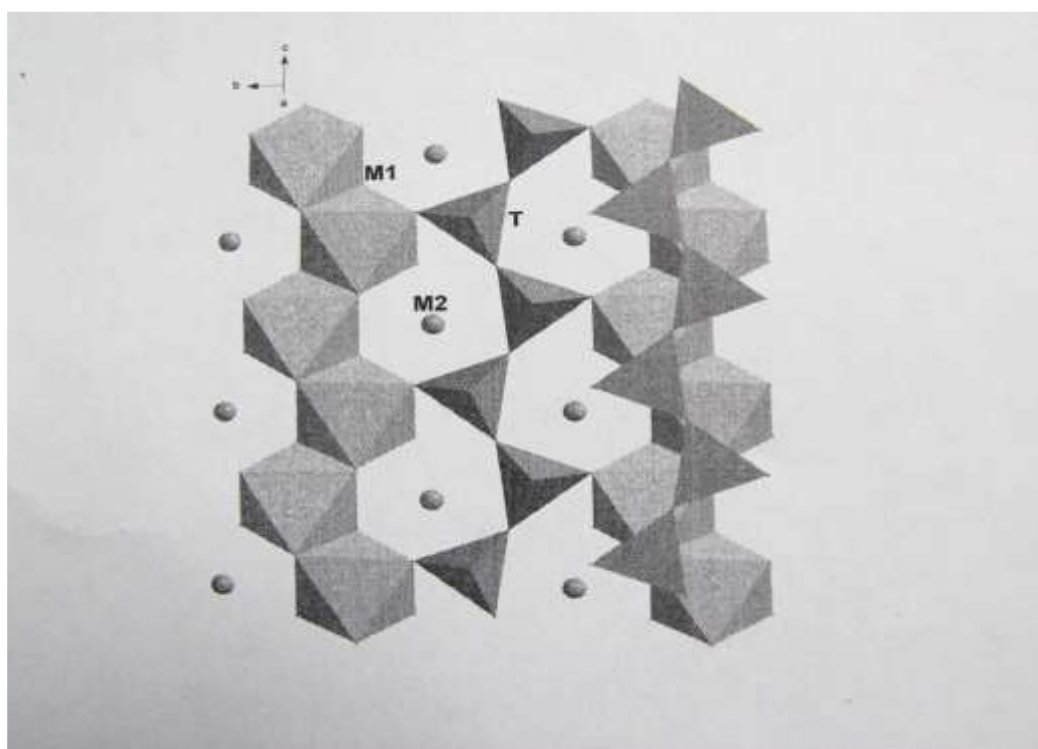


Рис. 3.

Структура моноклинного пироксена.
Пространственная группа $C2/c$
(Гавриленко,2008)

2.2.1. Диопсид

Диопсид (рис. 4) - $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – это конечный член изоморфного ряда диопсид -геденбергит. От латинского «di» - «два», и греческого «opsis» - облик, чем подчеркивались различия его габитуса (Дир и другие, 1965).



Рис. 4.

Диопсид ("призматический" кристалл черного цвета). Оюмрак м-ние, Якутия, Россия. Образец: Мин. музей МГРИ-РГГРУ (Дар: А.Е. Задов, 2013).

Фото: А.А. Евсеев

Физические свойства:

- Цвет минерала: белый, светло- и темно- зелёный (за счёт вхождения в состав Fe^{2+}).
- Спайность: хорошая по $\{110\}$
- Отдельность: по $\{100\}$ и $\{010\}$
- Твёрдость: 5,5 – 6,5
- Излом: неровный, раковистый
- Удельный вес: 3,22- 3,38
- Блеск: стеклянный
- Прозрачность: бывает и прозрачным, и непрозрачным
- Цвет черты: белый

Морфология:

- Габитус: призматический
- Форма кристаллов: призматические, тумбообразные
- Минеральные агрегаты: щетки, друзы (рис. 5), радиально-лучистые агрегаты.

Месторождения:

- Скарны
- Метаморфические горные породы
- Магматические горные породы

Кристаллографические свойства:

- Сингония: моноклинная
- Пространственная группа: $C2/c$
- Параметры ячейки: $a (\text{Å}) = 9,73$; $b (\text{Å}) = 8,91$; $c (\text{Å}) = 5,25$; $\beta = 105^\circ 50'$
- Число формульных единиц (Z): 4
- Двойникование: по $\{100\}$ и $\{001\}$ – простое и полисинтетическое.

Оптические свойства:

- Тип: двухосный
- Оптический знак: «+»
- Показатели преломления: $N_g=1,694$; $N_p=1,662$; $N_g-N_p=0,032$
- $+2V$ (угол оптических осей): $50-60^\circ$
- Дисперсия: $r > v$, слабая до умеренной
- Плеохроизм: нет.
- Цвет в шлифах: бесцветный.



Рис. 5. Друза кристаллов прозрачного диопсида на пластинчатом графите с тонколучистым мезолитом. Merelani Hills, Arusha, Tanzania. Тусон-шоу-2011.
Фото:<http://www.rusmineral.ru/info/news.php>

Глава 3. Особенности химического состава

Для изучения были получены образцы диопсидов, у которых предварительно с помощью ИК-спектроскопии (см. раздел 3.2) было определено наличие воды.

Образцы, были рассмотрены под бинокляром с целью установления некоторых физических свойств, таких как окраска минерала, а также ассоциации и морфологических признаков (табл. 2).

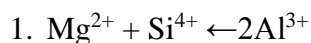
3.1. Химический состав

Химический состав исследуемых образцов был определен методом количественного микронзондового анализа (табл. 3). Исходя из полученных данных, был сделан перерасчет на кристаллохимические формулы по сумме кислорода, равной шести. Для каждого образца определена формула, с учётом распределения катионов по определенным позициям М2, М1 и Т. (табл.4)

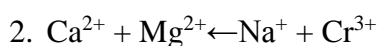
По кристаллохимическим формулам видно, что в позиции М2 преобладает Са (от 0,67 до 0,83 форм. ед.), а в позиции М1 – Mg (от 0,55 до 0,79 форм. ед.), в тетраэдр – Т – входит, преимущественно, Si. Из этого следует, что данные моноклинные пироксены – это диопсиды ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

Также был рассчитан минеральный состав (Булах и др., 1995) всех образцов (табл.5).

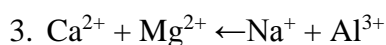
На основе полученного минерального состава, можно предположить следующие схемы изоморфизма:



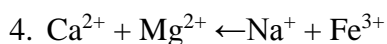
Диопсид \leftarrow гипотетическая молекула Чермака



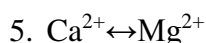
Диопсид \leftarrow космохлор



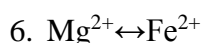
Диопсид \leftarrow жадеит



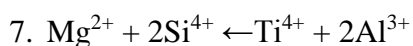
Диопсид \leftarrow эгирин



Диопсид \leftrightarrow энстатит



Диопсид \leftrightarrow геденбергит



Диопсид \leftarrow гипотетический минал

Таблица 2. Описание зерен из образцов, рассмотренных под бинокляром

Образец	Место взятие пробы	Описание
2162-2_1	Шпицберген	Зерна мутные, светло-зелёные
8520/11	Дариганга	Зерна прозрачные, светло-зелёные, морфология не выражена
Шп10	Шпицберген	Темно-бурые зерна, крупные кристаллы
Шп4	Шпицберген	Мелкие, темно-зелено-бурые, прозрачные кристаллы
Vt4	Витим	Зерна в корках в ассоциации с оливином молочного цвета
2166-24	Шпицберген	Сростки оливина, ромбический и моноклинный пироксен
Шп19	Шпицберген	Мелкие, темно-зелено-бурые кристаллы, похожи на обр. Шп4
У4	Трубка Удачная	Много ярко-изумрудно-зелёных зерен, довольно крупных
Шп16	Шпицберген	Темные сростки в корках

Таблица 3. Химический состав образцов (в атом. и весовых %)

Образец	Минерал	Si ⁺⁴	Ti ⁺⁴	Al ⁺³	Cr ⁺³	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺²	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Na ⁺	K ⁺	Ni ⁺²
Шпицберген, пироксениты													
Шп4	Срх	1,839	0,041	0,35	-	0,218	-	0,002	0,747	0,667	0,16	-	-
Шп10	Срх	1,811	0,038	0,351	0,005	0,23	-	0,003	0,687	0,788	0,123	-	-
Шп16	Срх	1,795	0,03	0,378	0,001	0,229	-	0,001	0,699	0,791	0,122	-	-
Шп19	Срх	1,862	0,024	0,318	0,006	0,194	-	-	0,68	0,821	0,095	-	-
Шпицберген, перидотиты													
2162-2_1	Срх	1,836	0,01	0,256	0,038	0,06	0,015	0,002	0,905	0,833	0,085	0,003	0,001
2166-24	Срх	1,877	0,01	0,227	0,019	0,063	0,014	0,003	0,841	0,886	0,083	0,001	-
трубка Удачная													
У4	Срх	1,974	0,005	0,061	0,036	0,087	0,017	-	1,011	0,733	0,075	-	0,002
Дариганга													
8520/11	Срх	1,842	0,012	0,29	0,014	0,078	-	0,003	0,813	0,869	0,139	-	0,003
Витим													
Vt4	Срх	1,865	0,019	0,287	0,044	0,083	0,024	-	0,832	0,715	0,137	-	0,002
(разделительная линия)													
Образец	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO
8520/11	Срх	50,46	0,43	6,75	0,48	2,56	-	0,1	14,93	22,21	1,97	-	0,11
Vt4	Срх	51,86	0,7	6,76	1,53	2,75	0,88	-	15,51	18,56	1,96	-	0,08
У4	Срх	54,86	0,2	1,43	1,25	2,9	0,62	-	18,84	19	1,08	-	0,08
Шп4	Срх	50,25	1,5	8,11	-	7,13	-	0,08	13,68	17	2,25	-	-
Шп10	Срх	48,77	1,35	8,02	0,17	7,4	-	0,09	12,41	19,81	1,71	-	-
Шп16	Срх	48,37	1,09	8,64	0,05	7,38	-	0,04	12,63	19,9	1,69	-	-
Шп19	Срх	50,7	0,86	7,35	0,19	6,3	-	-	12,42	20,86	1,34	-	-
2162-2_1	Срх	50,3	0,35	5,95	1,3	1,97	0,56	0,08	16,62	21,29	1,2	0,06	0,03
2166-24	Срх	51,49	0,37	5,29	0,66	2,07	0,52	0,1	15,47	22,67	1,18	0,02	-

Таблица 4. Результаты расчета кристаллохимических формул моноклинных пироксенов

Структурные позиции	Катионы	Шп4	Шп10	Шп16	Шп19	2162-2_1	2166-24	Y4	8520/11	Vt4
M2	Ca ²⁺	0,67	0,79	0,79	0,82	0,83	0,89	0,73	0,87	0,72
	Mg ²⁺	0,2	0,12	0,14	0,08	0,13	0,05	0,19	0,04	0,13
	Na ⁺	0,16	0,12	0,12	0,1	0,08	0,08	0,08	0,14	0,14
M1	Mg ²⁺	0,55	0,57	0,56	0,65	0,77	0,79	0,82	0,77	0,7
	Fe ³⁺	0	0	0	0	0,02	0,01	0,02	0	0,02
	Fe ²⁺	0,22	0,23	0,23	0,19	0,06	0,06	0,09	0,08	0,08
	Cr ³⁺	0	0	0	0,01	0,04	0,02	0,04	0,01	0,04
	Ti ⁴⁺	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0	0,01	0,02
	Al ³⁺	0,19	0,16	0,18	0,18	0,1	0,11	0,03	0,13	0,15
T	Si ⁴⁺	1,84	1,81	1,8	1,81	1,84	1,97	1,97	1,84	1,86
	Al ³⁺	0,16	0,19	0,2	0,19	0,16	0,03	0,03	0,16	0,14

Кристаллохимические формулы моноклинных пироксенов.

