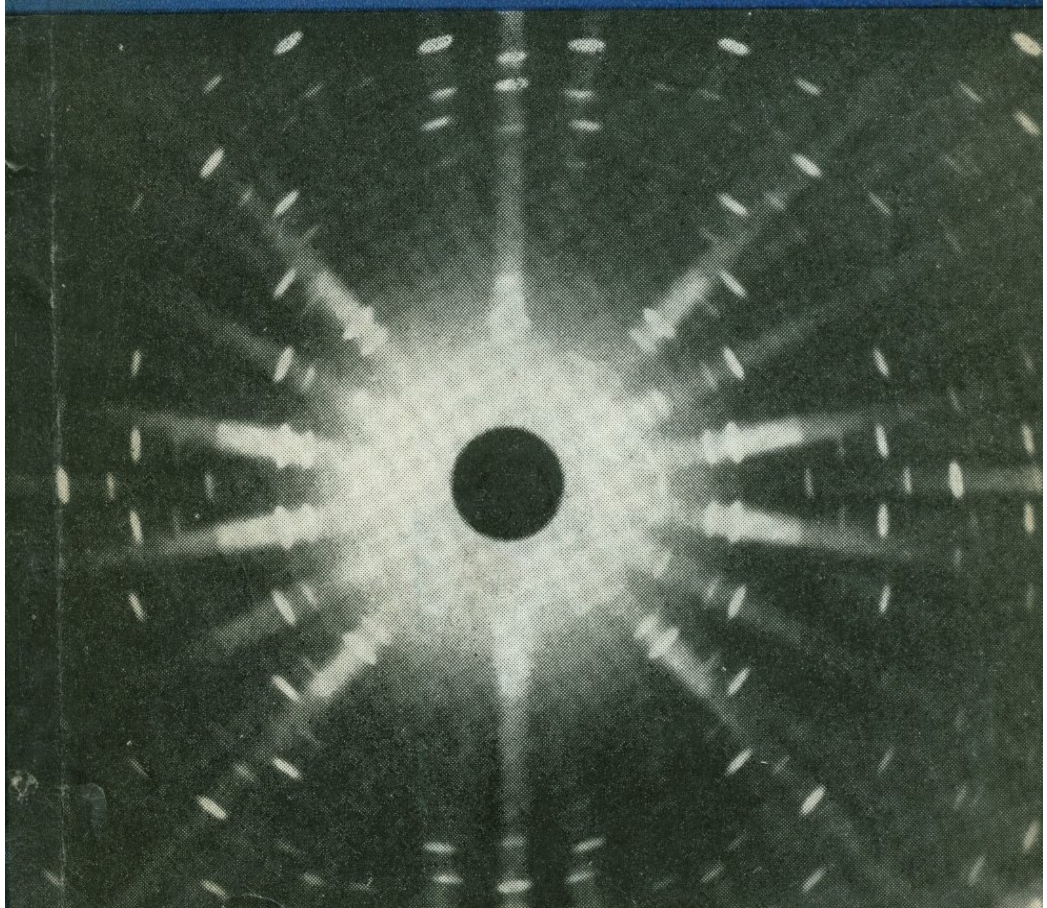
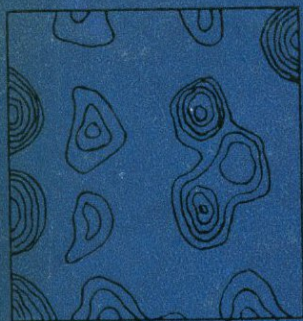


А.Л. ЛИТВИН

КОЛЬЦЕВЫЕ АМФИБОЛЫ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

А.Л. Литвин

КАЛЬЦИЕВЫЕ АМФИБОЛЫ

(Структура, распределение катионов,
параметры элементарной ячейки)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «Н.
КИЕВ — 1973



542

552+541

Л64

УДК 548.736.633

В монографии рассматриваются особенности кристаллической структуры кальциевых амфиболов различного химического состава и условий образования. Работа основана на материалах уточнения шести структур и определения параметров у 197 химически проанализированных кальциевых амфиболов. Установлено влияние катионов октаэдрической и тетраэдрической координации на размеры и форму конфигурационных полиэдров, характер искажения тетраэдрических и октаэдрических лент в структуре и величину параметров и объема элементарной ячейки. Изучена связь распределения октаэдрических катионов с условиями образования и показана зависимость распределения от температуры и давления.

Рассчитана на широкий круг кристаллографов, минералогов и петрографов.

Ответственный редактор
член-корр. АН УССР А.С. ПОВАРЕННЫХ

Рецензенты: доктор геол.-мин. наук Е.Г. КУКОВСКИЙ,
канд. геол.-мин. наук В.А. СЛИПЧЕНКО

Редакция литературы о Земле и Космосе
Зав. редакцией В.Н.Завирюхина

Л 0293 - 038
М 221(04)-73 80-73



Предисловие

Амфиболы — минералы разнообразного химического состава и сложной структуры, образуются в природных условиях в широком интервале температуры и давления, охватывая зеленосланцевую, эпидот-амфиболитовую, амфиболитовую и гранулитовую фации метаморфизма умеренных давлений. Встречаются они также в фациях высоких давлений — дистеновых гнейсов и амфиболитов и эклогитовой. Химический состав минералов этой группы зависит от валового состава исходных пород. В то же время несомненно влияние на него условий образования, во всяком случае в отношении отдельных компонентов.

В последние годы большое внимание уделяется изучению реальных структур породообразующих минералов, выяснению зависимости их структурного состояния от химического состава и генезиса. Не последнее место в этих исследованиях занимают амфиболы.

В предлагаемой работе приведены новые данные по уточнению структур шести кальциевых амфиболов и определению параметров элементарной ячейки у 187 образцов химически проанализированных амфиболов. Использован также литературный материал по уточнению структур тремолита, высокоглиноземистой роговой обманки и калиевого рихтерита. Эти данные послужили основой для выяснения влияния на структуру кальциевых амфиболов изоморфизма и распределения Si и Al в тетраэдрической и Mg, Fe²⁺, Fe³⁺ и Al в октаэдрической координациях. Рассматриваются также вопросы зависимости структурного упорядочивания катионов от условий образования.

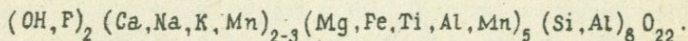
Работа выполнена в Институте геохимии и физики минералов АН УССР. В получении и обработке экспериментальных данных

по шести структурам принимали участие Л.Н.Егорова и Т.Л.Мичник, расчет структур на ЭВМ выполнен В.Е.Тепиным и С.С.Остапенко. Автор пользуется случаем выразить искреннюю благодарность перечисленным лицам за помощь в получении и обработке экспериментальных данных. Автор благодарит также сотрудников ИГФМ АН УССР, Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, Института геологии и геохронологии докембрия АН СССР, предоставивших для исследования химически проанализированные образцы амфиболов.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О СТРУКТУРЕ АМФИБОЛОВ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Структуры тремолита и антофиллита были расшифрованы в 30-х годах XX ст. В.Е. Уорреном и Д.И. Моделем / *Warren, 1929; Warren, Modell, 1930*/. В это же время Уоррен / *Warren, 1930*/ показал, что структура других моноклинных амфиболов /купферита, грюнерита, актинолита и роговой обманки/ сходна со структурой тремолита. Этими исследованиями установлено, что все амфиболы кристаллизуются в моноклинной и ромбической сингонии в пространственных группах $C 2/m$ и $Pnma$. В последние годы появились данные о встречаемых в природных условиях моноклинных амфиболах с примитивной ячейкой, кристаллизующихся в пространственной группе $P 2_1/m$ / *Ross, Smith, Aston, 1968; Robinson et al., 1969; Papike, Ross, Clark, 1969*/.

Основываясь на материалах расшифровки структур, Уоррен / *Warren, 1930*/ представил общую кристаллохимическую формулу амфиболов в следующем виде:



В основе структуры моноклинных и ромбических амфиболов лежат бесконечные ленты алюмокремнекислородных тетраэдров состава $(Si, Al)_4 O_{11}$, образующие шестичленные звенья. Они протягиваются вдоль оси c и сочетаются в двухслойные пакеты таким образом, что в соседних лентах тетраэдры повернуты друг к другу основаниями /рис.1,2/. Катионы Si и Al в тетраэдрах структуры занимают две позиции в общих положениях Si_1 и Si_2 , отличные по координатам в ячейке и характеру ближайшего окружения атомами кислорода. Катионы позиции Si_1 связаны с тремя кислородами / O_5, O_6 и O_7 /, входящими в состав лент, а позиции Si_2 только с двумя такими кислородами / O_5 и O_6 /.

В направлении осей a и b алюмокремнекислородные двухслойные пакеты в шахматном порядке переслаиваются с лентами катион-кислородных октаэдров, содержащих четыре независимые

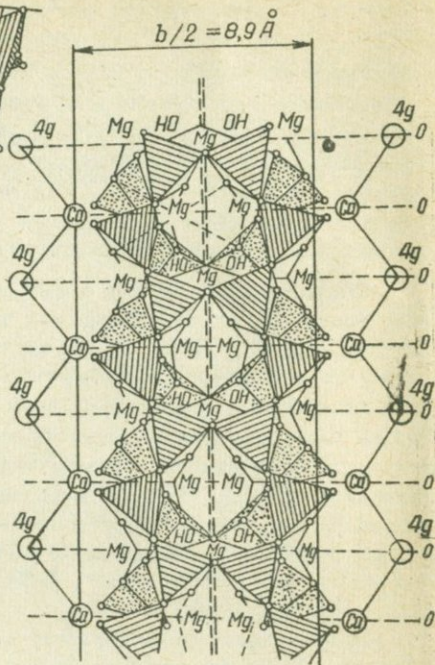
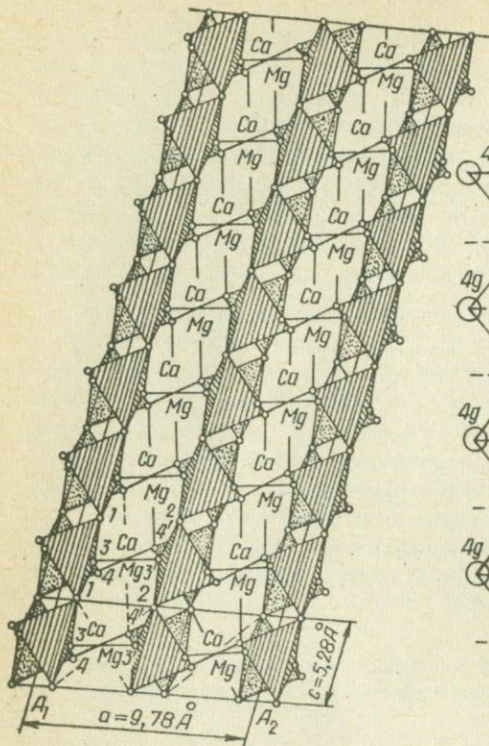


Рис. 1. Проекция структуры тремолита на плоскость (010).
 Рис. 2. Проекция структуры тремолита на плоскость (100)
 Рис. 1,2,3 заимствованы из работы вдоль $a \sin \beta$.
 ты Е.Шибольда /Schibold, 1962/.

катионные позиции M_1, M_2, M_3 и M_4 (рис.3). У кальциевых амфиболов положения M_1, M_2 и M_3 заняты катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg , Al , Ti и Mn , а M_4 - Ca и Na . Щелочные амфиболы в позиции M_4 содержат Na и K ; у куммингтонитов и антофиллитов эта позиция занята Mg , Fe^{2+} и Mn , а у холмквистита - Li . Кроме того, в структуре амфиболов есть еще одна позиция А с координатами 0,5; 0; 0. У антофиллита, куммингтонита, тремолита, глаукофана, холмквистита она вакантна, у роговых обманок и большинства щелочных амфиболов частично или полностью занята крупными одновалентными катионами K и Na .

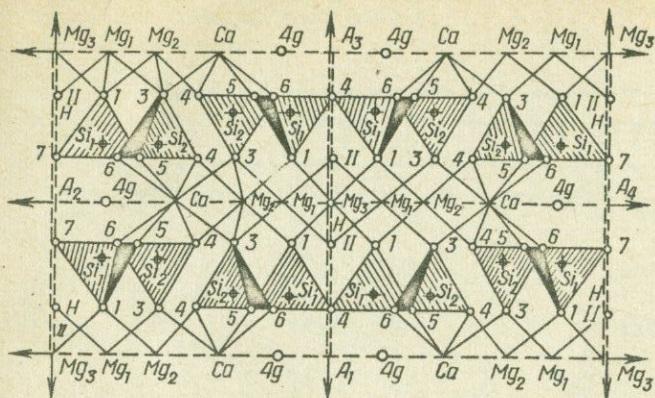


Рис. 3. Проекция структуры тремолита на плоскость $1 [001]$.

В отличие от моноклинных амфиболов, содержащих в элементарной ячейке две молекулы $R_2R_5Si_8O_{22}(OH)_2$, в ромбических амфиболов число подобных молекул равно четырем, что объясняется удвоением параметра a . Благоприятным моментом для перехода от моноклинной к ромбической модификации является заполнение позиции M_4 не крупными катионами Ca, Na, Fe^{2+} и Mn, а сравнительно небольшим — Mg / Whittaker, 1960/.

Приведенные в работах Уоррена данные о заполнении катионами позиций A, $M_1 + M_3 + M_3$, M_4 , Si₁ и Si₂ не были изменены последующими исследователями. Не ясным, однако, осталось положение титана. Уоррен отнес его к шестерной координации. Позже те или другие исследователи приписывали ему либо октаэдрическое, либо тетраэдрическое положение /Соболев, 1949/. Структурно ни одна из этих позиций достоверно не подтверждена. Статистические методы позволяют предполагать, что титан вероятнее всего находится в тетраэдрической координации /Калинин, 1967; Костюк, 1970/.

Новые структурные исследования амфиболов были предприняты в 50–60-х годах. Е.Дж.В.Уиттакер /Whittaker, 1949/ расшифровал структуру боливийского крокидолита, Дж.Зуссман /Zussman, 1955, 1959/ уточнил структуру тремолита и актинолита, Г.Херрич и др. /Herritsch, Paulitsch, Walitzi, 1959; Herritsch, Bertoldi, Walitzi, 1960; Herritsch, Kahler, 1960; Herritsch, Richter, 1960/ уточнили структуры шести роговых обманок. Общий недостаток всех этих работ тот, что определения координат атомов выполнялись методом двумерных синтезов Фурье электронной

Схема распределения катионов
амфиболов

Минерал	$M_1 + M_3$	M_2
Антофиллит	$Mg > Fe^{2+}$	Mg
Куммингтонит	$Mg > Fe^{2+}$	Mg
Холмквистит	$Mg > Fe^{2+}$	Al ; Fe^{3+}
Жедрит	Mg ; Al	Mg
Тиродит	$Mg > Mn^{2+}$	Mg
Актинолит	$Mg > Fe^{2+}$	$Fe^{2+} > Mg$
Обыкновенная роговая обманка	$Mg > Fe^{2+}$ (Al, Fe^{3+})	$Fe^{2+} > Mg$
Эденит	$Mg > Fe^{2+}$	$Fe^{2+} > Mg$
Паргасит-феррогастингсит	$(Mg > Fe^{2+}) \frac{2}{5}$ (Al, $Fe^{3+}) \frac{1}{5}$	Fe^{2+}
Баркевикит	$(Mg > Fe^{2+}) \frac{2}{5}$ (Al, $Fe^{3+}) \frac{1}{5}$	Fe^{2+}
Глаукофан	Mg	Al
Рибекит	$Mg > Fe^{2+}$	Fe^{3+}
Катафорит	$Mg > Fe^{2+}$	$(Fe^{3+}; Al) \frac{1}{2}$ $(Fe^{2+} > Mg) \frac{1}{2}$
Арфведсонит-экерманит	$Mg > Fe^{2+}$	$(Fe^{3+}; Al) \frac{3}{4}$ $(Fe^{2+} > Mg) \frac{1}{4}$
Керсугит	Ti, Fe^{3+} Mg, Fe^{2+}	$Fe^{2+} > Mg$

M_4	A	Si_1	Si_2
Fe^{2+}	-	Si	Si
Fe^{2+}	-	Si	Si
Li	-	Si	Si
Fe^{2+}	-	$Al\frac{1}{2}; Si\frac{1}{2}$	Si
Mn	-	Si	Si
Ca	-	Si	Si
Ca	Na, K	$Al\frac{1}{4}; Si\frac{1}{2}$	Si
Ca	Na	$Al\frac{1}{2}; Si\frac{3}{4}$	Si
Ca	Na, K	$Al\frac{1}{2}; Si\frac{1}{2}$	Si
Ca	Na, K	$Al\frac{1}{2}; Si\frac{1}{2}$	Si
Na	-	Si	Si
Na	-	Si	Si
$Na\frac{1}{2}; Ca\frac{1}{2}$ $(Na, Li)\frac{3}{4}$	Na	$Al\frac{1}{4}; Si\frac{3}{4}$	Si
$Ca\frac{1}{4}$	Na	$Al\frac{1}{4}; Si\frac{3}{4}$	Si
Ca	Na, K	$Al\frac{1}{2}; Si\frac{1}{2}$	Si

плотности в проекции на плоскость, перпендикулярную $[001]$. При этом координата Z , если она определялась, рассчитывалась на основе экспериментально полученных координат x и y , размеров ионов и возможных межатомных расстояний. Естественно, тонкие детали структуры в этом случае ускользали от внимания исследователей. Названные авторы не обращали должного внимания на характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям /кроме Уиттакера, установившего у боливийского крокидолита нахождение трехвалентного железа в позиции M_2 /. Точность определения координат атомов также не давала данных для каких-либо выводов по этому вопросу.

Исследования структур упорядочивания в сплавах и достигнутые успехи в этой области /Уманский и др., 1955; Муто и Тагаки, 1959/ заставили заняться изучением аналогичных структур в минералах. В 40–60-х годах была выполнена серия работ по полевым шпатам /Чао, Харгривс, Тейлор, 1952; Коул, Серум, Тейлор, 1956; Серум, 1956; Лавес, Гольдемит, 1956; Гольдемит, Лавес, 1956/. В этих работах со всей очевидностью показано, что названная группа минералов относится к серии упорядочивающихся с различным характером распределения Al и Si по двум позициям. Как эти данные, так и исследования по другим минералам побудили исследователей заняться изучением характера распределения катионов в структурах амфиболов. В результате сложности структуры и наличия в ней различных катионных позиций можно предположить, что среди амфиболов должны быть члены с различной степенью упорядоченности октаэдрических и тетраэдрических катионов. Первые же работы по трехмерному уточнению структур амфиболов /*Ghose, Hellner*, 1959; *Ghose*, 1961/ позволили установить, что у грюнерита и куммингтонита существует определенный порядок в расположении катионов. У куммингтонита, по данным С. Госе /*Ghose*, 1961/, катионы распределены таким образом: $M_1 = M_3$ – 67% Mg, 33% Fe^{2+} ; M_2 – 85% Mg; 15% Fe^{2+} и M_4 – 25% Mg, 75% Fe^{2+} . Позже К. Ф. Фишер /*Fischer*, 1966/ для этого же куммингтонита уточнил данные Госе и получил следующее распределение: $M_1 = M_3$ – 84% Mg, 16% Fe^{2+} ; M_2 – 95% Mg, 5% Fe^{2+} и M_4 – 13% Mg, 87% Fe^{2+} .

Используя свои исследования по расшифровке структуры грюнерита и куммингтонита, работу Уиттакера по боливийскому крокидолиту, а также исходя из ряда соображений кристаллохимического порядка, Госе /*Ghose*, 1965/ предложил схему распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях амфиболов /табл. 1/. Последующие структурные исследования подтвердили выводы Госе для глаукофана /*Papike, Starc*, 1968/ и холмквис-

тита / Whittaker, 1969/. По этим материалам в глаукофане катионы распределены по позициям таким образом, что алюминий оказался сосредоточенным в позиции M_2 , а магний и двухвалентное железо — в M_1 и M_3 / M_1 —84%, Mg, 16% Fe^{2+} ; M_2 —91% Al, 9% Fe^{3+} ; M_3 —71% Mg, 20% Fe^{2+} /.

У холмквистита распределение катионов таково: M_1 — 52% Mg, 48% Fe; M_2 — 92% Al, 8% Mg; M_3 — 46% Mg, 54% Fe и M_4 — 90% Li, 5% Mg, 3% Na. Что касается кальциевых амфиболов, то октаэдрические катионы оказались распределенными в их структуре несколько иначе, чем это предполагал Госе.

Для определения характера распределения катионов в структуре амфиболов некоторые исследователи, кроме рентгеновского, попытались применить другие, менее трудоемкие методы. В частности, распределение Mg и Fe^{2+} изучалось методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне длин волн $3600-3700\text{ см}^{-1}$ (Burns, Strens, 1966; Burns, Prentice, 1968 и др.), а Fe^{2+} и Fe^{3+} — мессбауэровской спектроскопии (Bancroft, Burns, 1966; Bancroft, Burns, Maddock, 1967; Bancroft, Burns, Stone, 1968; Ernst, Wat, 1970 и др.). Были предприняты попытки изучить Mg-Fe — распределение в кальциевых амфиболох путем привлечения данных о соотношении интенсивностей двух рентгеновских рефлексов: 200/400 (Литвин, Поваренных, 1966; Litvin, Povarennick, 1967; Литвин, Поваренных, 1967; Литвин, 1969) и 130/330 (Engel, 1968). Однако выполненные в последнее время исследования по уточнению структур кальциевых амфиболов показали, что точность определения характера распределения катионов Mg, Al и Fe^{2+} , Fe^{3+} по двум рефлексам недостаточна для того, чтобы можно было делать правильные заключения.

В 1968—1969 гг. состоялись семинары по пироксенам и амфиболом, материалы которых опубликованы в "Mineralogical Society of America, Special paper", 2, 1969, а рефераты некоторых докладов в "American Mineralogist", 55, 1970. Один из опубликованных докладов (Papike, Ross, Clark, 1969) посвящен кристаллохимии моноклиньных амфиболов. Полученные в этой работе результаты основаны на данных уточнения структур 11 амфиболов, в том числе пяти новых расшифровок. Последние содержат сведения о структуре тремолита, роговой обманки с высокой концентрацией алюминия в тетраэдрической координации, калиевого рихтерита, примитивного ($P2_1/m$) и C-центрированного марганцевого куммингтонита. Краткие рефераты содержат сведения о структуре железистого актинодита (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1970), паргасита (Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970), жедрита (Papike, Ross, 1970) и антофиллита (Finger, 1970). Имеются так-

же рефераты докладов ряда других теоретических и экспериментальных исследований по строению амфиболов и распределению в их структуре катионов (Thompson, 1970; Burns, Bancroft, 1970; Prewitt, Papike, Ross, 1970; Pritchard, Strens, 1970; Robinson, Ross, Jaffe, 1970; Wood, Strens, 1970). В статье о кристаллохимии моноклиновых амфиболов (Papike, Ross, Clark, 1968) не приведены точные данные о распределении катионов в структурах роговой обманки и калиевого рихтерита. Однако отмечается, что в роговой обманке алюминий тетраэдрической координации приурочен главным образом к позиции Si_1 ; в октаэдрических положениях позиция M_2 обогащена небольшими катионами Al и Fe^{3+} , M_3 и M_1 — двухвалентным железом и магнием. В калиевом рихтерите позиция M_2 содержит относительно больше катионов Fe^{2+} , чем позиции M_1 и M_3 . Более определенные данные приведены в материалах о структурах железистого актинолита и паргасита (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1970; Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970). В актинолите M_1 содержится 0,37 Mg и 0,63 Fe^{2+} ; M_2 — 0,45 Fe^{2+} , 0,16 Fe^{3+} , 0,35 Mg и 0,04 Al; M_3 — 0,42 Mg и 0,58 Fe^{2+} . В паргасите катионы распределены следующим образом: M_1 — Mg — 0,8; Fe — 0,2; M_2 — Mg — 0,5; Al — 0,3; Fe — 0,2; M_3 — Mg — 0,7; Fe — 0,3. Алюминий тетраэдрической координации сосредоточен в паргасите в структурной позиции Si_1 .

Приведенный обзор литературных данных показывает, что хотя для кальциевых амфиболов выполнено четыре трехмерных уточнения структуры (тремолит, железистый актинолит, паргасит и роговая обманка), некоторые вопросы, связанные с изменением структуры внутри этой группы минералов при изоморфизме октаэдрических и тетраэдрических катионов, выяснены недостаточно.

Неполнота опубликованных материалов о структуре железистого актинолита и паргасита затрудняет использование их для анализа структурных изменений. В то же время литературные данные недостаточны и для суждений о влиянии генетических условий на структуру кальциевых амфиболов и характер распределения в ней катионов.

В связи с широким развитием кальциевых амфиболов в породах различных генетических типов и большим их петрологическим значением мы решили в дополнение к опубликованным материалам уточнить структуры минералов этой группы с таким расчетом, чтобы решить следующие вопросы: выяснить влияние изоморфизма октаэдрических и тетраэдрических катионов на структуру; установить характер распределения этих катионов по структурным позициям; определить связь распределения катионов с условиями образования и выяснить зависимость параметров элементарной ячейки от химического состава и распределения катионов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ АМФИБОЛОВ
С УТОЧНЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И МЕТОДИКА
ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 2 приведены химические анализы восьми кальциевых и одного субкальциевого амфибола - рихтерита. Структуры тремолита, роговой обманки /Новая Зеландия/ и калиевого рихтерита уточнены Дж.Дж.Пэпике и др. /*Papike, Ross, Clarc, 1969*/; структура шести других амфиболов - нами. Образцы подобраны таким образом, чтобы охарактеризовать влияние на структуру изоморфной замены Mg на Fe^{2+} и $Mg + Fe^{2+}$ на Al в октаэдрическом окружении кислородов и Si на Al в тетраэдрическом. Тремолит, содержащий практически только катионы Mg, Ca и Si, представляет структуру, которую можно принять в качестве исходной для кальциевых амфиболов. Усложнение химического состава и переход к актинолиту и далее к роговой обманке ведет к тому или иному изменению структуры, выявляемому сравнением с исходной тремолитовой.

Тремолит, структура которого уточнена, входит в состав сланцев рудного района Гувернер /Нью-Йорк/, где он ассоциирует с триклинным тальком и примитивным марганцевым амфиболом - тикродитом /*Ross, Smith, Aston, 1968; Ross, Papike, Shaw, 1969*/.

Структура актинолита уточнена на образце, выделенном из ксенолитов метаморфизованных ультраосновных пород, включенных в пегматиты с.Елисеевки в Приазовье /Литвин, 1967/2/. Актинолит ассоциирует с куммингтонитом и антофиллитом, будучи более поздним по отношению к ним. Он замещает магнезиально-железистые амфиболы и, вероятно, образовался в результате воздействия кальцийсодержащих растворов на породы, бедные этим компонентом. При пересчете химического анализа актинолита /см.табл.2/ на кристаллохимическую формулу использовали катионный метод. Формулу рассчитывали на восемь тетраэдрических катионов, куда отнесены кремний и алюминий /табл.3/. При других способах пересчета наблюдался недостаток этих катионов, заставлявший причислять к тетраэдрической координации трехвалентное железо, что вряд ли верно для данного образца. В результате пересчета анализа выявился некоторый избыток двухвалентных катионов Mg, Mn и Fe^{2+} по отношению к пяти катионным октаэдрическим положениям. В связи с этим пришлось часть двухвалентного железа и весь

Т а б л и ц а 2

Химический состав амфиболов с уточненной структурой

Компонент	Тремолит обр. 6-21	Актинолит обр. 10/8	Роговая обманка обр. 221/89р		Роговая обманка обр. 158/54	
	(1)	(2)	(3)		(4)	
SiO ₂	58,90	55,45	45,78	45,33	44,51	45,45
TiO ₂	0,02	0,04	0,78	0,96	1,79	1,45
Al ₂ O ₃	0,56	1,24	8,23	7,57	8,70	7,85
Fe ₂ O ₃	-	1,04	2,99	3,95	3,46	3,22
FeO	0,22	7,04	16,12	16,22	16,09	16,70
MnO	0,42	0,59	0,44	0,49	0,29	0,28
MgO	24,74	21,22	10,44	9,17	10,45	10,09
CaO	13,00	10,54	11,77	11,99	10,36	11,00
Na ₂ O	0,40	0,54	0,79	0,93	1,47	1,10
K ₂ O	0,10	0,09	0,64	0,92	0,39	0,65
SO ₃	-	-	-	0,18	0,12	0,30
P ₂ O ₅	-	0,14	0,11	0,14	0,11	0,23
H ₂ O ⁻	-	0,12	0,06	0,06	0,06	0,06

П. п. п.	1,19	2,18	2,02	1,99	2,04	1,90
F	0,30	-	-	-	-	-
CO ₂	0,10	-	-	-	-	-
Сумма	99,95	100,34	100,17	100,41	99,84	100,38
F=0	0,13	-	-	-	-	-
	99,82					

Место взятия	<i>Gouverneur, New York, Mining District</i>	Приазовье Украинский штат	Бассейн р. Роси, Украинский штат	Среднее Побужье, Украинский штат
--------------	--	---------------------------	----------------------------------	----------------------------------

Ссылка на публикацию химических анализов	<i>Ross et. al., 1969</i>	Литвин, 1967	Литвин, 1964	Литвин, Орса 1970	Литвин, Орса, 1970
--	---------------------------	--------------	--------------	-------------------	--------------------

Ссылка на публикацию данных о структуре	<i>Papke, Ross, State, 1969</i>	Литвин и др., 1972 ₂	Литвин и др., 1971; Литвин и др., 1972 ₁	Литвин и др., 1972 ₁
---	---------------------------------	---------------------------------	---	---------------------------------

Компонент	Роговая обманка, обр. 257/101 р		Роговая об- манка	Каринтин, обр. 66/11	Роговая обманка, обр. 130 ^Г /64	К-рихтерит
	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
SiO ₂	37,93	37,10	40,42	48,40	42,62	52,67
TiO ₂	3,30	3,58	2,55	0,33	0,45	3,53
Al ₂ O ₃	7,96	9,70	16,01	11,54	17,73	1,72
Fe ₂ O ₃	3,96	4,94	4,84	1,44	1,00	0,58
FeO	28,32	26,85	6,85	3,55	12,96	2,41
MnO	0,57	0,38	0,10	0,07	0,04	0,06
MgO	2,56	1,55	12,95	18,03	9,90	21,32
CaO	9,66	9,87	10,28	10,70	11,84	6,95
Na ₂ O	1,71	1,59	3,04	2,52	0,54	3,64
K ₂ O	1,55	1,34	2,05	0,60	0,40	5,70
SO ₃	0,33	0,45	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,11	0,52	-	-	-	-
H ₂ O ⁻	0,08	0,28	0,00	0,40	-	0,00

542

П. п. п.	2,42	2,13	0,96	2,23	2,45	0,46
F	-	-	0,15	-	-	1,29
Сумма	100,38	100,32	100,20	100,20	99,93	100,48
F = 0	-	-	0,06	-	-	0,54
	-	-	100,14	-	-	99,94

Место взятия	Бассейн р. Роси, Украинский щит	<i>Makapu, New Ze- land</i>	Хр. Марункеу, Полярный Урал	Северная Карелия	<i>West. Kimberley area Western, Australia</i>
Ссылка на публикацию химических анализов	Куковский, Литвин, Литвин, 1970	<i>Mason, 1966</i>	Удовкина, 1962, 1964	Литвин и др., 1972 ₃	<i>Prider, 1939</i>
Ссылка на публикацию данных о структуре	Литвин и др., 1972 ₂	<i>Rapike, Ross, Clare, 1969</i>	Литвин и др., 1971	Литвин и др., 1972 ₃	<i>Rapike, Ross, Clare, 1969</i>

17



марганец сгруппировать с кальцием в предположении о наличии в актинолите до 20% куммингтонитовой молекулы. Недостаток кальция и избыток катионов Fe^{2+} и Mn не может быть объяснен механической примесью магнезиально-железистых амфиболов. При просмотре под бинокляром анализировавшегося материала куммингтонит и антофиллит практически не наблюдались. Химический состав актинолита, по-видимому, отображает особенность условий его образования, протекавших при некотором недостатке кальция.

Роговые обманки средней железистости и сравнительно невысокого содержания глинозема представлены двумя образцами. Выделены они из метаморфических пород Украинского щита: обр. 291/89 р из амфибол-плагноклазового гнейса /бассейн р. Роси/ и обр. 156/54 из двупироксенового габбро-амфиболита /Среднее Побужье/. В Среднем Побужье распространены пироксен-плагноклазовые, амфибол-пироксен-плагноклазовые, гранат-силлиманит-биотитовые гнейсы и двупироксеновые габбро-амфиболиты, довольно часто содержащие гранат. Особенности минеральных парагенезисов пород данного района позволяют связывать метаморфизм с условиями гранулитовой фации, что неоднократно отмечалось в литературе /Щербаков, 1962, 1966; Усенко, Щербаков, 1970; и др./. По данным Л.Л.Перчука /1967₂/, основывающимся на материалах И.Б.Щербакова /1962/, метаморфизм протекал здесь при температуре порядка 700° и давлении около 8 кбар. В геологическом строении докембрия бассейна р. Роси участвуют биотит- и амфибол-плагноклазовые гнейсы и амфиболиты. Гранат и пироксены в метаморфических породах этого района почти не встречаются. По амфибол-плагноклазовому геотермометру Л.Л.Перчука /1966, 1967₁/ температура образования роговой обманки и плагноклаза не превышала здесь $450-500^{\circ}$. Характер парагенетических ассоциаций минералов свидетельствует о том, что давление было умеренным.

Химические анализы названных роговых обманок выполнены дважды /см. табл.2/. Кристаллохимические формулы, средние для двух анализов каждого из образцов, получены в результате пересчета на 13 катионов. Сравнение состава двух амфиболов как по химическим анализам, так и по кристаллохимическим формулам позволяет констатировать большое их сходство. Более или менее существенной является лишь разница в содержании Si , Ti , Ca , Na . В то же время можно заметить, что две роговые обманки столь близкого химического состава значительно отличаются по параметрам a , b и объемам элементарной ячейки /табл. 4/. Уточняли структуру этих двух амфиболов, чтобы выяснить влияние на нее генети-

ческих условий, поскольку данные о параметрах элементарной ячейки свидетельствовали о том, что строение их несколько различно.

Высокожелезистая роговая обманка представлена обр. 257/101р, выделенным из гранитов рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона /Украинский щит/. Химический состав этой роговой обманки сходен с таковым, приведенным в работе В.С.Соболева /1947/. Отличие заключается в высоком содержании окиси титана в роговой обманке по Соболеву. Последний не исключает того, что частично титан может быть связан с примесью рудных минералов. Возможно, что и в исследованном нами образце не весь титан, определенный химическими анализами, входит в состав амфибола, поскольку по данным рентгеноспектрального микроанализа в отдельных зернах роговой обманки /определение Л.Г.Самойловича/ присутствует не более 2,4% TiO_2 . Пересчет анализа выполнен на 13 катионов. Титан отнесен к тетраэдрической координации в представлении, что он замещает кремний.

Новозеландская роговая обманка сравнительно маложелезистая, но с высоким содержанием глинозема. Алюминий сосредоточен в ней большей частью в тетраэдрической координации. Роговая обманка входит в состав эцлогитовых ксенолитов, заключенных в вулканической брекчии, где ассоциирует с пиропом и авгитом. Б.Масон (Mason, 1966, 1968) предположил образование этих эцлогитов в нижней части коры или в верхней мантии. Структура роговой обманки уточнена Пэпике и др. (Papike, Ross, Clark, 1969).

Два образца кальциевых амфиболов выделены из пород, образовавшихся в условиях высоких давлений: каринтин из эцлогитов Полярного Урала и высокоглиноземистая роговая обманка (обр. 130 Г/64) из гранатовых амфиболитов докембрия Северной Карелии. (Образец каринтина представлен нам для исследования Н.Г.Удовкиной, а роговой обманки - Н.И.Московченко.)

