

Механизм упорядочения Mg и Fe в тетрагональном гроссуляре

Паниковский Т.Л.¹, Галускин Е.В.², Галускина И.О.², Базай А.В.³, Кривовичев С.В.³

¹ *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, t.panikorovskii@ksc.ru*

² *Институт наук о Земле, Силезский университет, Катовице, irina.galuskina@us.edu.pl; evgeny.galuskin@us.edu.pl*

³ *Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, bazai@geoksc.apatity.ru, s.krivovichev@ksc.ru*

Аннотация. В данной работе был исследован механизм двойникования в природном тетрагональном гроссуляре, найденном в ахтарандитовых породах реки Вилюй, Якутия, Россия, методами рентгеноструктурного анализа, оптических исследований, микрозондового анализа. В ахтарандите встречаются минералы группы гроссуляра двух разных генераций. Исследованный гроссуляр является поздним псевдокубическим ($a = 11.9390(4)$, $c = 11.9469(6)$ Å) минералом с характерным двулучепреломлением (0.01) в ассоциации с более ранним кубическим гроссуляром. Структура была уточнена в пространственной группе $I4_1/a$. Снижение общей симметрии в соответствии с соотношением группа-подгруппа $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/a$ происходит из-за упорядочения Mg^{2+} и Fe^{3+} в двух независимых октаэдрических позициях.

Ключевые слова: гроссуляр, кристаллическая структура, катионное упорядочение, понижение симметрии.

Mechanism of ordering of Mg and Fe in tetragonal grossular

Panikorovskii T.L.¹, Galuskin E.V.², Galuskina I.O.², Bazai A.V.³, Krivovichev S.V.³

¹ *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic Region FRC KSC RAS, Apatity, t.panikorovskii@ksc.ru*

² *Institute of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Silesia, Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland; irina.galuskina@us.edu.pl, evgeny.galuskin@us.edu.pl;*

³ *Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, bazai@geoksc.apatity.ru, s.krivovichev@ksc.ru*

Abstract. The current paper investigates a mechanism of twinning growth of natural tetragonal grossular from the Wiluy River, Yakutia, Russia using single crystal X-ray diffraction, optical studies and microprobe analysis. Achtarandite contains minerals of the grossular group of two different generations. The studied grossular is pseudo-cubic ($a = 11.9390(4)$, $c = 11.9469(6)$ Å) and birefringent (0.01). It is associated with earlier cubic grossular. Its structure was refined in the $I4_1/a$ space group. The decrease in the general symmetry as per the $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/a$ group-subgroup ratio is due to ordering of Mg^{2+} and Fe^{3+} in two independent octahedral positions.

Keywords: grossular, crystal structure, cation ordering, exchange, symmetry decrease.

Введение

Минералы надгруппы граната широко распространены в природе благодаря своей устойчивости в широком интервале температур (до 2000 °С) и давлений (до 25 Гпа) (Baxter et al., 2013). В последние годы опубликован ряд сведений, подтверждающий наличие секторов, зон, а также целиком некубических разновидностей граната. Наличие гроссуляра с нетипичными для граната простыми формами показано в работе (Galuskina et al. 1998). Следует отметить наличие тетрагональных и тригональных членов группы граната – генритермиерита (Armbruster et al., 2001), гольдштамита (оба – $I4_1/acd$) (Hålenius et al., 2005) и никмельниковита ($R\bar{3}$) (Krivovichev et al., 2021). Во всех случаях понижение симметрии происходит благодаря упорядочению катионов, а также вакансий в позициях кремния.

Нами были исследованы кристаллы гроссуляра необычной морфологии, отобранные авторами работы (Е.В.Г. и И.О.Г.) в ходе полевых работ в 1992-1994 года из родингитоподобных пород на правом берегу р. Вилюй в 7 км от посёлка Чернышевский, Якутия. Тетрагональный гроссуляр находится в пустотах ахтарандитовой породы в ассоциации с обычным кубическим гроссуляром зелёного цвета. Призматическая форма кристаллов гроссуляра и наличие двулучепреломления привлекли

наше внимание. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований морфологии, кристаллической структуры, химического состава для тетрагонального гроссуляра из Якутии.