Шп4 (Ca_{0,67}Mg_{0,20}Na_{0,16})_{1,03}(Mg_{0,55}Fe²⁺_{0,22}Ti⁴⁺_{0,04}Al_{0,19})_{1,00}(Si_{1,84}Al_{0,16})_{2,00}O_{6,00}

Шп10 (Ca_{0,79}Mg_{0,12}Na_{0,12})_{1,03}(Mg_{0,57}Fe²⁺_{0,23}Ti_{0,04}Al_{0,16})_{1,00}(Si_{1,81}Al_{0,19})_{2,00}O_{6,00}

Шп16 (Ca_{0,79}Mg_{0,14}Na_{0,12})_{1,05}(Mg_{0,56}Fe²⁺_{0,23}Ti_{0,03}Al_{0,18})_{1,00}(Si_{1,80}Al_{0,20})_{2,00}O_{6,0}

Шп19 (Ca_{0,82}Mg_{0,08}Na_{0,10})_{1,00}(Mg_{0,60}Fe²⁺_{0,19}Cr³⁺_{0,01}Ti_{0,02}Al_{0,18})_{1,00}(Si_{1,86}Al_{0,14})_{2,00}O_{6,00}

2162-2_1 (Ca_{0,83}Mg_{0,13}Na_{0,08})_{1,04}(Mg_{0,77}Fe³⁺_{0,02}Fe²⁺_{0,06}Cr³⁺_{0,04}Al_{0,10}Ti_{0,01})_{1,00}(Si_{1,91}Al_{0,09})_{2,00}O_{6,00}

2166-24 (Ca_{0,81}Mg_{0,12}Na_{0,07})_{1,00}(Mg_{0,79}Fe²⁺_{0,07}Cr³⁺_{0,06}Al_{0,07}Ti_{0,01})_{1,00}(Si_{1,89}Al_{0,11})_{2,00}O_{6,00}

Y-4 (Ca_{0,72}Mg_{0,12}Na_{0,16})_{1,00}(Mg_{0,69}Fe²⁺_{0,09}Cr³⁺_{0,08}Al_{0,13}Ti_{0,01})_{1,00}(Si_{1,93}Al_{0,07})_{2,00}O_{6,00}

8520/11 (Ca_{0,79}Mg_{0,12}Na_{0,09})_{1,00}(Mg_{0,76}Fe²⁺_{0,07}Cr³⁺_{0,08}Al_{0,08}Ti_{0,01})_{1,00}(Si_{1,90}Al_{0,10})_{2,00}O_{6,00}

Vt4 (Ca_{0,72}Mg_{0,12}Na_{0,16})_{1,00}(Mg_{0,69}Fe²⁺_{0,09}Cr³⁺_{0,08}Al_{0,13}Ti_{0,01})_{1,00}(Si_{1,93}Al_{0,07})_{2,00}O_{6,00}

Таблица 5. Состав моноклинных пироксенов, пересчитанный на условные миналы, %

Образец	Диопсид	Космохлор	Жадеит	Геденбергит	Молекула Чермака	Энстатит	CaTi(Al ₂ O ₆)	Эгирин
	CaMg(Si ₂ O ₆)	NaCr ³⁺ (Si ₂ O ₆)	NaAl(Si ₂ O ₆)	CaFe ²⁺ (Si ₂ O ₆)	CaAl(AlSiO ₆)	Mg ₂ (Si ₂ O ₆)		NaFe ³⁺ (Si ₂ O ₆)
Шп4	35	0	16	4	3	20	4	0
Шп10	45	0	12	4	4	12	4	0
Шп16	42	0	12	3	6	14	3	0
Шп19	52	1	11	2	7	8	2	0
2162-2_1	64	4	2	1	8	13	1	2
2166-24	74	2	5	1	6	5	1	1
Vt4	63	4	2	0	1	19	0	2
8520/11	73	1	13	1	0	4	1	0
Y4	58	4	8	2	7	13	2	2

3.2. ИК- спектроскопия

Определение летучих в структуре стехиометрически безводных моноклинных пироксенов из перидотитов и пироксенитов проводилось методом инфракрасной Фурье-спектроскопии сотрудником Институт геологии и геохронологии РАН М.С. Бабушкиной. Использовались неориентированные препараты зерен минералов, приготовленные в виде плоскопараллельных пластинок, отполированных с двух сторон, диаметром от 1.0 до 3.0 мм и толщиной 150-400 мкм, измеренной с точностью ± 2 мкм (Babushkina et al., 2009). Зерна минералов полировались с использованием мелкозернистой (1/0 мкм) алмазной пасты, после чего они промывались в ваннах, сначала ацетоном, затем спиртом. Однородность зерен и наличие включений проверялось с помощью микроскопического исследования. Съемка спектров производилась в Санкт-Петербургском Горном Университете на Фурье-спектрометре «Vertex 70», оснащенный ИК-микроскопом «Hyperion 1000», от 400 до 7500 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} , в неполяризованном излучении и в точках пластинок, свободных от газо-жидких включений. Фоновые спектры регистрировались перед исследованием каждого образца. Часть спектров повторно снята в Институте высокомолекулярных соединений РАН на Фурье-спектрометре IFS88 «BRUKER», оснащенный ИК-микроскопом, при постоянной продувке кюветного отделения сухим, очищенным от CO_2 воздухом для исключения поглощения атмосферной воды и CO_2 . Для всех образцов спектры снимались для нескольких зерен отдельных минералов (от 2 до 4) и для каждого зерна в нескольких точках. Разброс значений составлял $\sim 10-15\%$, что позволило усреднять результаты. Приборное сочетание Фурье спектрометра и инфракрасного микроскопа дает возможность выделить в исследуемом зерне минерала зоны, свободные от флюидных включений, трещин и продуктов замещения.

Детальные исследования FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) спектров минералов проводились в области поглощения валентных колебаний (ν) ионов гидроксидов OH^- (3750-3450 cm^{-1}), валентных (3450-3000 cm^{-1}) и деформационных (δ , 1850-1450 cm^{-1}) колебаний молекул кристаллогидратной воды $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$. Содержание воды (в ppm) рассчитывалось на основе интегральных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний OH^- (3750-3450 cm^{-1}) и $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ (3450-3000 cm^{-1}), нормализованных к 1 см толщины, с использованием калибровок для пироксенов, приведенных в статье (Bell et al., 2004). В расчетах задавались линии формы «Voigt area G/L» и линейная форма базовой линии.

На рис. 6 представлены FTIR спектр клинопироксена в области валентных колебаний связей OH^- и $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$. Область спектра 3450-3200 cm^{-1} соотносится с

валентными колебаниями кристаллогидратной воды $\text{H}_2\text{O}_{\text{cryst}}$ – то есть молекул воды, не утративших своей химической индивидуальности и образующих относительно слабые водородные связи (Лазарев, 1968). Область $3650\text{-}3450\text{ см}^{-1}$ характерна для валентных колебаний иона гидроксила. Спектры в этой области различаются для минералов с различным химическим составом. В спектрах исследованных минералов присутствует полоса поглощения в интервале волновых чисел $1675\text{-}1590\text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационному колебанию кристаллогидратной воды ($\delta\text{H}_2\text{O}$) и является важным признаком ее присутствия в исследуемой структуре.

В структуре исследованных моноклинных пироксенов вода находится преимущественно в форме ионов OH^- . Суммарное содержание воды, в структуре исследованных моноклинных пироксенов - от 135 до 260 ppm (табл. 6).

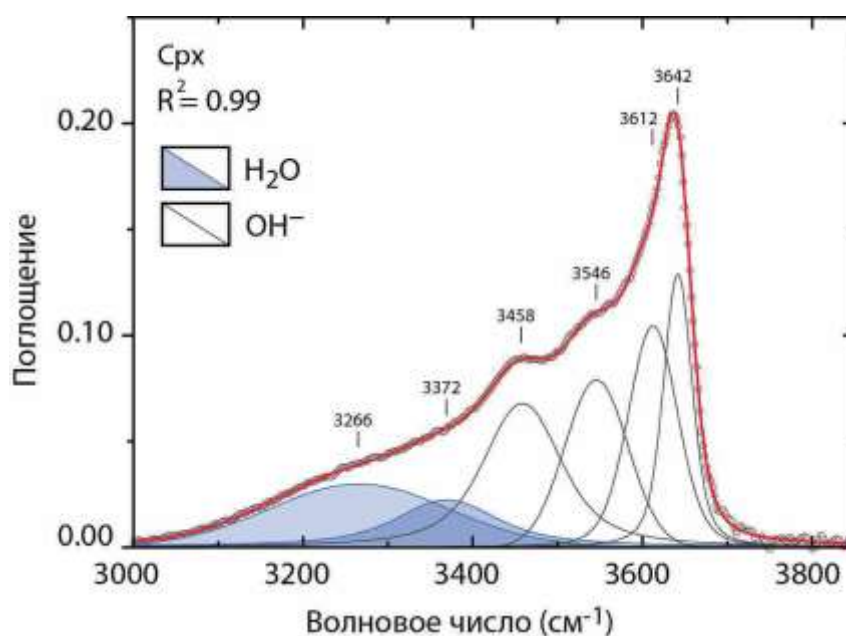


Рис. 6. ИК спектр диопсида (образец Шп 16)

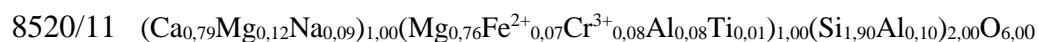
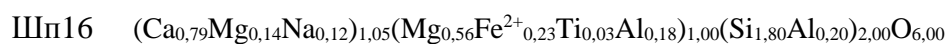
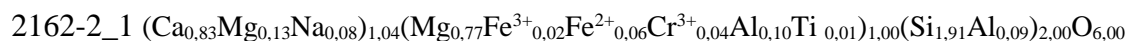
Таблица 6. Данные FTIR для моноклинных пироксенов из образцов.

Образец	Район	Данные FTIR (ppm)		
		H ₂ O _{tot}	OH ⁻	H ₂ O
2162-2_1	Шпицберген	221	178	48
8520/11	Дариганга	214	144	70
Шп10	Шпицберген	241	128	113
Шп4	Шпицберген	236	165	71
Vt4	Витим	135	98	37
2166-24	Шпицберген	136	74	62
Шп19	Шпицберген	216	121	95
У4	Трубка Удачная	51	37	14
Шп16	Шпицберген	260	166	94

Глава 4. Уточнение кристаллических структур водонасыщенных диопсидов

Рентгеноструктурное исследование проводилось в Ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгендифракционные методы исследования». Современные приборы рассчитаны на получение экспериментальных данных с высокой точностью и установление тончайших структурно-кристаллохимические особенности минералов.