Каринтин установлен в эцлогитах и сопровождающих их кварцево-мусковитовых жилах. В эцлогитах он ассоциирует с омфацитом, гранатом, кианитом, кварцем, цоизитом и аксессуарными минералами /Удовкина, 1962, 1964/. Из вторичных минералов наблюдаются смарагдит и сине-зеленая роговая обманка. Характерный парагенезис свидетельствует в пользу сравнительно высоких давлений при средних температурах. Исследования Л.Л.Перчука /1967г/ по материалам Н.Г.Удовкиной показали, что температура образования этих пород изменяется в пределах 500-690°, а давление - 10-11 кбар. Роговая обманка обр. 130Г/64 встречается в гранатовых амфиболитах в ассоциации с ставролитом, куммингтонитом, биотитом, пла-

Атом	Тремолит, обр. 6-21	Актинолит, обр. 10/8	Роговая	
	(1)	(2)	221/89 p (3)	156/54 (4)

обманка, 257/101 p (5)	№ обр.			К-рихтерит (9)
	68/11 (6)	130-г/64 (7)	130-г/64 (8)	

Si	7,95	7,80	6,80	6,70
Al	0,05	0,20	1,10	1,13
Fe ³⁺	-	-	-	-
Ti	-	-	0,10	0,17
Σ	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe ²⁺	0,02	0,46	2,02	2,01
Mn	0,05	-	0,06	0,04
Mg	4,97	4,44	2,22	2,27
Fe ³⁺	-	0,10	0,40	0,38
Al	0,04	-	0,30	0,30
Ti	-	-	-	-
Σ	5,08	5,00	5,00	5,00
Ca	1,86	1,58	1,90	1,69
Na	0,10	-	0,10	0,31
Fe ²⁺	-	0,36	-	-
Mn	-	0,06	-	-
Σ	1,96	2,00	2,00	2,00
K	0,02	0,02	0,10	0,10
Na	-	0,15	0,08	0,03
Σ	0,02	0,17	0,18	0,13

6,06	5,97	6,73	6,14	7,44
1,52	2,03	1,24	1,81	0,29
-	-	-	-	0,06
0,42	-	0,03	0,05	0,21
8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
3,72	0,84	0,42	1,56	0,28
0,06	0,01	0,01	0,01	0,01
0,50	2,85	3,73	2,13	4,49
0,55	0,54	0,15	0,11	-
0,17	0,39	0,65	1,20	-
-	0,49	-	-	0,17
5,00	5,12	5,00	5,00	4,95
1,70	1,63	1,59	1,83	1,05
0,30	0,37	0,41	0,15	0,95
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
2,00	2,00	2,00	1,98	2,00
0,30	0,39	0,10	0,07	1,03
0,21	0,50	0,27	-	0,05
0,51	0,89	0,37	-	1,08

Способ пересчета	23	8	13	13
	кислорода	катионов	катионов	катионов

13	Приведено к 16 катионам	13	13	23
катионов		катионов	катионов	кислорода

α	-	3,10	3,25	3,26
Ng	1,628	1,642	1,678	1,688
Np	1,604	1,622	1,663	1,676

3,52	3,32	-	-	3,12
1,724	1,695	1,651	1,669	1,632
1,700	1,676	1,631	1,646	1,616

Параметры элементарной ячейки девяти

Параметр	(1)	(2)	(3)	(4)
$a; \text{Å}$	9,818(5)*	9,830(2)	9,883(3)	9,842(4)
$b; \text{Å}$	18,084(3)	18,126(5)	18,114(4)	18,114(4)
$c; \text{Å}$	5,281(3)	5,319(3)	5,319(3)	5,318(3)
$\beta, \text{°}$	104°39'(3')	104°42'(1')	104°58'(5')	104°56'(5')
$V, \text{Å}^3$	904,2(6)	907,9(6)	920,5(5)	915,9(6)

* 9,818(5) = 9,818 ± 0,005

Данные о методах

Характеристика	(1)	(2)	(3)	(4)
Размеры кристалла, мм	0,31 x x 0,15 x x 0,22	0,20 x x 0,16 x x 0,12	≈ 0,2	≈ 0,35
Излучение	M_{α}	M_{α}	M_{α}	M_{α}
Фильтр	Nb	-	-	-
Метод съемки	Дифрактометрический	Фотографический	-	-
Ось вращения	c^*	c	c	c
Поправка на поглощение $\mu, \text{см}^{-1}$	Да 14,4	Нет	Нет	Нет
Количество $(F_o) > 0$	1701	838	927	840
R	0,035	0,111	0,100	0,118

амфиболов (пространственная группа $C 2/m$) Таблица 4

(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
9,945(6)	9,870(1)	9,780(6)	9,762(6)	10,019(2)
18,239(2)	18,058(4)	17,908(4)	17,994(12)	18,036(7)
5,340(3)	5,307(2)	5,293(2)	5,325(8)	5,286(3)
104°57'(1')	105°12'(1')	104°56'(4')	105°08'(5')	104°59'(2')
935,0(1)	912,7(3)	895,8(5)	902,2(5)	922,7(3)

Таблица 5

структурного уточнения

(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0,14 x x 0,12 x x 0,18	0,06 x x 0,08 x x 0,20	≈ 0,2	≈ 0,2	0,08 x x 0,10 x x 0,50
M_{α}	M_{α}	M_{α}	M_{α}	M_{α}
-	Nb	-	-	Nb
-	Дифрактометрический	Фотографический	-	Дифрактометрический
c	$[101]^*$	c	c	c^*
Нет	Да 25,8	Нет	Нет	Да 18,3
-	920 0,128	-	-	1511 0,062
920 0,128	1052 0,047	861 0,121	1021 0,115	1511 0,062

гиоклазом и кварцем. Последние пять минералов относятся к новообразованиям, а гранат и роговая обманка выступают в качестве реликтовых. Сравнение числа катионов в кристаллохимической формуле данной роговой обманки со средними значениями для составов роговых обманок из различных парагенетических типов /Костюк, 1970/ позволяет параллелизовать ее с таковыми из пород Сен-Готардского массива /Steiger, 1961/ и гранат-кианитовых амфиболитов Шотландии /Tilley, 1937/, а также дистенсодержащих пород центральной части Кольского п-ва /Бондаренко, 1966/. В составе парагенетической ассоциации гранатовых амфиболитов, из которых выделена роговая обманка, нет дистена. Однако в других образцах гранатовых амфиболитов из этого же района с аналогичной по химическому составу роговой обманкой дистен установлен. Можно в связи с этим предполагать, что гранатовые амфиболиты Северной Карелии с высокоглиноземистой роговой обманкой кристаллизовались в условиях фации дистеновых гнейсов и амфиболитов, выделенной в последнее время в группе фаций высоких давлений /Добредов и др., 1970/. Для этой фации авторы данной работы предполагают температуру 650–850° и давление свыше 10 кбар.

Последний образец моноклинового амфибола, структура которого уточнена Пэпике и др. /Papike, Ross, Clare, 1969/, представлен калиевым рихтеритом. Поскольку этот амфибол содержит довольно много кальция, количество которого в кристаллохимической формуле равно 1,05 атома, его можно отнести к промежуточному между кальциевыми и щелочными амфиболами. На его примере показано, таким образом, влияние на структуру повышенного содержания щелочей. Образец калиевого рихтерита был взят из калиевых вулканических пород, развитых в Западной Австралии. Его химический анализ приведен в работе Р.Т.Придера /Prider, 1939/ и повторен в монографии У.А.Дири, Р.А.Хауи и Дж. Зуссмана /1965/.

В наших образцах амфиболов при пересчете химических анализов на кристаллохимические формулы титан относился к четвертой координации. В работе Пэпике и др. /Papike, Ross, Clare, 1969/ титан помещен в кристаллохимических формулах в шестерную координацию. Мы не стали менять в этих формулах положения титана, сохранив в данном случае их в таком виде, как это представлено авторами статьи. Учитывая тот факт, что в большинстве изученных амфиболов содержание титана сравнительно невелико, он при анализе структур не учитывался как самостоятельный компонент, а объединялся с алюминием независимо от координации. Основанием этому служит близость ионных радиусов и вероятное в связи с этим сходное влияние на структуру.

Экспериментальный материал для уточнения структур тремолита, роговой обманки /Новая Зеландия/ и калиевого рихтерита получили Пэпике и др. на автоматическом монокристалльном дифрактометре со сцинтилляционной схемой регистрации интенсивности рефлексов. Это позволило определить большое количество рентгеновских отражений, замеренных с высокой точностью, что в конечном счете сказалось на величине фактора R , точности определения координат атомов в структуре и межатомных расстояний. В своих экспериментах названные авторы определяли координаты с ошибкой в четвертом знаке после запятой, а межатомные расстояния с точностью $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

В наших исследованиях использовали фотографический метод регистрации рентгеновских отражений. Съемку вели в камерах КФОР-4 на нефильтрованном молибденовом излучении. Вращение кристалла осуществляли вокруг оси C . Регистрировали отражения по слоевым $hko - hk4$. Общее количество независимых ненулевых рефлексов у разных образцов 838-1021. Интенсивности оценивали по маркам почернения, снятым от одного из отражений тех же образцов. Чтобы избежать поправок на нелинейность почернения пленки в областях слабых и сильных отражений, каждую слоевую снимали по три раза с четырехкратной разницей в экспозиции между снимками.

Расчет структурных факторов, уточнение координат атомов методом наименьших квадратов, межатомных расстояний и валентных углов выполняли по программам /Тарнопольский, Андрианов, 1963/ на ЭВМ М-220. В качестве исходных для первого уточнения приняты координаты атомов в структуре актинолита по Зуссману (Zussman, 1955). В первую очередь уточнена структура роговой обманки из гнейсов амфиболитовой фации (см. табл. 2, обр. 221/89р). Предварительное уточнение производили в двумерных синтезах Фурье электронной плотности по отражениям hko и hol /Литвин, Егорова, 1969/, а затем уже методом наименьших квадратов по трехмерному набору отражений /Литвин, Егорова, Тепикий, 1971/. В дальнейших уточнениях использовали координаты атомов в структуре этой роговой обманки.

Значения атомных амплитуд для полностью ионизированных атомов брали из Международных таблиц и исправляли с учетом аномальной дисперсии.

На первом этапе уточнения распределение катионов по позициям M_1, M_2, M_3 принимали статистически разупорядоченным. Са и Na помещали в позицию M_4 , а избыток Na вместе с К - в позицию А. Затем производили проверку влияния распределения октаэдрических катионов на фактор R , причем по атомным амплитудам их объединяли в группы "Mg" = Mg, Al и "Fe" = Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn.

Поскольку можно предположить, что позиции M_1 и M_3 характеризуются примерно одинаковым распределением катионов "Mg" и "Fe", отличающимся от такового в позиции M_2 / Ghose, 1965/, сначала проверяли влияние распределения по $M_1 + M_3$ и M_2 . После достижения минимума фактора R выяснили влияние на него распределения "Mg" и "Fe" по позициям M_1 и M_3 . В результате установлено, что минимальная величина фактора R в амфиболах обр. 10/8, 257/101р, 86/11 и 130Г/64 достигается при равномерном распределении катионов групп "Mg" и "Fe" по позициям M_1 , M_2 и M_3 , а в амфиболах обр. 221/89р и 156/54 - при неравномерном их распределении, причем неодинаковом в одном и другом образцах.

Сводка всех материалов о методике эксперимента по уточнению структур девяти амфиболов приведена в табл.5. Из табл.5 следует, что фактор R в наших уточнениях примерно в 2 - 2,5 раза выше, чем в работе Пэпике и др. / Papike, Ross, Clark, 1969/. Это можно объяснить особенностями получения экспериментальных данных. Если в исследованиях названных авторов, благодаря использованию автоматического монокристалльного дифрактометра, можно оценить интенсивности отражений с очень высокой точностью, то в наших исследованиях фотографическая схема регистрации на интегрирующих гониометрах не позволила добиться столь же высоких результатов. Тем не менее точность определения координат атомов в уточненных нами структурах довольно высокая и составляет для координаты $x \pm 0,00n - 0,000n$, координаты $y \pm 0,000n$ и координаты $z \pm 0,00n$. Это, в свою очередь, обеспечило определение межатомных расстояний с ошибкой в тысячных и реже сотых долях Å.

В дальнейшем амфиболы с уточненной структурой для краткости будем описывать под порядковым номером /см. табл.2/, заключенным в круглые скобки и помещенным после названия минерала. Например, роговая обманка (3) отвечает обр.221Г/89 р.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРЕ
КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВСтруктура тремолита (1) и актинолита (2)

Тремолит (1) по химическому составу очень близок к идеальному Са-Мg-амфиболу. Его тетраэдрические позиции заняты только кремнием, а октаэдрические - магнием. Позиция M_4 заполнена у него кальцием. Отсутствие в составе тремолита щелочей оставляет вакантным положение А. У актинолита (2) небольшое количество кремния замещено алюминием, а магния - железом. Это сказалось на параметрах элементарной ячейки а и в, которые у актинолита немного больше, чем у тремолита (см. табл.4).

Структура тремолита, определенная с очень высокой точностью в отношении межатомных расстояний и валентных углов, является тем "репером", сравнивая с которым обнаруживаем особенности тех или других отклонений в строении других амфиболов, вызываемых усложнением химического состава и особенностями распределения октаэдрических и тетраэдрических катионов по неэквивалентным структурным позициям.

Координаты атомов в структурах тремолита и актинолита, межатомные расстояния катион-кислород и кислород-кислород в октаэдрах и тетраэдрах, соответствующие валентные углы и некоторые расстояния катион-катион приведены в табл. 6-12. Сравнивая эти данные, обнаруживаем большое сходство одной и другой структур. Разница в координатах не выходит за пределы тысячных долей ячейки, а межатомные расстояния - сотых и тысячных долей Å. Это свидетельствует о довольно высокой точности определения координат атомов в актинолите, хотя фактор R и составляет у него 0,111. Наблюдаемые отклонения в координатах атомов одного и другого амфиболов вполне объяснимы с точки зрения разницы химического состава.

Проекция структуры тремолита на плоскость, перпендикулярную $[001]$, изображена на рис.4. Существенных различий между этим рисунком и аналогичным изображением структуры актинолита не наблюдается, поэтому мы его не приводим. На рис.5 и 6 показаны также в координационных полиэдрах октаэдрическая и тетраэдрическая

Координаты атомов в структуре

Атом	x		y
	(1)	(2)	(1)
O ₁	0,1117(2)	0,1128(9)	0,0860(1)
O ₂	0,1185(2)	0,1187(9)	0,1712(1)
O ₃	0,1098(2)	0,1103(13)	0
O ₄	0,3654(2)	0,3644(9)	0,2480(1)
O ₅	0,3465(2)	0,3460(9)	0,1343(1)
O ₆	0,3436(2)	0,3415(9)	0,1185(1)
O ₇	0,3370(2)	0,3338(13)	0
Si ₁	0,2804(1)	0,2797(3)	0,0840(1)
Si ₂	0,2887(1)	0,2894(3)	0,1711(1)
M ₁	0	0	0,0878(1)
M ₂	0	0	0,1766
M ₃	0	0	0
M ₄	0	0	0,2776(1)

тремолита (1) и актинолита (2)

Т а б л и ц а 6

(2)	z		B ₁ A ₂	
	(1)	(2)	(1)	(2)
0,0862(5)	0,2171(3)	0,2161(23)	0,35	0,24
0,1723(5)	0,7240(3)	0,7249(23)	0,39	0,19
0	0,7152(4)	0,7139(32)	0,46	0,31
0,2473(5)	0,7933(3)	0,7930(22)	0,51	0,43
0,1344(5)	0,0992(3)	0,0985(24)	0,46	0,21
0,1177(5)	0,5884(3)	0,5901(24)	0,45	0,66
0	0,2921(5)	0,2885(31)	0,50	0,18
0,0840(1)	0,2964(1)	0,2961(8)	0,19	0,30
0,1706(2)	0,8042(1)	0,8031(8)	0,19	0,27
0,0878(3)	0,50	0,50	0,33	0,66
0,1765(2)	0	0	0,31	0,52
0	0	0	0,33	0,38
0,2780(2)	0,50	0,50	0,57	0,33

Таблица 7

Межатомные расстояния (Å) в тетраэдрах структуры тремолита (1)
и актинолита (2)

Атом		(1)	(2)	
Si ₁ -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,602(2)	1,58 ₈	
	Si ₁ - O ₅	1,632(2)	1,64 ₈	
	Si ₁ - O ₆	1,629(2)	1,63 ₄	
	Si ₁ - O ₇	1,616(1)	1,61 ₃	
	Среднее	1,620	1,62 ₁	
	Si ₂ -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,616(2)	1,61 ₄
		Si ₂ - O ₄	1,586(2)	1,57 ₇
Si ₂ - O ₅		1,653(2)	1,64 ₄	
Si ₂ - O ₆		1,672(2)	1,65 ₄	
Среднее		1,632	1,62 ₂	
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,681(3)	2,67 ₄	
	O ₁ - O ₆	2,666(3)	2,65 ₀	
	O ₁ - O ₇	2,649(2)	2,62 ₂	
	O ₅ - O ₆	2,602(3)	2,63 ₈	
	O ₅ - O ₇	2,638(2)	2,64 ₉	
	O ₆ - O ₇	2,639(2)	2,64 ₇	
	Среднее	2,646	2,64 ₆	
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,736(2)	2,70 ₅	
	O ₂ - O ₅	2,670(3)	2,65 ₆	
	O ₂ - O ₆	2,665(3)	2,65 ₁	
	O ₄ - O ₅	2,645(2)	2,62 ₉	
	O ₄ - O ₆	2,560(2)	2,56 ₄	
	O ₅ - O ₆	2,702(3)	2,68 ₀	
	Среднее	2,663	2,64 ₈	
Si ₁ - Si ₂ (через O ₆)	3,086(2)	3,08 ₃		
Si ₁ - Si ₂ (через O ₅)	3,051(2)	3,06 ₁		
Si ₁ - Si ₁ (с - у)	3,030(2)	3,03 ₈		

Т а б л и ц а 8

Валентные углы в тетраэдрах структуры тремолита (1)
и актинолита (2)

Атом		(1)	(2)
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - Si ₁ - O ₅	111,9° (1)	111°27'
	O ₁ - Si ₁ - O ₆	111,1° (1)	110°40'
	O ₁ - Si ₁ - O ₇	110,7° (1)	109°58'
	O ₅ - Si ₁ - O ₆	105,8° (1)	106°49'
	O ₅ - Si ₁ - O ₇	108,5° (1)	108°37'
	O ₆ - Si ₁ - O ₇	108,7° (1)	109°13'
	С р е д н е е	109,4°	109°27'
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - Si ₂ - O ₄	117,3° (1)	115°52'
	O ₂ - Si ₂ - O ₅	109,4° (1)	109°14'
	O ₂ - Si ₂ - O ₆	108,2° (1)	108°25'
	O ₄ - Si ₂ - O ₅	109,4° (1)	109°25'
	O ₁ - Si ₂ - O ₆	103,5° (1)	104°56'
	O ₅ - Si ₂ - O ₆	108,6° (1)	108°45'
	С р е д н е е	109,4°	109°26'
Si ₁ - O ₅ - Si ₂	136,5° (1)	136°48'	
Si ₁ - O ₆ - Si ₂	138,4° (1)	139°19'	
Si ₁ - O ₇ - Si ₁	139,3° (2)	140°39'	

Т а б л и ц а 9

Межатомные расстояния (Å) катион - кислород в структуре тремолита (1) и актинолита (2)

Атом		Кратность связей	(1)	(2)
M ₁ -октаэдр	M ₁ -O ₁	2	2,064(2)	2,07 ₉
	M ₁ -O ₂	2	2,078(2)	2,10 ₈
	M ₁ -O ₃	2	2,083(2)	2,08 ₃
	Среднее		2,075	2,08 ₉
M ₂ -октаэдр	M ₂ -O ₁	2	2,133(2)	2,13 ₄
	M ₂ -O ₂	2	2,083(2)	2,09 ₀
	M ₂ -O ₄	2	2,014(2)	2,03 ₃
	Среднее		2,077	2,08 ₆
M ₃ -октаэдр	M ₃ -O ₁	4	2,070(2)	2,07 ₈
	M ₃ -O ₃	2	2,057(3)	2,07 ₁
	Среднее		2,066	2,07 ₆
M ₄	M ₄ -O ₂	2	2,397(2)	2,39 ₆
	M ₄ -O ₄	2	2,321(2)	2,33 ₀
	M ₄ -O ₆	2	2,539(2)	2,56 ₇
	M ₄ -O ₅	2	2,767(2)	2,77 ₅
	Среднее из 6		2,419	2,43 ₁
A	Среднее из 8		2,506	2,51 ₇
	A-O ₅	4	2,970(2)	2,97 ₆
	A-O ₆	4	3,156(2)	3,14 ₇
	A-O ₇	2	2,486(3)	2,50 ₅
	A-O ₇	2	3,672(3)	3,69 ₁
	Среднее из 10		2,947	2,95 ₀
Среднее из 12		3,068	3,07 ₄	

Межатомные расстояния (Å) кислород-кислород в октаэдрах структуры тремолита (1) и актинолита (2)

Атом	Кратность расстояний	(1)	(2)	
M ₁ -октаэдр	O ₁ ^B -O ₂ ^B	2	3,070	3,09 ₁
	O ₁ ^B -O ₂ ^H	2	2,786	2,84 ₇
	O ₁ ^B -O ₃ ^B	2	3,055	3,06 ₂
	O ₁ ^B -O ₃ ^H	2	2,767	2,79 ₀
	O ₂ -O ₂	1	2,884	2,88 ₈
	O ₂ -O ₃	2	3,092	3,11 ₈
	O ₃ -O ₃	1	2,723	2,70 ₆
	Среднее		2,935	2,95 ₁
	O ₁ -O ₁	1	2,740	2,74 ₉
	O ₁ ^B -O ₂ ^B	2	3,036	3,04 ₁
M ₂ -октаэдр	O ₁ ^B -O ₂ ^H	2	2,786	2,84 ₇
	O ₁ -O ₄	2	3,005	3,02 ₁
	O ₂ ^B -O ₄ ^B	2	2,914	2,90 ₁
	O ₂ ^B -O ₄ ^H	2	2,992	2,99 ₉
	O ₄ -O ₄	1	2,970	2,98 ₈
	Среднее		2,931	2,94 ₆
	O ₁ ^B -O ₁ ^B	2	3,103	3,11 ₇
M ₃ -октаэдр	O ₁ ^B -O ₁ ^H	2	2,740	2,74 ₉
	O ₁ ^B -O ₃ ^B	4	3,066	3,07 ₁
	O ₁ ^B -O ₃ ^H	4	2,767	2,79 ₀
	Среднее		2,918	2,93 ₁

Примечание. Межатомные расстояния в структуре тремолита рассчитаны нами.

Т а б л и ц а 11

Валентные углы в октаэдрах структуры тремолита (1)
и актинолита (2)

Атом	Кратность углов	(1)	(2)	
M ₁ -октаэдр	$O_1^B - M_1 - O_2^B$	2	95,68°(7)	95°17'
	$O_1^B - M_1 - O_2^H$	2	85,63°(7)	85°34'
	$O_1^B - M_1 - O_3^B$	2	94,96°(9)	94°43'
	$O_1^B - M_1 - O_3^H$	2	83,66°(9)	84°11'
	$O_2 - M_1 - O_2$	1	87,23°(8)	86°37'
	$O_2 - M_1 - O_3$	2	95,91°(7)	96°12'
	$O_3 - M_1 - O_3$	1	80,96°(8)	80°59'
	С р е д н е е		89,99°	89°58'
	$O_1 - M_2 - O_1$	1	79,95°(7)	80°12'
	$O_1^B - M_2 - O_2^B$	2	92,11°(7)	92°20'
M ₂ -октаэдр	$O_1^B - M_2 - O_2^H$	2	83,74°(7)	84°51'
	$O_1 - M_2 - O_4$	2	92,83°(6)	92°43'
	$O_2^B - M_2 - O_4^B$	2	90,25°(8)	89°24'
	$O_2^B - M_2 - O_4^H$	2	93,40°(7)	93°17'
	$O_4 - M_2 - O_4$	1	95,00°(8)	94°29'
M ₃ -октаэдр	С р е д н е е		89,96°	89°59'
	$O_1^B - M_3 - O_1^B$	2	97,09°(6)	97°10'
	$O_1^B - M_3 - O_1^H$	2	82,91°(7)	82°49'

Валентные углы в октаэдрах структуры тремолита (1)
и актинолита (2)

Атом		Кратность углов	(1)	(2)
M ₃ -октаэдр	O ₁ ^B -M ₃ -O ₃ ^B	4	95,86°(8)	95°29'
	O ₁ ^B -M ₃ -O ₃ ^H	4	84,14°(8)	84°30'
	С р е д н е е		90,00°	90°00'

Т а б л и ц а 12

Межатомные расстояния (Å) катион-катион в структуре тремолита (1) и актинолита (2)

Позиция	(1)	(2)
M ₁ -M ₁ ^I (с - y)	3,169 (2)	3,16 ₈
M ₁ -M ₂	3,086 (2)	3,08 ₁
M ₁ -M ₃	3,077 (1)	3,07 ₉
M ₁ -M ₄	3,423 (2)	3,43 ₃
M ₂ -M ₃	3,187 (2)	3,18 ₁
M ₂ -M ₄	3,204 (1)	3,21 ₆

ленты тремолита (1) и их сочленение в плоскости, параллельной координатным осям yz через кислороды O_4 и O_6 .

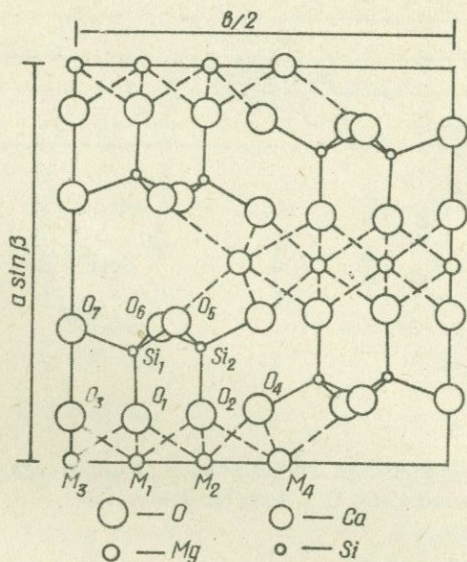


Рис. 4. Проекция структуры тремолита (1) на плоскость $\perp [001]$.

Сопоставляя числовые данные из табл. 7-12, можем выявить, наряду с общими чертами, некоторые различия двух структур, вызванные несовпадением химического состава. В структуре тремолита (1) среднее расстояние Si-O в тетраэдрах Si_1 и Si_2 равно 1,620 и 1,632 Å. Разница составляет 0,012 Å, хотя один и другой тетраэдр содержат в центральных позициях только атомы кремния. Очевидно, это связано с неодинаковым характером кислородного окружения атомов кремния в тетраэдрах. Уточнение структур ряда других кальциевых амфиболов (роговые обманки (3, 4, 8), каринтин (7), а также железистый актинолит и паргасит) подтверждает тот факт, что средняя длина связи Si-O при заполнении позиции Si_2 только кремнием должна составлять 1,632 Å или быть очень близкой к этой величине.

В структуре актинолита (2) среднее расстояние Si_1 -O и Si_2 -O равно 1,621 и 1,622 Å. Размеры тетраэдра Si_1 у тремолита (1)

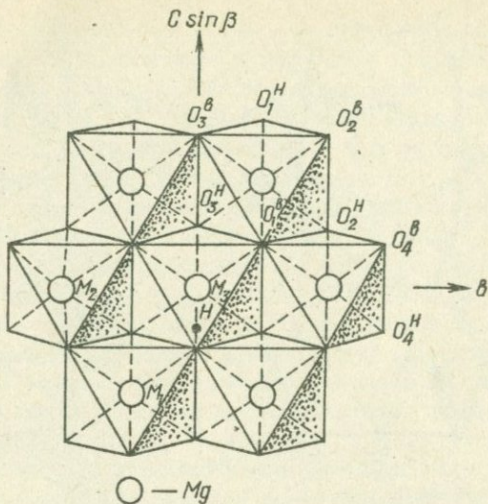


Рис. 5. Проекция октаэдрической ленты структуры тремолита (1) на плоскость 1 $[100]$. Н — положение атома водорода. $O^B - O^H$ — кислороды, расположенные на различных уровнях вдоль оси a .

и актинолита (2) почти полностью совпадают. Тетраэдр Si_2 у актинолита (2) по среднему расстоянию Si_2-O на $0,01 \text{ \AA}$ меньше, чем у тремолита (1). Возможность ошибки в определении межатомного расстояния Si_2-O у актинолита (2) не может быть полностью исключена, хотя и признается маловероятной. Так, у грюнерита, Мп-куммингтонита и глаукофана (Papike, Ross, Clark, 1969), в тетраэдрах Si_2 структуры среднее расстояние Si_2-O меньше, чем у тремолита, и составляет соответственно $1,822$; $1,825$ и $1,826 \text{ \AA}$. Таким образом, вероятнее предположить влияние на длины связей Si_2-O катиона, находящегося в позиции M_4 . Актинолит (2), судя по химическому анализу (см. табл. 2) и кристаллохимической формуле (см. табл. 3), содержит в положении M_4 наряду с кальцием, двухвалентное железо и марганец. Наличие этих катионов, по-видимому, и повлияло на величину расстояний $M_4 - O_4$, $M_4 - O_6$ и $M_4 - O_6$, которые у актинолита (2) на $0,009 - 0,024 \text{ \AA}$ больше, чем у

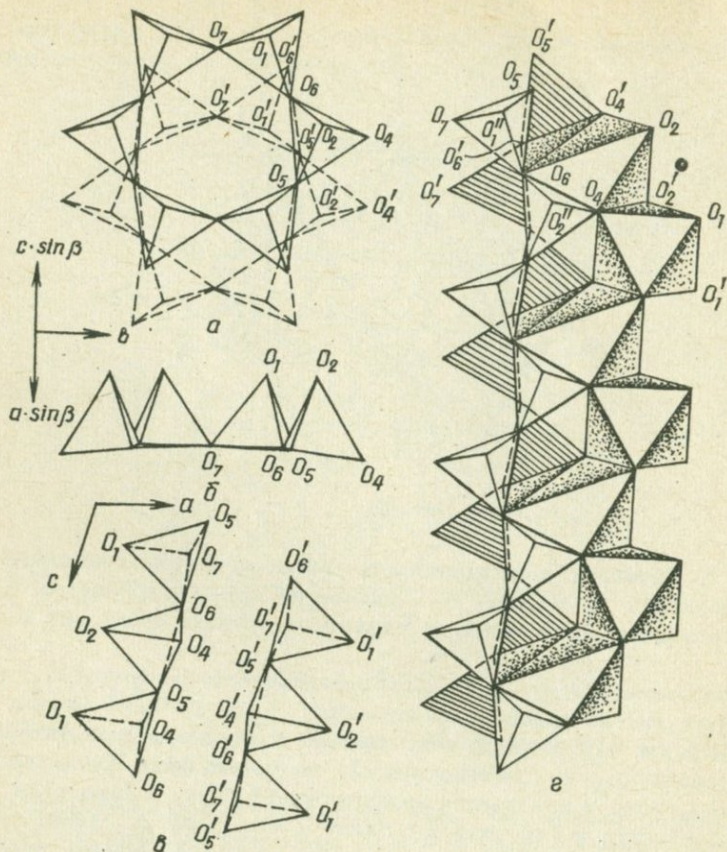


Рис. 6. Проекция тетраэдрической ленты структуры тремолита (1): а - на плоскость $\perp [100]$; б - на плоскость $\perp [001]$; в - на плоскость (010) ; г - сочленение тетраэдрического пакета и октаэдрической ленты в проекции на плоскость $\perp [100]$.

тремолита (1) /см.табл.9/. В то же время примерно на такую же величину / 0,009 - 0,018 Å / связи Si_2-O_4 , Si_2-O_6 и Si_2-O_5 у актинолита (2) короче, чем у тремолита (1) /см. табл.7). Несоответствие в длинах связей Si_2-O в двух структурах привело также к различию в размерах валентных углов (см. табл.8).

В структуре тремолита (1), где октаэдрические позиции M_1 , M_2 , M_3 заселены только катионами Mg без примеси других атомов, среднее расстояние $M - O$ в октаэдрах составляет $2,075(M_1)$, $2,077(M_2)$ и $2,066 \text{ \AA} (M_3)$ /см.табл.9/. Октаэдры M_1 и M_2 практически равны. Средняя длина связи $M_3 - O$ в октаэдре M_3 на $0,01 \text{ \AA}$ короче, чем у двух других октаэдров.

В октаэдрических позициях структуры актинолита (2), кроме магния, есть небольшое количество железа ($0,09 Fe^{2+}$ или $0,11 Fe^{2+} + Fe^{3+}$ на позицию), что влечет за собой увеличение средней длины связей катион - кислород на $0,009 - 0,014 \text{ \AA}$. У актинолита (2), как и у тремолита (1), октаэдр M_3 в среднем на $0,01 \text{ \AA}$ меньше октаэдров M_1 и M_2 . Таким образом, двухвалентное железо, очевидно, более или менее равномерно распределено по октаэдрам структуры актинолита (2), и она является в этом отношении практически неупорядоченной.

Рассматривая конфигурацию кремне-кислородных цепей, построенных шестичленными звеньями из тетраэдров Si_1 и Si_2 и характер их сочленения в пакеты, отмечаем большое сходство обеих структур. Дитригональность звеньев и характер сочленений лент в пакеты у них почти одинаковы. Практически мы не отмечаем в этих структурах и гофрировки цепей в плоскости, перпендикулярной $asin\beta$. Последнее объясняется тем, что кислороды O_5 , O_6 и O_7 , лежащие в основаниях тетраэдров, удалены от координатной плоскости yz почти на одинаковое расстояние.

Исследования Дж.Т.Митчелла и др. (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1970) показали, что в железистом актинолите с кристаллохимической формулой $(Ca_{1,75} Na_{0,08} Mn_{0,17})_{2,00} (Fe^{2+}_{2,53} Mn_{0,22} Mg_{1,86} Fe^{3+}_{0,30})_{2,00} (Al_{0,07} Ti_{0,01} Cr_{0,01})_{5,00} (Si_{7,64} Al_{0,36})_{8,00} O_{22}$ среднее межатомное расстояние в тетраэдрах Si_1 и Si_2 равно $1,630$ и $1,633 \text{ \AA}$. Первое расстояние на $0,01 \text{ \AA}$ больше, чем у тремолита (1), что объясняется наличием в нем тетраэдрического алюминия в количестве $0,09$ атома на позицию. Размеры второго тетраэдра такие же, как и у тремолита (1). В то же время среднее расстояние катион - кислород в октаэдрах железистого актинолита значительно больше, чем у тремолита (1) и у актинолита (2). В железистом актинолите $M_1 - O = 2,104$; $M_2 - O = 2,095$ и $M_3 - O = 2,097 \text{ \AA}$. Митчелл и др. считают, что заполнение катионами октаэдрических позиций таково: $M_1 - 0,37 Mg + 0,63 Fe^{2+}$; $M_2 - 0,45 Fe^{2+} + 0,16 Fe^{3+} + 0,35 Mg + 0,04 Al$ и $M_3 - 0,42 Mg + 0,58 Fe^{2+}$.

Высокая точность определения интенсивности рентгеновских отражений у тремолита (1), осуществленная на монокристалльном рентгеновском дифрактометре, позволила Пэпике и др. (Papike,

Ross, Clark, 1969) уловить на разностных картах электронной плотности наличие положительного пика в 1 электрон / \AA^3 , отвечающего атому водорода. Это дало возможность впервые для амфиболов локализовать атом водорода и определить его координаты в структуре: $x = 0,199$ (7); $y = 0,0$; $z = 0,770$ (13) \AA (см. рис.5). Межатомное расстояние $\text{O}_3 - \text{H}$ равно $0,85$ (7) \AA . Этот результат, по мнению Пэпике и др., не противоречит представлениям о структуре и согласуется с данными, полученными методом инфракрасной спектроскопии (Burns, Strens, 1966).

Структура роговых обманок (3,4)

Структуры этих двух амфиболов уточняли, чтобы, во-первых, выявить влияние изоморфизма $\text{Al} - \text{Si}$ и $\text{Mg} - \text{Fe}^{2+}$ и, во-вторых, уловить структурные различия, обусловленные генетическими условиями, в которых они образовались. Как уже отмечалось, при почти одинаковом химическом составе /см. табл. 2 и 3/ эти амфиболы существенно различаются по параметрам a, b и объемам элементарной ячейки /см. табл.4/. Предполагалось, что несоответствие в линейных и объемных размерах элементарной ячейки обоих амфиболов связано с особенностями распределения октаэдрических катионов /Литвин, Орс, 1970/.