Эксперимент

Химический состав (табл. 1) был изучен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS (ресурсный центр «РДМИ» СПбГУ), оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монокроматического $MoK\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе Crysaly Pro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Исследование оптических свойств гроссуляра показало их одноосную природу и характерное двулучепреломление (0.01).

Результаты

Эмпирическая формула гроссуляра, рассчитанная из 4-х анализов на основе 12 анионов, может быть записана как: $Ca_{2.97}(Al_{1.80}Fe^{3+}_{0.16}Mg_{0.09})_{\Sigma 2.05}([SiO_4]_{2.59}[H_4O_4]_{0.41})_{\Sigma 3.00}$.

Таблица 1. Химический состав гроссуляра, содержащего $(H_4O_4)^{4-}$ дефекты, из ахтарандита реки Вилюй Россия.

Table 1. Chemical composition of $(H_4O_4)^{4-}$ -bearing grossular from achtarandite rocks of the Wiluy River, Yakutia, Russia.

Точка	1	2	3	4
SiO ₂	34.23	34.86	35.25	34.52
TiO ₂	0.02	0.03	–	0.04
Al ₂ O ₃	20.52	20.72	20.12	20.51
Cr ₂ O ₃	0.02	–	0.02	–
Fe ₂ O ₃	2.84	2.93	3.15	2.72
Mn ₂ O ₃	0.04	0.08	0.15	0.07
MgO	0.77	0.65	0.72	0.81
SO ₃	0.05	0.02	0.00	0.01
CaO	36.92	37.05	36.74	37.25
Cl	–	–	0.04	–
H ₂ O ¹	3.52	3.32	2.79	3.38
Cl=O			0.02	
Total	98.96	99.68	98.97	99.33
Коэффициенты в формуле				
Si ⁴⁺	2.56	2.59	2.65	2.57
Al ³⁺	1.81	1.81	1.78	1.80
Fe ³⁺	0.16	0.16	0.18	0.15
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.01	0.00
Mg ²⁺	0.09	0.07	0.08	0.09
Sum Y	2.06	2.04	2.05	2.04
Ca ²⁺	2.96	2.95	2.96	2.98
H ⁺	1.75	1.64	1.40	1.68

¹ количество H₂O было рассчитано исходя из: $H^x = 4(3^* - Si)$.

* Полная заселённость Z позиций, выраженная в коэффициентах в формуле (к.ф).