Для данного эксперимента были отобраны монокристаллы диопсидов из перидотитов и пироксенитов Шпицбергена (образцы 2162-2_1 и Шп4, Шп16) и из мантийных пород Дариганга (образец 8520/11). По данным ИК-спектроскопии в данных образцах было установлено наиболее высокое содержание воды из представленной серии диопсидов, при этом отмечается вариация химического состава, связанная с изоморфными замещениями в различных позициях структуры.



4.1. Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры

Съемка проводилась на монокристалльных дифрактометрах Bruker APEX-II (образец 8520/11) (рис.7) и Xcalibur (образцы Шп16, Шп4 и 2162-2_1) (рис. 8) с использованием MoK α излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2θ по оси ω и с экспозицией 3-5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 (Sheldrick, 1997). Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице 7, координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в таблице 8.

Установлена принадлежность исследованных образцов к пространственной группе C2/c, характерной для моноклинных пироксенов. Уточнение заселенности катионных позиций подтвердило вхождение изоморфных примесей катионов натрия в позицию M2 и железа в M1.



Рис.7. Монокристалльный дифрактометр Bruker APEX-II
(<http://xrd.spbu.ru/>)



Рис.8. Монокристалльный дифрактометр Xcalibur (<http://xrd.spbu.ru/>)

Таблица 7. Кристаллохимические данные и параметры уточнения

Образец	8520/11	2162-2_1	Шп16	Шп4
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	9.7034(6)	9.7310(10)	9.7197(6)	9.7036(7)
<i>b</i> (Å)	8.8659(6)	8.8997(7)	8.8742(5)	8.8514(6)
<i>c</i> (Å)	5.2663(3)	5.2697(4)	5.2819(3)	5.2714(4)
β (°)	106.341(2)	106.261(7)	106.633(5)	106.561(4)
<i>V</i> (Å ³)	434.75(5)	438.1(7)	436.53(5)	433.98(5)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Излучение	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
<i>D</i> _{calc} , g/cm ³	3.313	3.267	3.329	3.368
μ , mm ⁻¹	2.053	1.911	2.216	2.350
F(000)	436.0	433.0	439.0	442
Всего рефлексов	2202	788	1245	2650
Кол-во независимых рефлексов	511 (<i>R</i> _{int} = 0.026)	461 (<i>R</i> _{int} = 0.025)	504 (<i>R</i> _{int} = 0.022)	491 (<i>R</i> _{int} = 0.0272)
Область съемки 2 θ (°)	9.196-55.962	6.322-54.706	6.342-55.97	3.177-28.0
Диапазон индексов	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11,	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 7,	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 10,	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 9,
	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 3	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
<i>R</i> факторы (<i>I</i> ≥ 2 σ <i>I</i>)	<i>R</i> ₁ =0.0222 w <i>R</i> ₂ =0.0567	<i>R</i> ₁ =0.0392 w <i>R</i> ₂ =0.0869	<i>R</i> ₁ =0.0462 w <i>R</i> ₂ =0.1275	<i>R</i> ₁ =0.0272 w <i>R</i> ₂ = 0.0779
<i>R</i> факторы (все данные)	<i>R</i> ₁ =0.0244 w <i>R</i> ₂ =0.0588	<i>R</i> ₁ =0.0452 w <i>R</i> ₂ =0.0979	<i>R</i> ₁ =0.0518 w <i>R</i> ₂ =0.1315	<i>R</i> ₁ = 0.0287 w <i>R</i> ₂ = 0.0789
<i>S</i> (Gof)	1.172	1.128	1.195	1.166
ρ_{Hv} , $\rho_{\text{H}\alpha\xi}$, ϵ/\oplus^3	0.72/-0.47	0.81/-0.65	0.81/-1.13	1.020/ -0.697

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2};$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ где } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3; s = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

где *n* число рефлексов и *p* число уточняемых параметров.

Таблица 8. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq) Å ²
Шп16				
M2	0	0.2970(2)	0.25	0.0118(6)
M1	0	0.0935(2)	-0.25	0.022(7)
T	0.2888(1)	0.0923(1)	0.2323(2)	0.055(4)
O1	0.1146(3)	0.0855(3)	0.1397(6)	0.0093(7)
O2	0.3613(4)	0.2545(4)	0.3228(7)	0.0132(7)
O3	0.3523(3)	0.0180(4)	-0.0008(6)	0.0102(7)
H2*	0.281(2)	0.317(2)	0.385(4)	0.050
8520/11				
M2	0	0.30088(8)	0.25	0.0103(4)
M1	0	0.09268(9)	-0.25	0.0047(4)
T	0.28760(6)	0.09301(6)	0.2295(1)	0.0067(2)
O1	0.1143(2)	0.0855(2)	0.1388(3)	0.0103(3)
O2	0.3611(2)	0.2528(2)	0.3185(3)	0.0125(4)
O3	0.3516(2)	0.0173(2)	-0.0033(3)	0.0103(3)
H2*	0.2885(6)	0.321(1)	0.383(2)	0.050
2161-2_1				
M2	0	0.2998(2)	0.25	0.0107(6)
M1	0	0.0923(2)	-0.25	0.0038(7)
T	0.2877(1)	0.0929(1)	0.2305(2)	0.0077(4)
O1	0.1153(3)	0.0863(3)	0.1413(6)	0.0096(7)
O2	0.3610(3)	0.2524(4)	0.3212(6)	0.0135(7)
O3	0.3510(3)	0.0180(4)	-0.0034(5)	0.0115(7)
H2*	0.284(1)	0.319(2)	0.400(4)	0.050
Шп4				
M2	0	0.29803(11)	0.2500	0.0148(4)
M1	0.0000	0.09384(11)	-0.2500	0.0071(4)
T	0.28851(8)	0.09246(8)	0.23163(15)	0.0083(3)
O1	0.1145(2)	0.0855(2)	0.1394(4)	0.0121(5)
O2	0.3623(2)	0.2535(2)	0.3212(4)	0.0154(5)
O3	0.3523(2)	0.0177(2)	-0.0014(4)	0.0124(5)
H2*	0.2819(15)	0.3162(17)	0.385(4)	0.050

* - атом водорода, локализованный из разностного синтеза, геометрически жестко закреплен в структуре относительно положения неводородных атомов с заданным

расстоянием О-Н равным 0.95Å, и может быть рассмотрен как модель вероятного положения водорода в структуре

4.2. Геометрия полиэдров и обсуждение

Кристаллическая структура диопсида состоит из цепочек соединенных по вершинам тетраэдров, вытянутых вдоль оси с (рис. 9). Октаэдры М1 друг с другом соединены ребрами, и также образуют цепочки параллельные цепочкам тетраэдров. Оба типа цепочек соединяются общими вершинами полиэдров, с образованием между ними крупных полостей М2. Замещение катионов в одном из полиэдров приводит не только к изменению его собственной геометрии, но и к изменению соседних. В связи с этим довольно сложно проводить сравнение результатов с данными по природным диопсидам различного состава, которые имеют очень сложный состав, включая не только замещение Al в тетраэдрической позиции, но и Fe и другие трехвалентные катионы в позиции М1, и более крупные катионы (Na, Mn, K) в позиции М2.

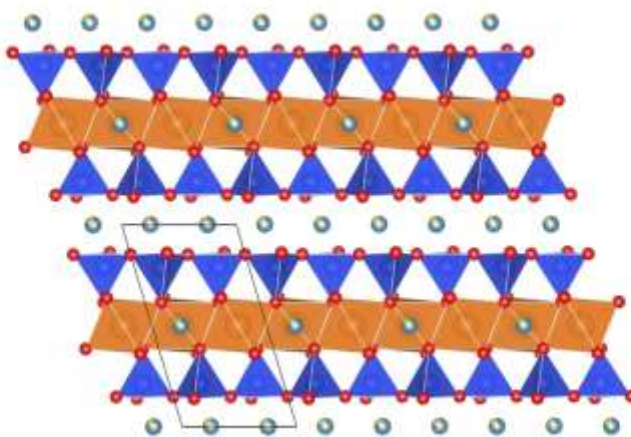


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры диопсида на плоскость (010). (Образец Шп16, проекции кристаллических структур остальных изученных диопсидов аналогичны приведенной).

Межатомные расстояния в полиэдрах для четырех кристаллов диопсида представлены в таблице 10.

Полиэдр М2

Позицию М2 заполняет большой катион – Ca^{2+} (рис. 4.4а). Результаты химического анализа и уточнения предполагают присутствие небольшого количества Mg^{2+} (0,12-0,14 форм ед.) и Na^+ (0,08-0,12 форм. ед.) во всех исследованных образцах.

В неправильном восьмиграннике М2 четыре расстояния с кислородами О1 и О2 укорочены и четыре с кислородом О3 удлинены (табл. 9).

Таблица 9. Межатомные расстояния катион-кислород в структурах кристаллов диопсида (Å).

	Шп4		Шп16		8520/11		2161-2_1
M1-O1	2.038(2) x2	M1-O1	2.042(3) x2	M1-O1	2.037(3) x2	M1-O1	2.054(3) x2
M1-O1	2.112(2) x2	M1-O1	2.115(3) x2	M1-O1	2.106(2) x2	M1-O1	2.116(3) x2
M1-O2	2.010(2) x2	M1-O2	2.020(3) x2	M1-O2	2.024(2) x2	M1-O2	2.041(3) x2
<M1-O>	2.053	<M1-O>	2.059	<M1-O>	2.056	<M1-O>	2.070
M2-O1	2.341(2)	M2-O1	2.340(3)	M2-O1	2.363(2)	M2-O1	2.357(3)
M2-O2	2.320(2)	M2-O2	2.319(4)	M2-O2	2.342(2)	M2-O2	2.332(3)
M2-O3	2.551(2)	M2-O3	2.564(3)	M2-O3	2.541(2)	M2-O3	2.564(3)
M2-O3	2.739(2)	M2-O3	2.751(6)	M2-O3	2.722(2)	M2-O3	2.734(3)
<M2-O>	2.488	<M2-O>	2.494	<M2-O>	2.492	<M2-O>	2.497
T-O1	1.620(2)	T-O1	1.624(3)	T-O1	1.615(2)	T-O1	1.611(3)
T-O2	1.604(2)	T-O2	1.614(3)	T-O2	1.596(2)	T-O2	1.600(3)
T-O3	1.662(2)	T-O3	1.663(3)	T-O3	1.663(2)	T-O3	1.664(3)
T-O3	1.678(2)	T-O3	1.682(3)	T-O3	1.683(2)	T-O3	1.684(3)
<T-O>	1.641	<T-O>	1.646	<T-O>	1.648	<T-O>	1.640

Межатомные расстояния М2-О изменяются:

- от 2.332(4) до 2.734(3) Å для 2161-2_1,
- от 2.319(3) до 2.751(3) Å для Шп16,
- от 2.320(2) до 2.739(2) Å для Шп4
- от 2.342(2) до 2.722(2) Å для 8520/11

Самые длинные расстояния между атомами – расстояния до О3 (седьмой и восьмой кислорода в восьмивершиннике), самые короткие – до О2. Среднее межатомное расстояние в полиэдре М2 во всех исследованных образцах изменяется незначительно (2.488-2.497 Å), что объясняется их близким химическим составом во всех исследованных образцах.