В результате структурных исследований удалось выяснить, что октаэдрические катионы действительно распределены у них по-разному. Роговая обманка (4) из двупироксенового габбро-амфиболита Среднего Побужья, образование которой в условиях гранулитовой фации вполне вероятно, оказалась более упорядоченной в отношении октаэдрических катионов, чем роговая обманка (3) из пород амфиболитовой фации метаморфизма.

В табл. 13-18 приведены данные о координатах атомов, межатомных расстояниях и валентных углах в структурах двух роговых обманок. При значительном сходстве однотипных величин наблюдаются некоторые различия, вызванные несоответствием размеров октаэдров.

Исследованные роговые обманки содержат в тетраэдрической координации 1,10-1,13 атомов алюминия. Если считать, что титан также находится в тетраэдрах структуры, то сумма $(\text{Al} + \text{Ti})^{\text{IV}}$ составит 1,20 (3) и 1,30 (4) атомов на восемь тетраэдрических позиций. При равномерном распределении Si и Al средние межатомные расстояния $\text{Si}_1 - \text{O}$ и $\text{Si}_2 - \text{O}$ были бы увеличены пропорци-

онально содержанию Al по отношению к соответствующим длинам связей в структуре тремолита (1) (1,620 и 1,632 Å). Между тем у образцов (3,4) $\overline{Si_2-O} = 1,632 \text{ Å}$, т.е. можно предполагать, что структурная позиция Si_2 у роговых обманок (3, 4) заполнена только кремнием. Межатомные расстояния $\overline{Si_1-O}$ в структурах этих роговых обманок значительно длиннее, чем у тремолита, и составляют 1,651 Å (3) и 1,657 Å (4) /см. табл.14). Такие расстояния свидетельствуют в пользу того, что алюминий /и титан?/ относятся к положению Si_1 в количестве 0,30 и 0,32 атома на позицию. В этом отношении изученные роговые обманки аналогичны паргаситу (Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970) и роговым обманкам, структуры которых описаны далее (5, 7, 8), но несколько отличаются от структуры роговой обманки (6), где вероятен некоторый беспорядок в распределении тетраэдрического алюминия.

Несмотря на практически одинаковый химический состав роговых обманок (3, 4) в отношении октаэдрических катионов, межатомные расстояния в октаэдрах структуры M_1 , M_2 и M_3 оказались существенно различными (см.табл.16). Чтобы выяснить распределение катионов по октаэдрическим позициям, проверяли влияние положения Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg и Al на фактор недостоверности структуры R . Катионы объединяли по рассеивающей способности в группы "Mg" = Mg + Al и "Fe" = $Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn$. Оказалось, что минимальный фактор достигается при распределении "Mg" и "Fe" в структурных следующим образом: (3) M_1 - "Mg" = 0,46; "Fe" = 0,54; M_2 - "Mg" = 0,58; "Fe" = 0,42; M_3 - "Mg" = 0,43; "Fe" = 0,57; (4) M_1 - "Mg" = 0,51; "Fe" = 0,49; M_2 - "Mg" = 0,58; "Fe" = 0,42; M_3 - "Mg" = 0,35 и "Fe" = 0,65 (табл. 20, 21).

Используя эти данные, сведения о химическом составе и межатомные расстояния в октаэдрах структуры, можно попытаться определить катионное заполнение октаэдрических позиций. Из результатов уточнения структуры тремолита (1) следует, что вхождение в октаэдрические позиции Mg приводит к расстояниям $M-O$ в октаэдрах, равным 2,075 (M_1), 2,077 (M_2) и 2,066 Å (M_3). Заполнение двухвалентным железом октаэдра в ферросилите увеличивает среднее расстояние $M-O$ до 2,137 Å (Papike, Ross, Clark, 1969). По нашим материалам о структуре высокожелезистой роговой обманки (5) среднее расстояние в октаэдре M_1 - 2,145 Å. Можно в связи с этим предположить, что расстояние $Fe^{2+}-O$ в октаэдрах M_1 и M_2 должно быть близким к 2,145 Å, а в октаэдре M_3 на 0,01 Å меньше. Замещение Mg на Fe^{2+} , как следует из приведенных данных, увеличивает среднее межатомное расстояние на 0,07 Å. Если на этой основе рассчитать размеры межатомных расстояний в ок-

Координаты атомов в структуре

Атом	x		y
	(3)	(4)	(3)
O ₁	0,1084 (8)	0,1070 (11)	0,0887 (3)
O ₂	0,1194 (8)	0,1200 (12)	0,1734 (3)
O ₃	0,1112 (8)	0,1080 (12)	0
O ₄	0,3667 (8)	0,3660 (12)	0,2487 (3)
O ₅	0,3482 (7)	0,3500 (12)	0,1363 (3)
O ₆	0,3413 (8)	0,3420 (12)	0,1179 (3)
O ₇	0,3343 (9)	0,3330 (16)	0
Si ₁	0,2801 (2)	0,2800 (4)	0,0849 (1)
Si ₂	0,2804 (2)	0,2920 (4)	0,1719 (1)
M ₁	0	0	0,0887 (1)
M ₂	0	0	0,1780 (1)
M ₃	0	0	0
M ₄	0	0	0,2794 (1)
A	0,50	0,50	0

(4)	z		B, A ²	
	(3)	(4)	(3)	(4)
0,0902 (6)	0,2137 (17)	0,2040 (28)	0,74	1,29
0,1740 (6)	0,7290 (16)	0,7350 (29)	0,43	0,66
0	0,7156 (24)	0,7210 (41)	0,76	0,70
0,2500 (6)	0,7951 (17)	0,7970 (23)	0,63	0,48
0,1380 (6)	0,1026 (18)	0,1040 (32)	0,99	0,56
0,1190 (6)	0,5995 (17)	0,5970 (32)	0,78	0,53
0	0,2962 (24)	0,2910 (41)	0,92	0,28
0,0848 (2)	0,2997 (7)	0,2980 (11)	0,65	0,34
0,1720 (2)	0,8075 (7)	0,8100 (12)	0,70	0,33
0,0866 (2)	0,50	0,50	0,72	0,63
0,1773 (2)	0	0	0,71	0,66
0	0	0	0,51	0,43
0,2797 (2)	0,50	0,50	0,90	0,37
0	0	0	-	-

Межатомные расстояния (Å) в тетраэдрах структуры роговых обманок (3, 4)

Атом		(3)	(4)
Si ₁ -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,64 ₀	1,64 ₉
	Si ₁ - O ₅	1,66 ₈	1,68 ₃
	Si ₁ - O ₆	1,66 ₃	1,66 ₉
	Si ₁ - O ₇	1,63 ₂	1,62 ₆
	Среднее	1,65 ₁	1,65 ₇
Si ₂ -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,63 ₀	1,63 ₆
	Si ₂ - O ₄	1,59 ₂	1,59 ₉
	Si ₂ - O ₅	1,65 ₅	1,64 ₀
	Si ₂ - O ₆	1,64 ₉	1,65 ₃
	Среднее	1,63 ₂	1,63 ₂
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,72 ₅	2,72 ₁
	O ₁ - O ₆	2,71 ₀	2,73 ₈
	O ₁ - O ₇	2,69 ₅	2,70 ₂
	O ₅ - O ₆	2,67 ₈	2,66 ₅
	O ₅ - O ₇	2,69 ₄	2,71 ₁
	O ₆ - O ₇	2,66 ₇	2,68 ₈
Среднее	2,69 ₅	2,70 ₄	
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,74 ₁	2,73 ₀
	O ₂ - O ₅	2,68 ₁	2,66 ₆
	O ₂ - O ₆	2,66 ₀	2,67 ₀
	O ₄ - O ₅	2,64 ₇	2,63 ₄
	O ₄ - O ₆	2,57 ₄	2,58 ₆

Атом	(3)	(4)
$O_5 - O_6$	2,68 ₀	2,69 ₉
С р е д н е е	2,66 ₄	2,66 ₄
$Si_1 - Si_2$ (через O_8)	3,10 ₄	3,12 ₄
$Si_1 - Si_2$ (через O_5)	3,07 ₉	3,06 ₆
$Si_1 - Si_1$ (с - у)	3,07 ₈	3,07 ₂

Т а б л и ц а 15

Валентные углы в тетраэдрах структуры роговых обманок (3,4)

Атом	(3)	(4)
$O_1 - Si_1 - O_5$	110°55'	109°29'
$O_1 - Si_1 - O_6$	110°15'	111°14'
$O_1 - Si_1 - O_7$	110°55'	111°11'
$O_5 - Si_1 - O_6$	107°09'	105°20'
$O_5 - Si_1 - O_7$	109°25'	110°01'
$O_6 - Si_1 - O_7$	108°20'	109°29'
С р е д н е е	109°27'	109°27'
$O_2 - Si_2 - O_4$	116°22'	115°11'
$O_2 - Si_2 - O_5$	109°15'	108°56'
$O_2 - Si_2 - O_6$	108°16'	108°30'
$O_4 - Si_2 - O_5$	108°17'	110°04'
$O_4 - Si_2 - O_6$	105°09'	105°12'
$O_5 - Si_2 - O_6$	109°26'	108°49'
С р е д н е е	109°26'	109°27'

Si₁-тетраэдрSi₂-тетраэдр

Атом	(3)	(4)
Si ₁ - O ₅ - Si ₂	135°48'	134°38'
Si ₁ - O ₆ - Si ₂	139°11'	140°10'
Si ₁ - O ₇ - Si ₁	141°14'	141°46'

Т а б л и ц а 16

Межатомные расстояния (Å) катион - кислород
в структуре роговых обманок (3, 4)

Атом	Кратность связей	(3)	(4)	
M ₁ -октаэдр	M ₁ - O ₁	2	2,07 ₅	2,10 ₇
	M ₁ - O ₂	2	2,11 ₇	2,14 ₁
	M ₁ - O ₃	2	2,11 ₃	2,10 ₈
	Среднее		2,10 ₂	2,11 ₅
M ₂ -октаэдр	M ₂ - O ₁	2	2,10 ₂	2,04 ₆
	M ₂ - O ₂	2	2,08 ₆	2,05 ₉
	M ₂ - O ₄	2	1,98 ₇	1,97 ₆
	Среднее		2,05 ₉	2,02 ₇
M ₃ -октаэдр	M ₃ - O ₁	4	2,09 ₉	2,08 ₉
	M ₃ - O ₃	2	2,08 ₆	2,03 ₅
	Среднее		2,09 ₄	2,07 ₁
	M ₄ - O ₂	2	2,41 ₃	2,42 ₁
M ₄	M ₄ - O ₄	2	2,34 ₉	2,36 ₅
	M ₄ - O ₆	2	2,57 ₅	2,54 ₂
	M ₄ - O ₅	2	2,72 ₂	2,68 ₉
	Среднее из 6		2,44 ₆	2,44 ₂
	Среднее из 8		2,51 ₅	2,50 ₄

Атом	Кратность связей	(3)	(4)
A - O ₅	4	3,01 ₃	3,02 ₅
A - O ₆	4	3,13 ₈	3,15 ₃
A - O ₇	2	2,54 ₇	2,53 ₁
A - O ₇	2	3,67 ₉	3,70 ₃
Среднее из 10		2,96 ₉	2,87 ₇
Среднее из 12		3,08 ₅	3,09 ₈

Таблица 17

Межатомные расстояния (Å) кислород - кислород
в октаэдрах структуры роговых обманок
(3, 4)

Атом	Кратность расстояний	(3)	(4)
O ₁ ^B - O ₂ ^B	2	3,11 ₈	3,17 ₉
O ₁ ^B - O ₂ ^H	2	2,80 ₄	2,78 ₈
O ₁ ^B - O ₃ ^B	2	3,11 ₀	3,19 ₆
O ₁ ^B - O ₃ ^H	2	2,80 ₅	2,78 ₂
O ₂ - O ₂	1	2,92 ₀	2,96 ₃
O ₂ - O ₃	2	3,14 ₅	3,15 ₄
O ₃ - O ₃	1	2,73 ₅	2,73 ₃
Среднее		2,96 ₈	2,99 ₁

M - октаэдр
11

Атом	Кратность расстояний	(3)	(4)	
M ₂ -октаэдр	O ₁ - O ₁	1	2,69 ₁	2,60 ₅
	O ₁ ^B - O ₂ ^B	2	3,02 ₄	2,95 ₀
	O ₁ ^B - O ₂ ^H	2	2,80 ₄	2,78 ₈
	O ₁ - O ₄	2	2,95 ₇	2,90 ₇
	O ₂ ^B - O ₄ ^B	2	2,86 ₉	2,84 ₅
	O ₂ ^B - O ₄ ^H	2	2,86 ₈	2,81 ₆
	O ₄ - O ₄	1	2,95 ₄	2,94 ₆
	Среднее		2,90 ₇	2,86 ₄
M ₃ -октаэдр	O ₁ ^B - O ₁ ^B	2	3,22 ₁	3,26 ₈
	O ₁ ^B - O ₁ ^H	2	2,69 ₁	2,60 ₅
	O ₁ ^B - O ₃ ^B	4	3,10 ₅	3,04 ₆
	O ₁ ^B - O ₃ ^H	4	2,80 ₅	2,78 ₂
	Среднее		2,85 ₅	2,82 ₂

Валентные углы в октаэдрах структуры роговых обманок (3,4)

Атом	Кратность углов	(3)	(4)
$O_1^B - M_1 - O_2^B$	2	95°57'	96°54'
$O_1^B - M_1 - O_2^H$	2	83°57'	82°03'
$O_1^B - M_1 - O_3^B$	2	95°58'	98°41'
$O_1^B - M_1 - O_3^H$	2	84°08'	82°38'
$O_2 - M_1 - O_3$	1	96°03'	95°51'
$O_2 - M_1 - O_2$	2	87°07'	87°35'
$O_3 - M_1 - O_3$	1	80°46'	80°54'
С р е д н е е		90°00'	90°03'
$O_1 - M_2 - O_1$	1	79°36'	75°05'
$O_1^B - M_2 - O_2^B$	2	92°28'	91°51'
$O_1^B - M_2 - O_2^H$	2	84°04'	85°32'
$O_1 - M_2 - O_4$	2	92°36'	92°32'
$O_2^B - M_2 - O_4^B$	2	89°38'	88°30'
$O_2^B - M_2 - O_4^H$	2	93°36'	93°43'
$O_4 - M_2 - O_4$	2	96°08'	96°24'
С р е д н е е		90°02'	89°59'
$O_1^B - M_3 - O_1^B$	2	100°12'	102°52'

Атом		Кратность углов	(3)	(4)
M ₃ -октаэдр	O ₁ ^B - M ₃ - O ₁ ^H	2	79°47'	77°07'
	O ₁ ^B - M ₃ - O ₃ ^B	4	95°49'	95°11'
	O ₁ ^B - M ₃ - O ₃ ^H	4	84°10'	84°48'
	С р е д н е е		90°00'	90°00'

Т а б л и ц а 19

Межатомное расстояние (Å) катион - катион в структуре роговы
обманок (3,4)

Атом	(3)	(4)
M ₁ - M ₁ ' (с-у)	3,22 ₂	3,22 ₉
M ₁ - M ₂	3,11 ₀	3,10 ₈
M ₁ - M ₃	3,10 ₈	3,10 ₈
M ₁ - M ₄	3,45 ₃	3,46 ₁
M ₂ - M ₃	3,22 ₈	3,21 ₂
M ₂ - M ₄	3,23 ₁	3,24 ₁

Т а б л и ц а 20

Изменение фактора R от распределения катионов по позициям $M_1 + M_3$ и M_2 в структуре роговых обманок (3, 4)

$M_1 + M_3$		M_2		(3)	(4)
"Mg"	"Fe"	"Mg"	"Fe"	R	R
0,55	0,45	0,42	0,58	13,42	13,43
0,52	0,48	0,47	0,53	12,60	12,92
0,48	0,52	0,53	0,47	12,07	12,65
0,45	0,55	0,58	0,42	11,31	12,57
0,43	0,57	0,60	0,40	11,90	12,65

Т а б л и ц а 21

Изменение фактора R от распределения катионов по позициям M_1 и M_3 в структуре роговых обманок (3, 4)

M_1		M_3		(3)	(4)
"Mg"	"Fe"	"Mg"	"Fe"	R	R
0,40	0,60	0,52	0,48	12,24	-
0,43	0,57	0,50	0,50	12,06	12,82
0,44	0,56	0,48	0,52	11,93	-
0,45	0,55	0,45	0,55	11,84	12,57
0,46	0,54	0,43	0,57	11,81	-
0,48	0,52	0,40	0,60	11,89	12,41
0,49	0,51	0,38	0,62	11,92	-
0,51	0,49	0,35	0,65	-	12,38
0,53	0,47	0,30	0,70	-	12,43
0,55	0,45	0,25	0,75	-	12,57

таэдрах M_1 структуры роговых обманок (3 и 4), приняв " Mg " = Mg и " Fe " = Fe^{2+} , получим, что в роговой обманке (3) $M_1 - O = 2,113 \text{ \AA}$, а в роговой обманке (4) $M_1 - O = 2,110 \text{ \AA}$.

Несоответствие расчетной и экспериментальной ($2,10_4 \text{ \AA}$) величин $M_1 - O$ у роговой обманки (3), по-видимому, можно объяснить вхождением небольшого количества Al и Fe^{3+} . У роговой обманки (4) совпадение расчетного ($2,110 \text{ \AA}$) и экспериментального ($2,11_5 \text{ \AA}$) межатомных расстояний лучше, чем в первом случае. Разница в $0,005 \text{ \AA}$ может быть объяснена и экспериментальной ошибкой.

Среднее расстояние катион - кислород в октаэдре M_2 одной и другой роговых обманок значительно меньше, чем в октаэдре M_1 . Этот факт можно интерпретировать с позиций вхождения в октаэдрическое положение катионов Al и Fe^{3+} . Из-за сравнительно небольшой величины $M_2 - O = 2,02_7 \text{ \AA}$ у роговой обманки [4] весь октаэдрический алюминий помещаем в это положение. У роговой обманки (3) расстояние $M_2 - O = 2,05_9 \text{ \AA}$ больше, чем у предыдущей. Наиболее вероятно в этом случае предположение, что алюминий и двухвалентное железо распределены в октаэдрах структуры пропорционально содержанию в них групп катионов " Mg " и " Fe ".

Не менее сложен вопрос о заполнении катионами октаэдрической позиции M_3 . У роговой обманки (3) $M_3 - O = 2,09_4 \text{ \AA}$, что приемлемо для отношения " Mg " / " Fe " = $0,43/0,57$ с учетом небольшой примеси Al в группе " Mg " и Fe^{3+} в группе " Fe ".

Расстояние $M_3 - O = 2,07_1 \text{ \AA}$ в октаэдре структуры роговой обманки (4) при содержании " Mg " = $0,35$ и " Fe " = $0,65$ кажется очень заниженным, если считать, что " Fe " = Fe^{2+} , а " Mg " = Mg . Поскольку у этой роговой обманки весь октаэдрический алюминий был отнесен к октаэдру M_2 , уменьшение длины связи $M_3 - O$ возможно только в результате замещения закисного железа окисным. Приняв за исходные расстояния $Fe^{2+} - O$, $Fe^{3+} - O$ и $Mg - O$, равные $2,135$; $2,020$ и $2,066 \text{ \AA}$ /они уменьшены по отношению к октаэдрам M_1 и M_2 на $0,01 \text{ \AA}$ /, получим, что средняя длина связи в $2,07_1 \text{ \AA}$ соответствует соотношению $Fe^{2+} : Fe^{3+} : Mg = 0,30 : 0,35 : 0,35$. Это означает, что практически все трехвалентное железо, определенное химическим анализом в роговой обманке (4), должно быть отнесено к позиции M_3 .

На основании изложенных соображений распределение октаэдрических катионов вырисовывается в таком виде:

роговая обманка (3)
 $M_1 - Mg = 0,41$; $Fe^{2+} = 0,46$; $Fe^{3+} = 0,08$; $Al = 0,05$;

M_2	- Mg = 0,51;	Fe^{2+} = 0,35;	Fe^{3+} = 0,07;	Al' = 0,07;
M_3	- Mg = 0,38;	Fe^{2+} = 0,48;	Fe^{3+} = 0,08;	Al = 0,05;

роговая обманка (4)

M_1	- Mg = 0,51;	Fe^{2+} = 0,49;	
M_2	- Mg = 0,43;	Fe^{2+} = 0,42;	Al = 0,15;
M_3	- Mg = 0,35;	Fe^{2+} = 0,30;	Fe^{3+} = 0,35.

Структура роговой обманки (5)

Уточнение структуры роговой обманки (5) высокой железистости выполнено с целью выявить влияние замещения магния на железо. Параметры элементарной ячейки тремолита (1) и этой роговой обманки весьма отличаются друг от друга (см. табл.4). Это давало повод надеяться, что различны и размеры октаэдров структуры.

Полученные в результате уточнения структуры координаты атомов, межатомные расстояния и валентные углы сведены в табл. 22-28, а проекция структуры на плоскость, перпендикулярную оси ячейки C, изображена на рис. 7. При сравнении этой проекции с анало-

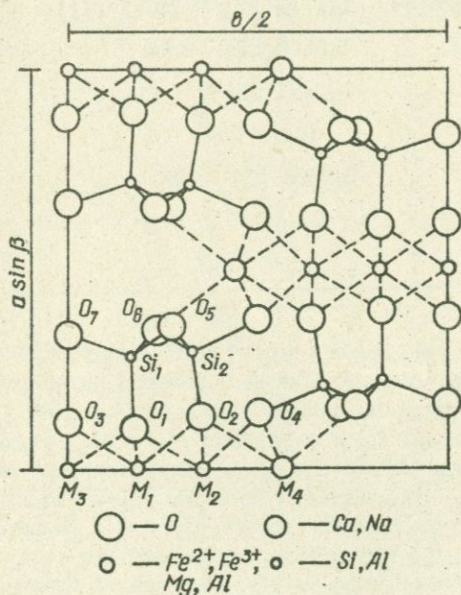


Рис. 7. Проекция структуры роговой обманки (5) на плоскость 1 $\sqrt{001}$.

Координаты атомов в структуре роговой обманки (5)

Атом	X	Y	Z	B, Å ²
O ₁	0,1043 (11)	0,0884 (6)	0,2020 (31)	1,16
O ₂	0,1252 (11)	0,1757 (6)	0,7294 (31)	0,64
O ₃	0,1139 (17)	0	0,7167 (44)	1,37
O ₄	0,3640 (11)	0,2485 (6)	0,7968 (30)	0,91
O ₅	0,3465 (11)	0,1364 (6)	0,0992 (32)	0,71
O ₆	0,3425 (11)	0,1182 (6)	0,5946 (32)	0,81
O ₇	0,3342 (16)	0	0,2935 (43)	1,13
Si ₁	0,2795 (4)	0,0841 (1)	0,2995 (11)	0,82
Si ₂	0,2924 (4)	0,1714 (2)	0,8071 (11)	0,71
M ₁	0	0,0900 (2)	0,50	0,92
M ₂	0	0,1787 (2)	0	0,79
M ₃	0	0	0	0,74
M ₄	0	0,2809 (7)	0,50	0,74
A	0,50	0	0	-

гичной для структуры тремолита /см. рис.4/ видно, что между ними существуют различия, обусловленные большими размерами октаэдра M₁ в структуре роговой обманки (5) /см.табл.25/. Кислород O₂, общий для тетраэдра Si₂ и октаэдров M₁ и M₂, смещен в структуре роговой обманки (5) по оси b в направлении от координатной плоскости *xz*. Вхождение в позицию M₁ крупного катиона Fe²⁺ сопровождается удлинением связей M₁ - O и межатомных расстояний O - O, что, при сохранении положения кремния Si₂, влечет за собой изменение угла между некоторыми связями O - Si₂ - O (см. табл. 8 и 24).

Таблица 23

Межатомные расстояния в тетраэдрах структуры роговой обманки (5)

Атом		Расстояние, Å
Si ₁ -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,68 ₇
	Si ₁ - O ₅	1,69 ₄
	Si ₁ - O ₆	1,65 ₈
	Si ₁ - O ₇	1,63 ₀
	Среднее	1,66 ₇
Si ₂ -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,60 ₉
	Si ₂ - O ₄	1,58 ₆
	Si ₂ - O ₅	1,64 ₁
	Si ₂ - O ₆	1,66 ₄
	Среднее	1,62 ₅
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,75 ₀
	O ₁ - O ₆	2,78 ₀
	O ₁ - O ₇	2,73 ₈
	O ₅ - O ₆	2,67 ₆
	O ₅ - O ₇	2,71 ₁
	O ₆ - O ₇	2,67 ₇
	Среднее	2,72 ₂
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,66 ₅
	O ₂ - O ₅	2,64 ₇
	O ₂ - O ₆	2,66 ₄
	O ₄ - O ₅	2,64 ₀
	O ₄ - O ₆	2,59 ₈
	O ₅ - O ₆	2,70 ₃
Среднее	2,65 ₃	

Атом	Расстояние, Å
$Si_1 - Si_2$ (через O_8)	3,117
$Si_1 - Si_2$ (через O_5)	3,104
$Si_1 - Si_1$ (с - у)	3,068

Т а б л и ц а 24

Валентные углы в тетраэдрах структуры роговой обманки (5)

Атом	Угол	
Si_1 -тетраэдр	$O_1 - Si_1 - O_5$	$108^{\circ}52'$
	$O_1 - Si_1 - O_6$	$112^{\circ}27'$
	$O_1 - Si_1 - O_7$	$111^{\circ}10'$
	$O_5 - Si_1 - O_6$	$105^{\circ}55'$
	$O_5 - Si_1 - O_7$	$109^{\circ}14'$
	$O_6 - Si_1 - O_7$	$108^{\circ}59'$
	Среднее	$109^{\circ}33'$
Si_2 -тетраэдр	$O_2 - Si_2 - O_4$	$113^{\circ}03'$
	$O_2 - Si_2 - O_5$	$109^{\circ}04'$
	$O_2 - Si_2 - O_6$	$108^{\circ}57'$
	$O_4 - Si_2 - O_5$	$109^{\circ}47'$
	$O_4 - Si_2 - O_6$	$106^{\circ}07'$
	$O_5 - Si_2 - O_6$	$109^{\circ}04'$
	Среднее	$109^{\circ}21'$
$Si_1 - O_5 - Si_2$	$137^{\circ}15'$	
$Si_1 - O_6 - Si_2$	$139^{\circ}36'$	
$Si_1 - O_7 - Si_1$	$140^{\circ}32'$	

Межатомные расстояния катион - кислород в структуре
роговой обманки (5)

		Атом	Кратность связей	Расстояние, Å	Атом	Кратность связей	Расстояние, Å			
M ₃ -октаэдр	M ₂ -октаэдр	M ₁ -октаэдр		M ₁ - O ₁	2	2,11 ₂	M ₄	M ₄ - O ₂	2	2,43 ₉
			M ₁ - O ₂	2	2,16 ₈	M ₄ - O ₄		2	2,39 ₆	
			M ₁ - O ₃	2	2,15 ₄	M ₄ - O ₆		2	2,55 ₁	
			Среднее		2,14 ₅	M ₄ - O ₅		2	2,73 ₇	
			M ₂ - O ₁	2	2,09 ₁	Среднее из 6			2,46 ₂	
			M ₂ - O ₂	2	2,13 ₈	Среднее из 8			2,53 ₁	
			M ₂ - O ₄	2	2,00 ₂	A - O ₅		4	3,03 ₇	
			Среднее		2,07 ₇	A - O ₆		4	3,16 ₇	
			M ₃ - O ₁	4	2,06 ₄	A - O ₇		2	2,55 ₂	
			M ₃ - O ₃	2	2,11 ₁	A - O ₇		2	3,70 ₇	
Среднее		2,08 ₀	Среднее из 10		2,99 ₂					
			Среднее из 12		3,11 ₁					

Межатомные расстояния кислород — кислород в октаэдрах роговой обманки (Б)

	Атом	Кратность расстояния	Расстояние, Å
M ₁ -октаэдр	$O_1^B - O_2^B$	2	3,19 ₃
	$O_1^B - O_2^H$	2	2,88 ₄
	$O_1^B - O_3^B$	2	3,16 ₅
	$O_1^B - O_3^H$	2	2,82 ₇
	$O_2 - O_2$	1	3,00 ₈
	$O_2 - O_3$	2	3,20 ₆
	$O_3 - O_3$	1	2,78 ₉
	Среднее		3,02 ₉
	$O_1 - O_1$	1	2,57 ₈
	$O_1^B - O_2^B$	2	3,03 ₅
M ₂ -октаэдр	$O_1^B - O_2^H$	2	2,88 ₄
	$O_1 - O_4$	2	2,98 ₉
	$O_2^B - O_4^B$	2	2,85 ₈
	$O_2^B - O_4^H$	2	3,04 ₈
	$O_4 - O_4$	1	2,99 ₈
	Среднее		2,93 ₃
	$O_1^B - O_1^B$	2	3,22 ₅
	$O_1^B - O_1^H$	2	2,57 ₈
	$O_1^B - O_3^B$	4	3,07 ₃
	$O_1^B - O_3^H$	4	2,82 ₇
Среднее		2,93 ₄	
M ₃ -октаэдр			

Валентные углы в октаэдрах структуры роговой обманки (5)

Атом	Кратность углов	Угол
$0_1^B - M_1 - 0_2^B$	2	$96^{\circ}28'$
$0_1^B - M_1 - 0_2^H$	2	$84^{\circ}41'$
$0_1^B - M_1 - 0_3^B$	2	$95^{\circ}47'$
$0_1^B - M_1 - 0_3^H$	2	$82^{\circ}59'$
$0_2 - M_1 - 0_2$	1	$87^{\circ}47'$
$0_2 - M_1 - 0_3$	2	$95^{\circ}46'$
$0_3 - M_1 - 0_3$	1	$80^{\circ}39'$
Среднее		$89^{\circ}52'$
$0_1 - M_2 - 0_1$	1	$76^{\circ}07'$
$0_1^B - M_2 - 0_2^B$	2	$91^{\circ}43'$
$0_1^B - M_2 - 0_2^H$	2	$85^{\circ}59'$
$0_1 - M_2 - 0_4$	2	$93^{\circ}48'$
$0_2^B - M_2 - 0_4^B$	2	$87^{\circ}16'$
$0_2^B - M_2 - 0_4^H$	2	$94^{\circ}43'$
$0_4 - M_2 - 0_4$	1	$97^{\circ}08'$
Среднее		$90^{\circ}01'$
$0_1^B - M_3 - 0_1^B$	2	$102^{\circ}44'$
$0_1^B - M_3 - 0_1^H$	2	$77^{\circ}15'$
$0_1^B - M_3 - 0_3^B$	4	$94^{\circ}47'$
$0_1^B - M_3 - 0_3^H$	4	$85^{\circ}12'$
Среднее		$89^{\circ}58'$

Межатомные расстояния катион - катион в структуре роговой обманки (5)

Позиция	Расстояние, Å
$M_1 - M_1$ (с - у)	3,28 ₄
$M_1 - M_2$	3,12 ₀
$M_1 - M_3$	3,13 ₃
$M_1 - M_4$	3,48 ₀
$M_2 - M_3$	3,25 ₉
$M_2 - M_4$	3,25 ₆

Рассмотрим величины межатомных расстояний в структуре роговой обманки (5). Химический состав этого амфибола характеризуется довольно высоким содержанием тетраэдрического алюминия /и титана?/ (см. табл. 3). Этим обусловлено увеличение длин связей $Si_1 - O$. Если среднее расстояние катион - кислород в тетраэдре Si_2 равно 1,62₅ Å, что, с учетом возможных экспериментальных ошибок, довольно близко к этому же расстоянию в тремолите (1), то длина связи $Si_1 - O$ увеличена до 1,66₇ Å. Отсюда можно сделать вывод, что тетраэдрический алюминий /и титан?/ находится в этой роговой обманке, как и в роговых обманках (3,4), в одной тетраэдрической позиции - Si_1 .

Среднее расстояние катион - кислород в октаэдре M_1 структуры роговой обманки (5) достигает 2,14₅ Å. Оно сопоставимо с такими в структуре железистого пироксена и грюнерита с 0,85 Fe^{2+} , равными 2,137 и 2,128 Å (Parise, Ross, Clark, 1969). Вероятно, можно считать, что средняя длина связи $M_1 - O = 2,14_5$ Å соответствует случаю заполнения октаэдрической позиции в структурах

кальциевых амфиболов только двухвалентным катионом железа.

Межатомные расстояния $M_2 - O$ и $M_3 - O$ в структуре описываемой роговой обманки значительно меньше, чем $M_1 - O$, и составляют 2,07₇ и 2,08₀ Å. Этот факт можно интерпретировать таким образом, что в данных позициях находится не только катион Fe^{2+} , но и катионы Mg , Fe^{3+} и Al .

Если считать, что в октаэдре M_2 среднее расстояние катион - кислород при нахождении в нем только Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg и Al равно 2,145; 2,030; 2,075; 1,900 Å, а в октаэдре M_3 соответственно 2,135; 2,020; 2,066; 1,890 Å, то при равномерном распределении катионов по этим позициям в структуре роговой обманки (5) получим средние расстояния $M_2 - O = 2,087$ Å и $M_3 - O = 2,088$ Å. Расчет выполнен на основе химического состава (см. табл. 2 и 3). Расчетные значения несколько выше экспериментальных. Возможно, более низкие значения средних межатомных расстояний, полученные экспериментально, связаны с относительно большим содержанием оксидного железа, чем это определено химическим анализом.

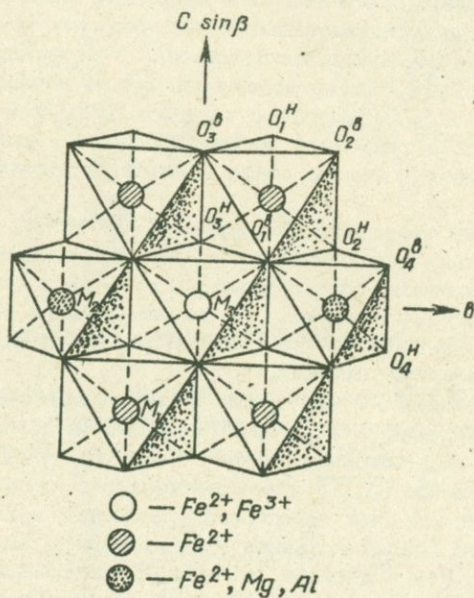


Рис. 8. Проекция октаэдрической ленты структуры роговой обманки (5) на плоскость $1 \angle 100$.

Увеличенные размеры октаэдра M_1 в роговой обманке высокой железистости по сравнению с его размерами в тремолите (1), актинолите (2) и даже роговых обманках средней железистости (3, 4) определенным образом сказались на величине всей октаэдрической ленты /рис.8/. Однако искажения, подобные тем, которые наблюдаются в глаукофане /*Papike, Clarc, 1968*!, в роговой обманке (5) не отмечаются. Это объясняется тем, что октаэдры M_2 и M_3 в роговой обманке (5) почти одинаковы.

Конфигурация звеньев кремнекислородных тетраэдров близка к таковой у тремолита (1), хотя дитригональность их несколько выше /рис.9,а/. Не наблюдается особых различий и в характере сочленения тетраэдрических и октаэдрических лент (рис. 9,г).

Структура роговой обманки (6)

Роговая обманка из эклогитовых ксенолитов, заключенных в вулканической брекчии (Новая Зеландия), характеризуется высоким содержанием алюминия и магния. При пересчете химического анализа (см. табл.2) на кристаллохимическую формулу (см. табл.3) значительная часть алюминия была отнесена к тетраэдрической координации (2,03 атома). Число атомов алюминия октаэдрической координации равно 0,39, а вместе с титаном 0,88. Вторая особенность химического состава этой роговой обманки – высокое содержание калия и натрия, которые почти полностью заполняют позицию А в структуре.

При уточнении структуры Пэпике и др. /*Papike, Ross, Clarc, 1969*/ ставили задачу определить положение щелочей и алюминия.

Координаты атомов, межатомные расстояния и валентные углы в структуре роговой обманки (6), по материалам названной работы, приведены в табл. 29–35. Рассмотрим некоторые результаты, вытекающие из этих данных.

