

RMS DPI 2007-1-125-0

СИММЕТРИЯ ВЕЗУВИАНОВ ИЗ РОДИНГИТОВ
БАЖЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
SYMMETRY OF VESUVIANITES FROM RODINGITES OF THE
BAZHENOVSKI DEPOSIT

Золотарев А.А. мл.*, Кривовичев С.В.*, Антонов А.А.*,
Армбрустер Т.**
Zolotarev jr A.A.*., Krivovichev S.V.*, Antonov A.A.*,
Armbruster T.**

*Saint-Petersburg State University, St.Petersburg, Russia, aazolotarev@gmail.com

**University of Bern, Bern, Switzerland

In the given work a basic structural data of several vesuvianites samples from Bazhenovski deposit are presented. Vesuvianites are silicates with the general schematic formula: $X_{18}[X'Y]Y_{12}Z_{18}O_{69}(OH,F)_9$, where X, X' = Ca, Na, K, Fe²⁺, Mn; Y = Al, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn; Y' = Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu; Z = Si, Al. It is known, that minerals of vesuvianite group have domain structure and depending on conditions can crystallize in three various space groups: *P4/nnc*, *P4/n* and *P4nc*, that is caused by cation-vacant ordering. Disordered "high" vesuvianites (sp. gr. *P4/nnc*) crystallize at temperatures 400-800 °C. Ordered "low" vesuvianites (sp. gr. *P4/n* and *P4nc*) crystallize at temperatures below 300°C. We carried out X-ray single-crystal experiments of six samples from low-temperature rodingites of the Bazhenovskii deposit. Optimal space groups for the studied vesuvianites are "low" groups *P4/n* and *P4nc*, that is in agreement with data on the symmetry of low-temperature vesuvianites.

В данной работе представлены основные данные структурных исследований нескольких образцов везувианов из родингитов Баженовского гипербазитового массива [1].

Везувианы – это орто-диортосиликаты с общей схематической формулой: $X_{18}[X'Y]Y_{12}Z_{18}O_{69}(OH,F)_9$, где X, X' = Ca, Na, K, Fe²⁺, Mn (катионы с координационным числом 7–9); Y = Al, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn (катионы в октаэдрической координации); Y' = Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu (катионы в координации тетрагональной пирамиды); Z = Si, Al.

Известно, что минералы группы везувианов имеют доменную структуру и в зависимости от условий могут кристаллизоваться в трех различных пространственных группах: *P4/nnc*, *P4/n* и *P4nc*, что обуславливается упорядочением катионов [2, 3, 4, 5]. При этом по степени упорядочения выделяют «высокие» и «низкие» везувианы. Высокосимметричные разупорядоченные разновидности – «высокие» везувианы (пр. гр. *P4/nnc*) кристаллизуются при температурах 400–800 °C в скарнах, кальциевых роговиках, кальциевых аспидных сланцах. Низкосимметричные упорядоченные разновидности – «низкие» везувианы (пр. гр. *P4/n* и *P4nc*) кристаллизуются при

температурах ниже 300 °C в родингитах, измененных щелочных сиенитах, продуктах гидротермального изменения. Степень упорядочения структуры зависит от размеров и количества однородных доменов, что связано с упорядочением катионов и определяется условиями образования минералов: химизм, температура образования. Та или иная пространственная группа будет определяться количеством и размером однородных доменов в каждой конкретной структуре. Возможность наличия доменов нецентросимметричной группы (*P4nc*) объясняет проявление пьезоэлектрических свойств у некоторых везувианов [2].

Crystallographic data and refinement parameters for vesuvianites

SAMPLE	aa101		aa103		
	<i>P4nc</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/n</i>	<i>P4nc</i>	<i>P4/nnc</i>
<i>a</i> (Å)	15.552(3)		15.503(4)		
<i>c</i> (Å)	11.818(3)		11.807(4)		
<i>V</i> (Å ³)	2858.2(10)		2837.6(13)		
Unique Ref.	2989	1683	3305	3285	1702
Unique $ F_o $? $4\sigma_F$	2525	1507	2322	2343	1338
<i>R</i> ₁	0.0284	0.0880	0.0593	0.0617	0.0697
Systematic absence violations	-	25	0	-	155

SAMPLE	aa107	aa131		aa201	aa203b	
	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/n</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/n</i>	<i>P4/n</i>	<i>P4/nnc</i>
<i>a</i> (Å)	15.567(2)	15.553(2)		15.553(2)	15.558(1)	
<i>c</i> (Å)	11.843(2)	11.827(2)		11.825(2)	11.835(1)	
<i>V</i> (Å ³)	2870.2(6)	2860.7(7)		2860.6(8)	2864.8(5)	
Unique Ref.	1687	3251	1669	3251	3297	1695
Unique $ F_o $? $4\sigma_F$	1468	2750	1503	2750	2743	1541
<i>R</i> ₁	0.0494	0.0626	0.0509	0.0626	0.0432	0.0571
Systematic absence violations	210	2	196	2	9	143