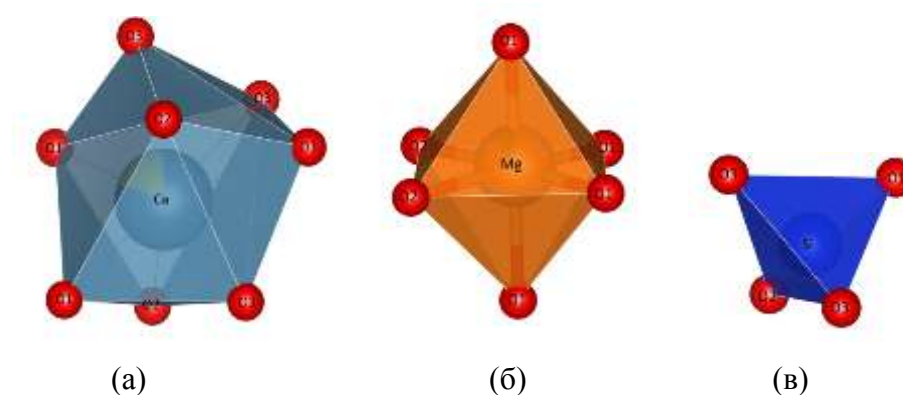


Рис. 10. Координационные полиэдры позиций М2 (Ca^{2+}) (а), М1 (Mg^{2+}) (б), Si^{4+} (в) в кристаллической структуре диопсида.

Октаэдр М1

Катионы Mg , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} располагаются в относительно правильных октаэдрах М1 (рис. 10б). Катион окружен четырьмя атомами кислорода О1 и двумя атомами кислорода О2. В образцах диопсидов 2161-2_1 и 8520/11, имеющих практически одинаковый химический состав в позиции М1, как индивидуальные, так и среднее межатомное расстояния в данной позиции очень близки (табл. 9). В чистом диопсиде позиция М1 заполнена только катионами Mg^{2+} .

Межатомные расстояния М1-О изменяются:

- от 2.012(3) до 2.115(3) Å для 2161-2_1,
- от 2.041(3) до 2.116(3) Å для Шп 16,
- от 2.010(2) до 2.112(2) Å для Шп 4,
- от 2.024(2) до 2.106(2) Å для 8520/11

Межатомные расстояния увеличены в образце Шп16, что обусловлено вхождением в его кристаллическую структуру катионов Fe^{2+} до 0.23 форм ед. Среднее межатомное расстояние также увеличивается по мере увеличения содержания железа и достигает 2.070 Å в железистом диопсиде (обр. Шп16).

Октаэдры соединены по ребрам и формируют цепочки, параллельные цепочкам из тетраэдров, вытянутым вдоль оси с (рис. 9).

Тетраэдр T

Кремнекислородный тетраэдр (рис. 10в), катион Si^{4+} частично замещается Al^{3+} . Катион Si^{4+} координируется атомами кислорода O1, двумя O3 (мостиковые, средние Si–O расстояния 1.653-1.656 Å) и кислородом O2 (немостиковый, расстояние Si–O изменяется в исследованных образцах от 1.596 до 1.614 Å).

Межатомные расстояния T - O изменяются:

- от 1.614(3) до 1.682(3) Å для 2161-2_1,
- от 1.600(3) до 1.684(3) Å для Шп16,
- от 1.604(3) до 1.668(3) Å для Шп 4,
- от 1.596 (2) до 1.683 (2) Å для 8520/11.

Расстояния в тетраэдре в пироксенах зависят от содержания в них Al и от радиуса катионов присутствующих в позициях M1 и M2 (Rossi et al., 1983).

Кислород

Два атома кислорода имеют четверную координацию: O1 – 2Si+2Ca, O3 – 2Mg+Si+Ca (рис. 11 а, б), а кислород O2 находится в тройной координации – Si+Mg+Ca (рис. 11 в)

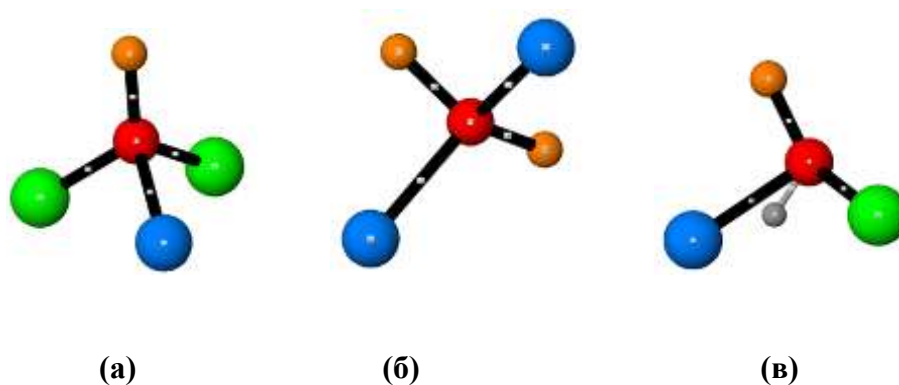


Рис. 11. Координация атомов кислорода в кристаллической структуре диопсида.

4.3. Ориентировка гидроксильной группы

Инфракрасные спектры. Местоположение протона в кристаллической структуре диопсида возможно определить с помощью измеренных инфракрасных спектров.

В работе (Гавриленко, 2008), посвященной исследованию растворимости воды в синтетических диопсидах, на инфракрасных спектрах было определено два типа линий поглощения. Первая группа (Тип I) располагается на более высоких значениях длин волн, на 3650 см^{-1} ; вторая группа (Тип II) на более низких значениях длин волн, на $3480\text{-}3280\text{ см}^{-1}$.

ИК спектры Типа I предполагают: а) вакансию Si в тетраэдрической позиции; б) первый механизм, при котором водород присоединяется к кислороду O2 и диполь O-H направлен в сторону кислорода O3 (вдоль ребра полиэдра M2) с соответствующим расстоянием O2-H...O3 равным 3.042 \AA (рис. 12).

Инфракрасные спектры Типа II с лишь одной интенсивной линией поглощения на 3357 см^{-1} предполагают: а) вакансию Mg в октаэдрической позиции; в) второй механизм, при котором водород присоединяется к кислороду O2 и диполь O-H направлен в сторону кислорода O1 вдоль ребра, которое делят полиэдры M1 и M2) с соответствующим расстоянием O2-H...O1 равным 2.975 \AA (рис. 12).

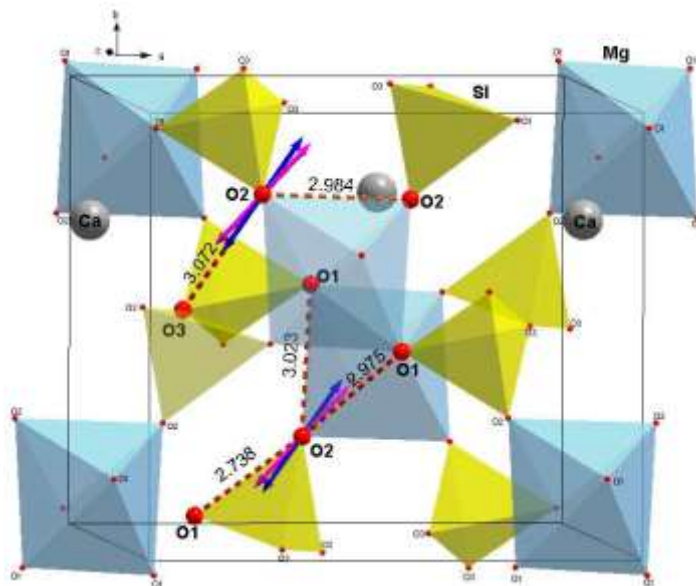


Рис.12. Фрагмент кристаллической структуры диопсида. Возможные позиции водорода и направления связей для обоих типов спектров: Тип I (синие векторы) и тип II (розовые векторы), пунктирные линии O-O связей с их длиной (в \AA) показывают различные возможности для направлений колебаний OH диполя (Гавриленко, 2008).

На ИК спектрах исследованных нами диопсидов присутствует интенсивная полоса поглощения на 3650 см^{-1} и более слабая линия в интервале волновых чисел $3450\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ (рис. 6), которые могут быть отнесены к инфракрасным спектрам Типа I и Типа II, соответственно.

Механизм замещения водорода

В кристаллической структуре диопсида возможно ограниченное изоморфное замещение по схеме: $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Al}^{3+}$, которое приводит к гипотетической компоненте Са-Чермака с равным количеством как октаэдрического, так и тетраэдрического Al^{3+} .

При условии водонасыщенности среды возможны два дополнительных механизма: $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ и $2\text{Mg}^{2+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$. На основании данных микронзондового анализа может быть определен тип механизма замещения. Для механизма $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ в химическом составе наблюдался бы избыток Al^{3+} в тетраэдрической позиции. Сумма катионов по данным электронного зонда составляла бы более 4 (рассчитано на 6 кислорода). Механизм $2\text{Mg}^{2+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ показывал бы недостаток Mg в октаэдрической позиции. Сумма катионов составляла бы менее 4.

Следовательно, можно предположить комбинацию: замещение по типу Са-Чермак компоненте вместе с замещением $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$. В исследованных методом рентгеноструктурного анализа образцах диопсидов наблюдается некоторое превышение содержания Al^{3+} в тетраэдрической позиции по сравнению с его содержанием в октаэдрической позиции (обр. Шп16 и 8520/11, стр. 21). Кроме того, сумма катионов по данным расчета (на 6 кислорода) микронзондового анализа составляет немного более 4 (образцы 2162-2_1 и Шп4, Шп16) – 4.03-4.05. Это также согласуется с тем, что на ИК спектре образца Шп16 линия на 3650 см^{-1} характеризует дефект в тетраэдрической позиции. В образцах с более низким содержанием воды эффект распределения является незначительным в пределах возможной аналитической погрешности

Следовательно, как данные инфракрасных спектров, так и данные микронзондовых анализов диопсидов предполагают, что механизм типа $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ является главным механизмом растворения воды в данных диопсидах.

Рентгеноструктурный анализ

Наибольший интерес при уточнении структур диопсида представлял вопрос о возможности локализации в структуре воды, присутствие которой было установлено методом ИК-спектроскопии.

Позиция O2 является наиболее предпочтительной для замещения OH в моноклинных пироксенах. В работе (Bromiley et al., 2004) предложили три основных механизма для вхождения водорода в структуру диопсида. При первом механизме водород прикрепляется к атому O2. При этом диполь OH колеблется в направлении атома O3 (вдоль ребра полиэдра M2). При механизме 2 водород также соединен с атомом O2 и OH диполь направлен в сторону позиции O1, а именно, вдоль ребра которое делят полиэдры M1 и M2. Механизм 3 имеет место, когда протон прикрепленный к кислороду O2 направлен от него в сторону другого кислорода O2, вдоль ребра октаэдра M1.