Средние межатомные расстояния катион – кислород в тетраэдрах Si_1 и Si_2 больше, чем у высокожелезистой роговой обманки (5). Они равны в Si_1 -тетраэдре 1,669 Å и в Si_2 -тетраэдре – 1,640 Å. Как видим, расстояния Si_2-O здесь несколько больше, чем в структуре тремолита, и это дает возможность относить некоторую часть алюминия к данной позиции. Пэпике и др., рассматривая этот вопрос, пришли к выводу, что в роговой обманке (6) возможны три варианта заполнения тетраэдрических позиций, в зависимости от при-

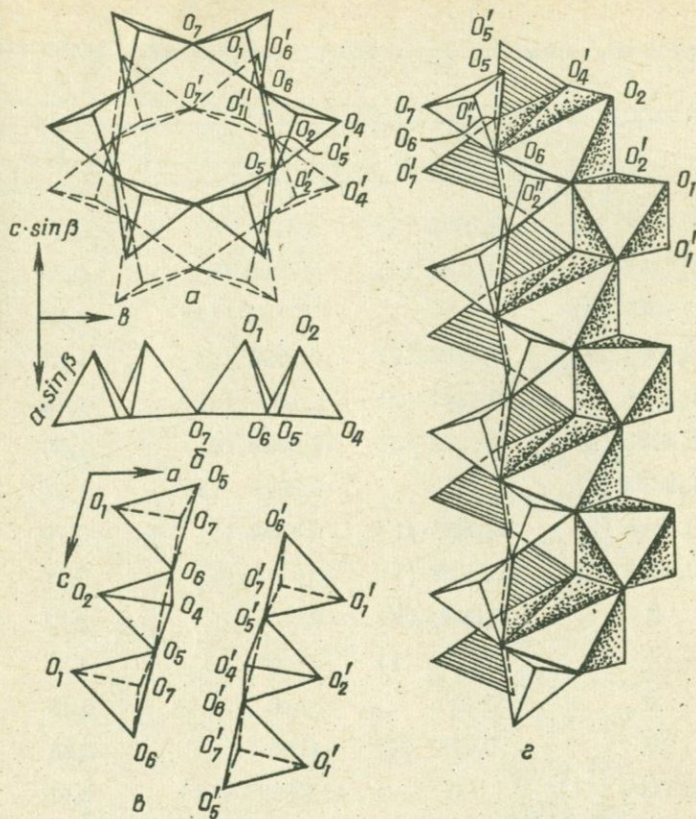


Рис. 9. Проекция тетраэдрической ленты структуры роговой обманки (5):

а - на плоскость $\perp [100]$; б - на плоскость $\perp [001]$; в - на плоскость $\perp [010]$; г - сочленение тетраэдрического пакета и октаэдрической ленты в проекции на плоскость $\perp [100]$.

Координаты атомов в структуре роговой обманки (6)

Атом	x	y	z	B; A ²
O ₁	0,1063 (4)	0,0882 (2)	0,2179 (8)	0,77
O ₂	0,1186 (4)	0,1729 (2)	0,7310 (8)	0,79
O ₃	0,1076 (6)	0	0,7122 (12)	1,03
O ₄	0,3666 (5)	0,2502 (2)	0,7893 (9)	1,07
O ₅	0,3501 (4)	0,1392 (2)	0,1094 (8)	1,02
O ₆	0,3451 (4)	0,1175 (2)	0,6069 (9)	1,09
O ₇	0,3392 (6)	0	0,2840 (13)	1,27
Si ₁	0,2813 (2)	0,0857 (1)	0,3032 (3)	0,49
Si ₂	0,2909 (2)	0,1728 (1)	0,8112 (3)	0,47
M ₁	0	0,0859 (1)	0,50	0,87
M ₂	0	0,1778 (1)	0	0,77
M ₃	0	0	0	0,48
M ₄	0	0,2781 (1)	0,50	0,85
A	0,4710 (17)	0	0,9388 (24)	5,47

нятых при расчете допущений. Во-первых, можно принять, что средняя длина связи в тетраэдрах при заполнении их только кремнием равна 1,623 Å и при заполнении 0,75 Si и 0,25 Al - 1,654 Å (Smith, Bailey, 1963). Использование этих данных приводит к содержаниям в Si₁-тетраэдре 0,37 Al и 0,63 Si и в Si₂-тетраэдре 0,13 Al и 0,87 Si. Однако это исходное положение вряд ли может считаться правильным, поскольку позиции Si₁ и Si₂ имеют различное кислородное окружение, не одинаково искажены и размеры их также различны.

Второй вариант расчета основан на данных о межатомных расстояниях $\overline{Si_1-O}$ и $\overline{Si_2-O}$ в тремолите (1). При сопоставлении

Межатомные расстояния в тетраэдрах структуры роговой обманки (6)

Атом		Расстояние, Å
Si ₁ -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,667 (4)
	Si ₁ - O ₅	1,678 (5)
	Si ₁ - O ₆	1,670 (5)
	Si ₁ - O ₇	1,660 (3)
	Среднее	1,669
Si ₂ -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,641 (4)
	Si ₂ - O ₄	1,606 (5)
	Si ₂ - O ₅	1,650 (5)
	Si ₂ - O ₆	1,661 (5)
	Среднее	1,640
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,774 (6)
	O ₁ - O ₆	2,747 (5)
	O ₁ - O ₇	2,742 (7)
	O ₅ - O ₆	2,682 (5)
	O ₅ - O ₇	2,890 (5)
	O ₆ - O ₇	2,718 (6)
	Среднее	2,726
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,767 (6)
	O ₂ - O ₅	2,887 (6)
	O ₂ - O ₆	2,883 (6)
	O ₄ - O ₅	2,862 (6)
	O ₄ - O ₆	2,576 (6)
O ₅ - O ₆	2,682 (7)	

Атом	Расстояние, Å
Среднее	2,676
Si ₁ - Si ₂ (через O ₆)	3,099 (2)
Si ₁ - Si ₂ (через O ₅)	3,068 (2)
Si ₁ - Si ₁ (с - у)	3,092 (2)

Таблица 31

Валентные углы в тетраэдрах структуры роговой обманки (6)

Атом	Угол
Si ₁ -тетраэдр	
O ₁ - Si ₁ - O ₅	112,0°(2)
O ₁ - Si ₁ - O ₆	110,7°(2)
O ₁ - Si ₁ - O ₇	110,9°(3)
O ₅ - Si ₁ - O ₆	106,4°(3)
O ₅ - Si ₁ - O ₇	107,4°(3)
O ₆ - Si ₁ - O ₇	109,3°(3)
Среднее	109,4°
Si ₂ -тетраэдр	
O ₂ - Si ₂ - O ₄	116,8°(2)
O ₂ - Si ₂ - O ₅	109,3°(2)
O ₂ - Si ₂ - O ₆	108,6°(2)
O ₄ - Si ₂ - O ₅	109,6°(2)
O ₄ - Si ₂ - O ₆	104,0°(3)
O ₅ - Si ₂ - O ₆	108,1°(2)
Среднее	109,4°

Атом	Угол
$Si_1 - O_5 - Si_2$	134,4°(3)
$Si_1 - O_6 - Si_2$	137,0°(3)
$Si_1 - O_7 - Si_1$	137,3°(4)
$O_5 - O_6 - O_5$	163,1°(2)
$O_5 - O_7 - O_6$	161,8°(3)

этих значений для тремолита (1) и роговой обманки (6) приходим к заключению, что позиция Si_1 занята 0,43 Al и 0,57 Si, а позиция Si_2 - 0,07 Al и 0,93 Si.

В третьем варианте принимались в расчет не все межатомные расстояния в тетраэдре Si_1 , а только те, которые связаны с кислородами, поделенными между тетраэдрами и октаэдрами. В этом случае в Si_1 находится 0,34 Al и 0,66 Si, а в Si_2 - 0,16 Al и 0,84 Si.

При уточнении структуры авгита (*Clare, Appleman, Papike, 1969*) установлено, что среднее расстояние $Si - O$ в тетраэдре с двумя поделенными кислородами равно 1,640 Å для содержания 0,08 Al и 0,92 Si. Эти значения почти в точности совпадают с теми, которые были получены во втором варианте расчета. Далее мы покажем, что именно этот вариант наиболее приемлем.

Пэпике и др. не проводили исследований по определению положения катионов Mg, Fe²⁺, Fe³⁺ и Al в октаэдрах структуры описываемой роговой обманки. Они равномерно распределили их по трем позициям, а небольшой избыток по отношению к пяти отнесли к положению M_4 , заполненному главным образом Ca и некоторым количеством Na.

В структуре роговой обманки (6) $\overline{M_1 - O} = 2,075$; $\overline{M_2 - O} = 2,049$ и $\overline{M_3 - O} = 2,081$ Å. Относительно большое число "малых" катионов (Fe³⁺ = 0,54; (Al + Ti) = 0,88) давало повод предполагать более значительную дифференциацию размеров средних расстояний катион - кислород в октаэдрах структуры, как это наблюдается, например, в октаэдрах структуры роговой обманки (4). Основанием этому служили выводы Масона (*Mason, 1966, 1968*) о большой глубинности и, следовательно, высоком давлении, при котором произошло образование роговой обманки (6). Однако в действительности

Межатомные расстояния катион - кислород в структуре роговой обманки (6)

Т а б л и ц а 32

Атом		Кратность связей	Расстояние, Å		Атом	Кратность связей	Расстояние, Å	
M ₁ -октаэдр	M ₁ - O ₁	2	2,042 (5)	M ₄	M ₄ - O ₂	2	2,394 (4)	
	M ₁ - O ₂	2	2,141 (4)		M ₄ - O ₄	2	2,328 (5)	
	M ₁ - O ₃	2	2,043 (4)		M ₄ - O ₆	2	2,582 (5)	
	Среднее		2,075		M ₄ - O ₅	2	2,665 (4)	
M ₂ -октаэдр	M ₂ - O ₁	2	2,101 (4)		Среднее из 6		2,435	
	M ₂ - O ₂	2	2,072 (5)		Среднее из 8		2,492	
	M ₂ - O ₄	2	1,973 (4)		A - O ₅	4	3,049 (5)	2 3,022 (11)
	Среднее		2,049				2 3,121 (11)	
M ₃ -октаэдр				A	A - O ₆	4	3,086 (4)	2 2,829 (9)
	M ₃ - O ₁	4	2,083 (4)		A - O ₇	2	2,459 (8)	1 2,464 (19)
	M ₃ - O ₃	2	2,076 (7)					1 2,510 (18)
					A - O ₇	2	3,714 (7)	1 3,376 (14)
	Среднее		2,081					1 4,059 (14)
					Среднее из 10	2,945	2,865	
					Среднее из 12	3,074	3,090	

Межатомные расстояния кислород - кислород в октаэдрах структуры роговой обманки (6)

Атом	Кратность расстояний	Расстояние, Å	
M ₁ -октаэдр	$O_1^B - O_2^B$	2	3,086
	$O_1^B - O_2^H$	2	2,766
	$O_1^B - O_3^B$	2	3,087
	$O_1^B - O_3^H$	2	2,746
	$O_2 - O_2$	1	2,912
	$O_2 - O_3$	2	3,122
	$O_3 - O_3$	1	2,859
	Среднее		2,931
	$O_1 - O_1$	1	2,685
	$O_1^B - O_2^B$	2	3,032
M ₂ -октаэдр	$O_1^B - O_2^H$	2	2,766
	$O_1 - O_4$	2	2,869
	$O_2^B - O_4^B$	2	2,927
	$O_2^B - O_4^H$	2	2,933
	$O_4 - O_4$	1	2,976
	Среднее		2,893
	$O_1^B - O_1^B$	2	3,183
	$O_1^B - O_1^H$	2	2,685
M ₃ -октаэдр	$O_1^B - O_3^B$	4	3,124

Атом	Кратность расстояний	Расстояние, Å
$O_1^B - O_3^H$	4	2,746 ^o
Среднее		2,934

Примечание. Межатомные расстояния рассчитаны нами.

Таблица 34

Валентные углы в октаэдрах структуры роговой обманки (6)

Атом	Кратность углов	Угол
$O_1^B - M_1 - O_2^B$	2	85,5 ^o (2)
$O_1^B - M_1 - O_2^H$	2	82,8 ^o (2)
$O_1^B - M_1 - O_3^B$	2	87,3 ^o (2)
$O_1^B - M_1 - O_3^H$	2	84,5 ^o (2)
$O_2 - M_1 - O_2$	1	85,7 ^o (2)
$O_2 - M_1 - O_3$	2	86,6 ^o (2)
$O_3 - M_1 - O_3$	1	81,2 ^o (2)
Среднее		80,00 ^o
$O_1 - M_2 - O_1$	1	79,4 ^o (2)
$O_1^B - M_2 - O_2^B$	2	83,2 ^o (2)
$O_1^B - M_2 - O_2^H$	2	83,0 ^o (2)
$O_1 - M_2 - O_4$	2	81,8 ^o (2)
$O_2^B - M_2 - O_4^B$	2	80,3 ^o (2)

M_1 -октаэдр

M_2 -октаэдр

Атом	Кратность углов	Угол
$O_2^B - M_2 - O_4^H$	2	$92,9^\circ (2)$
$O_4 - M_2 - O_4$	1	$97,9^\circ (2)$
Среднее		$90,00^\circ$
$O_1^B - M_3 - O_1^B$	2	$98,8^\circ (2)$
$O_1^B - M_3 - O_1^H$	2	$80,2^\circ (2)$
$O_1^B - M_3 - O_3^B$	4	$87,4^\circ (2)$
$O_1 - M_3 - O_3$	4	$82,6^\circ (2)$
Среднее		$90,00^\circ$

M₃-октаэдр

Таблица 35

Межатомные расстояния катион - катион в структуре роговой обманки (6)

Позиция	Расстояние, Å
$M_1 - M_1' (c - y)$	3,103 (3)
$M_1 - M_2$	3,129 (2)
$M_1 - M_3$	3,074 (1)
$M_1 - M_4$	3,468 (3)
$M_2 - M_3$	3,210 (2)
$M_2 - M_4$	3,211 (2)

этого не произошло, и структуру данной роговой обманки можно скорее отнести к слабо упорядоченной в отношении октаэдрических катионов. В описываемой структуре отмечен даже некоторый беспорядок в распределении тетраэдрических катионов, чего не наблюдается ни в одном из изученных глиноземистых амфиболов.

Почти полное заполнение позиции А в роговой обманке (6) катионами щелочных металлов позволило выявить некоторые особенности структуры кальциевых амфиболов, не отмечавшиеся ранее. Оказалось, что расчеты структуры дают лучший результат в случае представления, что атомы К и Na занимают не центральную позицию А с координатами $0,5; 10; 0$, а два симметричных положения, координаты которых даны в табл. 29. Положение этих позиций показаны на рис. 10 точками.

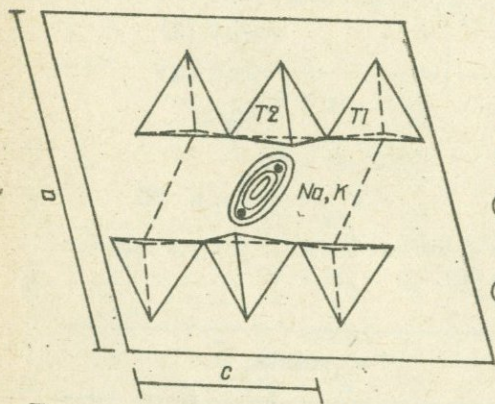


Рис. 10. Положение Na и K в структуре роговой обманки (6). Проекция на плоскость (010). По *Farique, Ross, Clark (1969)*.

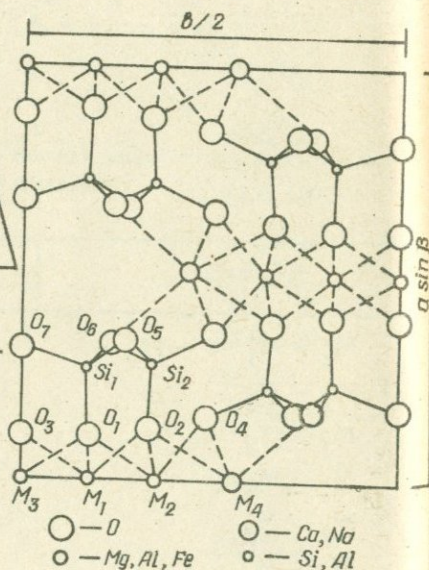


Рис. 11. Проекция структуры каринтина (7) на плоскость $\perp [001]$.

Изученные кальциевые амфиболы относятся к фациям заведомо высоких давлений: каринтин - к эклогитовой, а роговая обманка - к фации дистеновых гнейсов и амфиболитов. В этом отношении уточнение структур данных амфиболов представляет особый интерес, поскольку дает возможность выяснить влияние высокого давления на распределение катионов. Характерная особенность обоих амфиболов - высокое содержание алюминия в октаэдрической и тетраэдрической координации при почти полном отсутствии титана и трехвалентного железа. Это позволяет установить роль алюминия в тетраэдрах и октаэдрах структуры роговых обманок, исключив влияние Ti и Fe^{3+} . Предварительные данные по изучению параметров элементарной ячейки, благодаря которым удалось установить сравнительно низкие значения параметра a и объема ячейки /см. табл.4/, позволили предположить наличие упорядоченного распределения алюминия в октаэдрических позициях. Напрашивалась также некоторая аналогия с глаукофаном, для которого структурно была установлена приуроченность октаэдрического алюминия к позиции M_2 / *Papike, Clare, 1968* /.

Выполненные ранее уточнения структур каринтинов с высоким содержанием алюминия в октаэдрах не установили его упорядоченного распределения / *Heritsch, Paulitsch, Walitzi, 1957; Heritsch, Kahler, 1960* /. Очевидно, этому помешала недостаточно высокая точность определения координат и межатомных расстояний. Не установлена значительная упорядоченность алюминия и в октаэдрах структуры роговой обманки (8) из эклогитовых ксенолитов в вулканической брекчии, для которой предполагается большая глубинность и, следовательно, высокое давление. Но этот случай относится, по-видимому, к разряду исключений и подробнее рассмотрен в дальнейшем.

Данные о координатах атомов в структурах каринтина (7) и роговой обманки (8) приведены в табл. 36, а о межатомных расстояниях и валентных углах - в табл. 37 - 42. Проекция структур на плоскость $l \ [001]$ показаны на рис. 11 и 12. Из рис 11 и 12 видно, что структуры каринтина и роговой обманки несколько различаются, что выражается в неодинаковом наклоне связей $Si_1 - O_1$ и $Si_2 - O_2$ по отношению к координатной плоскости xz . Это, очевидно, обусловлено положением кислородов O_1 и O_2 , общих для тетраэдров и октаэдров. Действительно, данные о межатомных расстояниях в октаэдрах структуры свидетельствуют о том, что последние неодинако-

Координаты атомов в структуре

Атом	x		y
	(7)	(8)	(7)
O ₁	0,1069 (10)	0,1042 (12)	0,0892 (6)
O ₂	0,1209 (10)	0,1201 (11)	0,1731 (6)
O ₃	0,113 (15)	0,1122 (17)	0
O ₄	0,3661 (10)	0,3713 (11)	0,2515 (6)
O ₅	0,3499 (11)	0,3530 (12)	0,1376 (6)
O ₆	0,3425 (11)	0,3404 (11)	0,1182 (6)
O ₇	0,3330 (15)	0,3285 (18)	0
Si ₁	0,2792 (4)	0,2808 (4)	0,0855 (2)
Si ₂	0,2909 (4)	0,2927 (4)	0,1723 (2)
M ₁	0	0	0,0891 (3)
M ₂	0	0	0,1771 (3)
M ₃	0	0	0
M ₄	0	0	0,2793 (2)
A	0,50	0,50	0

z			B, Å ²	
(8)	(7)	(8)	(7)	(8)
0,0939 (6)	0,2063 (24)	0,2099 (28)	0,80	1,14
0,1761 (6)	0,7360 (25)	0,7497 (21)	0,30	0,82
0	0,7148 (36)	0,7113 (40)	0,33	1,23
0,2519 (6)	0,7972 (26)	0,7956 (27)	0,32	0,99
0,1409 (6)	0,1045 (27)	0,1104 (29)	0,41	0,99
0,1208 (6)	0,5975 (26)	0,6059 (27)	0,44	0,88
0	0,2827 (36)	0,2865 (43)	0,45	1,36
0,0866 (2)	0,2996 (9)	0,3022 (10)	0,33	0,87
0,1734 (2)	0,8095 (10)	0,8171 (10)	0,22	0,77
0,9000 (2)	0,50	0,50	0,61	0,98
0,1776 (3)	0	0	0,59	1,41
0	0	0	0,38	0,26
0,2804 (2)	0,50	0,50	0,40	0,96
0	0	0	-	-

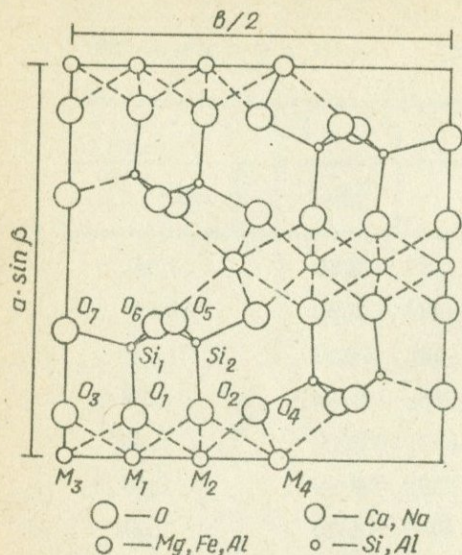


Рис. 12. Проекция структуры роговой обманки (8) на плоскость $\perp [001]$.

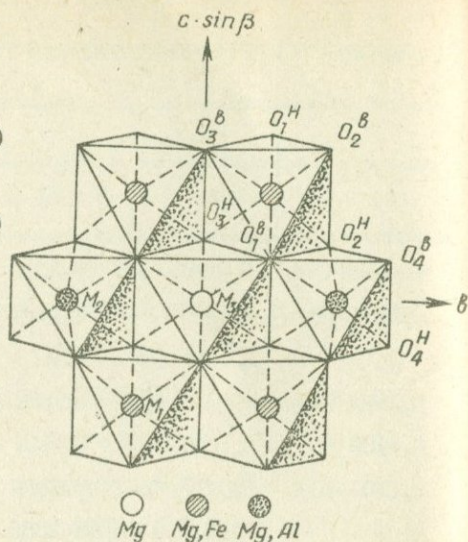


Рис. 13. Проекция октаэдрической ленты структуры кyanита (7) на плоскость $\perp [100]$.

вы по размерам. Это заметно даже на рис. 13 и 14, на которых изображены октаэдрические ленты в проекции на плоскость, перпендикулярную $[100]$.

Каринтин (7) содержит 1,25, а роговая обманка (8) - 1,81 атомов алюминия в тетраэдрической координации. С учетом небольшой примеси титана сумма Al + Ti составит 1,27 и 1,86. Среднее расстояние $Si_2 - O$ у каринтина и роговой обманки равно $1,62_8 \text{ \AA} / \text{см}$, табл. 37/. Это же расстояние в тетраэдре Si_1 составляет $1,64_4 / \text{каринтин/}$ и $1,67_2 \text{ \AA} / \text{роговая обманка/}$. Близость межатомного расстояния катион - кислород в тетраэдре Si_2 к таковому в тремолите (1) дает возможность полагать, что эта позиция занята только кремнием. На основании размеров тетраэдра Si_1 можно считать, что тетраэдрический алюминий в структурах каринтина (7) и роговой обманки (8) сосредоточен в позиции Si_1 .

Вопрос о распределении октаэдрических катионов более сложен, поскольку в октаэдры входят не два, а, по крайней мере, четыре катиона. Непосредственно из данных по уточнению структур получено, что наименьший фактор неопределенности R достигается при равномерном распределении катионов. Однако размеры октаэдров как в од-

Межатомные расстояния (Å) в тетраэдрах структуры каринтияна
(7) и роговой обманки (8)

Атом		(7)	(8)
S_1 -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,63 ₀	1,67 ₀
	Si ₁ - O ₅	1,66 ₉	1,68 ₃
	Si ₁ - O ₆	1,64 ₈	1,68 ₆
	Si ₁ - O ₇	1,62 ₉	1,63 ₅
	Среднее	1,64 ₄	1,67 ₂
S_2 -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,60 ₈	1,62 ₉
	Si ₂ - O ₄	1,60 ₆	1,62 ₆
	Si ₂ - O ₅	1,64 ₁	1,62 ₇
	Si ₂ - O ₆	1,65 ₇	1,62 ₈
	Среднее	1,62 ₈	1,62 ₈
S_3 -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,71 ₁	2,74 ₉
	O ₁ - O ₆	2,72 ₂	2,73 ₂
	O ₁ - O ₇	2,67 ₂	2,71 ₁
	O ₅ - O ₆	2,65 ₂	2,68 ₁
	O ₅ - O ₇	2,65 ₉	2,73 ₅
	O ₆ - O ₇	2,68 ₀	2,74 ₄
	Среднее	2,68 ₃	2,72 ₆
S_4 -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,72 ₅	2,72 ₇
	O ₂ - O ₅	2,64 ₁	2,64 ₂
	O ₂ - O ₆	2,65 ₀	2,65 ₆
	O ₄ - O ₅	2,63 ₈	2,64 ₃

Атом	(7)	(8)
$O_4 - O_6$	2,59 ₇	2,55 ₃
$O_5 - O_6$	2,68 ₈	2,69 ₈
Среднее	2,65 ₆	2,65 ₃
$Si_1 - Si_2$ (через O_6)	3,09 ₁	3,13 ₁
$Si_1 - Si_2$ (через O_5)	3,05 ₂	3,04 ₆
$Si_1 - Si_1$ (с - у)	3,06 ₂	3,11 ₆

Таблица 38

Валентные углы в тетраэдрах структуры каринтина (7) и роговой обманки (8)

Атом	(7)	(8)
$O_1 - Si_1 - O_5$	110°33'	109°42'
$O_1 - Si_1 - O_6$	112°22'	108°57'
$O_1 - Si_1 - O_7$	110°08'	110°11'
$O_5 - Si_1 - O_6$	106°17'	105°58'
$O_5 - Si_1 - O_7$	107°31'	110°29'
$O_6 - Si_1 - O_7$	109°51'	111°26'
Среднее	109°27'	109°27'
$O_2 - Si_2 - O_4$	115°58'	116°00'
$O_2 - Si_2 - O_5$	109°45'	108°28'
$O_2 - Si_2 - O_6$	108°31'	109°17'
$O_4 - Si_2 - O_5$	108°41'	108°42'

Атом	(7)	(8)
$O_4 - Si_2 - O_8$	$105^{\circ}28'$	$103^{\circ}23'$
$O_5 - Si_2 - O_8$	$109^{\circ}14'$	$110^{\circ}53'$
Среднее	$109^{\circ}26'$	$109^{\circ}27'$
$Si_1 - O_5 - Si_2$	$134^{\circ}40'$	$133^{\circ}06'$
$Si_1 - O_6 - Si_2$	$138^{\circ}42'$	$141^{\circ}44'$
$Si_1 - O_7 - Si_1$	$140^{\circ}02'$	$144^{\circ}39'$

Т а б л и ц а 39

Межатомные расстояния (\AA) катион - кислород в структуре каринтина (7) и роговой обманки (8)

Атом	Кратность связей	(7)	(8)	
M_1 -октаэдр	$M_1 - O_1$	2	$2,08_5$	$2,06_0$
	$M_1 - O_2$	2	$2,11_1$	$2,17_8$
	$M_1 - O_3$	2	$2,09_5$	$2,11_2$
	Среднее		$2,09_7$	$2,11_8$
M_2 -октаэдр	$M_2 - O_1$	2	$2,04_4$	$1,99_0$
	$M_2 - O_2$	2	$2,05_1$	$1,99_1$
	$M_2 - O_4$	2	$1,94_4$	$1,91_2$
	Среднее		$2,01_3$	$1,96_8$
M_3 -октаэдр	$M_3 - O_1$	4	$2,06_1$	$2,13_2$
	$M_3 - O_3$	2	$2,07_6$	$2,09_9$
	Среднее		$2,06_6$	$2,11_6$
M_4	$M_4 - O_2$	2	$2,41_2$	$2,41_9$

Атом		Кратность связей	(7)	(8)
M ₄	M ₄ - O ₄	2	2,35 ₇	2,32 ₉
	M ₄ - O ₆	2	2,53 ₃	2,52 ₂
	M ₄ - O ₅	2	2,67 ₇	2,61 ₁
	Среднее из 6		2,43 ₄	2,42 ₃
	Среднее из 8		2,49 ₅	2,47 ₀
A	A - O ₅	4	2,99 ₂	3,04 ₅
	A - O ₆	4	3,11 ₄	3,13 ₈
	A - O ₇	2	2,48 ₃	2,54 ₂
	A - O ₇	2	2,73 ₅	3,73 ₃
	Среднее из 12		3,07 ₂	3,10 ₇
	Среднее из 10		3,93 ₉	2,98 ₂

Таблица 40

Межатомные расстояния (Å) ⁰кислород - кислород в октаэдрах
структуры каринтина (7) и роговой обманки (8)

Атом		Кратность расстояний	(7)	(8)
M ₁ -октаэдр	O ₁ ^B - O ₂ ^B	2	3,15 ₃	3,20 ₀
	O ₁ ^B - O ₂ ^H	2	2,76 ₉	2,69 ₈
	O ₁ ^B - O ₃ ^B	2	3,12 ₀	3,15 ₁
	O ₁ ^B - O ₃ ^H	2	2,77 ₇	2,81 ₈

Атом	Кратность расстояний	(7)	(8)
$O_2 - O_2$	1	2,96 ₅	3,05 ₃
$O_2 - O_3$	2	3,10 ₄	3,17 ₅
$O_3 - O_3$	1	2,71 ₀	2,71 ₂
Среднее		2,96 ₀	2,98 ₇
$O_1 - O_1$	1	2,61 ₄	2,60 ₂
$O_1^B - O_2^B$	2	2,94 ₁	2,90 ₁
$O_1^B - O_2^H$	2	2,76 ₉	2,69 ₈
$O_1 - O_4$	2	2,87 ₄	2,78 ₅
$O_2^B - O_4^B$	2	2,79 ₁	2,72 ₇
$O_2^B - O_4^H$	2	2,92 ₅	2,81 ₉
$O_4 - O_4$	1	2,92 ₈	2,86 ₄
Среднее		2,84 ₅	2,77 ₇
$O_1^B - O_1^B$	2	3,18 ₆	3,38 ₀
$O_1^B - O_1^H$	2	2,61 ₄	2,60 ₂
$O_1^B - O_3^B$	4	3,06 ₂	3,15 ₇
$O_1^B - O_3^H$	4	2,77 ₇	2,81 ₈
Среднее		2,91 ₂	2,98 ₉

Валентные углы в октаэдрах структуры каринтина (7)
и роговой обманки (8)

Атом	Кратность углов	(7)	(8)	
M_1 -октаэдр	$O_1^B - M_1 - O_2^B$	2	$97^{\circ}25'$	$98^{\circ}07'$
	$O_1^B - M_1 - O_2^H$	2	$82^{\circ}35'$	$79^{\circ}04'$
	$O_1^B - M_1 - O_3^B$	2	$96^{\circ}36'$	$98^{\circ}04'$
	$O_1^B - M_1 - O_3^H$	2	$83^{\circ}16'$	$84^{\circ}32'$
	$O_2 - M_1 - O_2$	1	$89^{\circ}13'$	$89^{\circ}19'$
	$O_2 - M_1 - O_3$	2	$95^{\circ}07'$	$95^{\circ}32'$
	$O_3 - M_1 - O_3$	1	$80^{\circ}36'$	$79^{\circ}53'$
	Среднее		$89^{\circ}57'$	$89^{\circ}59'$
	$O_1 - M_2 - O_1$	1	$79^{\circ}30'$	$80^{\circ}07'$
	$O_1^B - M_2 - O_2^B$	2	$91^{\circ}48'$	$93^{\circ}04'$
M_2 -октаэдр	$O_1^B - M_2 - O_2^H$	2	$84^{\circ}20'$	$83^{\circ}30'$
	$O_1 - M_2 - O_4$	2	$92^{\circ}11'$	$91^{\circ}55'$
	$O_2^B - M_2 - O_4^B$	2	$88^{\circ}36'$	$89^{\circ}00'$
	$O_2^B - M_2 - O_4^H$	2	$94^{\circ}06'$	$93^{\circ}29'$
	$O_4 - M_2 - O_4$	1	$97^{\circ}43'$	$97^{\circ}01'$
	Среднее		$89^{\circ}56'$	$89^{\circ}56'$
	M_3 -октаэдр	$O_1^B - M_3 - O_1^B$	2	$103^{\circ}06'$
$O_1^B - M_3 - O_1^H$		2	$76^{\circ}53'$	$76^{\circ}39'$
$O_1^B - M_3 - O_3^B$		4	$95^{\circ}28'$	$96^{\circ}31'$

Атом	Кратность углов	(7)	(8)
$O_1^B - M_3 - O_3^H$	4	$84^{\circ}31'$	$83^{\circ}27'$
Среднее		$90^{\circ}00'$	$89^{\circ}59'$

Т а б л и ц а 42

Межатомные расстояния (Å) катион - катион в структуре каринтина (7) и роговой обманки (8)

Позиция	(7)	(8)
$M_1 - M_1$ (с - у)	$3,18_3$	$3,23_8$
$M_1 - M_2$	$3,07_9$	$3,09_4$
$M_1 - M_3$	$3,09_1$	$3,11_8$
$M_1 - M_4$	$3,40_5$	$3,42_7$
$M_2 - M_3$	$3,17_1$	$3,18_6$
$M_2 - M_4$	$3,21_8$	$3,24_2$

ной, так и во второй структурах неодинаковы, и это дает возможность предполагать, что заселены они по-разному.

В каринтине (7) средние расстояния в октаэдрах M_1 , M_2 и M_3 равны $2,09_7$, $2,01_3$ и $2,06_8$ Å. Сравнивая их с аналогичными данными для тремолита и других амфиболов, структуры которых уточнены, приходим к выводу, что позиция M_1 содержит наряду с Mg двухвалентное железо, позиция M_3 - только Mg, а позиция M_2 - Mg и Al. Чтобы среднее расстояние $2,09_7$ Å соответствовало катионному заполнению, необходимо в октаэдрическую позицию M_1 отнести не только закисное, но и окисное железо, предполагая для

последнего закисную форму. Тогда на каждую из позиций M_1 приходится $0,28 \text{ Fe}^{2+}$. Этого количества закисного железа достаточно, чтобы увеличить среднее расстояние $M_1 - O$ с $2,075 \text{ \AA}$ в тремолите (1) до $2,097 \text{ \AA}$ в каринтине (7).

В роговой обманке (8) содержится 1,20 атома алюминия в октаэдрической координации. Рассматривая межатомные расстояния в октаэдрах структуры ($2,11_6 - M_1$, $2,11_6 - M_3$ и $1,96_8 - M_2$), можно уверенно говорить о том, что октаэдры M_1 и M_3 содержат примерно одинаковое количество атомов Mg и Fe^{2+} , а октаэдр M_2 - весь Al. Однако при попытке распределить катионы по позициям M_1 , M_2 и M_3 сталкиваемся с одним противоречием. Межатомные расстояния в октаэдрах M_1 и M_3 требуют, чтобы все Fe^{2+} было отнесено к этим двум положениям, а фактор R оказался наименьшим при равномерном распределении катионов двух групп "Mg" и "Fe" по трем октаэдрическим позициям. Данное противоречие заставляет нас привести два варианта распределения катионов: при равномерном распределении Fe^{2+} и при отнесении его только к двум позициям.

$$1) \begin{array}{l} M_1 + M_3 - \text{Mg} = 0,86; \quad \text{Fe}^{2+} = 0,34; \\ M_2 - \text{Mg} = 0,06; \quad \text{Fe}^{2+} = 0,29; \quad \text{Fe}^{3+} = 0,05; \\ \text{Al} = 0,80 \end{array}$$

$$2) \begin{array}{l} M_1 + M_3 - \text{Mg} = 0,48; \quad \text{Fe}^{2+} = 0,52; \\ M_2 - \text{Mg} = 0,35; \quad \text{Fe}^{3+} = 0,05; \quad \text{Al} = 0,60. \end{array}$$

Предпочтень следует второй вариант, так как он лучше согласуется с межатомными расстояниями во всех октаэдрах структуры.

Значительные различия в размерах октаэдров $M_1 + M_3$, с одной стороны, и M_2 - с другой, в каринтине (7) и особенно в роговой обманке (8) приводят к тому, что в лентах, образованных этими октаэдрами, появляются характерные искажения, особенно заметные в роговой обманке (8) /рис.13, 14/. Эти искажения аналогичны таковым в глаукофане /рис.15/ и обусловлены малыми размерами октаэдра M_2 , к которому вынуждены как-то подстраиваться более крупные октаэдры M_1 и M_3 .