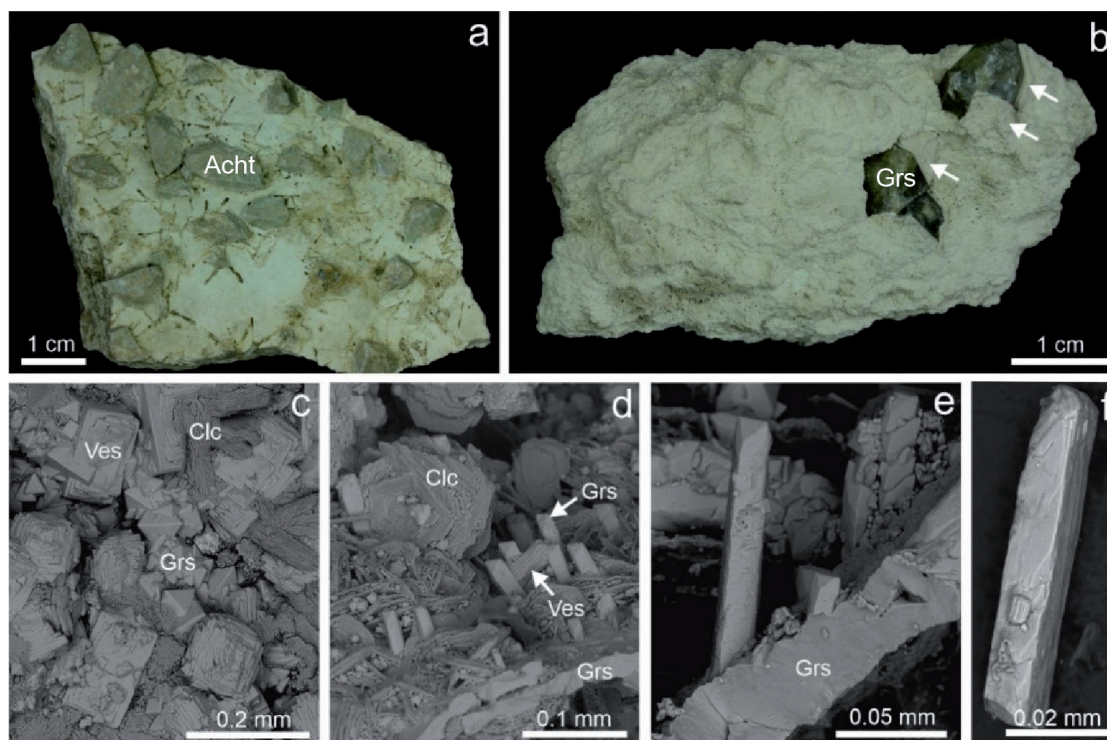


Рис. 1. Ахтарандитовая порода, состоящая из гроссуляра (Grs), диопсида, хлорита (Clc) с примесью минералов групп каолинита и серпентина (а), Крупные кристаллы гроссуляра на ахтарандите (b), расщеплённый В-содержащий кристалл везувиана (Ves) и октаэдрические кристаллы гроссуляр-катоитовой серии (с), короткопризматические кристаллы гроссуляра, содержащего $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ дефекты (d), длиннопризматические кристаллы гроссуляра с $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ дефектами (е), призматический кристалл гроссуляра, содержащего $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ дефекты, исследованный с помощью рентгеноструктурного анализа (f).

Fig. 1. (a) Achtarandite rock composed of grossular (Grs), diopside, chlorite (Clc) with admixture of minerals of the kaolinite-serpentine group; (b) large grossular crystals on achtarandite; (c) split B-bearing vesuvianite (Ves) crystal and octahedral crystals of the grossular-katoite series; (d) short-prismatic crystals of hydrogrossular with $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ defects; (e) long-prismatic hydrogrossular crystal with $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ defects; (f) prismatic hydrogrossular crystal with $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4+}$ defects studied using X-ray analysis.

Для исследований были отобраны кристаллы гроссуляра призматической формы (рис. 1) из ахтарандитовой породы, которая состоит из хлорита, диопсида, везувиана и различных по морфологии кристаллов гроссуляра.

Кристаллическая структура гроссуляра (рис. 2а) представляет собой трёхмерный каркас, состоящий из изолированных октаэдров AlO_6 (позиции Y), связанных между собой через общие вершины SiO_4 -тетраэдров (позиции Z). Пустоты каркаса заняты атомами кальция (позиции X).

Детальный анализ рефлексов, систематически нарушающих правила погасания для пространственной группы $Ia\bar{3}d$, показал (рис. 2b) наличие рефлексов, несовместимых с винтовыми осями 4_1 вдоль $[100]$ и $[010]$, а также с плоскостями скользящего отражения d -типа (то есть остаётся единственная ось 4_1 вдоль $[001]$). В качестве наиболее вероятной была выбрана пространственная группа $I4_1/a$. Уточнение структуры мерзэдрического двойника (двойникование по оси 2-го порядка вдоль направления $[110]$ при соотношении компонентов двойникования 1:1) привело к $R_1 = 0.032$ для 961 независимого рефлекса.

Понижение симметрии связано с упорядочением катионов в октаэдрических позициях Y1 и Y2. Уточнённые заселенности позиций Y1 и Y2 составили $(\text{Al}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})$ и $(\text{Al}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})$, соответственно. С учётом 0.09 к.ф. Mg, рассеяние которого близко к Al, финальная заселённость позиции Y1 составила $(\text{Al}_{0.88}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.03})$. Расчётные расстояния Y-O составили 1.950 Å для Y1-O и 1.944 Å для Y2-O, что согласуется с наблюдаемыми расстояниями 1.941 и 1.931 Å, соответственно. Из-за превышения эффективного ионного радиуса Mg^{2+} (0.72) над Fe^{3+} (0.645 Å), полиэдрический объём Mg-