Для решения поставленной задачи после уточнения структур нами был проведен расчет баланса валентностей (Krivovichev et al, 2006, Brese & O'Keeffe, 1991) (табл. 10). Валентные параметры были рассчитаны исходя из заселенности позиций в кристаллохимических формулах. В результате проведенных расчетов было установлено, что во всех исследованных кристаллических структурах диопсида кислород O2 не досыщен ($V_a = 1.79-1.87$).

После этого была предпринята попытка локализовать положение протона. Атом водорода, локализованный из разностного синтеза, геометрически жестко закреплен в структуре относительно положения неводородных атомов с заданным расстоянием O-H равным 0.95Å , и может быть рассмотрен как *модель* вероятного положения водорода в структуре. Из-за крайне низкого содержания воды в структуре исследованных моноклинных пироксенов (до 260 ppm, табл. 6) метод рентгеноструктурного анализа не позволяет провести уточнение положения водорода в структурах диопсида. Исходя из полученной модели, были рассчитаны возможные параметры возможной водородной связи (рис. 13, табл. 11).

Таблица 10.

Локальный баланс валентностей образцов диопсидов Шп16, 8520/11, 2161-2_1, Шп4 (параметры валентностей связей взяты согласно Brese & O'Keeffe, 1991)

Атом	T	M1	M2	Σ
Шп16				
O1	1.01	0.32↓x2 0.40↓x2	0.32↓x2	2.05
O2	1.04	0.42↓x2	0.34↓x2	1.80
O3	0.91 0.86		0.11↓x2 0.17↓x2	2.05
Σ	3.82	2.28	1.88	
8520/11				
O1	1.02	0.32↓x2 0.39↓x2	0.30↓x2	2.03
O2	1.08	0.41↓x2	0.32↓x2	1.81
O3	0.90 0.86		0.12↓x2 0.19↓x2	2.07
Σ	3.86	2.24	1.86	
2161-2_1				
O1	1.04	0.32↓x2 0.37↓x2	0.31↓x2	2.04
O2	1.07	0.39↓x2	0.33↓x2	1.79
O3	0.90 0.85		0.11↓x2 0.18↓x2	2.04
Σ	3.86	2.16	1.86	
Шп4				
O1	1.02	0.33↓x2 0.40↓x2	0.34↓x2	2.09
O2	1.06	0.43↓x2	0.36↓x2	1.85
O3	0.91 0.87		0.12↓x2 0.19↓x2	2.09
Σ	3.85	2.32	2.03	

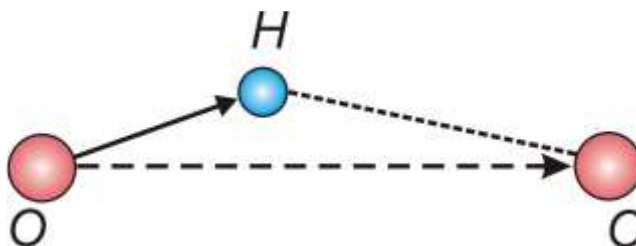


Рис. 13. Схематическое изображение водородной связи, что является донорно-акцепторным взаимодействием, включая атом водорода по типу O-H...O (D-H A)

Таблица 11. Расчет параметров возможной водородной связи в пироксенах

Образец Шп 16

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O2H2O3 ¹	1.085(8)	2.530(20)	3.043(5)	107.7(13)
O2H2O1 ²	1.085(8)	2.580(20)	3.123(4)	110.3(13)
O2H2O2 ²	1.085(8)	2.434(15)	3.242(6)	130.2(13)

¹1/2-X,1/2-Y,-Z; ²1/2-X,1/2-Y,1-Z

Образец 2161-2_1

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O2H2O3 ¹	1.127(9)	2.580(20)	3.050(4)	103.8(12)
O2H2O2 ²	1.127(9)	2.387(15)	3.239(6)	130.9(12)
O2H2O1 ²	1.127(9)	2.486(18)	3.126(4)	114.5(11)

¹1/2-X,1/2-Y,-Z; ²1/2-X,1/2-Y,1-Z

Образец 8520/11

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O2H2O2 ¹	1.053(8)	2.509(10)	3.260(3)	127.5(8)
O2H2O1 ¹	1.053(8)	2.567(11)	3.146(2)	114.0(6)
O2H2O3 ²	1.053(8)	2.524(10)	3.040(2)	109.3(8)

¹1/2-X,1/2-Y,-Z; ²1/2-X,1/2-Y,1-Z

Образец Шп 4

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O2H2O2	1.087(8)	2.529(10)	3.250(3)	129.5(8)
O2H2O1	1.087(8)	2.577(11)	3.126(2)	110.0(6)
O2H2O3	1.087(8)	2.534(10)	3.040(2)	109.3(8)

¹1/2-X,1/2-Y,-Z; ²1/2-X,1/2-Y,1-Z

В полученной модели во всех изученных образцах расстояние O2-H = 1,05-1.13 Å. Из трех возможных вариантов водородной связи (в качестве акцептора рассматриваются кислороды O1, O2 и O3) наиболее разумным может рассматриваться вариант водородной связи O2-H...O2, угол O2-H-O2 ~ 127-130° (табл. 11). Протон, прикрепленный к кислороду O2, направлен от него в сторону другого кислорода O2, вдоль ребра октаэдра M1 (рис. 14). Соответствующие длины водородных связей O2-H...O2 равны: H...O2 = 2.387-2.509 Å, O2-O2 = 3.239-3.260 Å. Но это только модель. Наиболее достоверная информация о локализации водорода может быть получена по результатам расшифровки кристаллической структуры методом нейтронографии, который позволяет надежно локализовать легкие атомы, в том числе и водород.

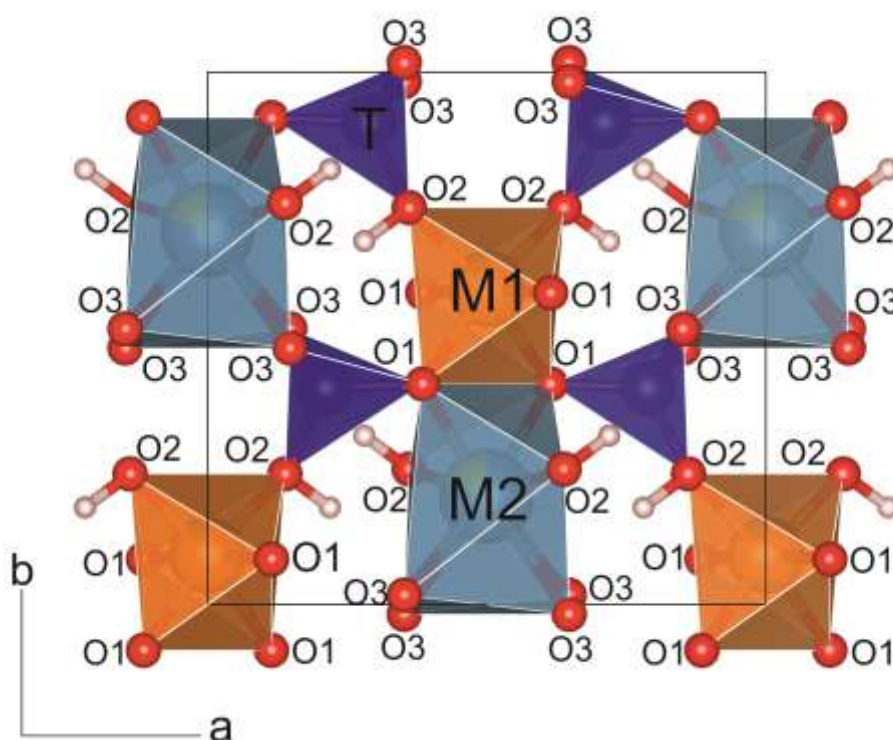
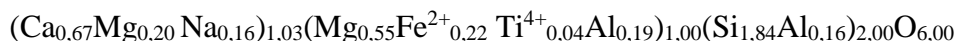


Рис. 14. Проекция кристаллической структуры диопсида вдоль оси c (образец Шп16).

Глава 5. Терморентгеновское исследование

Исследуемые моноклинные пироксены образовались в условиях высоких температур и давления, поэтому для изучения их структурно-кристаллохимических особенностей оказывается эффективным метод терморентгенографии.

В данной главе приводятся результаты терморентгеновского исследования диопсида со Шпицбергена с относительно высоким содержанием магния 0,20 форм. ед. в позиции M2 и железа Fe^{2+} 0,22 форм. ед. в позиции M1 (обр. Шп4):



Выбранный образец соответствует максимальному содержанию энстатитовой компоненте $Mg_2Si_2O_6$ в исследованных пироксенах (табл. 5).

Высокотемпературное исследование было проведено на базе Ресурсного центра: «Рентгендифракционные методы исследования».

5.1. Метод терморентгенографии

Терморентгенография - один из основных кристаллохимических методов исследования вещества. В настоящее время он является наиболее объективным и результативным методом качественного и количественного анализа веществ в процессе разнообразных термических твёрдофазовых превращений, процессов упорядочения - разупорядочения, окисления, восстановления, распада, потери летучих компонентов и т.п.. Также этот метод позволяет изучать кристаллические вещества в контакте с жидкой фазой, т. е. изучать процессы плавления, кристаллизации, перекристаллизации. Это создаёт возможности для полного терморентгеновского изучения диаграмм состояния систем, включая их несолидусные области, а также для исследования образования кристаллических веществ из жидкости, моделирования магматических и иных процессов, протекающих при участии жидкой фазы. Данный метод исследования также позволяет изучить температурное изменение параметров элементарной ячейки, симметрии, структуры изучаемого объекта, проследить динамику химических процессов, происходящих с ростом температуры, изучить фазовые и полиморфные переходы. Возможности метода расширяет определение по терморентгеновским данным термических деформаций веществ (Филатов, 1990).

Высокотемпературная камера. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku UltimaIV ($CuK\alpha_{1+2}$, 40 кВ /40 мА, геометрия

на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-TexUltra) с термоприставкой (рис.15).

Преимуществом данного прибора является, то, что нагреватель располагается вокруг пластины, вследствие чего температура более стабильна, и происходит равномерный нагрев образца. Также преимуществом нового прибора является площадной детектор (интенсивность считывается по площади, а не в точке)

Все это позволило получить точную дифракционную картину, достаточную для точного определения параметров элементарной ячейки и фазового состава исследуемого образца при нагревании.

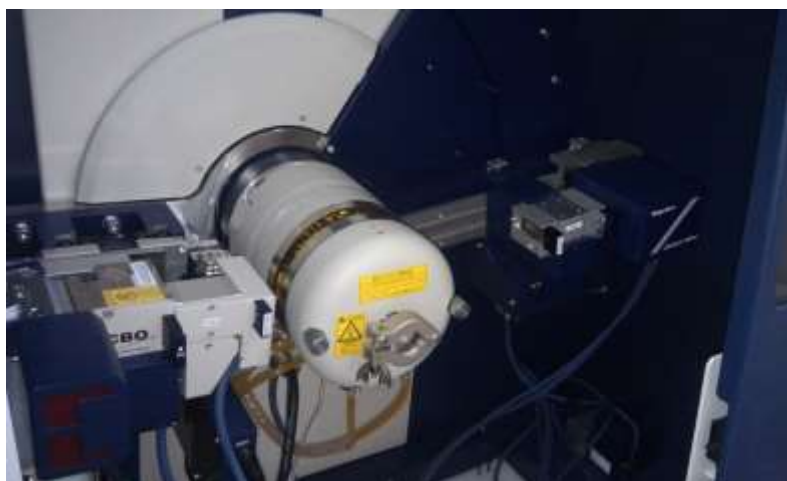


Рис. 15. Дифрактометр Rigaku UltimaIV

Подготовка препарата. Образец готовили на платиновой подложке из спиртовой суспензии.