Высокая глиноземистость и упорядоченное распределение алюминия в октаэдрах структуры сказались на конфигурации алюмокремнекислородных лент и на их сочленении с октаэдрическими лентами. На рис.16, где изображены тетраэдрические ленты, видно, что они существенно отличаются от таких же лент в структуре тремолита /см.рис.6/ в отношении как более высокой дитригональности звеньев, так и повышенной гофрировки цепей в плоскости, параллельной yz . Интересны также и те различия в характере сочленения алюмокремнекислородных

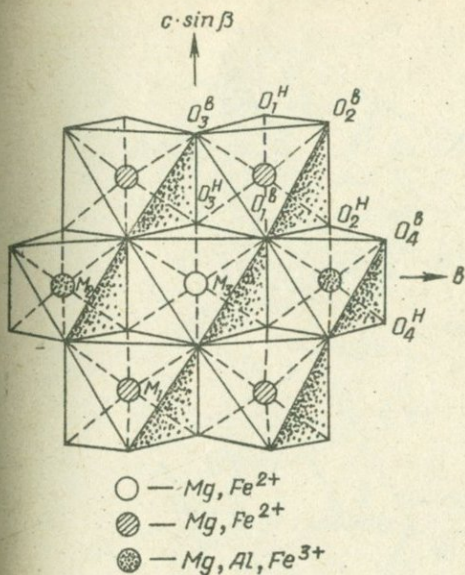


Рис. 14. Проекция октаэдрической ленты структуры роговой обманки (8) на плоскость $\perp [100]$.

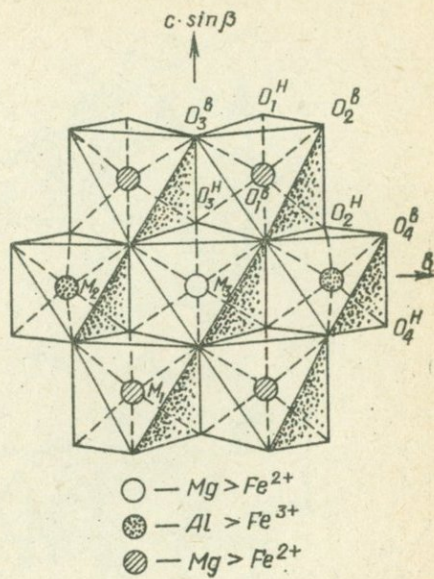


Рис. 15. Проекция октаэдрической ленты структуры глаукофана на плоскость $\perp [100]$. По данным координат атомов из работы Papike, Clarc /1968/.

тетраэдрических и катион - кислородных октаэдрических лент, которые выявляются при сравнении дан по тремолиту (1) и роговой обманке (8) (см. рис. 6, г и 17, б). В роговой обманке (8) со сравнительно высокой дитригональностью тетраэдрических звеньев кислород O_8 сдвинут вдоль оси "в", и это привело к уменьшению свободного пространства между тетраэдрическими и октаэдрическими лентами, хорошо заметному по внешнему виду пятиугольников, выделенных на рис. 6, г и П, а, б жирными линиями.

Структура калиевого рихтерита (9)

Фактические данные о структуре калиевого рихтерита (9) по материалам Пэпике и др. (Papike, Ross, Clarc, 1969) приведены в табл. 43-49. По содержанию Са и Na минерал является переходным

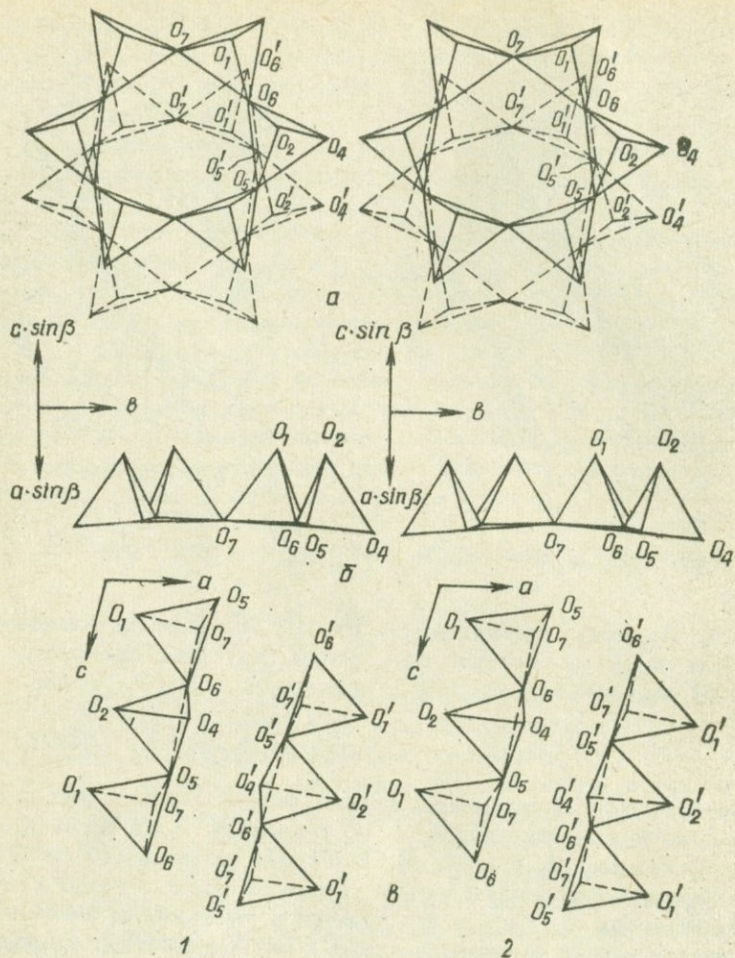


Рис. 16. Проекция тетраэдрической ленты структуры:
 1 - каринтина (7) и 2 - роговой обманки (8): а - на плоскость $1\{100\}$; б - на плоскость $1\{001\}$; в - на плоскость (010) .

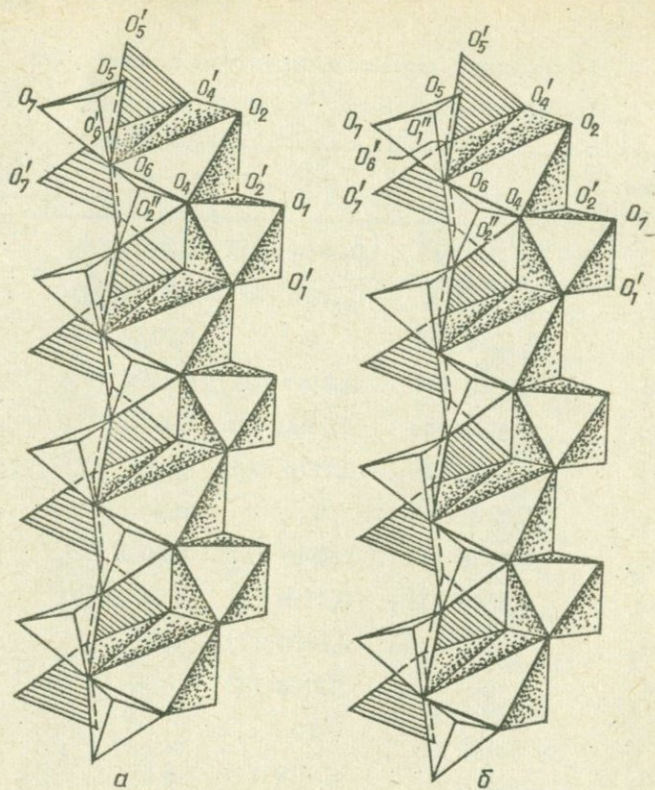


Рис. 17. Сочленение тетраэдрического пакета и октаэдрической ленты в структуре а - каринтина (7) и б - роговой обманки (8) в проекции на плоскость $1 \perp [100]$.

между кальциевыми и щелочными амфиболами. Уточнение его структуры позволяет выявить некоторые особенности, обусловленные замещением Са на Na в позиции M_4 и заполнением позиции А калием.

Минерал интересен тем, что в нем соотношение Са : Na в M_4 приблизительно равно 1 : 1, а позиция А полностью занята К. В то же время он содержит мало алюминия.

Пэпике и др. не рассматривали вопрос о том, где находятся

Координаты атомов в структуре К-рихтерита (9)

Атом	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
O_1	0,1104 (3)	0,0854 (2)	0,2202 (6)	0,46
O_2	0,1173 (3)	0,1694 (2)	0,7260 (6)	0,60
O_3	0,1023 (4)	0	0,7152 (8)	0,34
O_4	0,3613 (4)	0,2483 (2)	0,7994 (7)	0,94
O_5	0,3442 (4)	0,1300 (2)	0,0986 (7)	0,82
O_6	0,3410 (3)	0,1176 (2)	0,5947 (7)	0,76
O_7	0,3334 (5)	0	0,3065 (10)	0,67
Si_1	0,2756 (1)	0,0849 (1)	0,3022 (2)	0,42
Si_2	0,2846 (1)	0,1718 (1)	0,8080 (2)	0,37
M_1	0	0,0886 (1)	0,50	0,61
M_2	0	0,1793 (1)	0	0,38
M_3	0	0	0	0,65
M_4	0	0,2779 (1)	0,50	0,80
A	0,4801 (7)	0	0,9569 (11)	2,09

катионы Al и Si в составе тетраэдров. Между тем анализ межатомных расстояний дает материал для предположения о том, что поведение этих катионов в рихтерите обратное тому, какое наблюдается в роговой обманке. Основанием для такого вывода служат межатомные расстояния $Si_1 - O = 1,623$ и $Si_2 - O = 1,644$ Å.

При уточнении структуры рихтерита авторы названной статьи приняли в качестве исходного предположение о том, что катионы Mg, Fe²⁺, Mn, Fe³⁺ и Ti распределены в октаэдрических позициях

Межатомные расстояния в тетраэдрах структуры
К-рихтерита (9)

Атом		Расстояние, Å
Si ₁ -тетраэдр	Si ₁ - O ₁	1,599 (3)
	Si ₁ - O ₅	1,635 (4)
	Si ₁ - O ₆	1,625 (4)
	Si ₁ - O ₇	1,633 (2)
	Среднее	1,623
Si ₂ -тетраэдр	Si ₂ - O ₂	1,620 (3)
	Si ₂ - O ₄	1,584 (4)
	Si ₂ - O ₅	1,675 (4)
	Si ₂ - O ₈	1,695 (4)
	Среднее	1,644
Si ₁ -тетраэдр	O ₁ - O ₅	2,706 (5)
	O ₁ - O ₆	2,688 (4)
	O ₁ - O ₇	2,653 (5)
	O ₅ - O ₆	2,639 (5)
	O ₅ - O ₇	2,603 (5)
	O ₆ - O ₇	2,599 (5)
	Среднее	2,648
Si ₂ -тетраэдр	O ₂ - O ₄	2,767 (5)
	O ₂ - O ₅	2,690 (4)
	O ₂ - O ₆	2,679 (5)
	O ₄ - O ₅	2,686 (5)

Атом	Расстояние, Å.
$O_4 - O_6$	2,579 (5)
$O_5 - O_8$	2,665 (5)
Среднее	2,678
$Si_1 - Si_2$ (через O_8)	3,079 (2)
$Si_1 - Si_2$ (через O_5)	3,067 (2)
$Si_1 - Si_1$ (с - у)	3,059 (2)

Т а б л и ц а 45

Валентные углы в тетраэдрах структуры К-рихтерита (9)

Атом	Угол
$O_1 - Si_1 - O_5$	113,6° (2)
$O_1 - Si_1 - O_6$	112,9° (2)
$O_1 - Si_1 - O_7$	110,3° (2)
$O_5 - Si_1 - O_6$	108,1° (2)
$O_5 - Si_1 - O_7$	105,6° (2)
$O_6 - Si_1 - O_7$	105,8° (2)
Среднее	109,4°
$O_2 - Si_2 - O_4$	119,4° (2)
$O_2 - Si_2 - O_5$	109,4° (2)
$O_2 - Si_2 - O_6$	107,8° (2)
$O_4 - Si_2 - O_5$	110,9° (2)
$O_4 - Si_2 - O_6$	103,6° (2)
$O_5 - Si_2 - O_6$	104,4° (2)
Среднее	109,3°
$Si_1 - O_6 - Si_2$	135,8° (2)
$Si_1 - O_6 - Si_2$	136,9° (2)
$Si_1 - O_7 - Si_1$	139,0° (4)
$O_5 - O_6 - O_5$	170,2° (2)
$O_5 - O_7 - O_6$	169,6° (2)

Продолжение табл. 46

Атом	Кратность связей	Расстояние, Å	Атом	Кратность связей	Расстояние, Å	
M ₃ -октаэдр	M ₃ - O ₃	2	2,028 (5)	A - O ₇	2	1 3,372 (7)
	Среднее					3,614 (5) 1 3,859 (8)
	Среднее	2,058		Среднее		
				из 10	2,852	2,862
			Среднее			
			из 12	3,063	3,071	

Межатомные расстояния кислород - кислород в структуре
К-рихтерита (9)

Атом	Кратность расстояний	Расстояние, Å
$O_1^B - O_2^B$	2	3,058
$O_1^B - O_2^H$	2	2,749
$O_1^B - O_3^B$	2	3,059
$O_1^B - O_3^H$	2	2,721
$O_2 - O_2$	1	2,885
$O_2 - O_3$	2	3,059
$O_3 - O_3$	1	2,643
Среднее		2,901
$O_1 - O_1$	1	2,768
$O_1^B - O_2^B$	2	3,036
$O_1^B - O_2^H$	2	2,813
$O_1 - O_4$	2	3,017
$O_2^B - O_4^B$	2	2,894
$O_2^B - O_4^H$	2	3,075
$O_4 - O_4$	1	3,030
Среднее		2,956
$O_1^B - O_1^B$	2	3,079

M₁-октаэдрM₂-октаэдр

Атом	Кратность расстояний	Расстояние, Å	
M ₃ -октаэдр	O ₁ ^B - O ₁ ^H	2	2,768
	O ₁ ^B - O ₃ ^B	4	3,059
	O ₁ ^B - O ₃ ^H	4	2,721
	Среднее		2,803

Примечание: Межатомные расстояния рассчитаны нами.

Таблица 48
Валентные углы в октаэдрах структуры К-рихтерита (9)

Атом	Кратность углов	Угол	
M ₁ -октаэдр	O ₁ ^B - M ₁ - O ₂ ^B	2	96,0° (2)
	O ₁ ^B - M ₁ - O ₂ ^H	2	86,3° (1)
	O ₁ ^B - M ₁ - O ₃ ^B	2	95,2° (2)
	O ₁ ^B - M ₁ - O ₃ ^H	2	82,3° (2)
	O ₂ - M ₁ - O ₂	1	89,4° (2)
	O ₂ - M ₁ - O ₃	2	95,8° (1)
	O ₃ - M ₁ - O ₃	1	79,2° (1)
	Среднее		90,0°

Атом	Кратность углов	Угол
$O_1 - M_2 - O_1$	1	$78,5^\circ$ (1)
$O_1^B - M_2 - O_2^B$	2	$90,3^\circ$ (1)
$O_1^B - M_2 - O_2^H$	2	$82,1^\circ$ (1)
$O_1 - M_2 - O_4$	2	$92,1^\circ$ (1)
$O_2^B - M_2 - O_4^B$	2	$89,2^\circ$ (2)
$O_2^B - M_2 - O_4^H$	2	$87,3^\circ$ (2)
$O_4 - M_2 - O_4$	1	$98,5^\circ$ (2)
Среднее		$89,9^\circ$
$O_1^B - M_3 - O_1^B$	2	$96,1^\circ$ (1)
$O_1^B - M_3 - O_1^H$	2	$83,9^\circ$ (1)
$O_1^B - M_3 - O_3^B$	4	$96,8^\circ$ (1)
$O_1^B - M_3 - O_3^H$	4	$83,2^\circ$ (1)
Среднее		$89,9^\circ$

Межатомные расстояния катион - катион в структуре К-рихтерита (9)

Позиция	Расстояние, Å
$M_1 - M'_1$ (с - у)	3,193 (4)
$M_1 - M_2$	3,109 (2)
$M_1 - M_3$	3,088 (2)
$M_1 - M_4$	3,410 (3)
$M_2 - M_3$	3,233 (2)
$M_2 - M_4$	3,181 (2)

равномерно. Данные о межатомных расстояниях (см. табл. 46) свидетельствуют о том, что крупный катион Fe^{2+} (и Mn) тяготеет к позиции M_2 , а небольшие катионы Mg , Fe^{3+} , Al , Ti - к позициям M_1 и M_3 . Примерно одинаковые межатомные расстояния в октаэдрах M_1 и M_3 (2,062 и 2,056 Å) говорят в пользу одинакового заполнения их катионами. Таким образом, калиевый рихтерит в отношении октаэдрических катионов ведет себя противоположно тому, что наблюдается в роговых обманках.

Так же, как и в роговой обманке (6), в калиевом рихтерите в проекции на (010) наблюдается большая анизотропия пика электронной плотности, связанного с атомом калия. Проверка структурной модели для рихтерита при отнесении калия к центральному положению А с координатами 0,5; 0; 0 показала, что она вряд ли правильна. Структурная модель, в которой для калия предложены два симметричных положения (см. рис. 10) возле точки А, оказалась более приемлемой в отношении как величины межатомных расстояний $K - O$, так и изотропного температурного фактора, составляющего $1,8 \text{ Å}^2$ / в пер-

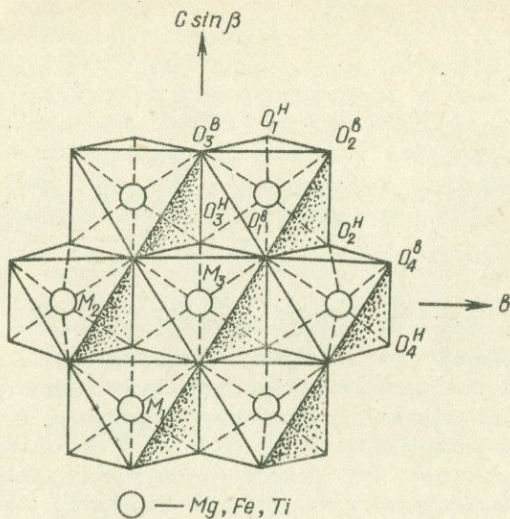


Рис. 18. Проекция октаэдрической ленты структуры калиевого рихтерита на плоскость $1 [100]$. По данным координат атомов из работы *Papike, Ross, Clark* (1969).

вом случае изотропный температурный фактор равен $4,5 \text{ \AA}^2$.

Координацию атомов К в двух положениях можно описать как восьмикратную с расстояниями К - О, меньшими $3,00 \text{ \AA}$ (см. табл. 46), а с учетом трех более длинных связей, как одиннадцатикратную. Среднее расстояние К - О в этом случае составляет $2,999 \text{ \AA}$. Эти величины сравнимы со средними длинами связей К - О в фельдшпатоидах и слюдах (*Papike, Ross, Clark, 1969*).

Октаэдрическая лента в структуре калиевого рихтерита (9) заметно искажена (рис. 18) по отношению к такой же ленте в структуре тремолита (1) (см. рис. 5). Это обусловлено более крупным размером октаэдра M_2 по сравнению с октаэдрами M_1 и M_3 .

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗОМОРФИЗМОМ И УПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ КАТИОНОВ

Распределение катионов в структурных позициях

Приведенные в гл. III результаты уточнения структур восьми кальциевых и одного субкальциевого амфибола, а также литературные данные о структуре актинолита / *Mitchell, Bloss & Gibbs, 1970* / и паргасита / *Robinson, Gibbs & Ribbe, 1970* / представляют определенный (пока еще недостаточный) материал для суждений о распределении катионов по позициям M_1, M_2, M_3, Si и Si_2 . Трудность заключается в следующем. Во-первых, атомы Al, Mg и Si, с одной стороны, и Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mn — с другой, обладают близкими в каждой из групп атомными амплитудами, и поэтому замещение одних другими мало сказывается или почти не сказывается на интенсивностях отражений. Изменение R -фактора в сторону уменьшения или увеличения происходит только в том случае, если оперировать суммарно группами названных катионов с близкими атомными амплитудами. Для октаэдрических положений это катионы (Mg, Al) и (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn). Во-вторых, содержание некоторых компонентов, таких как Mn, Fe^{3+} , Ti, Na и K, в составе кальциевых амфиболов обычно весьма невелико, и поэтому их влияние на структуру уловить практически не удастся.

Mn содержится в амфиболах кальциевого ряда в очень небольших количествах. Обычно на элементарную ячейку приходится 0,02 — 0,06 атома. Поэтому при распределении катионов по позициям его не учитывали как самостоятельный компонент, а объединяли с двухвалентным железом, изоморфизм с которым для него наиболее вероятен.

Fe^{3+} встречается в кальциевых амфиболах в переменном, но обычно небольшом количестве. Поскольку атомные амплитуды Fe^{2+} и Fe^{3+} аналогичны, рентгеновски они неразличимы. Если алюминия в октаэдрической координации нет, о распределении Fe^{2+} и Fe^{3+} можно судить по размерам M — O-связей в октаэдрах.

Исследования последних лет в области мессбауэровской спектроскопии позволили определить позицию Fe^{2+} и Fe^{3+} в крокидолите (Bancroft, Burns, Stone, 1968) и ряде куммингтонитов (Bancroft, Burns, Maddock, 1967). Согласно этим данным, трехвалентное железо преимущественно располагается в позиции M_2 . В связи с этим предполагается, что и в некоторых кальциевых амфиболах с уменьшенным, по сравнению с M_1 и M_3 , октаэдром M_2 трехвалентное железо вместе с алуминием шестерной координации располагается в позиции M_2 .

Ti. Наиболее неопределенно в структуре кальциевых амфиболов положение титана. Обычно в их составе он содержится в небольшом количестве. Одни исследователи связывают его с четверной координацией, другие — с шестерной. Условно, на основании статистических данных, которые свидетельствуют о слабой, но наиболее значимой по сравнению с другими катионами связи между титаном и кремнием (Калинин, 1967; Лик, 1967; Костюк, 1970), титан относим к тетраэдрической координации.

Na изоморфен с кальцием, замещая его в восьмерной координации позиции M_4 .

В анализах обычно наблюдается некоторый избыток натрия, превышающий его количество для дополнения числа атомов кальция позиции M_4 до 2 /на формульную единицу/. Этот избыток относится к позиции А, вакантной в тремолите, глаукофане и некоторых других амфиболах.

K обычно содержится в кальциевых амфиболах в небольших количествах и относится к позиции А, что подтверждено структурными исследованиями /Papike, Ross, Clarc, 1969/.

Кремний и алюминий (та часть последней, которая после пересчета на кристаллохимическую формулу относится к четверной координации) находятся в структуре амфиболов в позициях Si_1 и Si_2 алюмокремнекислородных тетраэдров. Наличие двух позиций создает возможность для различного распределения этих атомов. Они, очевидно, могут быть разупорядоченными или находятся в определенном порядке по отношению к двум названным позициям. Госе (Ghose, 1965) отнёс Al четверной координации в роговых обманках к положению Si_1 . Почти полное совпадение атомных амплитуд кремния и алюминия не дает возможности определить их положение прямыми рентгеновскими методами. Выводы о распределении Al и Si могут быть сделаны только на основании полной расшифровки структуры и определения межатомных расстояний Si-O в тетраэдрах. На этом, в частности, основано выделение в серии полевых шпатов низких и высоких разновидностей с упорядоченной и неупорядоченной структурой (Чоу, Харгривс, Тэйлор, 1952; Коул, Серум,

Кеннард, 1952; Серум, 1956; Фергюсон, Трэйл, Тэйлор, 1964; Джонс, Тэйлор, 1964; Мегоу, Кемпстер, Радослович, 1964_{1,2}; и др.). Данным методом установлено также упорядоченное распределение кремния и алюминия в тетраэдрах структуры мусковита 2М (Радослович, 1965) и 3Т (Güven, Burnham, 1967). В то же время в железистом биотите Si и Al оказались разупорядоченными по двум тетраэдрическим позициям (Дриц, Теликин, Петрунина, 1967).

Результаты проведенных структурных исследований кальциевых амфиболов в большинстве случаев свидетельствуют в пользу отнесения всего тетраэдрического алюминия в позицию Si₁.

Распределение главных октаэдрических катионов Mg, Fe²⁺ и Al фиксируется, с одной стороны, прямым методом по величине фактора R, а с другой - по изменению длин связей M - O в октаэдрах.

Окончательные выводы о распределении главных октаэдрических и тетраэдрических катионов и изоморфных с ними "малых" элементов делались на основании сопоставления трех моментов: химического состава данного образца амфибола; влияния распределения (Mg, Al) и (Fe²⁺ + Fe³⁺ + Mn) на фактор недостоверности структуры R, а также величины межатомных расстояний M₁ - O, M₂ - O, M₃ - O, Si₁ - O и Si₂ - O.

Распределение катионов в структурах девяти амфиболов (1 - 9), а также в железистом актинолите (10) и паргасите (11) (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1970; Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970) приведены в табл. 50. Материал этой таблицы анализируется далее с точки зрения соответствия длин связей и катионного заполнения октаэдров и тетраэдров структуры.

Влияние замещений Si - Al на размеры тетраэдров Si₁ и Si₂ и строение алюмокремнекислородной ленты

Замещение кремния алюминием в тетраэдрах структур силикатов ведет к изменению длин связей, что уже неоднократно подчеркивалось в литературе (Smith, Bailey, 1963; Brown, Gibbs, Ribbe, 1969). Браун и др. пришли к выводу, что длина связи (Si, Al) - O определяется размером катиона, углом связи (Si, Al) - O - (Si, Al) и ближайшим атомным окружением. У кальциевых амфиболов с однотипной структурой можно ожидать закономерную зависимость между содержанием алюминия в тетраэдрах и величиной связей (Si, Al) - O.

На рис. 19 показано влияние на среднее расстояние Si₁ - O количества атомов алюминия в тетраэдрической позиции по данным

уточнения структур. Для роговой обманки (8) принят второй вариант распределения, в котором за исходные для расчета взяты межкатионные расстояния в тетраэдрах структуры тремолита. Намечается прямая зависимость, подтверждающая ранее сделанное заключение о связи размеров тетраэдра Si_1 и катионного содержания. Наблюдаемый разброс точек, по-видимому, не выходит за пределы точности химических анализов и структурных данных о размерах тетраэдра.

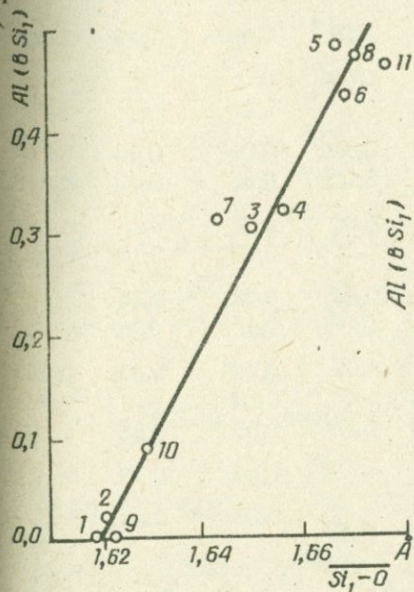


Рис. 19. Зависимость среднего межкатионного расстояния Si_1-O от содержания алюминия. (1)-(9) номера амфиболов в табл. 2, (10) - железистый актинолит (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1970), (11) - паргасит (Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970).

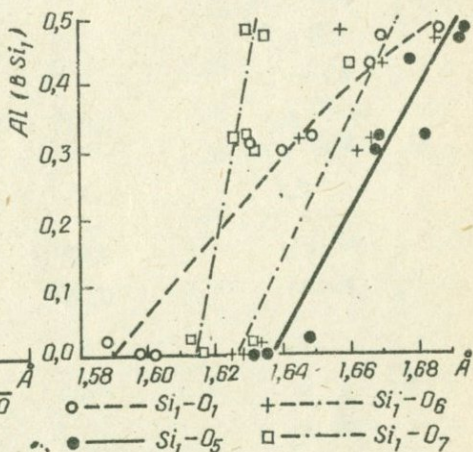


Рис. 20. Зависимость индивидуальных длин связей Si_1-O от содержания алюминия в структуре амфиболов (1)-(9).

Индивидуальные длины связей также изменяются закономерно зависимо от содержания алюминия, хотя и не всегда прямолинейно /рис. 20/. Наибольшим в тетраэдре Si_1 является расстояние Si_1-O_5 , и это соотношение с другими расстояниями Si_1-O выдержива-

Распределение катионов в структурных

Позиция	Атом	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
M ₁	Mg	1,00	0,89	0,41	0,51	-
	Fe ²⁺ +Mn	-	0,09	0,46	0,49	1,00
	Fe ³⁺	-	0,02	0,08	-	-
	Al + Ti	-	-	0,05	-	-
M ₂	Mg	1,00	0,89	0,51	0,43	0,17
	Fe ²⁺ + Mn	-	0,09	0,35	0,42	0,59
	Fe ³⁺	-	0,02	0,07	-	0,18
	Al + Ti	-	-	0,07	0,15	0,06
M ₃	Mg	1,00	0,89	0,38	0,35	0,17
	Fe ²⁺ + Mn	-	0,09	0,48	0,30	0,59
	Fe ³⁺	-	0,02	0,09	0,35	0,18
	Al + Ti	-	-	0,05	-	0,06
M ₄	Ca	0,95	0,79 ^{xxxx}	0,95	0,85	0,85
	Na	0,05	-	0,05	0,15	0,15
	Na	-	0,17	0,08	0,03	0,21
A	K	-	-	0,10	0,10	0,39
Si ₁	Si	1,00	0,98	0,70	0,68	0,52
	Al + Ti	-	0,02	0,30	0,32	0,48
Si ₂	Si	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00
	Al + Ti	-	0,02	-	-	-

Примечания: ^x по Parake, Ross, Claro, 1969; ^{xx} по Mitchell, ^{xxxx} Fe²⁺ - 0,18; Mn - 0,03; ^{xxxxx} Fe, Mn, Ti,

позициях кальциевых амфиболов

Т а б л и ц а 50

(6) ^x	(7)	(8)		(9) ^x	Актино-лит (10) ^{xx}	Паргасит (11) ^{xxx}
		а	б			
0,56	0,71	0,66	0,48	0,91	0,37	0,8
0,27	0,29	0,34	0,52	0,06	0,63	0,2
0,17	-	-	-	0,03	-	-
0,56	0,68	0,06	0,35	0,91	0,35	0,5
0,27	-	0,29	-	0,06	0,45	0,2
0,17	-	0,05	0,05	-	0,16	-
0,17	0,32	0,60	0,60	0,03	0,04	0,3
0,56	1,00	0,66	0,48	0,91	0,42	0,7
0,27	-	0,34	0,52	0,06	0,58	0,3
0,17	-	-	-	-	-	-
0,82 ^{xxxxx}	0,80	0,91	0,91	0,50	0,88	1,00
0,13	0,20	0,09	0,09	0,50	0,04	-
0,50	0,27	-	-	-	-	-
0,39	0,10	0,07	1,07	1,00	-	-
0,57	0,68	0,53	0,53	1,00	0,99	0,53
0,43	0,32	0,47	0,47	-	0,01	0,46
0,93	1,00	1,00	1,00	0,86	1,00	1,00
0,07	-	-	-	0,14	-	-

Bloss, Gibbs, 1970; ^{xxx} по Robinson, Gibbs, Ribbe, 1970; Al - 0,05.

ется на всем интервале изменения состава тетраэдра Si_1 от чисто кремниевого до 50% Al и 50% Si. Следующая по величине - связь $Si_1 - O_6$, но в области 0,40-0,45 Al она становится меньше межатомного расстояния $Si_1 - O_1$, что объясняется более быстрым изменением длины связи $Si_1 - O_1$ при вхождении в тетраэдр алюминия. Менее других подвержена изменению связь $Si_1 - O_7$. Однако следует отметить, что в роговой обманке (6) и в калиевом рихтерите (9), у которых позиция А занята щелочными металлами, $Si_1 - O_7$ значительно больше, чем в амфиболах, бедных щелочами.

Замещение Si на Al, как это видно на рис.20, ведет к перераспределению длин связей $Si_1 - O$. Наиболее короткое расстояние у тремолита (1), актинолита (2) и калиевого рихтерита $Si_1 - O_1$, в роговых обманках - $Si_1 - O_7$. При этом тетраэдр изменяет конфигурацию от приплюснутого в направлении кислорода O_1 с основанием $O_5 - O_6 - O_7$ до приплюснутого в направлении кислорода O_7 с основанием $O_1 - O_5 - O_6$.

Тетраэдр Si_2 только в роговой обманке (6) и в калиевом рихтерите (9) ощутимо больше, чем в тремолите. Это заставило в первой структуре часть алюминия, а во второй - весь алюминий (и Ti?) отнести к позиции Si_2 .

При близких средних величинах расстояний $Si_2 - O$ во всех изученных структурах наблюдается значительное колебание в размерах индивидуальных связей катион - кислород. Последнее, очевидно, обусловлено влиянием ближайших катионов, для которых кислорода O_2, O_4, O_5 и O_6 являются общими с катионом позиции Si_2 . Браун и Гиббе (*Brown, Gibbs, 1969*), рассмотрев этот вопрос для тремолита, марганцевого куммингтонита, глаукофана и грюнерита, показали, что расстояния $Si_2 - O_2$ и $Si_2 - O_4$ находятся в прямой зависимости от величины электроотрицательности октаэдрического катиона позиций M_2 и M_4 /рис.21/. Очевидно, аналогичным должно быть влияние Al в позиции Si на расстояния $Si_2 - O_5$ и $Si_2 - O_6$. Во всяком случае удлинение связей $Si_1 - O_5$ и $Si_1 - O_6$ в тетраэдре Si_1 при вхождении в него алюминия (см. рис. 20) влечет за собой уменьшение смежных расстояний $Si_2 - O_5$ и $Si_2 - O_6$ /рис.22/.

Вполне вероятно было ожидать, что расстояние $Si_1 - Si_2$ в лентях тетраэдров также зависит от размеров тетраэдра Si_1 и в конечном счете от количества Al. Проверка этого предположения позволила выявить наличие слабой связи между содержанием Al в тетраэдре Si_1 и межатомным расстоянием $Si_1 - Si_2$ через кислород O_8 и полное отсутствие таковой с межатомным расстоянием $Si_1 - Si_2$ через кислород O_5 (рис.23).

Поскольку расстояние $Si_1 - Si_2$ практически мало зависит от количества Al в тетраэдрической координации, была сделана по-

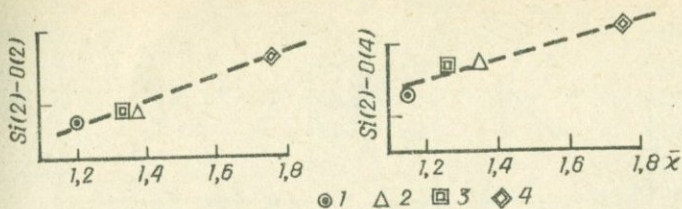


Рис. 21. Зависимость длин связей Si_2-O_2 и Si_2-O_4 от величины электроотрицательности октаэдрического катиона M_2 и M_4 по Brown, Gibbs /1969/. 1 - тремолит, 2 - Мп-куммингтонит, 3 - глаукофан, 4 - грюнерит.

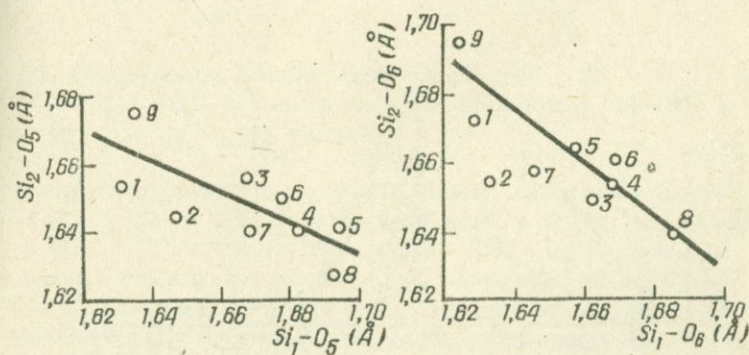


Рис. 22. Взаимосвязь длин связей $(Si_1-O_5) - (Si_2-O_5)$ и $(Si_1-O_6) - (Si_2-O_6)$ в структурах амфиболов (1)-(9).