Объектами наших структурных исследований стали 6 образцов разных везувианов из Баженовского месторождения. Монокристалльные съемки отобранных образцов проводились авторами на дифрактометре Bruker SMART, оснащенном CCD детектором. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов (см. таблицу), поправка на поглощение была введена с учетом формы кристалла. Расшифровка структуры проводилась с помощью программ SHELX [6]. Структуры везувианов были решены прямыми методами. Нами были последовательно уточнены образцы везувианов в разных пространственных группах: *P4/nnc*, *P4/n* и *P4nc*. Основные кристаллографические данные, касающиеся структур изученных образцов везувианов представлены в таблице.

Проанализировав эти данные, можно сделать вывод, что наиболее адекватными группами для изученных образцов везувианов являются низкосимметричные («низкие») группы $P4/n$ и $P4nc$, что вполне согласуется с вышеприведенными данными о симметрии и упорядочении катионов «низкотемпературных» везувианов в родингитах. Стоит отметить, что в ряде случаев уточнение структур в высокосимметричной пространственной группе $P4/nnc$ сопровождалось некоторым понижением фактора сходимости (за счет увеличения числа уточняемых параметров), но все же было признано недостоверным в виду наличия большого числа обнаруженных систематических нарушений (см. таблицу).

Работа выполнена при финансовой поддержке Швейцарского Научного фонда (грант # IB 7320-110675), программы INTAS для молодых ученых (05-109-4549), программы «Инновационная образовательная среда в классическом университете» СПбГУ в рамках Национального проекта «Образование», и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

[1] А.А. Антонов. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива // СПб, Наука, 2003, 128 с.

[2] F.M. Allen, C.W. Burnham. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Can. Mineral., Vol. 30, 1992, p. 1-18.

[3] T.Armbruster, E.Gnos. Tetrahedral vacancies and cation ordering in low-temperature Mn-bearing vesuvianites: indication of a hydrogarnet-like substitution // Amer. Mineral., Vol. 85, 2000, p. 570-577.

[4] T.Armbruster, E.Gnos. $P4/n$ and $P4nc$ long-range ordering in low-temperature vesuvianites // Amer. Mineral., Vol. 85, 2000, p. 563–569.

[5] E. Gnos, T. Armbruster. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite “rod polytypism”, and vesuvianite composition // Amer. Mineral., Vol. 91, 2006, p. 862–870.

[6] G.M. Sheldrick. SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures. Universitdt Gittingen, Germany, 1997.

RMS DPI 2007-1-126-0

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
МОРФОЛОГИИ ГРАНАТОВ
SOME FEATURES OF GARNET MORFOLOGY FORMATION**

Иванов Б.Г.*, Зуев В.В.**

Ivanov B.G.*, Zuev V.V.**

*The State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St.Petersburg, Russia, bimgvfa@hotmail.com.

**Joint – Stook Company “Mekhanobr engeineering”, St.Petersburg, Russia, office@mekhanobr.spb.ru.

The criteria of formation and morphology importance (MI) of habit and other face forms of garnet crystals are considered. MI of {110} & {211} forms depends in the first time from degree of disequilibrium of growth conditions and in the second time from chemical composition. The formation of tetrahedral and another ionic complexes inside the growth solution and further garnet crystal growth by ones are possible. Some features of morphology can be explained with calculation of the real PCB together with calculation of ionic complexes from growth solution.

В кристаллической структуре гранатов, согласно [1], присутствуют 6 F-гранных форм: {110} и {211} как габитусные, {210}, {100}, {332}, {321}. Рассмотрение с позиций различных моделей оценки энергии связей [1-3] морфологической значимости (МЗ) этих и других гранных форм подтвердили главенствующую роль двух габитусных форм. Однако остались на уровне предположений критерии проявления именно той или другой из этих габитусных форм, а также проявления других гранных форм как габитусных – например, {100} на криолитионите [4] или {111} на гидрогранатах [2] – причем форма {111} даже отсутствует в [1] как F-грань (!).

Установление критериев МЗ той или иной габитусной формы или иной гранной формы вплоть до габитусной может быть связано с конкретными условиями роста этих кристаллов – варьированием химического состава гранатов и физико-химическими особенностями процесса кристаллообразования.

Влияние химического состава на морфологию природных гранатов изучалось с давних времен. Поскольку в структуре гранатов по числу координационных полиэдров присутствуют три вида связей между ионами, эти связи должны зависеть от сорта ионов, т.е. от химического состава, координатных чисел, величин эффективных зарядов и т.п. Однако статистические материалы показывают, что влияние химического состава на МЗ незначительно – несмотря на широкие вариации составов (в основном в катионной подрешетке структуры, в анионной подрешетке они весьма ограничены и рассмотрены ниже) гранаты с удивительным постоянством образуют отмеченные выше