Условия эксперимента. Задание условий эксперимента и получение данных проводится с помощью компьютера, прибор выдает экспериментальные данные в цифровом виде на компьютер. Вся работа осуществляется в специальном комплексе программ, этот комплекс создан для проведения эксперимента на дифрактометре Rigaku UltimaIV, а также его полной обработки.

Для проведения высокотемпературного эксперимента необходимо подключить подложку к напряжению и закрыть пробу теплоизолирующим колпаком. Создается файл, управляющий терморентгеном. В нашем эксперименте начальная температура нагрева 25°C, конечная температура нагрева - 1100°C, шаг по температуре 50°C (от комнатной до 500°C) и 25°C (от 500°C до 1100°C), скорость нагрева 5 град/мин. До нагрева и после нагрева проводилась съёмка при комнатной температуре.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием комплекса программ STOE.

В результате обработки экспериментальных данных получается набор значений углов 2θ и интенсивностей для соответствующих дифракционных максимумов в зависимости от температуры. Параметры элементарной ячейки исследуемого диоксида при всех температурах рассчитывали с использованием полнопрофильного анализа в программе TOPAS 4.2 (Bruker AXS, 2009). Для описания профиля пиков использовали метод уточнения фундаментальных параметров (размер частиц, напряжений). Кроме параметров ячейки, уточняли форму фона (полином Чебышева 16-й степени), фактор шкалы, место нуля счетчика, асимметрию пиков и общий тепловой параметр для всех атомов в структуре. Использование высокоточного дифрактометра при проведении терморентгеновского эксперимента и расчет параметров элементарной ячейки методом полнопрофильного анализа в современном программном комплексе TOPAS 4.2 позволили получить достаточно точные значения параметров элементарной ячейки (табл. 12).

Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры нагрева описывается полиномами вида (Филатов, 1990):

$$a = A_0 + A_1t + A_2t^2 + A_3t^3 + \dots + A_nt^n,$$

где A_n - коэффициент полинома, t - температура в $^{\circ}\text{C}$.

Количественной характеристикой теплового расширения структуры является коэффициент теплового расширения

$$\alpha = (1/a)(da/dt),$$

где a - определяемый параметр, t - температура. Иногда коэффициент рассчитывают в форме

$$\alpha = (1/a_1)[(a_2 - a_1)/(t_2 - t_1)],$$

где a_1 и a_2 — значения параметра при температурах t_1 и t_2 соответственно.

Метод терморентгенографии позволяет измерять: коэффициенты расширения по любому направлению кристаллической структуры $\alpha_{[hkl]}$; по кристаллографическим осям α_a , α_b , α_c , вдоль главных осей тензора деформаций α_{11} , α_{22} , α_{33} ; коэффициент объемного расширения α_V (почти абсолютно равный сумме $\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$); средний коэффициент теплового расширения (усредненный по всем направлениям структуры) $\alpha_{\text{ср}} = \alpha_V/3$, а также коэффициенты температурных изменений угловых параметров ячейки α_α , α_β , α_γ , углов связей, межатомных расстояний и т. п.

В данной работе расчет коэффициентов теплового расширения проводился по программе TEV (Thermal Expansion Visualizing), разработанной в Университете Инсбрука, Австрия (Langreiter & Kahlenberg, 2015).

5.2. Высокотемпературная кристаллохимия.

Высокотемпературное исследование проводили по методике, описанной выше.

Фазовые превращения. Анализ полученных при различных температурах дифрактограмм (рис. 16) показал, что характер дифракционной картины (интенсивность и количество рефлексов, уровень фона, отсутствие дополнительных рефлексов) сохраняется до температуры 1100°C и при охлаждении после нагрева до комнатной температуры. При нагреве наблюдается постепенное смещение всех рефлексов в малоугловую область, что свидетельствует о тепловом расширении структуры. Следовательно, исследованный диопсид устойчив до температуры 1100°C.

Полученные результаты согласуются с литературными данными по термическому поведению диопсида при нагревании.

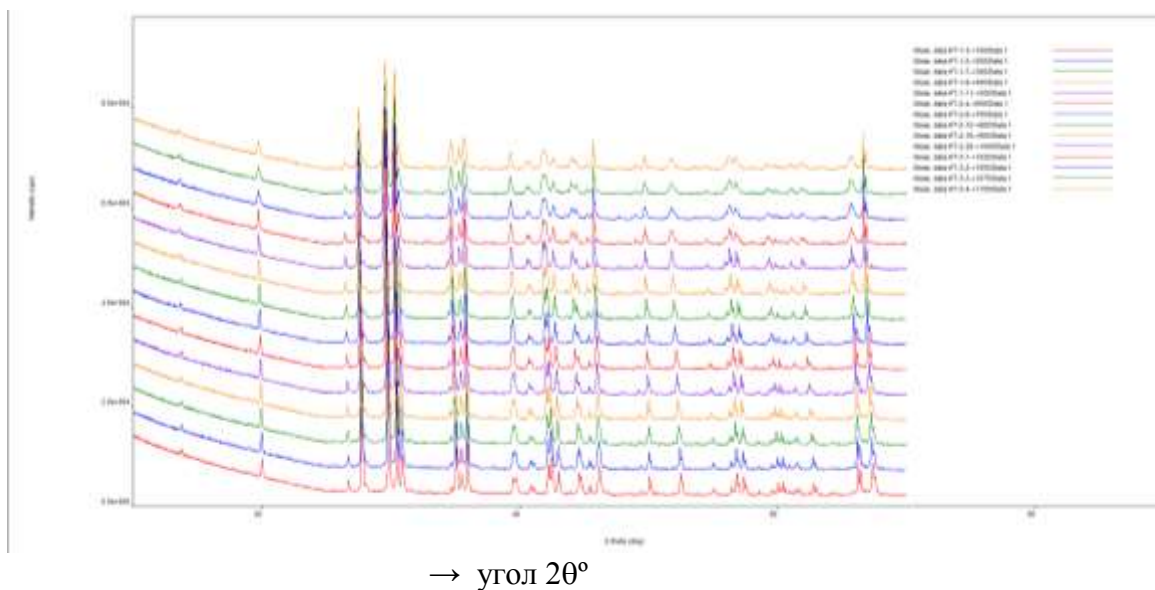


Рис. 16. Детальная съемка диопсида (обр. Шп4) в интервале температур 25-1100°C

Термические деформации. Полученные в результате расчетов значения параметров элементарной ячейки для различных температур приведены в таблице 12. Более наглядно это представлено на рис. 17, иллюстрирующем зависимость параметров элементарной ячейки исследованного пироксена от температуры нагрева.

При нагревании в интервале температур 25-1000°C параметры a , b , c , угол β и объем элементарной ячейки увеличиваются с постоянной скоростью (рис. 17). Выше температуры 1000°C наблюдается скачкообразное изменение параметров

элементарной ячейки, особенно угла β (рис. 17), что может быть связано с перестройкой или началом разрушения структуры (погрешность измерения всех параметров элементарной ячейки в области температур 1025-1100° увеличивается). Как отмечалось выше, после охлаждения образца до комнатной температуры характер дифракционной картины (интенсивность и количество рефлексов, уровень фона, отсутствие дополнительных рефлексов) сохраняется (рис. 13), т.е. диопсид сохраняется. При этом параметры элементарной ячейки, рассчитанные при комнатной температуре для прогретого образца, отличаются от таковых до нагрева: параметры элементарной ячейки a , b , β уменьшаются, параметр c увеличивается, объем элементарной ячейки практически не изменяется (табл. 12, рис. 17). Это может быть связано с некоторым изменением состава и структуры исследованного диопсида в процессе нагрева. В дальнейшем необходимо увеличить температуру нагрева и более детально исследовать термические деформации в области выше 1000°C.

Зависимость линейных параметров и объема элементарной ячейки от температуры нагрева в интервале температур 25-1000°C аппроксимированы полиномами первой степени, углового параметра – полиномом второй степени:

$$a = 9.6943 + 0.082 \cdot 10^{-3}t \text{ (Å)}$$

$$b = 8.8492 + 0.130 \cdot 10^{-3}t \text{ (Å)}$$

$$c = 5.2671 + 0.042 \cdot 10^{-3}t \text{ (Å)}$$

$$\beta = 106.54 + 0.364 \cdot 10^{-3}t - 0.06 \cdot 10^{-6}t^2 \text{ (°)}$$

$$V = 433.07 + 12.9 \cdot 10^{-3}t \text{ (Å}^3\text{)}$$

Анализ графиков зависимости параметров элементарной ячейки от температуры показывает, что расширение исследованного диопсида минимально вдоль оси c . Это, в принципе, согласуется с его кристаллическим строением: вдоль оси c расположены цепочки кремнекислородных тетраэдров, прочность связей в которых максимальна.

Коэффициенты теплового расширения рассчитывались по программе TEV (Thermal Expansion Visualizing) (Langreiter & Kahlenberg, 2015), размещенной в свободном доступе в интернете <http://www.uibk.ac.at/mineralogie/downloads/TEV.html>.

Исходными данными для вычисления послужили параметры элементарной ячейки, рассчитанные при различных температурах нагрева (табл. 12). Полученные в результате расчетов главные коэффициенты тензора теплового расширения в интервале температур 25-1000°C (10^{-6}C^{-1}) равны:

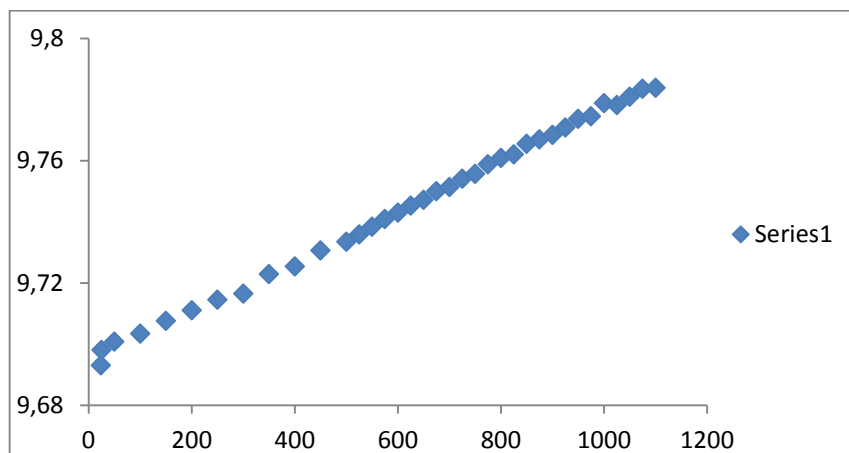
$$\alpha_{11} = 10.2, \alpha_{22} = 14.7 \text{ (ось Y), } \alpha_{33} = 4.6.$$