пытка найти связь с катионным заполнением октаэдров M_1 и M_2 или с длиной их ребер $O_2^B-O_2^H$ и $O_4^B-O_4^H$. Оказалось, что определенное влияние здесь есть (рис. 24, 25). Таким образом, можно считать, что межатомные расстояния катион - катион в лентах алюмокремнекислородных тетраэдров определяются комплексом факторов, среди которых главными являются размеры катионов как в тетраэдрических, так и в октаэдрических положениях.

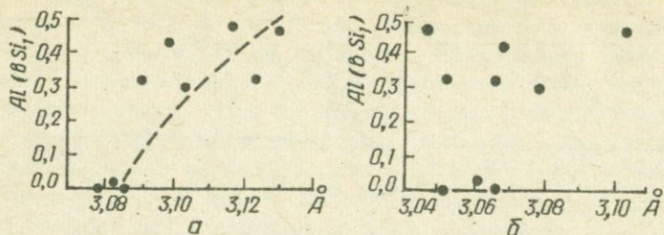


Рис. 23. Соотношение межатомных расстояний $Si_1 - Si_2$ и содержания алюминия в структурах амфиболов (1)-(9). а - $Si_1 - Si_2$ через O_6 ; б - $Si_1 - Si_2$ через O_5 .

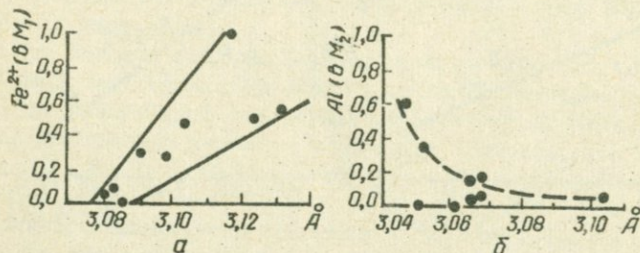


Рис. 24. Соотношение межатомных расстояний $Si_1 - Si_2$ и содержания Fe^{2+} и Al в позициях M_1 и M_2 структур амфиболов (1)-(9). а - $Si_1 - Si_2$ через O_6 ; б - $Si_1 - Si_2$ через O_5 .

При описании структур отмечалось, что вхождение Al в тетраэдрическую позицию Si_1 сопровождается увеличением дитригональности шестичленных звеньев, которое хорошо заметно при сравнении рис. 8а и 9а. Интересно было проверить наличие прямой количественной связи между содержанием Al в тетраэдре Si_1 и величиной дитригональности звеньев. В качестве одного из критериев оценки величины дитригональности может служить разница в положении кислородов O_5 и O_6 по оси y , выраженная в Å. Чем эта разница выше, тем больше отклонение в расположении кислородов в звеньях от идеального гексагонального мотива. Для девят-

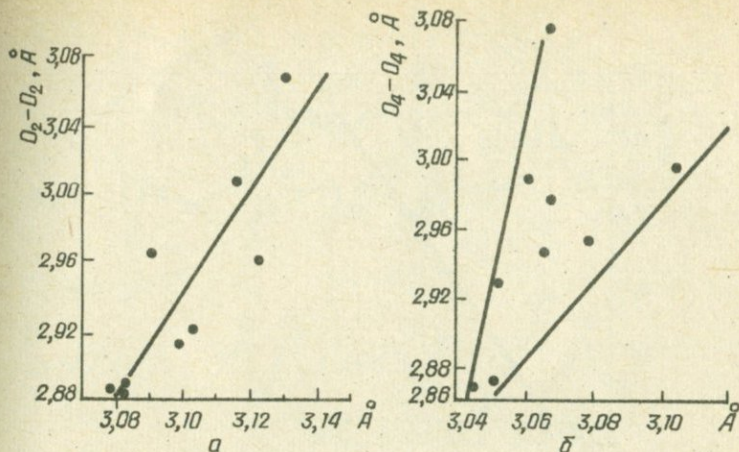


Рис.25. Взаимосвязь межатомных расстояний $(Si_1 - Si_2) - (O_4^b - O_4^a)$ и $(Si_1 - Si_2) - (O_2^b - O_2^a)$ в структурах амфиболов (1)–(8). а – $Si_1 - Si_2$ через O_6 ; б – $Si_1 - Si_2$ через O_4 .

ти уточненных структур $\Delta y O_5 - O_6$ имеет следующие значения, \AA : (1) – 0,285; (2) – 0,312; (3) – 0,334; (4) – 0,334; (5) – 0,332; (6) – 0,361; (7) – 0,347; (8) – 0,361; (9) – 0,224 /рис.26/. Анализ данных показывает наличие прямолинейной связи $Al(\text{ в } Si_1) - \Delta y O_5 - O_6$ для семи из изученных структур. Значительное отклонение от линейной зависимости дали образцы высокожелезистой роговой обманки (5) и калиевого рихтерита (9). Каждый из этих случаев может быть более или менее удовлетворительно объяснен с позиций особенностей химического состава. Уменьшение дитригональности тетраэдрического звена в роговой обманке (5), по-видимому, обусловлено ее высокой железистостью и большим, в связи с этим, параметром c . Это привело к растягиванию звена в направлении оси c и выпрямлению ломаной линии $O_5 - O_6 - O_5 - O_6$ (см. рис.8, г). Для калиевого рихтерита можно предположить расталкивающее влияние катиона K , расположенного между звеньями.

В идеальном случае шестичленное кольцо должно было бы иметь полностью гексагональный мотив. Однако среди моноклинных C – центрированных амфиболов нет представителей с такой

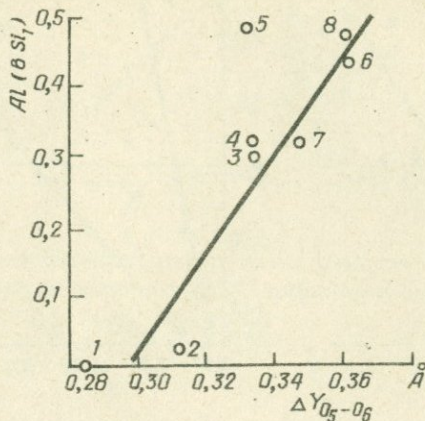


Рис. 26. Влияние содержания Al в позиции Si₁ на величину разницы Δy(O₅-O₆) в структурах амфиболов (1)-(8).

лентой. Уже в тремолите отмечается отклонение от гексагонального мотива. Не являются в этом случае исключением глаукофан и грюнерит, т.е. амфиболы с Na и Fe²⁺ в позиции M₄ / рис.27/. Несколько иначе построен примитивный марганцевый куммингтонит. Изображенный на рис. 28 фрагмент кремнекислородного пакета построен по данным координат атомов из работы Пэпике и др. (Pepike, Ross, Clark, 1969). Особенностью этого амфибола является различное строение лент в пакетах. Одна из них (A) построена почти в точности по гексагональному мотиву, а вторая (B) по дитригональному. Однако примитивный моноклинный амфибол относится к особому случаю. Все кальциевые и субкальциевые амфиболы имеют с-центрированную ячейку, и ленты катион - кислородных тетраэдров у них симметричны.

Усложнение состава тетраэдров и появление в Si₁ того или иного количества Al ведет к увеличению дитригональности звеньев. Происходит поворот тетраэдра Si₁ по часовой стрелке, а тетраэдра Si₂ - против часовой /рис.29/. Серьезное влияние на конфигурацию цепей оказывают октаэдрические катионы. Так, возрастание железистости и обусловленное этим увеличение размеров октаэдров ведет к удлинению параметра c и уменьшению дитригональности звеньев.

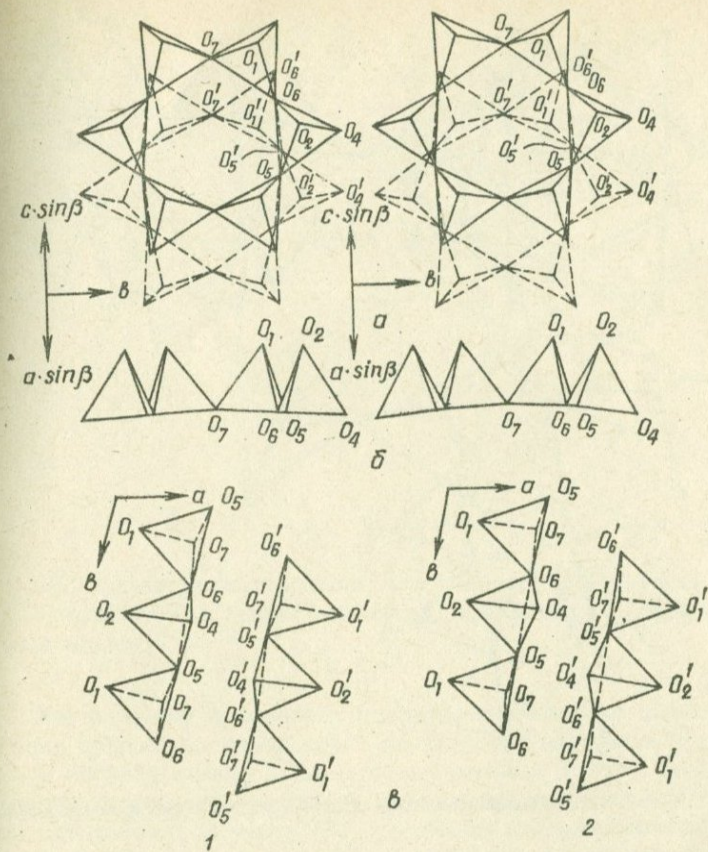


Рис. 27. Проекция тетраэдрической ленты структуры глаукофана (1) и грюнерита (2):

а - на плоскость $\perp [100]$; б - на плоскость $\perp [001]$; в - на плоскость (010) . По данным координат атомов из работы Parfite, Ross, Clark, /1969/.

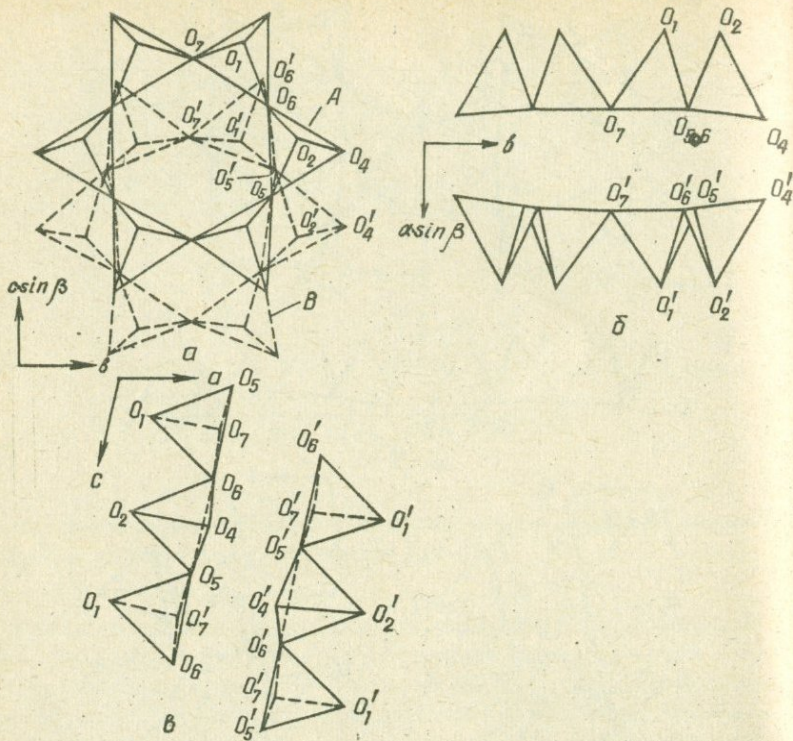


Рис. 28. Проекция тетраэдрических листов в структуре примитивного кумингтонита:

а - на плоскость $1 \ [100]$; б - на плоскость $1 \ [001]$; в - на плоскость (010) . По данным координат атомов из работы *Papike, Ross, Clark /1969/*.

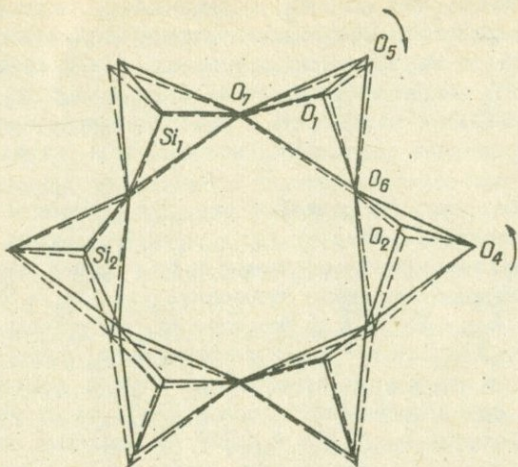


Рис. 29. Сравнение шестичленных тетраэдрических звеньев в структуре тремолита (1) /сплошные линии/ и роговой обманки (8) /пунктирные линии/.

Характерным искажением тетраэдрических лент является гофрировка оснований тетраэдров в плоскости, параллельной yz . При первом взгляде казалось бы, что она вызвана той же причиной, которая обусловила изменение дитригональности, поскольку отмечена была для роговой обманки (8) с высоким содержанием тетраэдрического алюминия (см. рис. 16). Однако в роговой обманке (8) с таким же примерно количеством алюминия в тетраэдре Si_1 гофрировки практически нет. Поэтому, очевидно, следует искать причину в октаэдрических лентах и связывать это явление с неравномерностью размеров октаэдров.

Влияние замещений $Mg-Fe^{2+}-Fe^{3+}-Al$ на размеры октаэдров M_1 , M_2 и M_3 и строение октаэдрических лент.

Среднее расстояние катион - кислород в октаэдре M_1 структуры кальциевых амфиболов обычно больше, чем в октаэдрах M_2 и M_3 . Исключение составляет калиевый рихтерит, у которого са-

мым крупным является октаэдр M_2 . В амфиболах, не содержащих алюминий в октаэдрической координации /тремолит, актинолит/, размеры октаэдров M_1 и M_2 примерно одинаковы, а в октаэдре M_3 средняя длина связи M_3-O приблизительно на 0,01 Å меньше, чем у первых двух. В амфиболах с алюминием и трехвалентным железом в октаэдрической координации октаэдр M_2 меньше, чем октаэдры M_1 и M_3 .

Как было показано при описании структур, размеры октаэдров зависят от того, какие катионы входят в данную позицию. В качестве исходных для анализа средних межатомных расстояний взяты размеры октаэдров M_3-O в октаэдрах структуры тремолита (1) / $M_1 - 2,075$; $M_2 - 2,077$; $M_3 - 2,066$ Å/ и $Fe^{2+}-O$ в октаэдре M_1 структуры роговой обманки (5) /2,145 Å/. Для $Fe^{3+}-O$ использованы данные по размерам октаэдра M_1 в структурах пироксенов /Clarc, Appleman, Radike, 1969/, у которых при заполнении M_1 только Fe^{3+} расстояния M_1-O составили в двух структурах 2,031 и 2,025 Å. Величину связи $Al-O$ в кальциевых амфиболах мы определяли на основании анализа межатомных расстояний в октаэдре M_2 структур тремолита (1), каринтина (7) и роговой обманки (8). В этих структурах позиция M_2 заполнена либо только Mg /тремолит (1)/, либо Mg и Al /каринтин (7) и роговая обманка (8)/. Экстраполяцией до состава, отвечающего только алюминиевому заполнению, получено среднее межатомное расстояние $Al-O = 1,900$ Å.

Таким образом, за исходные для сопоставления взяты расстояния $Fe^{2+}-O = 2,145$; $Mg-O = 2,076$; $Fe^{3+}-O = 2,030$ и $Al-O = 1,900$ Å в октаэдрах M_1 и M_2 и $Fe^{2+}-O = 2,135$; $Mg-O = 2,066$; $Fe^{3+}-O = 2,020$ и $Al-O = 1,890$ Å в октаэдре M_3 . Уменьшение среднего расстояния M_3-O произведено в соответствии с данными по тремолиту (1) и актинолиту (2).

Задача о влиянии катионов на размеры октаэдрических связей катион - кислород в структурах кальциевых амфиболов не простая. Необходимо учесть, что в позициях M_1 , M_2 и M_3 могут находиться от одного до пяти-шести катионов. Это приводит к неопределенности, которую при отсутствии дополнительных данных, например, о распределении групп катионов (Mg, Al) и (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn), практически решить не удастся. Тем не менее для большинства описанных нами структур кальциевых амфиболов она может быть решена достаточно точно путем анализа и отбраковки различных вариантов при принятых ограничениях в отношении длин связей для каждого заполнения Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} и Al. В кристаллохимических формулах амфиболов (6 и 9) в октаэдрической координации есть Ti, в соответствии с

представлениями Пэпике и др. (Papike, Ross, Clark, 1969). Мы считаем, что можно объединить его с Al_{II} . Отчасти это обосновано тем, что, например, стандартные длины связей в октаэдрах структур окислов только алюминиевого и только титанового состава довольно близки между собой: $Al - O = 1,91$ и $Ti - O = 1,96 \text{ \AA}$ /Поваренных, 1966/.

Как рабочая принимается следующая гипотеза: октаэдрические позиции M_1 и M_3 заполняются главным образом катионами Fe^{2+} , Mg и Fe^{3+} , а позиция M_2 , кроме того, и алюминием. Соответствующие графики, отображающие зависимость среднего расстояния катион - кислород в октаэдрах M_1 , M_2 и M_3 от содержания Mg , изображены на рис. 30, 31, 32. Анализ этих построений приводит к заключению, что в амфиболах (1, 2, 4, 5, 7, 8, 11) октаэдрическая позиция M_1 должна быть занята только катионами Mg и Fe^{2+} в соотношениях, представленных в табл. 50. В структурах амфиболов (3, 6, 9 и 10) расстояние $M_1 - O$ несколько меньше того, которое должно быть при представлении о заселении M_1 только Mg и Fe^{2+} . В структурах железистого актинолита (10) и роговых обманок (3, 6) сравнительно низкое значение $M_1 - O$ обусловлено наличием в октаэдре катионов Fe^{3+} и $Al(Ti?)$. Калиевый рихтерит (9), по всей вероятности, не содержит в октаэдре M_1 двухвалентного железа. Позиция заселена только Mg и небольшой примесью Fe^{3+} , $Al(Ti?)$.

Расстояние $M_2 - O$ в структурах амфиболов дает наибольший разброс значений, интерпретация которых довольно затруднительна. Если для амфиболов (1, 2, 9) можно говорить о заполнении октаэдра M_2 Mg или Mg и Fe^{2+} , то для амфиболов (7, 8) необходимо принять представление о заполнении его Mg и Al . Остальные амфиболы (3, 4, 5, 6, 10 и 11) должны содержать в M_2 как Mg и Fe^{2+} , так и Fe^{3+} и $Al(Ti?)$.

В октаэдре M_3 амфиболы (1, 2, 7 и 8) содержат, по-видимому, либо только Mg , либо Mg и Fe^{2+} . В амфиболах (3, 6, 10 и 11) наряду с этим должна быть небольшая примесь Fe^{3+} и Al . В роговых обманках (5 и 4) значительная часть двухвалентного железа замещена Fe^{3+} ; возможно, здесь есть небольшое количество Al . Калиевый рихтерит (9) в этом октаэдре, вероятно, не содержит Fe^{2+} , а только Mg , Fe^{3+} и $Al(Ti?)$.

Таким образом, фактический материал о межатомных расстояниях в октаэдрах структуры кальциевых амфиболов и их химическом составе позволяет констатировать, что каринтин (7) и роговая обманка (8) образуют структуры высокой степени упорядочивания октаэдрических катионов. В структуре каринтина октаэдр M_1 содер-

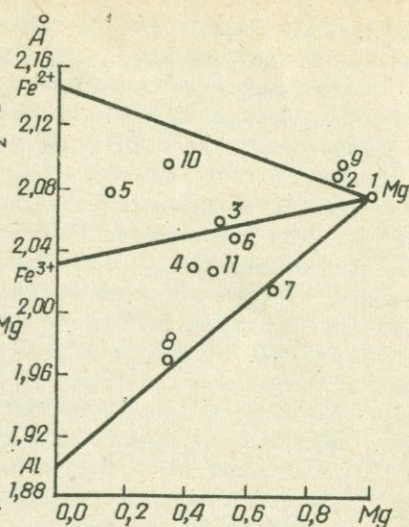
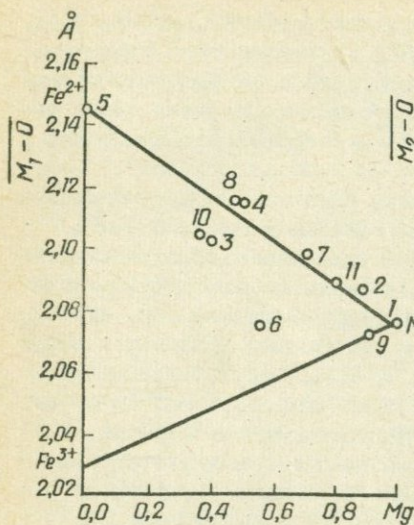


Рис.30. Зависимость межатомно-Рис.31. Зависимость межатомного
го расстояния $\overline{M_1 - O}$ от содер-рас- расстояния $\overline{M_2 - O}$ от содержания
жания Mg в структуре амфибо- Mg. Обозначения те же, что и на
лов (1)-(9), (10), (11) - желе- рис. 30.
зистый актинолит и паргасит.

жит только Mg и Fe^{2+} , октаэдр M_2 - только Mg и Al, а октаэдр M_3 - только Mg. В роговой обманке (8) магний и двухвалентное железо приблизительно в одинаковых количествах находятся в октаэдрических позициях M_1 и M_3 , а алюминий вместе с магнием сосредоточен в позиции M_2 . Почти такая же высокая степень упорядочивания октаэдрического алюминия у паргасита (11). Роговые обманки (3 и 4), несмотря на почти одинаковый химический состав, образуют структуры различной степени упорядочивания октаэдрических катионов, причем структура роговой обманки (4) более упорядочена, чем роговой обманки (3).

Актинолиты (2,10) образуют малоупорядоченные структуры, а у актинолита (2) констатируем почти полностью разупорядоченное распределение Mg и Fe^{2+} . Роговая обманка (6) также отно-

ная октаэдрами почти одинаковых размеров, имеет довольно правильную конфигурацию (см. рис.5). Общей особенностью всех структур является то, что наиболее короткие ребра относятся к общим для двух октаэдров. Это свидетельствует, согласно правилу, введенному Л.Полингом /1947/, о преобладании ионной связи в кристаллах.

В высокожелезистой роговой обманке (5) межатомное расстояние $M_1 - O$ значительно больше, чем в октаэдрах M_2 и M_3 . Это вызывает сдвиг атомов кислорода O_1 и O_2 вдоль оси b , некоторое сжатие октаэдров M_2 и M_3 в направлении c и довольно сильное растяжение октаэдра M_3 вдоль оси B /см. рис.8/. В структурах актинолита (2) и роговой обманки (6) со средними размерами октаэдра M_3 , приблизительно такими же, как и у роговой обманки (5), расстояния $O_1 - O_1^B$ составляет 3,117 и 3,183 Å; у роговой обманки (5) оно достигает 3,225 Å. Смещение кислорода O_2 по направлению оси b ведет к изменению углов между связями $O - M_2 - O$. При средних размерах октаэдра M_2 , одинаковых у тремолита (1) и роговой обманки (5), октаэдрические углы у них сильно различаются, так же как и некоторые расстояния кислород - кислород и катион - кислород. Так, расстояние $O_1 - O_1^B$ изменяется от 3,005 Å у тремолита (1) до 2,889 Å у роговой обманки (5), а угол $O_1^B - M_2 - O_2^H$ от 83,74° до 85,059' (см. табл. 10,11 и 26,27).

Более заметно искажение октаэдрической ленты, выявляемое по несоответствию размеров октаэдров M_2 и $M_1 + M_3$. При сравнении рис. 5 и 14 можно констатировать, что в роговой обманке (8) октаэдры M_1 и M_3 , приспособиваясь к малым размерам октаэдра M_2 , испытывают сильные угловые или линейные искажения. В октаэдре M_3 это выражается в растягивании его по оси B , а в октаэдре M_1 - в заметном неравенстве субпараллельных ребер $O_3^B - O_3^H$ и $O_2 - O_2^H$. Длина первого равна 2,712, второго 3,053 Å (см. табл. 40). Эта разница, очевидно, определяется тем, что в направлении оси c ребро $O_3^B - O_3^H$ контактирует с крупным октаэдром M_3 , а ребро $O_2 - O_2^H$ - с небольшим октаэдром M_2 . Как уже отмечалось, этот тип искажений в той или иной мере присущ всем амфиболам с относительно меньшим октаэдром M_2 , чем октаэдры M_1 и M_3 , и наиболее ярко проявляется в глаукофане и в роговой обманке (8).

Третий тип искажения октаэдрической ленты отмечен в калиевом рихтерите (9). Для структуры этого амфибола характерно большее среднее расстояние катион - кислород в октаэдре M_2 по сравнению с октаэдрами M_1 и M_3 . При сравнении рис. 5 и 18, где показаны октаэдрические ленты тремолита (1) и калиевого рихтерита (9), можно выявить некоторые отличающие их детали. Расстояние

$O_3 - O_2$ в калиевом рихтерите заметно короче, чем в тремолите (3,059 и 3,092 Å), а катион позиции M_2 несколько сдвинут вдоль оси β по направлению от координатной плоскости πz . Это ведет к искажению октаэдра M_2 у калиевого рихтерита (9) и иным, чем у тремолита, межатомным расстояниям и валентным углам (табл. 9, 10, 11 и 46, 47, 48). Особенно велика разница в углах между связями $O_2^{\beta} - M_2 - O_4^{\beta}$. В октаэдре M_2 рихтерита (9) он равен $97,3^{\circ}$, а у тремолита (1) $93,4^{\circ}$.

Рассмотрим вопрос о взаимосвязи октаэдрических лент и тетраэдрических пакетов. Эти две структурные единицы соединяются между собой в направлении оси β через октаэдры M_2 и M_4 . На рис. 6, 9, 17 можно видеть, что ленты и пакеты сочленены через кислороды O_4 и O_6 . Если принять для полиэдра M_4 восьмикратную координацию, то следует учесть также кислород O_5 .

Еще Уиттакер (Whittaker, 1960) показал, что сдвиг тетраэдрических лент в пакете относительно друг друга и угол монолитности у амфиболов зависит от величины катиона, заполняющего позицию M_4 . Действительно, у кальциевых амфиболов он близок к 105° у глаукофана, где эта позиция занята Na, β уменьшается до $103^{\circ}40'$, а у грюнерита и примитивного марганцевого куммингтонита с Fe^{2+}, Mg и Mn в M_4 — до $101^{\circ}53'$ и $102^{\circ}39'$. Однако данные по К-рихтериту с отношением Ca и Na в позиции M_4 — 1 : 1 показывают, что угол β сохраняется таким же, как и у собственно кальциевых амфиболов, т.е. близок к 105° . Таким образом, у кальциевых амфиболов с Ca в M_4 различия в сочленении тетраэдрического пакета с октаэдрической лентой обусловлены не катионным заполнением позиции M_4 , а характером строения октаэдра M_2 и катионным составом позиции Si_1 . О дитригональности тетраэдрических лент и ее зависимости от содержания Al в Si_1 уже говорилось.

Остановимся на вопросе о величине расстояний между тетраэдрическими лентами в пакетах и о влиянии на него толщины октаэдрической ленты и размера октаэдра M_2 , — вернее размера его ребра $O_4 - O_4$.

Можно предположить, что увеличение толщины октаэдрической ленты (по оси a) сопровождается расхождением кислородов O_4, O_5, O_6 и O_7 в соседних лентах тетраэдрического пакета. Как можно видеть из данных табл. 51 и рис 33, такая связь существует, хотя сравнительно большой разброс точек свидетельствует о том, что на эти величины влияют и другие факторы. Относительно большое несоответствие между толщиной октаэдрической ленты и расстоянием между тетраэдрическими лентами в пакетах наблюдается в калиевом рихтерите (9), что, вероятно, обусловлено влиянием катиона K .

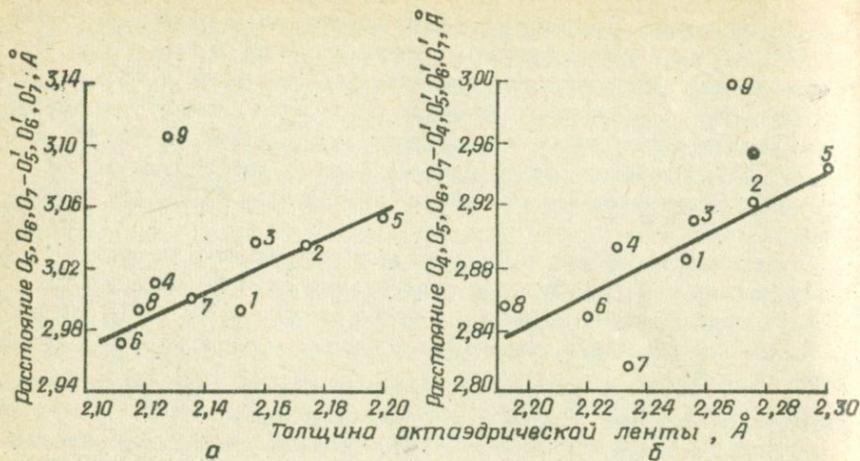


Рис. 33. Зависимость величины расстояния между тетраэдрическими лентами пакетов от толщины октаэдрической ленты в структурах амфиболов (1)-(9); а - без O_4 ; б - с O_4 .

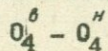
Рис. 34 дает основание сделать вывод о том, что существует зависимость между длиной ребра $O_4^b - O_4^N$ в октаэдре M_2 и толщиной всей октаэдрической ленты, а рис. 35 показывает, что величина расхождений тетраэдрических лент в пакетах также в значительной степени определяется длиной ребра $O_4^b - O_4^N$.

Обобщая весь материал, приходим к выводу, что в структуре кальциевых амфиболов определяющим структурным элементом является октаэдрическая лента. От того, какими катионами заполнены октаэдрические позиции и как эти катионы распределены по ним, зависят конфигурация самой ленты, ее линейные размеры и характер сочленения с тетраэдрическим пакетом.

Небольшие размеры октаэдра M_2 в связи с его заполнением меньшими катионами ведут к уменьшению толщины октаэдрической ленты и свободного промежутка между тетраэдрическими лентами. В свою очередь, это определяет величину параметра a элементарной ячейки, которая зависит не только от химического состава амфибола, но и от того, как распределены октаэдрические катионы.

Т а б л и ц а 51

Сопоставление расстояния между кислородами в тетраэдрических лентах,
толщины октаэдрического слоя и межатомного расстояния



Характеристика	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
Расстояние между тетраэдрическими лентами	Без O_4	2,991	3,035	3,037	3,010	3,051	2,957	2,990	2,897	3,106
	С O_4	2,885	2,321	2,911	2,893	2,944	2,849	2,814	2,855	3,000
Толщина октаэдрического слоя	Без O_4	2,152	2,174	2,158	2,124	2,200	2,112	2,136	2,114	2,128
	С O_4	2,254	2,276	2,256	2,230	2,302	2,220	2,934	2,192	2,268
$O_4^{\delta} - O_4^{\eta}$		2,870	2,988	2,954	2,946	2,998	2,976	2,928	2,864	3,030

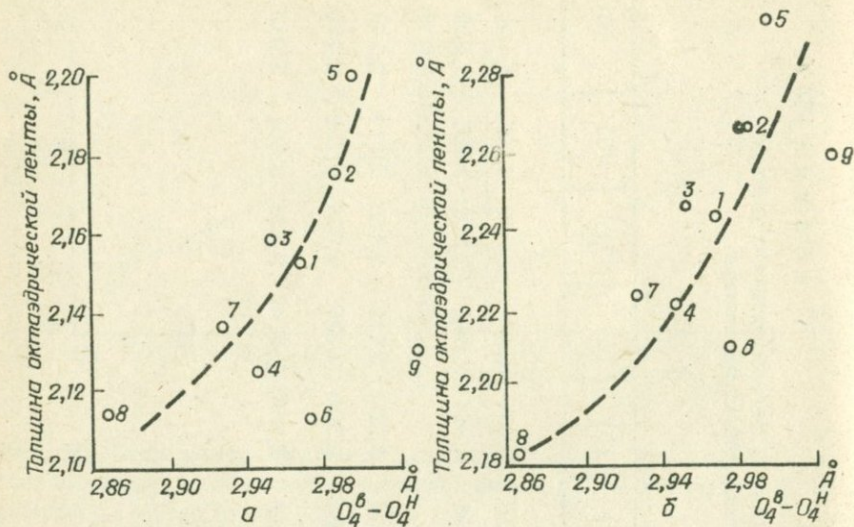


Рис. 34. Соотношение между толщиной октаэдрической ленты и длиной ребра $O_4^{\beta} - O_4^H$ в структурах амфиболов (1)–(9): а – октаэдрическая лента без O_4 ; б – октаэдрическая лента с O_4 .

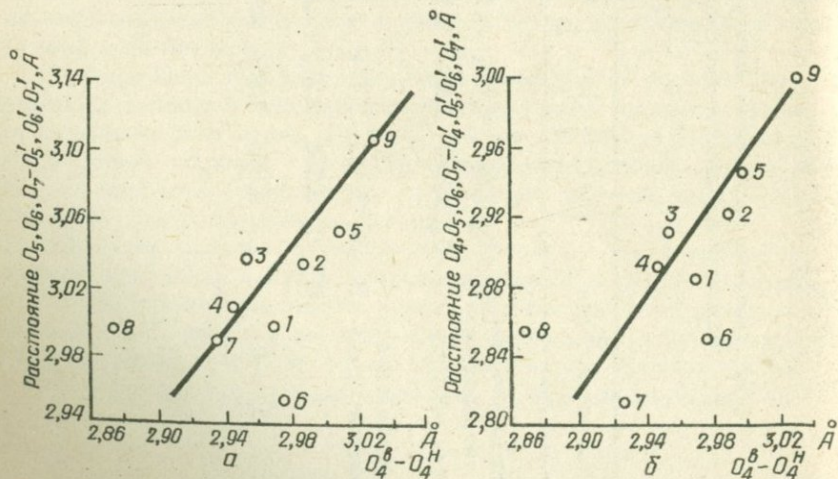


Рис. 35. Зависимость величины расстояния между лентами тетраэдрического пакета от длины ребра $O_4^{\beta} - O_4^H$ в структурах амфиболов (1)–(9): а – расстояние между лентами без кислорода O_4 ; б – расстояние между лентами с кислородом O_4 .

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ И ОБЪЕМА
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ И УСЛОВИЙ
ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

С точки зрения выяснения характера изоморфизма в группе кальциевых амфиболов одним из интереснейших является вопрос о влиянии тех или других изоморфных замещений на параметры и объем элементарной ячейки. Не менее интересна задача о зависимости параметров от генетических условий для амфиболов одного и того же или близкого химического состава.

Параметры элементарной ячейки магнезиально-железистых амфиболов антофиллитовой серии исследовали Г.Н.Фрэнсис и М.Х.Гей (*Francus, Hey, 1956*), а куммингтонит-грюнеритовой — К.Клейн (*Klein, 1964*), К.Клейн и Д.Р.Вальдбаум (*Klein, Waldbaum, 1967*). Для щелочных амфиболов серии глаукофан, кроссит-рибекит соответствующие данные приведены в работе И.Борга (*Borg, 1967*). Одну из первых попыток выявить закономерности изменения параметров независимо от химического состава у амфиболов различных типов предприняли И.В.Гинзбург, Г.А.Сидоренко и Д.Л.Рогачев /1961/, выполнившие это исследование на большом количестве литературных и своих данных о дебаеграммах. Отдельные сведения о параметрах ячейки кальциевых амфиболов содержатся также в ряде опубликованных работ (*Borley, Frost, 1962; Borley, 1963; Frost, 1963; Raychaudhury, 1964; Binns, 1965* и др.). Однако в наших построениях эти материалы не использовались с целью исключения влияния случайных ошибок, связанных с различием используемых методик определения параметров и подхода авторов к оценке точности полученных результатов.