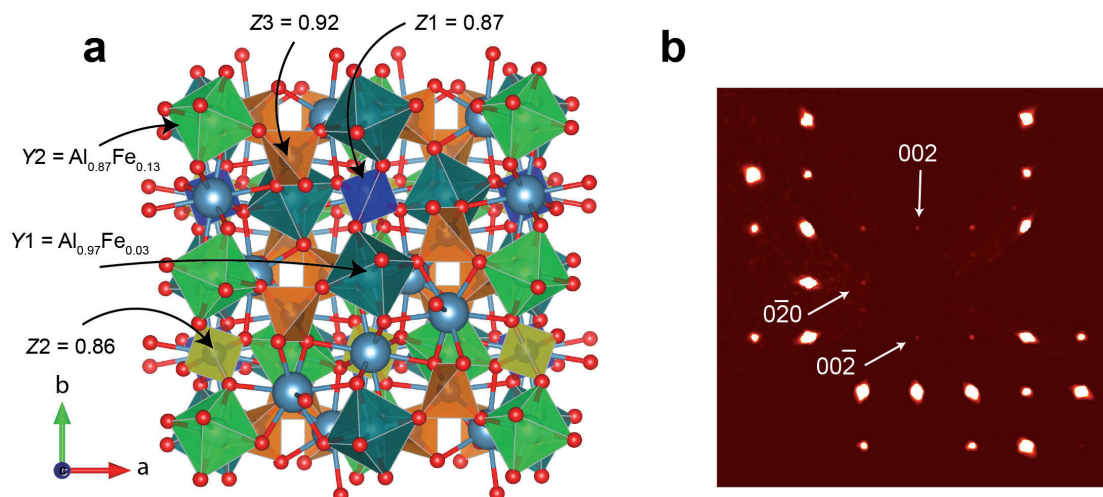


Рис. 2. Кристаллическая структура тетрагонального гроссуляра (а), $hk0$ – сечение обратного пространства для тетрагонального гроссуляра, белой стрелкой показаны дифракционные максимумы, нарушающие правила погасания для осей 4_l вдоль $[100]$ и $[010]$ (b).

Fig. 2. Crystal structure of the tetragonal grossular (a), the $hk0$ cross section of reciprocal space for the tetragonal grossular, the white arrow shows the diffraction maxima violating absence conditions for 4_l axes along $[100]$ and $[010]$ (b).

содержащей позиции $Y1$ составляет 9.74 \AA^3 , что больше, чем 9.59 \AA^3 для $Y2$ октаэдра, в котором выше заселённость Fe^{3+} .

Таким образом, снижению общей симметрии в соответствии с соотношением группа-подгруппа $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/a$ происходит из-за упорядочения Mg^{2+} и Fe^{3+} в двух независимых октаэдрических позициях.

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН 122022400093-9 (исследование химического состава) и при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-6240.2021.1.5 (изучение кристаллической структуры).

Литература

1. Baxter E.F., Caddick M.J., Ague J.J. Garnet: Common Mineral, Uncommonly Useful. Elements. 2013. V. 9. P. 415–419. doi:10.2113/gselements.9.6.415.
2. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Sitarz M. Atoll hydrogarnets and mechanism of the formation of achtarandite pseudomorphs. Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1998. V. 2. P. 49–62.
3. Armbruster T., Kohler T., Libowitzky E., Friedrich A., Miletich R., Kunz M., Medenbach O., Gutzmer J. Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn^{3+} hydrogarnet, henritermierite. Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 147–158. doi:10.2138/am-2001-0116.
4. Hälenius U., Häussermann U., Harryson H. Holtstamite, $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Mn}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$, a new tetragonal hydrogarnet from Wessels Mine, South Africa. Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 375–382. doi:10.1127/0935-1221/2005/0017-0375.
5. Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Y. Trigonal variation in the garnet supergroup: the crystal structure of nikelnikovite, $^x\{\text{Ca}_{12}\}^y[\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{O}]^z(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{24}(\text{OH})_{20}$, from Kovdor massif, Kola Peninsula, Russia. Mineral. Mag. 2021. V. 85. P. 620–626. doi:10.1180/mgm.2021.55.
6. Agilent Technologies. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton. 2014. Oxfordshire, UK.
7. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. 2015. A. 71. P. 3–8.