Таблица 12. Значения параметров и объема элементарной ячейки диопсида
(образец Шп4) в интервале температур 25-1100°

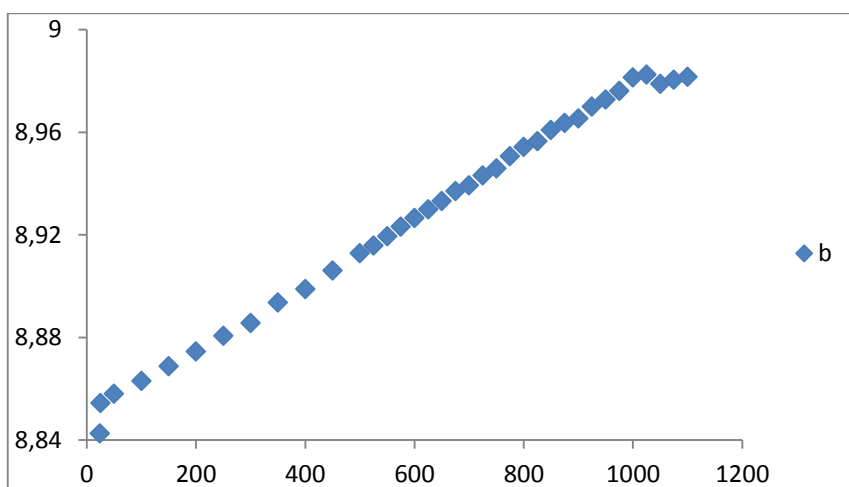
T, °C	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³
25	9,6981(5)	8,8545(4)	5,2697(3)	106,546(3)	433,78(4)
50	9,7008(5)	8,8581(4)	5,2701(3)	106,556(3)	434,09(4)
100	9,7034(5)	8,8631(4)	5,2718(3)	106,576(3)	434,55(4)
150	9,7076(5)	8,8689(4)	5,2738(3)	106,597(3)	435,13(4)
200	9,7110(5)	8,8746(4)	5,2753(3)	106,614(3)	435,65(4)
250	9,7146(5)	8,8808(4)	5,2770(3)	106,633(3)	436,22(4)
300	9,7165(5)	8,8857(5)	5,2780(3)	106,644(3)	436,61(4)
350	9,7229(5)	8,8938(5)	5,2818(3)	106,669(3)	437,54(4)
400	9,7254(5)	8,8990(5)	5,2830(3)	106,688(3)	437,97(5)
450	9,7306(5)	8,9062(5)	5,2855(3)	106,700(3)	438,73(4)
500	9,7335(5)	8,9129(5)	5,2873(3)	106,709(3)	439,33(5)
525	9,7359(5)	8,9159(5)	5,2883(3)	106,716(3)	439,65(5)
550	9,7384(5)	8,9195(5)	5,2898(3)	106,722(3)	440,07(5)
575	9,7409(5)	8,9233(5)	5,2909(3)	106,733(3)	440,42(4)
600	9,7430(5)	8,9267(5)	5,2920(3)	106,740(3)	440,76(4)
625	9,7453(5)	8,9300(5)	5,2933(3)	106,748(3)	441,11(4)
650	9,7472(5)	8,9333(5)	5,2941(3)	106,750(3)	441,42(5)
675	9,7500(5)	8,9371(5)	5,2955(3)	106,759(3)	441,83(4)
700	9,7514(5)	8,9394(5)	5,2962(3)	106,766(3)	442,05(5)
725	9,7541(5)	8,9432(5)	5,2974(3)	106,773(3)	442,45(5)
750	9,7557(6)	8,9460(5)	5,2980(4)	106,781(3)	442,69(5)
775	9,7588(6)	8,9508(5)	5,2998(4)	106,788(3)	443,20(5)
800	9,7609(6)	8,9543(5)	5,3007(4)	106,794(3)	443,54(5)
825	9,7621(6)	8,9566(5)	5,3012(4)	106,800(3)	443,73(5)
850	9,7655(6)	8,9609(5)	5,3029(4)	106,807(3)	444,23(5)
875	9,7670(6)	8,9637(5)	5,3037(4)	106,812(3)	444,49(5)
900	9,7685(6)	8,9654(5)	5,3043(4)	106,819(3)	444,67(5)
925	9,7708(6)	8,9701(5)	5,3062(4)	106,831(3)	445,07(5)
950	9,7736(6)	8,9728(5)	5,3075(4)	106,843(3)	445,49(5)
975	9,7745(6)	8,9762(5)	5,3086(4)	106,846(3)	445,78(5)
1000	9,7788(6)	8,9815(5)	5,3107(4)	106,856(3)	446,39(5)

1025	9,7782(9)	8,9826(8)	5,3086(5)	106,833(4)	446,30(7)
1050	9,7809(14)	8,9789(12)	5,3083(8)	106,800(6)	446,28(11)
1075	9,7835(14)	8,9805(12)	5,3105(8)	106,796(6)	446,68(11)
1100	9,7838(15)	8,9817(14)	5,3111(9)	106,803(7)	446,79(13)
25 (после t°)	9,6931(13)	8,8427(11)	5,2710(8)	106,533(6)	433,11(10)

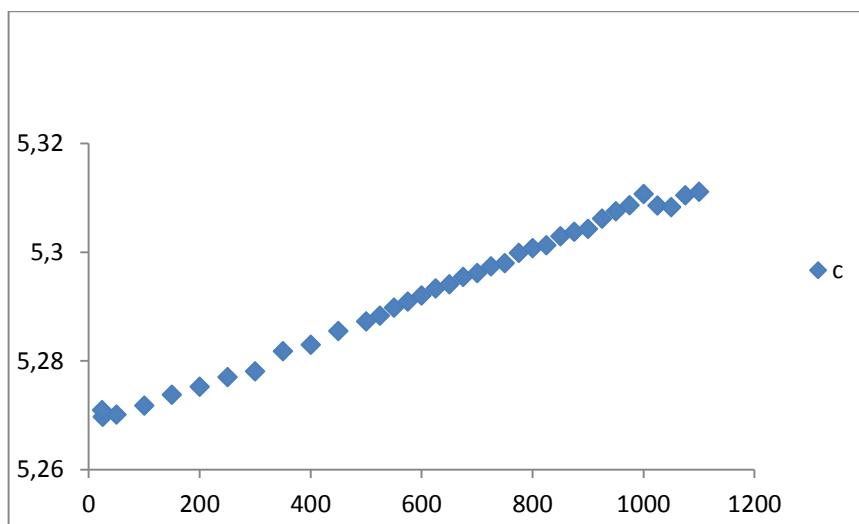
a, Å



b, Å



c, Å



T, °C

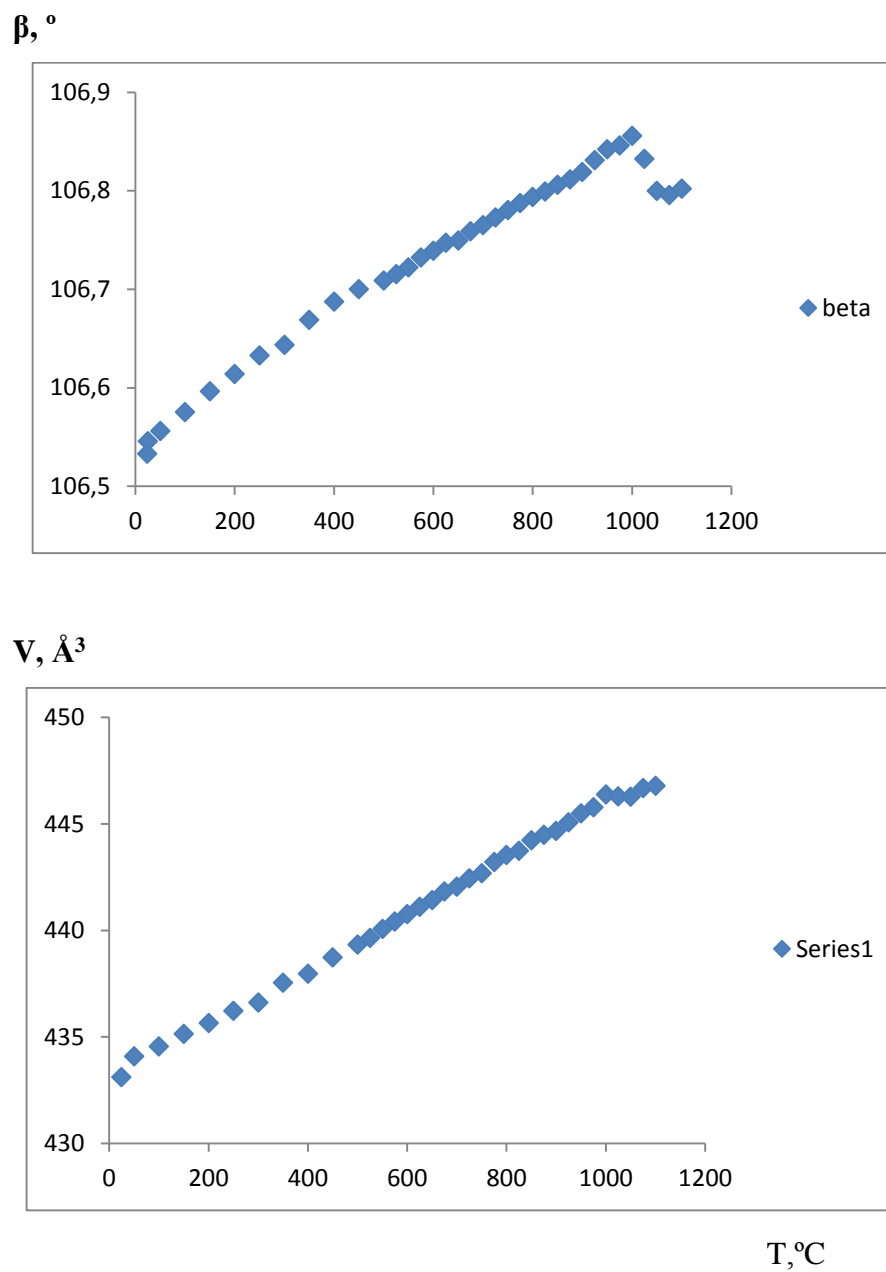


Рис.17 . Зависимость параметров и объема элементарной ячейки диопсида (обр. Шп4) от температуры нагрева.

Ориентировка фигуры тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей (рис.:

	α_{11}	α_{22}	α_{33}
a	22,7°	90°	129,2°
b	90°	0	90°
c	67,3°	90°	39,2°

Сопоставление структура – свойство. Как уже отмечалось ранее, основу структуры исследованного диопсида составляют одинарные цепочки состава $(\text{SiO}_3)_\infty$, вытянутые параллельно оси с. Катионы Mg и Fe^{2+} располагаются в относительно правильных октаэдрах M1, а катионы Ca, Na, а также Mg – в неправильных 8-вершинниках M2.

Анализ графиков зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 17) показал, что расширение исследованного пироксена минимально вдоль оси с. Это согласуется с его кристаллической структурой – вдоль оси с располагаются цепочки кремнекислородных тетраэдров, прочность связей в которых максимальна. Вычисление параметров тензора теплового расширения показало, что направление максимального теплового расширения диопсида происходит вдоль оси b (α_{22}) и значительно меньше в плоскости моноклинности (ac) (α_{11} , α_{33}) (рис.18).