Нашими предварительными исследованиями было установлено

/Литвин, 1967; Литвин, Латыш, 1969; Литвин, Орс, 1970; Литвин, Петрунина, 1970/, что у кальциевых амфиболов параметры $a \sin \beta$ и $b \cos \beta$ зависят от среднего размера катиона октаэдрической, а параметр $c \sin \beta$ - тетраэдрической координации. Одновременно удалось установить, что объем ячейки зависит от объема катионов, входящих в состав амфибола (Литвин, Поваренных, 1966; Litvin, Povarennich, 1967). В последующих работах на более обширном материале (160 образцов) было показано (Литвин, Никитина, 1969, 1971), что у кальциевых амфиболов существует достаточно четкая зависимость параметров a , b , c и объема ячейки от содержания Mg, Fe²⁺ и Al в октаэдрической координации.

Методика определения параметров и точность полученных результатов

Ввиду того, что точность определения параметров элементарной ячейки амфиболов по порошкограммам не высока (Егорова, Литвин, Тепикин, 1967), их измерение производилось на монокристаллах по методике, описанной в работах Д.М.Хейкера и Л.С.Зевина /1963/; Г.Б.Бокия и М.А.Порай-Кошица /1964/. Сущность ее для амфиболов заключается в следующем. Зерно минерала ориентировали на гониометрической головке методом Лауэ таким образом, чтобы ось c была осью вращения кристалла. Затем головку переносили на дифрактометр, приспособленный специально для измерения параметров. Регистрировали отражения 600; 800; 0.10.0; 0.12.0; 002; 004; 202 и 404 в ячейке $C 2/m$, что позволяло рассчитывать все линейные параметры, угол моноκлинности и объем ячейки. Использовали медное α_1 и α_2 излучение, лишь для отражений 002 и 202 дублет не разрешался. Угол моноκлинности рассчитывали по квадратичной форме для моноκлинной сингонии.

Об экспериментальной точности определения параметров можно судить по данным их измерения на 20 индивидуальных зернах двух образцов роговых обманок (221/89p и 156/54). Для каждого из образцов сделано по 10 замеров /табл. 52/.

Характеристика амфиболов, использованных для определения параметров элементарной ячейки

В качестве материала для исследования были взяты кальциевые амфиболы в широком диапазоне химического состава от почти чистых тремолитов до высокожелезистых феррогастингситов из гра-

нитов рапакиви. Весьма изменчиво также содержание в них глинозема: от почти лишенных глинозема тремолитов и актинолитов до высокоглиноземистых роговых обманок чермакитового типа с Al_2O_3 до 15–17%. Колебания в содержаниях других компонентов (кроме SiO_2) в целом незначительны, т.е. можно считать, что составы изученных амфиболов определяются главным образом соотношением Mg, Fe и Al в октаэдрической координации и Si и Al – в тетраэдрической.

Столь же широк диапазон изученных образцов в генетическом отношении. Они представляют главный породообразующий минерал ряда магматических и метаморфических пород Украинского, Балтийского и Алданского щитов, Урала, Раховского массива Карпат и других районов. Фациальная принадлежность метаморфических амфиболов также достаточно разнообразна (эпидитовых амфиболитов, амфиболитовая, гранулитовая, эклогитовая, дистеновых гнейсов и амфиболитов).

Всего измерены параметры у 197 химически проанализированных образцов, собранных автором на территории Украинского щита, а также полученных им от ряда исследователей ИГФМ АН УССР, ИГГД АН СССР, ИГЭМ АН СССР. Работы, в которых приведены данные о химическом составе большинства амфиболов, изученных в отношении параметров элементарной ячейки, в списке литературы отмечены звездочками. Химические анализы пересчитывались на кристаллохимические формулы из расчета 13 катионов (Борнеман-Старинкевич, 1960, 1964; Булах, 1967). Другие методы пересчета (за редким исключением) не использовались для однообразия полученных результатов и удобства сопоставления формул.

Экспериментальные данные

При рассмотрении данных о параметрах ячейки можно прежде всего отметить очень небольшой диапазон колебаний угла β , не превышающий 1° . В параметрах разница между наименьшим и наибольшим значениями составляет: $\Delta a = 0,194$; $\Delta b = 0,340$; $\Delta c = 0,071$; $\Delta a \sin \beta = 0,188$ и $\Delta c \sin \beta = 0,065$ Å. Объем ячейки изменяется в пределах 895,8 – 936,9 Å³.

Чтобы были яснее закономерности изменения параметров ячейки в зависимости от состава, мы построили графики X_{Mg} – параметр отдельно для образцов с различным содержанием Al у₁.

а. Объем ячейки. На рис. 36 дана зависимость объема ячейки от $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+} + Mn + Fe^{3+}}$ и Al у₁. Из рис. 36 следует, что замещение Mg на Fe в составе амфибола на $X_{Mg} = 10\%$

Точность определения параметров элементарной ячейки

Параметр	Обр. 221/89 p					Обр. 158/54				
	Среднее	σ	Мини- мальное	Макси- мальное	Δ	Среднее	σ	Мини- мальное	Макси- мальное	Δ
a	9,883	$\pm 0,003$	9,877	9,886	0,009	9,842	$\pm 0,004$	9,835	9,850	0,005
b	18,126	$\pm 0,005$	18,119	18,136	0,017	18,114	$\pm 0,004$	18,106	18,118	0,012
c	5,319	$\pm 0,003$	5,313	5,323	0,010	5,318	$\pm 0,003$	5,314	5,322	0,008
β	75°04'	$\pm 5'$	75°00'	75°16'	16'	75°04'	$\pm 5'$	74°57'	75°12'	15'
$a \sin \beta$	9,549	$\pm 0,002$	9,545	9,553	0,008	9,508	$\pm 0,004$	9,504	9,514	0,010
$c \sin \beta$	5,139	$\pm 0,002$	5,104	5,113	0,009	5,139	$\pm 0,003$	5,135	5,145	0,010
V	920,5	$\pm 0,5$	920,0	921,1	1,1	915,9	$\pm 0,6$	915,3	917,0	1,7

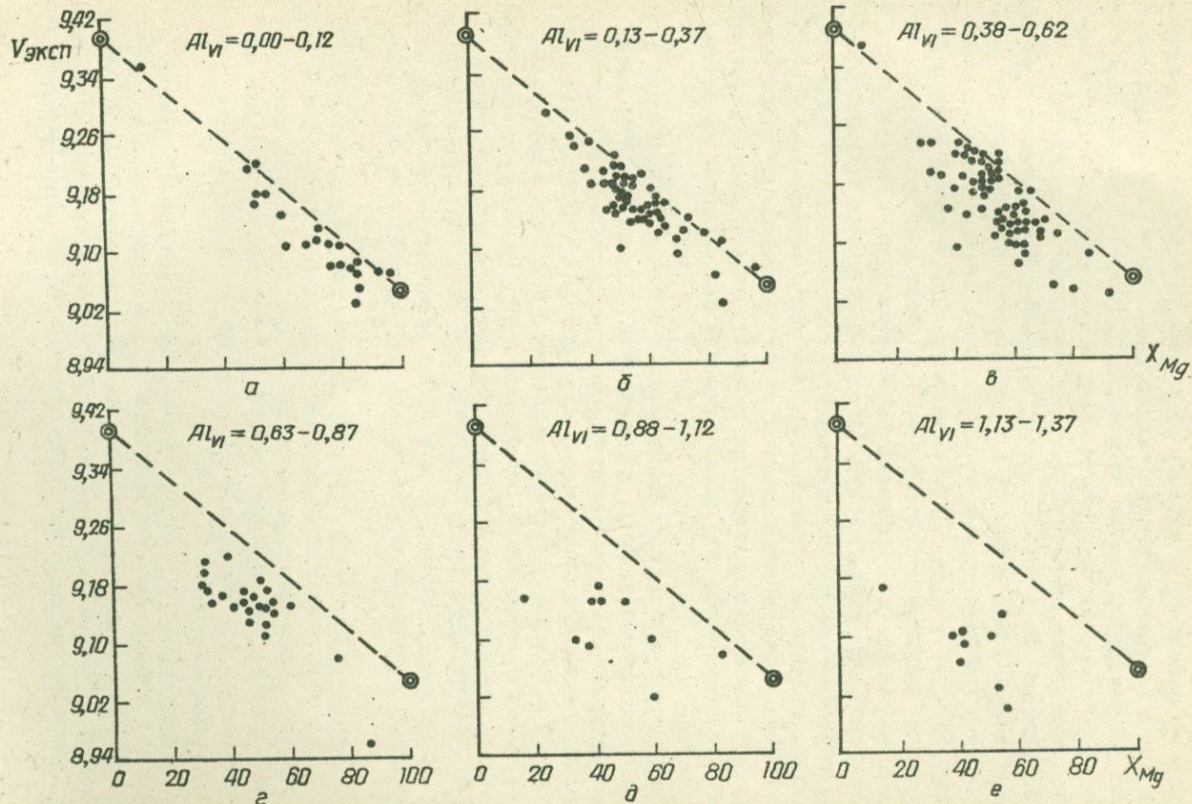


Рис. 36. Зависимость объема элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магнизиальности (X_{Mg}). Двойными кружками обозначены объемы синтетических Mg- и Fe²⁺ - тремолита:

увеличивает объем ячейки примерно на $3,4 \text{ \AA}^3$. Это изменение по направлению совпадает с линией, соединяющей точки объемов синтетических Mg- и Fe-тремолитов. По абсолютной величине большинство объемов элементарной ячейки природных амфиболов меньше, чем синтетических, благодаря чему фигуративные точки располагаются несколько ниже линии регрессии для синтетических тремолитов.

Замещение Mg и Fe^{2+} на Al_{Y1} , с одной стороны, ведет к уменьшению объема ячейки, с другой - к увеличению разницы между максимальным и минимальным значениями для одного и того же соотношения Mg - Fe - Al_{Y1} . При содержании одного атома алюминия в "молекуле" разница достигает $15-17 \text{ \AA}^3$. Этот разброс объемов не связан с различием в содержании таких компонентов, как K, Na, Ca, Ti, диапазон изменения которых в составе изученных амфиболов обычно невелик. Попытки уловить влияние замещений Si на Al в тетрадрах не увенчались успехом. Следовательно, наблюдаемый разброс величины объемов элементарной ячейки у амфиболов одной и той же магнезиальности и одинакового содержания Al_{Y1} обусловлен особенностями структуры, а не изменениями в содержаниях названных компонентов.

б. Параметры a и $a \sin \beta$. Параметры a и $a \sin \beta$ у амфиболов с небольшим содержанием Al_{Y1} зависят от X_{Mg} (рис. 37, 38), хотя разброс фигуративных точек вокруг линии регрессии довольно значительный. Увеличение содержания Al_{Y1} до 0,38 - 0,62 на "молекулу" ведет к резкому увеличению разброса значений параметров для амфиболов с одинаковым содержанием Mg, Fe и Al_{Y1} . При этом практически все фигуративные точки располагаются ниже линии, соединяющей точки параметров синтетических Fe- и Mg-тремолитов. Характер разброса параметров a и $a \sin \beta$ аналогичен таковому, наблюдаемому на графиках объем-состав, но выражен еще более ярко.

в. Параметр b . Этот параметр хорошо коррелируется с X_{Mg} (рис. 39), выявляя линейную зависимость от содержания Mg и Fe. Фигуративные точки располагаются несколько ниже линии, соединяющей точки синтетических тремолитов. С увеличением содержания Al_{Y1} параметр b для амфиболов одной и той же магнезиальности несколько уменьшается.

г. Параметры c и $c \sin \beta$. На рис. 40 представлен характер зависимости параметра c от величины X_{Mg} и содержания Al_{Y1} , а на рис. 41 показаны те же зависимости для параметра $c \sin \beta$. Можно отметить, что и одна и другая величины выявляют хорошую связь с X_{Mg} . В то же время если $c \sin \beta$ практически не изменяется от

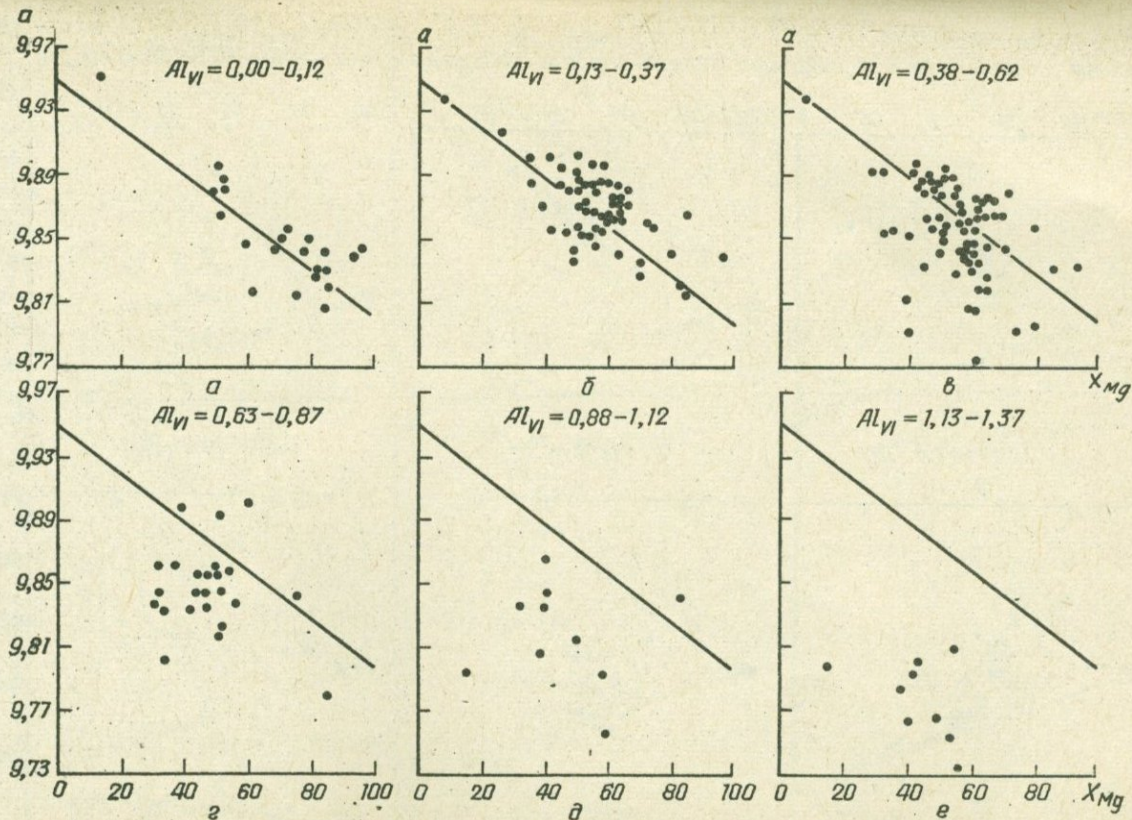


Рис. 37. Зависимость параметра a элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магnezиальности.

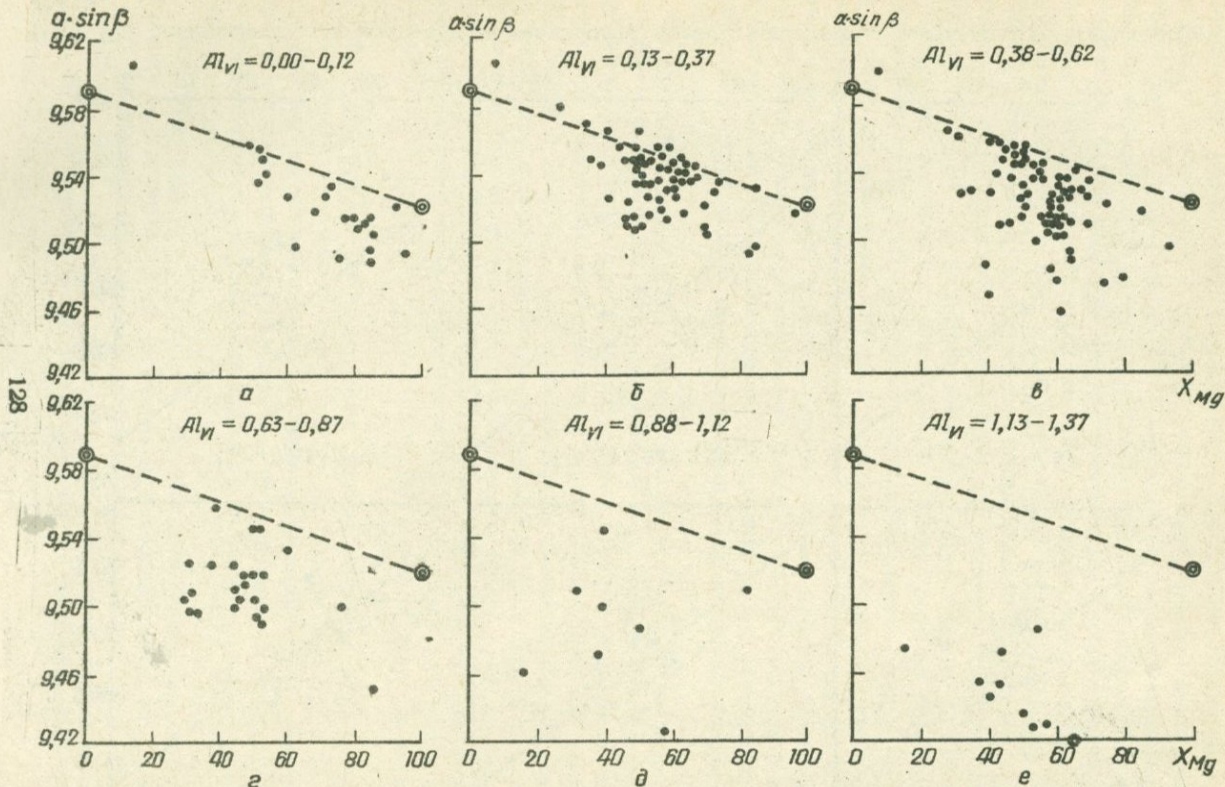


Рис. 38. Зависимость параметра $\alpha \sin \beta$ элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магнeзильности.

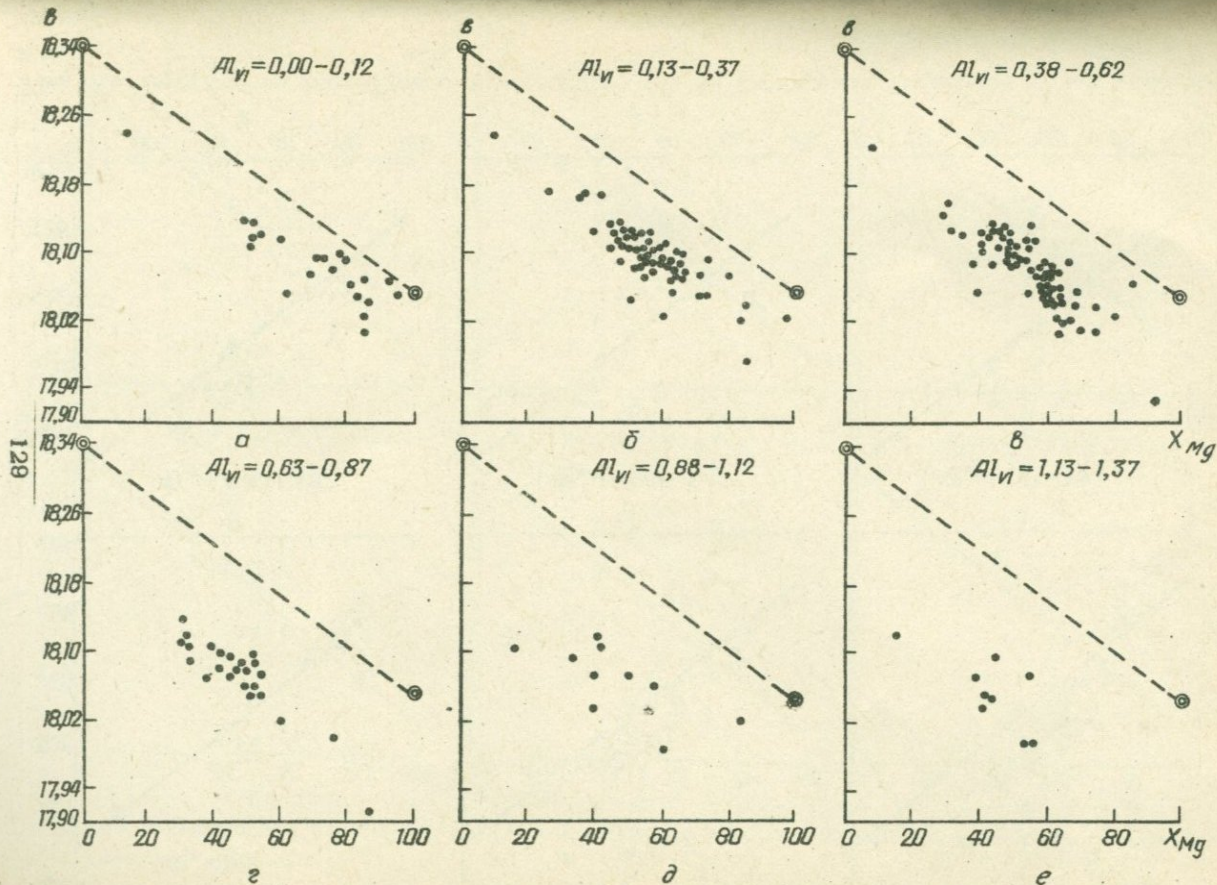


Рис. 39. Зависимость параметра b элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магнетиальности.

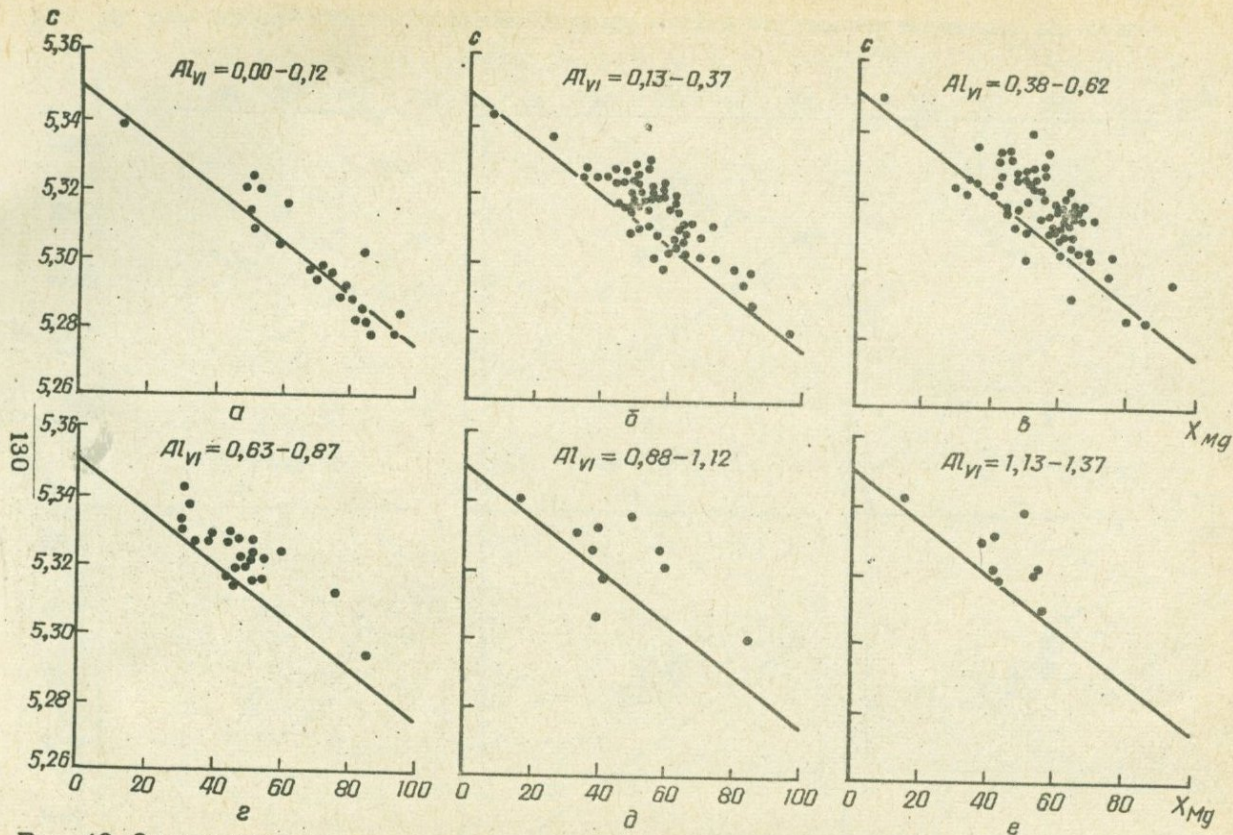


Рис. 40. Зависимость параметра c элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магнезиальности.

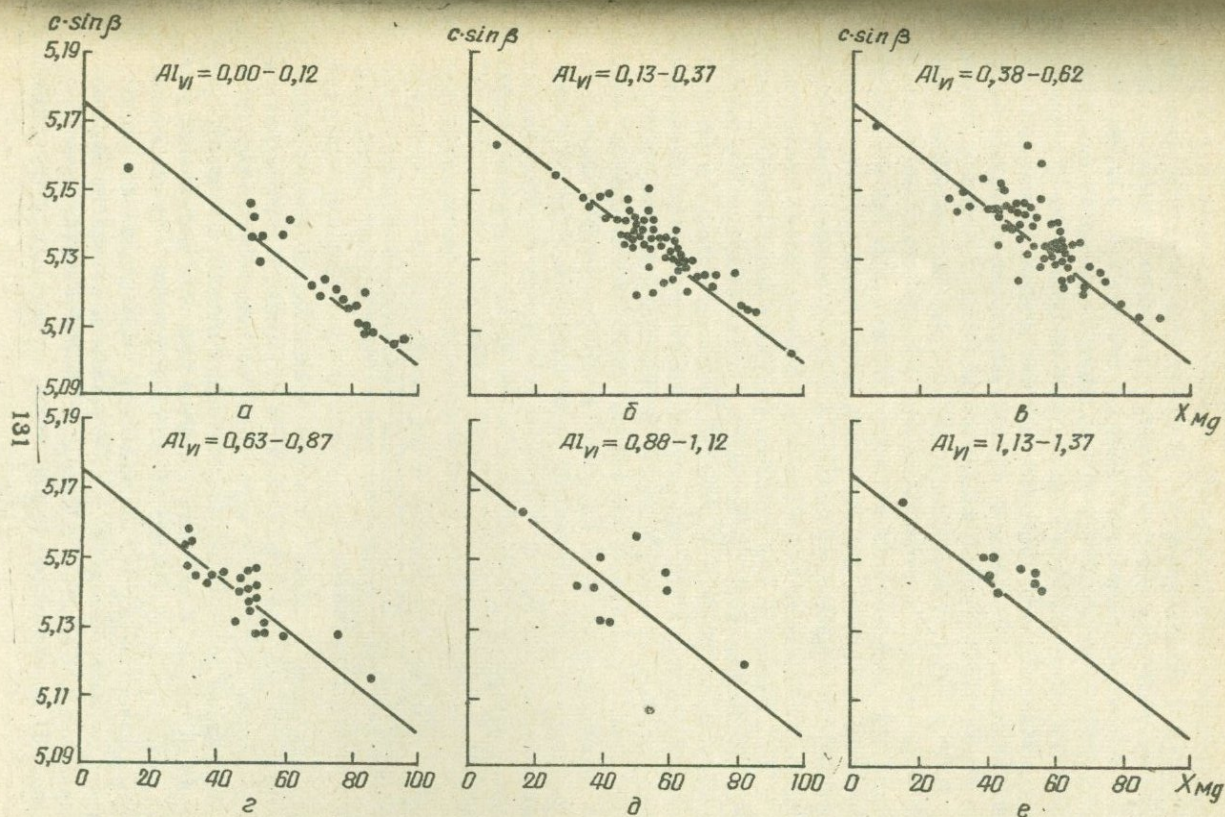


Рис. 41. Зависимость параметра $c \sin \beta$ элементарной ячейки кальциевых амфиболов от магнетизальности,

содержания Al_{II} , то параметр c в среднем несколько увеличивается с возрастанием концентрации Al_{II} .

д. Угол β . Изменения угла β у исследованных образцов амфиболов крайне незначительны. Уиттакер /Whittaker, 1960/ в работе по кристаллохимии амфиболов отмечал, что угол β зависит от величины катиона в позиции M_4 . У кальциевых амфиболов она занята Са и в небольшом количестве Na, и практически угол β у них должен быть постоянным, что подтверждается и нашими данными.

Таким образом, главными компонентами, определяющими величину параметров элементарной ячейки кальциевых амфиболов, являются Mg, Fe^{2+} и Al_{VI} . Изменения в параметрах для амфиболов одного и того же состава в отношении этих компонентов частично можно объяснить различным количеством сравнительно небольших примесей других компонентов. Однако главной причиной, обуславливающей непостоянство параметра a ($a \sin \beta$) и объема элементарной ячейки у амфиболов с близким соотношением октаэдрических катионов Mg, Fe^{2+} и Al, является неодинаковое распределение этих катионов в структуре. Прямолинейная зависимость, подчиняющаяся так называемому правилу Вегарда /Боккий, 1960/ для параметра a и объема ячейки, выдерживается в том случае, когда катионы октаэдрической координации равномерно распределены по позициям M_1 , M_2 и M_3 и соотношение между размерами октаэдров постоянно. В случае неравномерного распределения этих катионов и приуроченности меньшего из них к октаэдрической позиции M_2 происходит уменьшение толщины всей октаэдрической ленты и промежутка между тетраэдрическими лентами. Уменьшается параметр a и объем элементарной ячейки, и это приводит к отклонению от правила Вегарда.

Влияние условий образования и распределения октаэдрических катионов на объем элементарной ячейки кальциевых амфиболов

Чтобы выяснить влияние на объем элементарной ячейки кальциевых амфиболов условий образования и связанного с этим различного распределения катионов в структуре, из серии образцов, для которых определены параметры элементарной ячейки, отобраны представители из заведомо известных парагенетических ассоциаций. Среди них выделено пять групп: 1) из гранитоидов /16 образцов/, 2) из метаморфических пород, минеральные ассоциации которых представлены роговой обманкой, плагиоклазом и не всегда моноклинным пироксеном, биотитом и кварцем /амфиболитовая фация/ (43 образца), 3) из метаморфических пород, сложенных роговой обман-

кой, плагиоклазом, моноклинным и ромбическим пироксеном и не во всех случаях гранатом, биотитом, кварцем (гранулитовая фация) (20 образцов), 4) из метаморфических пород, в состав которых входят роговая обманка, кислый плагиоклаз (вплоть до альбита), эпидот, хлорит, кварц (фация эпидот - амфиболитовая) (23 образца), 5) из метаморфических пород, состоящих из роговой обманки, плагиоклаза, граната, моноклинного пироксена и в ряде случаев дистена, ставролита, куммингтонита /фация высоких давлений/ (11 образцов).

Амфиболы из пород, где они ассоциируют с эпидотом и дистеном, распределены на две подгруппы по содержанию октаэдрического алюминия: с 0,00 - 0,62 Al_{y_1} и с 0,63 - 1,26 Al_{y_1} .

В ранее опубликованных материалах (Литвин, Никитина, 1969, 1971; Литвин, Орса, 1970), а также на рис. 42 показано, что роговые обманки из различных генетических типов при приблизительно одинаковом соотношении Fe^{2+} , Mg и Al в их октаэдрических позициях существенно отличаются по объему элементарной ячейки.

В роговых обманках из гранитоидов (см. рис. 42,а) объемы элементарной ячейки довольно строго подчинены прямолинейной зависимости от $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn}$ /магнезиальности/. Точки объемов располагаются вблизи линии, соединяющей объемы синтетических тремолита и ферротремолита (Colwill, Ernst, Gilbert, 1966). По степени упорядоченности октаэдрических катионов роговые обманки из гранитоидов, вероятно, близки к роговой обманке (3) и значительно менее упорядочены, чем у роговой обманки (4).

На рис. 42,б нанесены фигуративные точки объемов элементарной ячейки роговых обманок из пород амфиболитовой фации (группа 2). Располагаются они чаще всего вблизи пунктирной линии, проведенной параллельно линии, соединяющей объемы тремолита и ферротремолита и проходящей через точку объема роговой обманки (3). Степень упорядочивания октаэдрических катионов у большинства этих амфиболов, по-видимому, близка к таковой у роговой обманки (3). Их структура характеризуется, таким образом, сравнительно слабой упорядоченностью октаэдрических катионов, хотя у отдельных образцов наблюдаются отклонения в область более низких объемов элементарной ячейки и, следовательно, более высокой упорядоченности.

Иное положение в роговых обманках третьей группы, отнесенных к гранулитовой фации метаморфизма (см. рис. 42, в). Объемы элементарной ячейки у них в большинстве случаев ниже, чем у амфиболов второй группы, и сопоставимы с объемом элементарной ячейки у роговой обманки (4) с относительно более высокой степенью упорядоченности октаэдрических катионов, чем у роговой обманки (3).

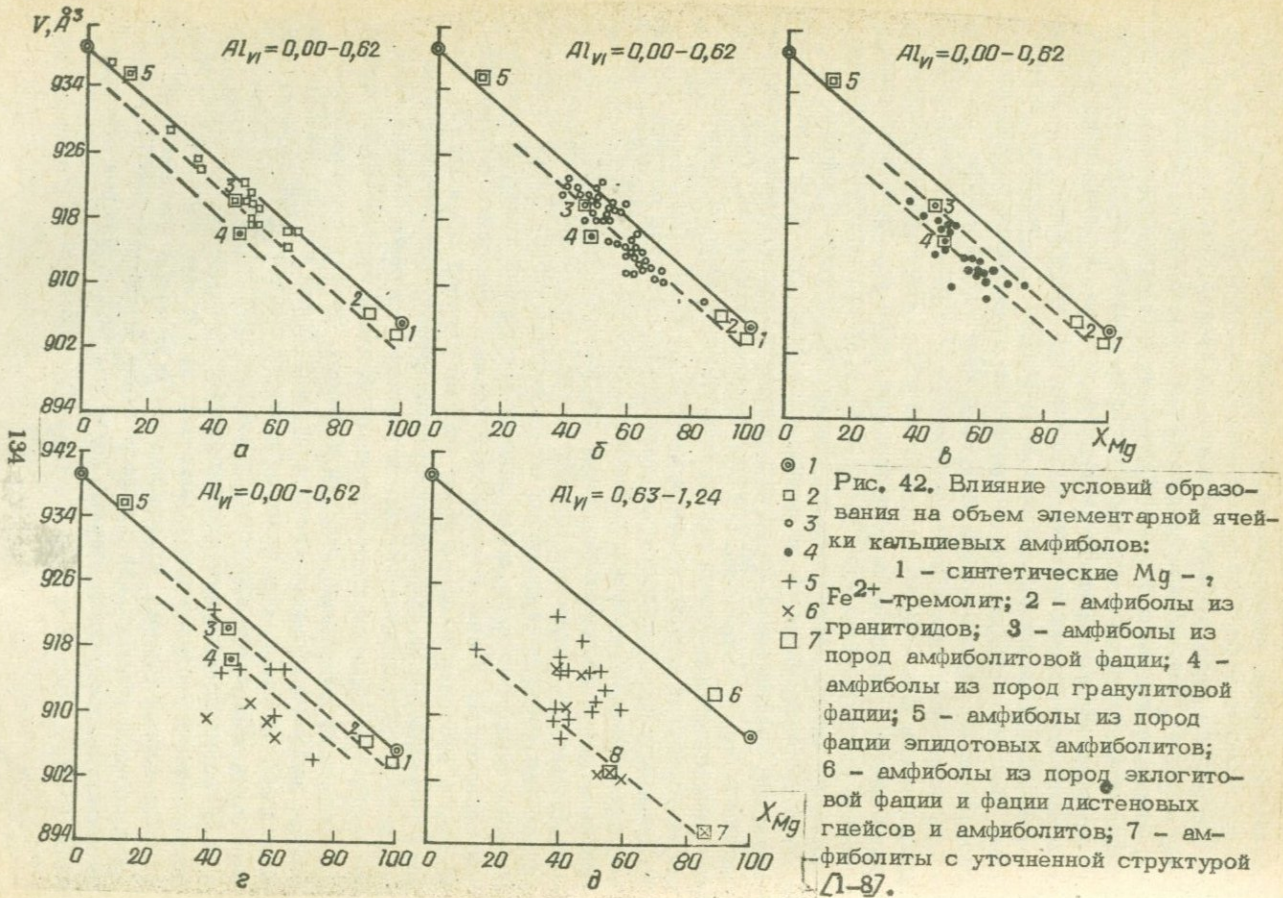


Рис. 42. Влияние условий образования на объем элементарной ячейки кальциевых амфиболов:
 1 - синтетические Mg - ,
 5 Fe^{2+} -тремолит; 2 - амфиболы из гранитоидов; 3 - амфиболы из пород амфиболитовой фации; 4 - амфиболы из пород гранулитовой фации; 5 - амфиболы из пород фации эпидотовых амфиболитов; 6 - амфиболы из пород эклогитовой фации и фации дистеновых гнейсов и амфиболитов; 7 - амфиболиты с уточненной структурой [1-8].