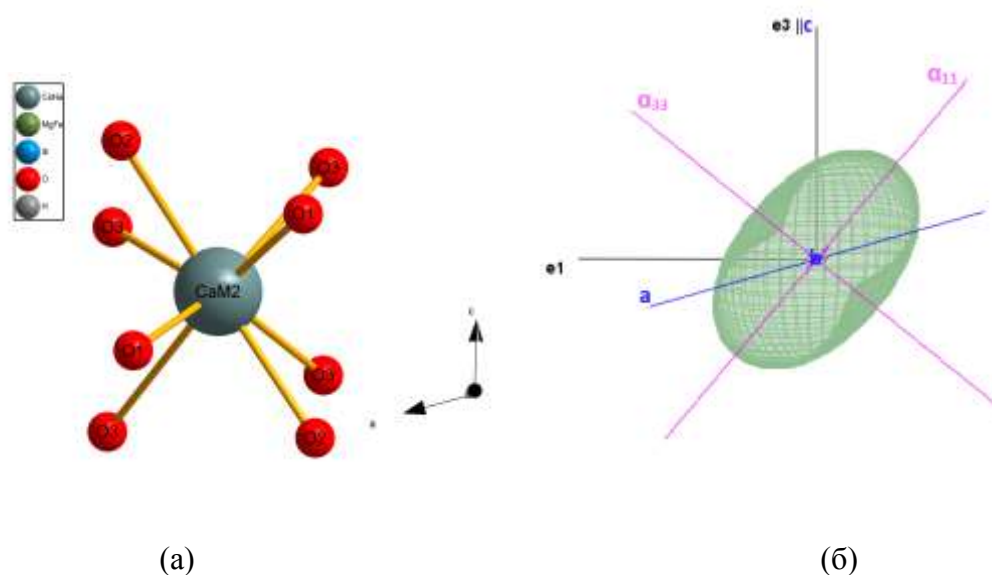


Рис. 18. Структурные деформации диопсида.

(a) координационный полиэдр M2 в проекции на плоскость (ac), определяющий деформацию решетки;

(б) фигуры коэффициентов термических деформаций плоскости (ac) диопсида.

Полученные результаты по термическому расширению исследованного диопсида в целом совпадают с литературными данными. Максимальное тепловое расширение диопсида происходит вдоль оси b (α_{22}) и значительно меньше в плоскости моноклинности (ac) (α_{11} , α_{33}). На фигурах коэффициентов термических деформаций плоскости моноклинности (рис. 18) виден резко анизотропный характер деформаций структуры диопсида. Ось наименьшего расширения α_{33} ориентирована по биссектрисе угла β , а ось α_{11} – по биссектрисе угла $180^\circ - \beta$. В работе (Филатов, 1990) было показано, что в структурах моноклинных пироксенов из всех полиэдров наиболее анизотропно расширяется наиболее крупный и неправильный полиэдр M2, расширение октаэдра M1 и тетраэдра в общих чертах одинаково для всех пироксенов. В 8-вершиннике M2 наиболее длинные связи $M2-O3 = 2.739 \text{ \AA}$ ориентированы параллельно биссектрисе угла $180^\circ - \beta$, а самые короткие и прочные связи $M2-O2 = 2.320 \text{ \AA}$ – параллельно биссектрисе угла β (рис. 15a). При нагревании длины связей M2-O3 с седьмым и восьмым атомами O3 резко возрастают по сравнению с другими связями, вызывая значительное расширение решетки вдоль направления этих связей (α_{11}). Отмечалось (Finger & Ohashi, 1976), что в диопсиде ориентировка оси α_{33} коррелирует с направлением слабо расширяющейся с температурой связи M2-O2.

Таким образом, проведенное терморентгеновское исследование показало, что исследованный диопсид с повышенным содержанием Mg и Na в позиции M2 и Fe^{2+} , Al^{3+} в позиции M1, как и другие моноклинные пироксены, устойчив до температуры $1100^\circ C$. Ориентировка осей тензора теплового расширения в плоскости моноклинности согласуется с особенностями структуры исследованного пироксена. Поскольку тепловое расширение диопсидов резко анизотропно, то можно предположить, что моноклинные пироксены способствуют тепловому разуплотнению горных пород в условиях метаморфизма.

Заключение

В данной работе представлен литературный обзор по пироксенам, и, более конкретно, по диопсидам, а также по минеральному составу верхней мантии. Особое внимание уделено содержанию воды в номинально безводных минералах верхней мантии.

Экспериментальная часть включает в себя описание образцов и пересчет их химического состава на кристаллохимические формулы и условные миналы. Согласно полученным данным, установлено, что наши образцы – это диопсиды, и предоставлены гипотетические схемы изоморфизма.

Изучены данные ИК-спектроскопии в структуре диопсида. В структуре исследованных моноклинных пироксенов вода находится преимущественно в форме ионов OH^- . Суммарное содержание воды, в структуре исследованных моноклинных пироксенов - от 135 до 260 ppm. По данным инфракрасных спектров и рассчитанным кристаллохимическим формулам изученных диопсидов сделано предположение, что механизм типа $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ является главным механизмом растворения воды в данных диопсидах.

По данным монокристалльной съемки уточнены кристаллические структуры четырех образцов диопсидов различного состава, проведен их детальный анализ. Расчет баланса валентностей показал, что позиция O2 является наиболее предпочтительной для замещения OH – во всех исследованных пироксенах кислород O2 не досыщен ($V_a = 1.79-1.87$). Атом водорода, локализованный из разностного синтеза (геометрически жестко закреплен в структуре относительно положения неводородных атомов), может быть рассмотрен как *модель* вероятного положения водорода в структуре. Из-за крайне низкого содержания воды в структуре исследованных моноклинных пироксенов метод рентгеноструктурного анализа не позволяет уточнить положение водорода в структурах диопсида. Исходя из полученной модели, были рассчитаны возможные параметры возможной водородной связи.

В полученной модели во всех изученных образцах расстояние O2-H = 1,05-1.13 Å. Из трех возможных вариантов водородной связи (в качестве акцептора рассматриваются кислороды O1, O2 и O3) наиболее разумным может рассматриваться вариант водородной связи O2-H...O2, угол O2-H-O2 ~ 127-130°. Протон, прикрепленный к кислороду O2, направлен от него в сторону другого кислорода O2, вдоль ребра октаэдра M1. Соответствующие длины водородных связей O2-H...O2 равны: H...O2 = 2.387-2.509 Å, O2-O2 = 3.239-3.260 Å. Но это только модель.

Наиболее достоверная информация о локализации водорода может быть получена по результатам расшифровки кристаллической структуры методом нейтронографии, который позволяет надежно локализовать легкие атомы, в том числе и водород.

Исследованные моноклинные пироксены образовались в условиях высоких температур и давления, поэтому для изучения их структурно-кристаллохимических особенностей оказывается эффективным метод терморентгенографии. Проведено терморентгеновское исследование диопсида со Шпицбергена с относительно высоким содержанием магния 0,20 форм. ед. в позиции M2 и железа Fe^{2+} 0,22 форм. ед. в позиции M1 (обр. Шп 4). Выбранный образец соответствует максимальному содержанию энстатитовой компоненте в исследованных пироксенах.

Изученный диопсид, как и другие моноклинные пироксены, устойчив до температуры 1100°C. Выше данной температуры наблюдается скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки, особенно угла β , что может быть связано с перестройкой или началом разрушения структуры. Выявлена зависимость параметров элементарной ячейки диопсида от температуры нагрева, и установлена ее связь со структурными особенностями. Расширение исследованного диопсида минимально вдоль оси c, что согласуется с его кристаллическим строением: вдоль оси c расположены цепочки кремнекислородных тетраэдров, прочность связей в которых максимальна. Установлено, что максимальное тепловое расширение диопсида происходит вдоль оси b и значительно меньше в плоскости моноклинности (ac). Ориентировка осей тензора теплового расширения в плоскости моноклинности согласуется с особенностями структуры исследованного пироксена

Результаты проведенных исследований имеют фундаментальное значение, поскольку расширяют наши представления о вещественном составе верхней мантии.

Литература

1. Аглонов С.В. Геодинамика: учебник // СПб: Изд-во С.- Петерб. ун-та, 2001, 345 с.
2. Бабушкина М.С., Семенова Т.Ф., Петрова М.Н. Растворимость воды и углерода в структуре породообразующих минералов из мантийных ксенолитов в базальтах и кимберлитах // Материалы международной научной конференции Годичное собрание РМО и Федоровская сессия-2012 «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья» // СПб, 2012, 79 - 80 с.
3. Булах А.Г., Кривовичев С.В., Золотарев А.А. Общая минералогия - 4-е издание // М.: Академия, 2008, 416 с.
4. Гавриленко П.Г. Растворимость воды в диопсиде – диссертация на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук // Байройт (Германия), 2008, 145 с.
5. Гаврилов В.П. Геотектоника // М.: Нефть и газ, 2005, 368 с.
6. Годовиков А.А. Минералогия // М.: Недра, 1983, 311 с.
7. Дир У.И., Хауи Р.А., Зусман Д.Ж., Породообразующие минералы, том 2 // М.: Мир, 1965, 405 с.
8. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов // Л.: Наука. 1968. 348 с.
9. Минералы: силикаты с линейными трехчленными группами, кольцами и цепочками кремнекислородных тетраэдров, том III, выпуск 2 // М: Наука, 1981, 243 – 261, 300 – 329 с.
10. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли // М.: Недра, 1981. 584 с
11. Саранчина Г.М. Породообразующие минералы (методика определения кристаллооптических констант, характеристика минералов): учебное пособие // СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000, 156 с.
12. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия // М.: Недра, 1990, 288 с.
13. Babushkina M.S , Nikitina L.P. , Goncharov A.G., Ponomareva N. I. «Water in the Structure of Minerals from Mantle Peridotites As Controlled by Thermal and Redox Conditions» in the Upper Mantle // Geology of Ore Deposits, 2009, Vol. 51, No. 8, pp. 712–722

14. Bell D. R., Rossman G. R., Maldener J., Endish D., Rauch F. Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum // Amer. Miner. 2004. Vol. 89. pp. 998—1003.
15. Brese N.E., O’Keeffe Bond - Valence Parameters for Solids // Department of Chemistry, Arisona State University, USA, 1990, pp. 192 – 197
16. Bruker AXS Topas V4.2: //General profile and structure analysis software for powder diffraction data. 2009. Karlsruhe, Germany.
17. Finger L.W/, Ohashi V. The thermal expansion of diopside to 800°C and refinement of the crystal structure at 700°C. // Amer. Miner., 1976, v. 61, p. 303-310.
18. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. // Crystals, 2015, 5, pp. 143-153.
19. Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes, Subcommittee on pyroxens // IMA, Chairman, 1988, pp.535 - 550
20. Skogby Henrik Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes // Sweden, 2006, pp. 155 - 167

Интернет ресурсы

21. <http://geo.web.ru/>
22. <http://mindat/>
23. <http://wiki.web.ru/>
24. <http://www.uibk.ac.at/mineralogie/downloads/TEV.html>