Следовательно, относительно более высокая степень порядка октаэдрических катионов — это общее свойство роговых обманок из гранулитовой фации метаморфизма. Зависимость упорядочивания от температуры и давления несомненна. Поэтому для условий образования роговых обманок этой группы, возникших при сравнительно высокой температуре, необходимо признать и высокое давление, во всяком случае, значительно большее, чем для роговых обманок амфиболитовой фации.

Следующие две группы представлены роговыми обманками из фации низких температур и умеренных давлений (эпидот-амфиболитовая) и фаций высоких давлений и сравнительно высоких температур (фации с дистеном). По содержанию октаэдрического алюминия роговые обманки двух групп сопоставимы между собой, но для амфиболов из фаций с дистеном наблюдается несколько повышенное количество тетраэдрического алюминия по сравнению с амфиболами из фации с эпидотом. Тетраэдрический алюминий не оказывает существенного влияния на объем элементарной ячейки. Поэтому при сопоставлении их по содержанию октаэдрических катионов Mg , Fe^{2+} и Al можно выявить различия, вызываемые характером распределения по позициям M_1 , M_2 и M_3 . Сравнивая фигуративные точки на рис. 42, г, д, констатируем, что для большинства образцов роговых обманок из фаций высоких давлений характерен низкий объем элементарной ячейки, сопоставимый с объемами элементарной ячейки каринтина (7) и роговой обманки (8) с уточненной структурой. Однако в область низких объемов элементарной ячейки попадают и некоторые роговые обманки из пород эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма. В связи с этим для них предположительно столь же высокая степень упорядочивания октаэдрических катионов, как у каринтина (7) и роговой обманки (8). Большой разброс значений объема элементарной ячейки у амфиболов из пород с эпидотом свидетельствует, по всей вероятности, о значительной неравномерности условий давления.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
НА СТРУКТУРУ КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ

В настоящее время накоплен довольно большой материал по синтезу амфиболов. Сводка этих данных осуществлена В.Г. Эрнстом (*Ernst*, 1968). В последние годы усилилось внимание к вопросам поведения амфиболов в условиях высоких температур и давлений (*Jorder, Tillee*, 1965; *Грин, Рингвуд*, 1968; *Рингвуд, Грин*, 1968; *Lambert, Wyllie*, 1968; *Fry, Fyfe*, 1969). В результате установлено, что кальциевые амфиболы могут существовать при 900–1100° С и давлении до 25 кбар. Непременным условием для этого является наличие воды, причем ее давление должно быть таким, как общее давление, или несколько меньшим. Значительное его уменьшение ведет к разрушению амфибола. Материалы по природным амфиболам позволяют принять для них диапазон изменения температуры и давления 300–1000° и 3–14 кбар (*Перчук*, 1967₂; *Добрецов и др.*, 1970).

Многочисленные исследования в области определения химизма амфиболов показали, что он зависит как от валового химического состава исходных пород, так и от фациальной принадлежности (*Tillee*, 1937; *Buddington, Leonard*, 1953; *Knorring, Kennedy*, 1958; *Engel, Engel*, 1962; *Закруткин*, 1961, 1968; *Leak*, 1965; *Binns*, 1965; *Лик*, 1967; *Костюк*, 1970 и др.). Последнее обусловлено зависимостью распределения химических элементов между сосуществующими фазами от параметров *T* и *P*. Исследования этого плана, в том числе и по разработке геотермометров и геобарометров, не оставляют сомнения в том, что такие зависимости имеют место в природных процессах (*Devore*, 1957; *Kretz*, 1959; *Frost*, 1962; *Перчук*, 1966, 1967_{1,2} и др.).

Возникает вопрос, могут ли минералы группы амфиболов, обладающие сложной и изоморфно емкой структурой, сохранять неизменным свой структурный тип в широком интервале температуры и давления и в условиях изменчивой химической среды. Пока есть лишь одна работа, в которой рассматриваются минералы глаукофан-рибе-

китовой серии / Ernst, 1963/. Этими исследованиями установлено, что глаукофан образует две модификации по объему элементарной ячейки с разницей в 20 – 26 Å. Переход между ними осуществляется в зоне 3 кбары – 100° С в интервале температуры и давления 300° – 2,5 кбары и 800° – 17,5 кбар /рис. 43/. Эрнст связал это явление

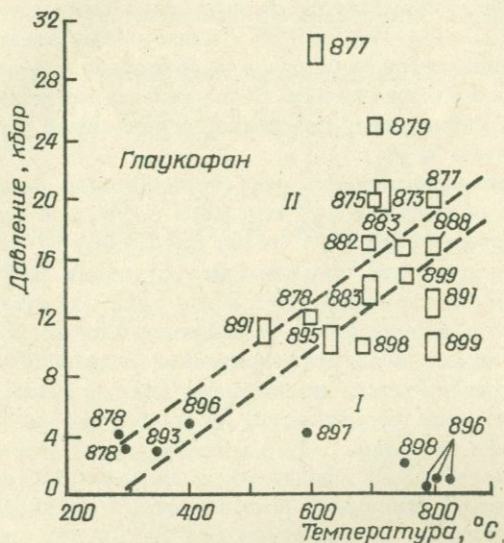


Рис. 43. Влияние температуры и давления на объем элементарной ячейки глаукофана / Ernst, 1963/.

с упорядочиванием алюминия в октаэдрической координации. В глаукофане II (плотная модификация высокого давления) он концентрируется в позиции M_2 , а в глаукофане I (менее плотная модификация низкого давления) равномерно распределен по позициям M_1 , M_2 и M_3 . Изученные Эрнстом природные глаукофаны относятся к плотной модификации II. Это подтверждено и последующими структурными исследованиями (Parise, Stacey, 1968), в результате которых установлена приуроченность октаэдрического алюминия к позиции M_2 . Природные кальциевые амфиболы, очевидно, должны быть более разнообразными в отношении распределения октаэдрических катионов. Подробнее этот вопрос рассмотрим далее.

Материалы по уточнению структур кальциевых амфиболов, приведенные в гл. III, позволяют сделать некоторые выводы о распределении катионов в их структурных позициях в зависимости от условий образования. Если исключить из рассмотрения тремолит (1), актинолит (2), высокожелезистую роговую обманку (5), то оставшиеся пять амфиболов довольно четко могут быть отнесены к тем или иным фациям метаморфизма.

В структуре роговой обманки (3) /амфиболитовая фация/ октаэдрические катионы упорядочены сравнительно мало. По октаэдрическим позициям M_1 и M_3 Mg и Fe^{2+} распределены равномерно, а в позиции M_2 наблюдается небольшое преобладание Mg над Fe^{2+} . Алюминий и трехвалентное железо более или менее равномерно распределены по трем позициям, возможно, с некоторой преимущественной приуроченностью к M_2 .

Структура роговой обманки (4) /гранулитовая фация/ упорядочена в отношении октаэдрических катионов в большей степени, чем предыдущая. В октаэдре M_1 Fe^{2+} и Mg представлены приблизительно в одинаковом количестве при полном отсутствии Fe^{3+} и Al. В октаэдре M_2 , хотя соотношение Fe^{2+} и Mg также практически одинаково, наблюдается значительное уменьшение среднего расстояния $M_2 - O_1$, что заставляет весь октаэдрический алюминий относить к этой позиции. Октаэдрическая позиция M_3 (при близком соотношении Fe^{2+} и Mg), по всей вероятности, не менее чем на 30% заполнена трехвалентным железом.

Роговые обманки (7,8) /фации высоких давлений/ характеризуются в структурном отношении высокой степенью упорядочивания октаэдрических катионов. В каринтине (7) Fe^{2+} и Mg заполняют октаэдрическую позицию M_1 , в позиции M_3 есть только Mg, а в положении M_2 - Mg и Al. Роговая обманка (8) содержит в октаэдрических позициях M_1 и M_3 Fe^{2+} и Mg, а в позиции M_2 - Mg и Al.

В структуре роговой обманки (6) наблюдается значительная разупорядоченность октаэдрических катионов, и это заставляет предполагать для нее условия высокой температуры и низкого давления. Если этот амфибол образовался на большой глубине в условиях высокого давления (как это предполагает Мэсон /Mason, 1966, 1968/), то разупорядочивание октаэдрических катионов могло быть результатом последующего прогресса при низком давлении в соответствии с приуроченностью ксенолитов к вулканическим породам. Добавим к этому, что в структуре роговой обманки (6) наблюдается и некоторое разупорядочивание тетраэдрических катионов, чего не отмечается в структурах других амфиболов.

При рассмотрении всего фактического материала о влиянии на структуру кальциевых амфиболов генетических условий, при которых они образовались, можно наметить схему распределения катионов октаэдрической координации по фациям метаморфизма и в конечном счете в зависимости от изменяющихся параметров T и P . Предлагаемая схема предварительная и будет уточняться и дополняться в процессе накопления нового фактического материала.

Уточнение структур роговых обманок (3, 4 и 8) и каринтина (7) дает возможность показать распределение катионов в следующем виде.

Амфиболовая фация, роговая обманка (3)

Fe ²⁺	$M_1 > M_2 < M_3$
Mg	$M_1 < M_2 > M_3$
Fe ³⁺	$M_1 \approx M_2 \approx M_3$
Al	$M_1 \approx M_2 \approx M_3$

Гранулитовая фация, роговая обманка (4)

Fe ²⁺	$M_1 > M_2 > M_3$
Mg	$M_1 > M_2 > M_3$
Fe ³⁺	- - M_3
Al	- M_2 -

Эклогитовая фация, каринтин (7)

Fe ²⁺	M_1 - -
Mg	$M_1 > M_2 < M_3$
Fe ³⁺	- - -
Al	M_2

Фация дистеновых гнейсов, роговая обманка (8)

Fe ²⁺	$M_1 > M_2 < M_3$
Mg	$M_1 > M_2 < M_3$
Fe ³⁺	M_2
Al	- M_2 -

Качественно оценивая влияние температуры и давления на распределение октаэдрических катионов, констатируем, что в общем повышение температуры способствует их разупорядочиванию,

а повышение давления – упорядочиванию. Если привлечь материал по зависимости объема элементарной ячейки от характера распределения катионов, то можно прийти к заключению, что высокая температура и низкое давление должно вести к переходу крупного катиона в позиции M_2 структуры амфибола, а высокое давление и низкая температура – к такому же переходу в позицию M_2 небольшого катиона. В зависимости от этого, при одном и том же соотношении октаэдрических катионов Mg, Fe^{2+} и Al, объем элементарной ячейки либо увеличивается, либо уменьшается. Схематически данная тенденция в распределении катионов октаэдрической координации в структурах кальциевых амфиболов изображена на рис. 44.

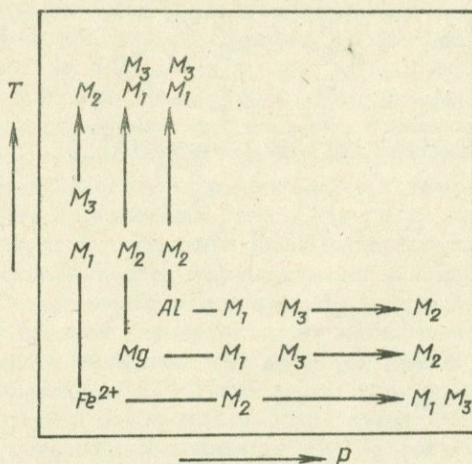


Рис. 44. Зависимость распределения Mg, Fe^{2+} и Al от температуры и давления в октаэдрических позициях структуры амфиболов.

Решение вопроса о влиянии температуры и давления на распределение октаэдрических катионов сопряжено с некоторыми трудностями. Разрешение их требует точных данных о соотношении катионов в позициях структуры M_1 , M_2 и M_3 при различной температуре и давлении с учетом особенностей химического состава. Природные объекты, в связи с приблизительностью данных по условиям P и T их образования и трудностью сопоставления по химическому составу объектов из различных фаций метаморфизма, могут представить лишь полуколичественный материал для оценки условий температуры и давления. Решить этот вопрос в строго количественной форме, очевидно, возможно лишь на основе экспериментальных данных, подобных тем, которые получены для глаукофена /Ernst, 1963/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнение структуры шести кальциевых амфиболов, наряду с литературными данными о структурах тремолита, высокоглиноземистой роговой обманки и калиевого рихтерита, и определение параметров элементарной ячейки у 197 химически проанализированных образцов позволили выяснить основные закономерности изменения кристаллической структуры, обусловленные особенностями химического состава и характера распределения катионов по структурным позициям.

Установлено, что размеры элементарных структурных единиц — октаэдров и тетраэдров зависят главным образом от катионного заполнения соответствующих структурных позиций и в меньшей мере от ближайшего катионного окружения.

Замещение 50% кремния на алюминий в тетраэдрической позиции Si_1 сопровождается увеличением среднего расстояния катион — кислород с 1,620 до 1,675 Å. Катионная позиция Si_2 у большинства кальциевых амфиболов заполнена только кремнием, и это ведет к средним расстояниям $Si_2 - O$, близким к таковому у тремолита (1,632 Å).

Размеры октаэдров позиций M_1 , M_2 и M_3 разные. При одинаковом их заполнении катионами $M - O$ в октаэдрах M_1 и M_2 на 0,01 Å больше, чем в октаэдре M_3 (у тремолита с Mg в октаэдрах они равны 2,075; 2,077 и 2,066 Å). Замещение магния двухвалентным железом увеличивает $M - O$ на 0,70 Å, трехвалентным железом и алюминием уменьшает на ~ 0,045 и ~ 0,125 Å.

В тремолите и актинолите средние межатомные расстояния в октаэдрах M_1 , M_2 и M_3 приблизительно одинаковы. В роговых обманках средней и низкой железистости наблюдается уменьшение — иногда значительное — октаэдра M_2 по сравнению с октаэдрами M_1 и M_3 , зависящее от особенностей распределения октаэдрических катионов. Отмечается стремление меньших катионов Mg, Al и, по-видимому, Fe^{3+} концентрироваться в позиции M_2 , а более крупного катиона Fe^{2+} — в позициях M_1 и M_3 , особенно в M_1 . В суб-

кальциевом амфиболе (калийном рихтерите) это взаимоотношение обратное.

Структура тремолита с кремнием в тетраэдрической, магнием в октаэдрической и кальцием в восьмерной координации наименее дифференцирована в отношении размеров тетраэдров и октаэдров, образующих тетраэдрические кремнекислородные двухслойные пакеты и октаэдрические однослойные магнии-кислородные ленты. Вхождение в тетраэдрические и октаэдрические позиции вместо Si и Mg катионов Al_{1y} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al_{y1} (Ti ?) в различных соотношениях сопровождается увеличением неравномерности размеров соответствующих координационных полиэдров и искажением тетраэдрических и октаэдрических лент.

Увеличение размеров Si_1-O при замещении кремния на алюминий приводит к возрастанию степени дитригональности шестичленных звеньев ленты, вызванной поворотом тетраэдра Si_1 по часовой, а тетраэдра Si_2 против часовой стрелки вокруг оси, перпендикулярной к плоскости (100). Замещение Mg на Fe^{2+} и общее увеличение размеров октаэдрической ленты сопровождается растяжением шестичленного тетраэдрического звена вдоль оси c и уменьшением его дитригональности. Вхождение небольших катионов в позицию M_2 октаэдрической ленты и обусловленная этим значительная неравномерность в размерах октаэдров (M_1 , M_3) и M_2 сопровождается появлением гофрировки тетраэдрических лент в плоскости, параллельной lx .

Неравенство средних расстояний катион - кислород в октаэдрах структуры M_1 , M_2 и M_3 ведет к искажению всей ленты, выявляемому при сравнении с "идеальной" лентой в структуре тремолита. Наиболее характерно искажение, вызываемое относительно меньшими размерами октаэдра M_2 по сравнению с M_1 и M_3 . В той или иной мере оно проявляется в структурах почти всех кальциевых амфиболов с алюминием в октаэдрических позициях. Уменьшение $M-O$ в октаэдре M_2 влечет за собой растяжение октаэдра M_3 по оси b и заметное неравенство субпараллельных ребер $O_3^H - O_3^H$ и $O_2^H - O_2^H$ в октаэдре M_1 .

Величина октаэдра M_2 в значительной мере определяет толщину октаэдрической ленты и расстояние между соседними тетраэдрическими лентами в пакетах. Вхождение в позицию M_2 небольшого катиона способствует уменьшению этих величин и в целом параметра α ячейки. Данной особенностью определяется зависимость параметра α и объема ячейки от характера распределения катионов по октаэдрическим позициям и их неравенство у амфиболов с одинаковым соотношением Fe, Mg и Al.

В генетическом плане наблюдается определенная связь распределения октаэдрических катионов, а следовательно и размеров пара-

метра α и объема ячейки от условий, в которых образовался данный кальциевый амфибол. В роговых обманках из гранитоидов и метаморфических пород амфиболитовой фации степень упорядочивания катионов невелика. Более значительна она у амфиболов из пород гранулитовой фации, но наиболее высока у роговых обманок из фаций высоких давлений /фаций с дистеном/.

Эти данные позволяют наметить качественную связь распределения октаэдрических катионов по структурным позициям в зависимости от режима температуры и давления. Повышение температуры способствует переходу крупного катиона Fe^{2+} из позиций M_1 и M_3 в позицию M_2 , повышение давления, наоборот, влечет за собой переход небольших катионов (Al, Mg) из M_1 и M_3 в M_2 .

Таким образом, структура кальциевых амфиболов, образующихся в природных процессах в широком интервале температуры и давления, выявляет способность приспособления к изменяющимся параметрам T и P и может в связи с этим служить индикатором для их определения. Однако решение этого вопроса в количественной форме связано с необходимостью получения точных экспериментальных данных зависимости катионного распределения и параметров элементарной ячейки от температуры и давления.

ЛИТЕРАТУРА

- * Б о й к о В. Л., Л и т в и н А. Л. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1966, 20, 2, 248-258.
- * Б о й к о В. Л., Л и т в и н А. Л. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 1. "Наукова думка", К., 1966, 2.
- Б о к и й Г. Б., П о р а й - К о ш и ц М. А. Рентгеноструктурный анализ, 1. Изд-во Моск. ун-та, М., 1964.
- Б о к и й Г. Б. Кристаллохимия, Изд-во Моск. ун-та, 1960.
- Б о н д а р е н к о Л. П. - Труды ЛАГЕД, 1966.
- Б о р н е м а н - С т а р и н к е в и ч И. Д. - ЗВМО, 1960, 89, 2, 236-247.
- Б о р н е м а н - С т а р и н к е в и ч И. Д. Руководство по расчету формул минералов. "Недра", М., 1964.
- Б у л а х А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. "Недра", М., 1967.
- Г и я з б у р г И. В., С и д о р е н к о Г. А., Р о г а ч е в Д. Л. - В кн.: Труды Минер. музея АН СССР, 12, 3, 1961.
- Д ж о н с Д ж. Б., Т э й л о р В. Х. - В кн.: Физика минералов. "Мир". М., 1964.
- Д и р У. А., Х а у и Р. А., З у с с м а н Д ж. Породообразующие минералы, 2. "Мир", М., 1965.
- Д о б р е ц о в Н. Л. и др. Фации метаморфизма. "Недра", М., 1970.
- Д р и ц В. А., Т е п и к и н В. Е., П е т р у н и н а А. А. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 2. "Наукова думка", К., 1967.

* Работы, в которых приведены химические анализы амфиболов, использованных для определения параметров элементарной ячейки.

- * Д р у г о в а Г. М. и др. Гранулитовая фация метаморфизма, "Наука", Л., 1971.
- Е г о р о в а Л. Н., Л и т в и н А. Л., Т е п и к и н В. Е. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 2. "Наукова думка", К., 1967.
- З а к р у т к и н В. В. - Геология и геофизика, 1961, 9, 73-79.
- З а к р у т к и н В. В. - ЗВМО, 1968, 97, 1.
- К а л и н и н Е. П. - ЗВМО, 1967, 96, 2, 170-182.
- К о с т ю к Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. "Недра", М., 1970.
- К о у л В. Ф., С е р у м Х., К е н н а р д О. - В кн.: Полевые шпаты, 1. ИИЛ, М., 1952.
- К о у л В. Ф., С е р у м Х., Т э й л о р В. Х. - В кн.: Полевые шпаты, 2. ИИЛ, М., 1956.
- * К р ы л о в а М. Д. и др. Эволюция вещества при ультраметаморфизме /на примере докембрия Восточной Сибири/, "Наука", Л., 1971.
- * К у к о в с к и й Е. Г., Л и т в и н А. Л. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 4. "Наукова думка", К., 1970.
- Л а в е с Ф., Ч е й л с о н У. - В кн.: Полевые шпаты, 1. ИИЛ, М., 1952.
- Л а в е с Ф., Г о л ь д с м и т Ю. Р. - В кн.: Полевые шпаты, 2. ИИЛ, М., 1956.
- * Л а т ы ш И. К., Ф о м и н ы х В. Г. - В кн.: Труды горно-геол. ин-та, 35, 1960.
- Л и к Б. Э. - В кн.: Природа метаморфизма. "Мир", М., 1967.
- * Л и т в и н А. Л. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, 18, 1, 82-85.
- Л и т в и н А. Л., П о в а р е н н ы х А. С. - В кн.: Седьмой международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов. "Наука", М., 1966.
- Л и т в и н А. Л. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1967, 21, 3, 437-440.
- * Л и т в и н А. Л. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1967, 21, 4, 362-365.
- Л и т в и н А. Л., П о в а р е н н ы х А. С. - В кн.: Карпато-Балканская геологическая ассоциация, УП конгресс, К., 1967.
- Л и т в и н А. Л., Н и к и т и н а Л. П. - В кн.: Материалы IУ Всесоюзного петрографического совещания. Баку, 1969.
- * Л и т в и н А. Л., Л а т ы ш И. К. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 3. "Наукова думка", К., 1969.

- Литвин А. Л., Егорова Л. Н. - В кн.: Материалы
1У Межведомственного совещания по рентгенографии минераль-
ного сырья. Л., 1969.
- * Литвин А. Л., Орса В. И. - В кн.: Конституция и свой-
ства минералов, 4. "Наукова думка", К., 1970.
- Литвин А. Л., Петрунина А. А. - В кн.: Рентгенография
минерального сырья, 7, М., 1970.
- Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Тепикин В. Е. -
В кн.: Конституция и свойства минералов, 5. "Наукова думка",
К., 1971.
- Литвин А. Л., Никитина Л. П. - В кн.: Конституция
и свойства минералов, 5. "Наукова думка", К., 1971.
- Литвин А. Л. и др. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, 11.
- Литвин А. Л. и др. - В кн.: Конституция и свойства минера-
лов, 6. "Наукова думка", К., 1972₁.
- Литвин А. Л. и др. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1972₂, 25.
- Лутц Б. Г. - ЗВМО, 1962, 91, 3, 351-354.
- * Макухина Г. О. - В кн.: Матеріали з мінералогії Украї-
ни. Вид-во АН УРСР, К., 1960.
- Мегоу Э. Д., Кэмпстер К. Дж. Е., Радосло-
вич Е. В. - В кн.: Физика минералов. "Мир", М., 1961₁.
- Мегоу Э. Д., Кэмпстер К. Дж. Е., Радосло-
вич Е. В. - В кн.: Физика минералов. "Мир", 1961₂.
- Мутто Т., Такаги Ю. Теория упорядочивания в сплавах.
ИЛ, М., 1959.
- * Никитина Л. П. - В кн.: Докембрий Восточного Саяна.
Труды ЛАГЕД, 18, 1964.
- * Никитина Л. П., Завелова Е. Е., Марчак В. П. -
Геохимия, 1967, 8, 947-953.
- Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, 1942.
- Перчук Л. Л. - ДАН СССР, 1966, 169, 6.
- Перчук Л. Л. - Изв. АН СССР, серия геол., 1967₁, 3, 57.
- Перчук Л. Л. - Изв. АН СССР, серия геол., 1967₂, 11, 41-86.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация
минеральных видов. "Наукова думка", К., 1966.
- Радослович Е. В. - В кн.: Вопросы геологии и минералогии
слюд. "Мир", М., 1965.
- Рингвуд А. Е., Грин Д. Х. - В кн.: Петрология верхней
мантии. "Мир", М., 1968.
- Серум Х. - В кн.: Полевые шпаты, 2. ИЛ, М., 1956.
- * Сіроштан Р. ., Орса В. І., Щербак М. П. -
Геол. журн., 1965, 25, 3, 317.

- С о б о л е в В. Петрология восточной части сложного Коростенского плутона. Изд-во Львовск. ун-та, 1947.
- С о б о л е в В. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- *С у д о в и к о в Н. Г. и др. Геология и петрология южного обрамления Алданского щита. "Наука", Л., 1965.
- *С у д о в и к о в Н. Г. и др. Геология глубинных зон подвижных поясов на примере Северного Приладожья. "Наука", Л., 1970.
- Т а р н о п о л ь с к и й Б. Л., А н д р и а н о в В. И. - Журн. структ. химии, 1963, 4,3, 433.
- *Т к а ч у к Л. Г., Д а н и л о в и ч Ю. Р. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1965, 19, 1, 42-48.
- *У д о в к и н а Н. Г. - ДАН СССР, 1960, 130, 3.
- *У д о в к и н а Н. Г. - В кн.: Основные породы и проблемы их генезиса. Труды ИГЕМ, 77, 1962.
- *У д о в к и н а Н. Г. - В кн.: Физико-механические условия магматизма и метасоматоза. "Недра", М., 1964.
- У м а н с к и й Я. С. и др. Физическое металловедение. Metallurg-издат, М., 1955.
- У с е н к о И. С. Основные и ультраосновные породы Западного Приазовья. Изд-во АН УССР, К., 1961.
- *У с е н к о И. С., К р а в ч е н к о Л. Г., Х м а р у к Т. Г. - Геол. журн., 1970, 30, 3, 35-45.
- У с е н к о И. С., Щ е р б а к о в И. Б. - В кн.: Петрология докембрия Русской платформы. "Наукова думка", К., 1970.
- Ф е р г у с о н Р. Б., Т р э й л Р. Дж., Т э й л о р В. Х. - В кн.: Физика минералов. "Мир", М., 1964.
- *Ф о м и н О. Б., Л и т в и н О. Л. - ДАН УРСР, 1970, 1, 38-40.
- Х е й к е р Д. М., З е в и н Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Изд-во физ-мат. лит., 1963.
- *Х м а р у к Т. Г., Щ е р б а к о в И. Б. - Геол. журн., 1965, 25, 5, 34-41.
- Щ е р б а к о в И. Б. - В кн.: Питання мінералогії петрографії України. Вид-во АН УРСР, К., 1962.
- *Щ е р б а к о в И. Б. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 1. "Наукова думка", К., 1966.
- Ч а о С. Х., Х а р г р и в с А., Т э й л о р В. Х. - В кн.: Полевые шпаты, М., 1952.

- Bancroft G.M., Burns R.G. *Papers and proceeding of the fifth general Meeting. Cambridge, 1968.*
- Bancroft G.M., Burns R.G., Maddock A.G. - *Amer. Mineral.*, 1967, 52, 7-8, 1009-1026.
- Bancroft G.M., Burns R.G., Stone A.Y. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32, 5, 547-559.
- Binns R.A. - *Mineral. Mag.*, 1965, 35, 270, 306-326.
- Borg I.Y. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 1967, 15, 1, 67-92.
- Borley G.D. - *Mineral. Mag.*, 1963, 33, 260, 358-376.
- Borley G.D., Frost M.T. - *Mineral. Mag.*, 1963, 33, 260, 646-662.
- Brown G.E., Gibbs G.V., Ribbe P.H. - *Amer. Mineral.*, 1969, 54, 7-8, 1044-1061.
- Brown G.E., Gibbs G.V. - *Amer. Mineral.*, 1969, 54, 11-12, 1528-1539.
- Buddington A.F., Leonard B.E. - *Amer. Mineral.*, 1953, 38, 11-12, 891-902.
- Burns R.G., Sterns R.G.J. - *Science*, 1966, 153, 890-892.
- Burns R.G., Prentice F.J. - *Amer. Mineral.*, 1918, 53, 5-6, 770-778.
- Burns R.G., Bancroft G.M. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 298-299.
- Clare J., Appleman D.E., Papike J.J. - *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, 2, 31-50.
- Collwill P.A., Ernst N.G., G&bert M.C. - *Amer. Mineral.*, 1966, 51, 11-12, 1727-1754.
- Devore G.W. - *J. Geol.*, 1957, 65, 178-195.
- Engel A.E.J., Engel C.G. - *Geol. society of Amer. Bull.*, 1962, 73, 12, 1429-1514.
- Engel A. *Probleme der Paragenese von Mineralen, Elementen und Isotopen*, 2, Leipzig, 1968.
- Ernst W.G. - *Amer. Mineral.*, 1963, 48, 3-4, 241-260.
- Ernst W.G. - *Amphiboles*. New York, 1968.
- Ernst W.G., Wai C.M. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 7-8, 1226-1258.
- Finger N.W. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 300.
- Fischer K.F. - *Amer. Mineral.*, 1968, 51, 5-6, 814-818.
- Francis G.H., Hey M.H. - *Mineral. Mag.*, 1956, 31, 233, 173-186.
- Frost M.J. - *Geol. Mag.*, 1962, 69, 5, 427-438.
- Frost M.J. - *Mineral. Mag.*, 1963, 33, 260, 377-384.
- Fry N., Fyfe N.S. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 1969, 24, 1, 1-6.
- Ghose S., Hellner E. - *J. Geol.*, 1959, 67, 6, 691-701.
- Ghose S. - *Acta Crystallogr.*, 1961, 14, 622-627.
- Ghose S. - *Mineral. Mag.*, 1965, 35, 269, 46-54.

- Güven N., Burnham C.W. - *Z. Kristallogr.*, 1967, 125, 163-183.
- Heritsch H., Paulitsch P., Walitzi E.M. - *Tschermak's Mineral. Petrog. Mitt.*, 1959, 6, 3, 215-225.
- Heritsch H., Bertoldi G., Walitzi E.M. - *Tschermak's Mineral. Petrog. Mitt.*, 1960, 7, 3, 210-217.
- Heritsch H., Kahler E. - *Tschermak's Mineral. Petrog. Mitt.*, 1960, 7, 3, 218-234.
- Heritsch H., Riechert L. - *Tschermak's Mineral. Petrog. Mitt.*, 1960, 7, 3, 235-245.
- Jader H.S., Tilley C.E. - *J. Petrology*, 1962, 3, 342.
- Klein C. - *Amer. Mineral.*, 1964, 49, 6-8, 642-653.
- Klein C., Waldbaum D.R. - *J. Geol.*, 1967, 75, 4, 379-392.
- Knorring O., Kennedy W.Q. - *Mineral. Mag.*, 1958, 31, 241, 846-859.
- Kretz R. - *J. Geol.*, 1959, 67, 371-402.
- Lambert J.B., Wylley P.J. - *Nature*, 1968, 219, 5160, 1240-1241.
- Leake E.B. - *Amer. Mineral.*, 1965, 50, 7-8, 843-851.
- Litvin A.L., Povarennick A.S. - *Geologie*, 1967, 16, 7, 834-841.
- Mason B. - *New Zealand J. Geol. Geophys.*, 1966, 9, 997-1002.
- Mason B. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 1968, 19, 4, 316-327.
- Mitchell J.T., Bloss D., Gibbs G.V. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 302-303.
- Papike J.J., Clark J.R. - *Amer. Mineral.*, 1968, 53, 7-8, 1136-1173.
- Papike J.J., Ross M., Clark J.R. - *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, 2, 117-136.
- Papike J.J., Ross M. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 304-305.
- Prewitt C.T., Papike J.J., Ross M. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 305-306.
- Pridder R.T. - *Mineral. Mag.*, 1939, 25, 373-387.
- Pritchard A.M., Strens R.G.J. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 308-307.
- Raychaudhury B. - *Amer. Mineral.*, 1964, 49, 1-2, 198-206.
- Robinson R. et al. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 1969, 22, 3, 248-258.
- Robinson R., Gibbs G., Ribbe P.H. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 307.
- Robinson R., Ross M., Jaffe H. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 307-309.
- Ross M., Smith W.L., Asthon W.H. - *Amer. Mineral.*, 1968, 53, 5-6, 751-789.

- Ross M., Papike J.J., Shaw K.W. - *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*,
1969, 2, 275-299.
- Schiebold E. - *Chemie der Erde*, 1962, 22, 586-650.
- Smith J.W., Bailey S.W. - *Acta Crystallogr.*, 1963, 16, 801-811.
- Steiger R. - *Schweiz. Mineral and Petrogr. Mitt.*, 1961, 41, 1.
- Tilley C.E. - *Mineral. Mag.*, 1937, 24, 158, 555-568. ●
- Thompson J.B. - *Amer. Mineral.*, 1970; 55, 1-2, 292-293.
- Warren B.E. - *Z. Kristallogr.*, 1929, 72, 42-57.
- Warren B.E. - *Z. Kristallogr.*, 1930, 72, 493-517.
- Warren B.E., Model D.J. - *Z. Kristallogr.*, 1930, 75, 161.
- Whittaker E.J.W. - *Acta Crystallogr.*, 1949, 2, 312-317.
- Whittaker E.J.W. - *Acta Crystallogr.*, 1960, 13, 291-298.
- Whittaker E.J.W. - *Acta Crystallogr.*, 1969, 25, 394-397.
- Wood B.J., Strens R.G.J. - *Amer. Mineral.*, 1970, 55, 1-2, 316.
- Zussman J. - *Acta Crystallogr.*, 1955, 8, 301-308.
- Zussman J. - *Acta Crystallogr.*, 1959, 12, 309-312.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Г л а в а I. Обзор литературных данных о структуре амфиболов и постановка задачи	5
Г л а в а II. Характеристика образцов амфиболов с уточненной структурой и методика исследований.	13
Г л а в а III. Экспериментальные данные о структуре кальциевых амфиболов	27
Структура тремолита (1) и актинолита (2).	27
Структура роговых обманок (3,4)	40
Структура роговой обманки (5)	53
Структура роговой обманки (6)	62
Структура каринтина (7) и роговой обманки (8)	73
Структура калиевого рихтерита (9)	85
Г л а в а IV. Изменения структуры кальциевых амфиболов, связанные с изоморфизмом и упорядоченностью катионов	98
Распределение катионов в структурных позициях	98
Влияние замещений $Si - Al$ на размеры тетраэдров Si_1 и Si_2 и строение алюмокремнекислородной ленты	100
Влияние замещений $Mg - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Al$ на размеры октаэдров M_1 , M_2 и M_3 и строение октаэдрических лент	111
Г л а в а V. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки от химического состава кальциевых амфиболов и условий их образования	121
Методика определения параметров и точность полученных результатов	122
Характеристика амфиболов, использованных для определения параметров элементарной ячейки	122
Экспериментальные данные	123

Влияние условий образования и распределения октаэдрических катионов на объем элементарной ячейки кальциевых амфиболов	132
Глава У1. Влияние условий образования на структуру кальциевых амфиболов	136
Заключение	141
Литература	144

Александр Лукич Литвин

КАЛЬЦИЕВЫЕ АМФИБОЛЫ

(Структура, распределение катионов,
параметры элементарной ячейки)

Печатается по постановлению ученого совета
Института геохимии и физики минералов
Академии наук Украинской ССР

Редактор Р.И.Бычкова
Художественный редактор Н.И.Возный
Оформление художника И.А.Ещенко
Технический редактор И.М.Баяджиева
Корректор В.М.Чирков

БФ 08334. Зак. № 12 . Изд. № 212. Тираж 550.
Формат бумаги 60x84 1/16. Печ. физ. л. 9,5. Услов.-печ. л. 8,8
Учетно-изд. л. 6,88. Подписано в печать 13.XII. 72г. Цена 69 к

Издательство "Наукова думка", Киев, Репина, 3.
Киевская книжная типография № 5, Киев, Репина, 4.

69 коп.

542

«НАУКОВА ДУМКА»